



1. 一种高纯度纳米级金属镁粉的生产工艺,包括以下步骤:

氢氧化镁与乙二酸反应生成乙二酸镁,反应结束后在搅拌条件下采用频率为 21 ~ 140KHz 的超声波辅助结晶技术控制结晶,所述搅拌速率是 1500 ~ 4500 转 / 分钟,过滤,乙二酸镁经过高温气化,生成纳米级金属镁粉和二氧化碳气体,再通过气固分离技术分离得到金属镁粉,所述氢氧化镁与乙二酸的浓度均为 5% ~ 30%,高温气化的温度为 550 ~ 1100℃,高温气化的时间为 1 ~ 8 小时。

2. 根据权利要求 1 所述的生产工艺,其特征在于,所述氢氧化镁与乙二酸的浓度均为 5% ~ 20%。

3. 根据权利要求 1 所述的生产工艺,其特征在于,所述氢氧化镁在反应前先进行预处理:氢氧化镁中加纯净水,进行微滤提纯后,再用螯合树脂去除杂离子;所述乙二酸在反应前先进行预处理:乙二酸中加纯净水,进行微滤提纯后,再用阴离子树脂去除杂离子。

4. 根据权利要求 1 所述的生产工艺,其特征在于,所述氢氧化镁与乙二酸的反应结束后,将反应液的 pH 控制在 4 ~ 5。

5. 根据权利要求 1 所述的生产工艺,其特征在于,所述乙二酸镁在高温气化前先于 80 ~ 100℃ 条件下进行干燥。

6. 根据权利要求 1 所述的生产工艺,其特征在于,所述高温气化的温度为 600 ~ 850℃,高温气化的时间为 1 ~ 3 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的生产工艺,其特征在于,所述气固分离技术为:将高温气化后生成的金属镁粉和二氧化碳气体混合物通入脉冲滤膜式分离器进行初步分离,初步分离得到的金属镁粉与二氧化碳气体再分别进入迷宫式分离器,分离得到纳米级金属镁粉和二氧化碳气体。

## 高纯度纳米级金属镁粉的生产工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属粉末加工领域,具体涉及一种高纯度纳米级金属镁粉的生产工艺。

### 背景技术

[0002] 镁既可作为生产稀有金属 Ti、Zr、Hf 以及生产 Be、B 的还原剂,还是一种重要的合金的添加元素,球墨铸铁的球化剂,还被广泛地用于钢脱硫、航天工业、汽车工业等国防军工和工农业生产的许多领域。

[0003] 纳米镁粉在我国起步较晚,20 世纪 80 年代末开始系统研制,目前虽取得了一定进展,但绝大部分尚处于小规模试制和实验室阶段。目前全球只有美国等极少数企业能够生产这种高纯度纳米级金属镁粉,年产量约 2 万吨。

[0004] 目前制造超细镁粉主要有电阻和电子束两种加热方法,以电阻加热方法为例,其工艺流程为:准备原料→真空设备抽真空→充氩气升压→加热蒸发→收集→检验→包装→成品。该方法设备结构复杂、造价高、操作不便、粉收集比较困难。

[0005] 纳米镁粉总的发展趋势是向超细、超纯方向发展,超细、超纯的镁粉具有粒度小、粒度分布范围小、产品形状均匀、表面活性高、比表面大等特点。因此,提供一种纯度更高、粒度更小、操作简单的高纯度纳米级金属镁粉的生产工艺具有非常重要的意义。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种纯度更高、粒度更小、操作简单的高纯度纳米级金属镁粉的生产工艺。

[0007] 为了实现上述发明目的,本发明采取如下技术方案:

[0008] 一种高纯度纳米级金属镁粉的生产工艺,包括以下步骤:

[0009] 氢氧化镁与乙二酸反应生成乙二酸镁,反应结束后在搅拌条件下采用频率为 21~140KHz 的超声波辅助结晶技术控制结晶,过滤,乙二酸镁经过高温气化,生成纳米级金属镁粉和二氧化碳气体,再通过气固分离技术分离得到金属镁粉。所述超声波的频率优选为 80~130KHZ。

[0010] 本发明一是采用了氢氧化镁与乙二酸为原料反应制备金属镁粉的生产工艺,二是采用特定频率和功率的超声波辅助结晶技术干扰析晶的过程,成核快,得到了一种粒径更小、纯度更高的金属镁粉,采用本发明的生产工艺得到的金属镁粉的粒径为 5~10nm。本发明的工艺路线设计简单、设计简单、操作方便、且易于工业化大批量生产加工。

[0011] 所述氢氧化镁与乙二酸的浓度均为 5%~30%;所述氢氧化镁与乙二酸的浓度优选为 5%~20%;所述氢氧化镁与乙二酸的浓度最优选为 10%~20%。

[0012] 本发明采用低浓度反应物制备乙二酸镁,在此低浓度范围内的氢氧化镁与乙二酸反应后,生成的乙二酸镁的浓度较低,避免了高浓度时乙二酸镁分子快速团聚析出,得到的晶体颗粒细小均匀,晶形良好。

[0013] 所述氢氧化镁在反应前先进行预处理：氢氧化镁中加纯净水，进行微滤提纯后，再用螯合树脂去除杂离子；所述乙二酸在反应前先进行预处理：氢氧化镁中加纯净水，进行微滤提纯后，再用阴离子树脂去除杂离子。螯合树脂对氢氧化镁溶液具有非常好的除杂离子效果，氢氧化镁溶液的总杂质控制在 50ppb. Rwt，阴离子树脂对乙二酸具有非常好的去除杂离子效果，乙二酸溶液的总杂质控制在 50ppb. Rwt，在反应之前，采用上述方法对反应物进行预处理除杂，提高其纯度，可以进一步提高产品的纯度。

[0014] 所述氢氧化镁与乙二酸的反应结束后，将反应液的 pH 控制在 4~5。

[0015] 搅拌析晶时，所述搅拌速率是 1500~4500 转 / 分钟；优选为 3000~4500 转 / 分钟。发明人在制备镁粉时发现，得到的镁粉有时会出现粒度分布不均匀或是晶体缺陷等情况，后经反复摸索实验发现，采用 1500~4500 转 / 分钟的高速搅拌和超声波技术联用，得到的镁粉为颗粒晶形良好、晶面完整的多菱形，且颗粒非常细小、大小均匀。

[0016] 所述乙二酸镁在高温气化前先于 80~100℃ 条件下进行干燥，优选的，于 90℃ 条件下进行干燥。本发明优选采用流化床干燥。

[0017] 所述高温气化的温度为 550~1100℃，高温气化的时间为 1~8 小时。优选的，所述高温气化的温度为 600~850℃，高温气化的时间为 1~3 小时。在高温条件下，乙二酸镁发生分解，生成金属镁，放出二氧化碳气体。高温气化，一是要保证乙二酸镁完全发生分解，二是要考虑节能减排，三是金属镁粉的性能非常活跃，在高温下更易氧化变质，所以要综合考虑高温气化的温度和时间对镁粉质量的影响。本发明综合考虑了上述因素，最终确定，在 550~1100℃ 高温气化 1~8 小时，既能保证乙二酸镁充分分解，又能节省能源和成本，得到的金属镁粉质量好、性能优。

[0018] 所述高温气化的过程采用二氧化碳保护。金属镁粉性能非常活泼，非常容易被氧化变质，由于乙二酸镁在高温条件下生成金属镁和二氧化碳，所以本发明采用二氧化碳做保护气体，循环利用了反应过程中的副产物，节约成本，降低了污染。

[0019] 所述气固分离技术为：将高温气化后生成的金属镁粉和二氧化碳气体混合物通入脉冲滤膜式分离器进行初步分离，初步分离得到的金属镁粉与二氧化碳气体分别进入迷宫式分离器，分离得到纳米级金属镁粉和二氧化碳气体。

[0020] 乙二酸镁在高温气化后得到镁粉和二氧化碳的混合物，由于制备的金属镁粉的粒径非常小，所以金属镁粉很难通过重力沉淀与二氧化碳气体分离。本发明先将金属镁粉和二氧化碳气体混合物通入脉冲滤膜式分离器进行初步分离，初步分离后的气体和固体再分别进入迷宫式分离器进行二次精细分离，脉冲滤膜式分离器和迷宫式分离器的联合气固分离方法，分离效果好、效率高。

[0021] 分离得到的金属镁粉在二氧化碳气体的保护下包装、储运。

[0022] 与现有技术相比，本发明提供的高纯度纳米级金属镁粉的生产工艺具有如下优点：

[0023] (1) 制备的镁粉为粒径 5~10nm、纯度 99.5-99.99% 的多菱形，产品具有粒径小、粒度分布范围小且均匀、晶形良好、晶面完整、表面活性高、比表面大等特点。

[0024] (2) 工艺路线设计简单、操作方便、成本低、同时过程易控、环保、且易于工业化大批量生产加工。

## 附图说明

[0025] 图 1 为本发明最佳的工艺路线图

## 具体实施方式

[0026] 以下用实施例对本发明的技术方案作进一步的说明,将有助于对本发明的技术方案的优点,效果有更进一步的了解,实施例不限定本发明的保护范围,本发明的保护范围由权利要求来决定。

### [0027] 实施例 1

[0028] 称取 150 克市售试剂级  $Mg(OH)_2$  配制成溶液,称取市售试剂级乙二酸 150 克配制成溶液。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,外置超生波仪,频率为 21KHz,输出功率为 0.8KW。滴加乙二酸溶液,反应生成乙二酸镁。蒸发反应液中的水分,过滤得到乙二酸镁细颗粒晶体。在马温炉内烘干乙二酸镁细颗粒晶体后,将乙二酸镁细颗粒晶体置于高纯石英玻璃管内,两端用高纯石墨盖上,再置于马温炉内高温气化,得到金属镁粉和二氧化碳气体的混合物,气固分离,得到镁粉。镁粉颗粒为多菱形,粒径为 5~10nm、纯度 99.50%。

### [0029] 实施例 2

[0030] 称取 150 克市售试剂级  $Mg(OH)_2$  配制成溶液,称取市售试剂级乙二酸 150 克配制成溶液。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,外置超生波仪,频率为 140KHz,输出功率为 0.8KW。滴加乙二酸溶液,反应生成乙二酸镁。蒸发反应液中的水分,过滤得到乙二酸镁细颗粒晶体。在马温炉内烘干乙二酸镁细颗粒晶体后,将乙二酸镁细颗粒晶体置于高纯石英玻璃管内,两端用高纯石墨盖上,再置于马温炉内高温气化,得到金属镁粉和二氧化碳气体的混合物,气固分离,得到镁粉。镁粉颗粒为多菱形,粒径为 5~10nm、纯度 99.64%。

### [0031] 实施例 3

[0032] 称取 150 克市售试剂级  $Mg(OH)_2$  配制成 5% 的溶液,称取市售试剂级乙二酸 150 克配制成 5% 的溶液。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,搅拌速率是 3000 转 / 分钟。外置超生波仪,频率为 130KHz,输出功率为 0.8KW。滴加乙二酸溶液,反应生成乙二酸镁。蒸发反应液中的水分,过滤得到乙二酸镁细颗粒晶体。在马温炉内 90℃ 烘干乙二酸镁细颗粒晶体后,将乙二酸镁细颗粒晶体置于高纯石英玻璃管内,两端用高纯石墨盖上,再置于马温炉内于高温气化,高温气化的温度为 550℃,高温气化的时间为 8 小时。将高温气化后生成的金属镁粉和二氧化碳气体混合物通入脉冲滤膜式分离器进行初步分离,初步分离得到的金属镁粉与二氧化碳气体再分别进入迷宫式分离器,分离得到纳米级金属镁粉。镁粉颗粒为多菱形,粒径为 5~10nm、纯度 99.78%。

### [0033] 实施例 4

[0034] 称取 150 克市售试剂级  $Mg(OH)_2$  配制成 30% 的溶液,称取市售试剂级乙二酸 150 克配制成 30% 的溶液。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,搅拌速率是 1500 转 / 分钟。外置超生波仪,频率为 80KHz,输出功率为 1.0KW。滴加乙二酸溶液进行反应,生成乙二酸镁,调节 pH 至 4。蒸发反应液中的水分,过滤得到乙二酸镁细颗粒晶体。在马温炉内 80℃ 烘干乙二酸镁细颗粒晶体后,向高纯石英玻璃管内通入二氧化碳气体,将乙二酸镁细颗粒晶体置于高纯石英玻璃管内,两端用高纯石墨盖上,再置于马温炉内于高温

气化,高温气化的温度为 600℃,高温气化的时间为 3 小时。将高温气化后生成的金属镁粉和二氧化碳气体混合物通入脉冲滤膜式分离器进行初步分离,初步分离得到的金属镁粉与二氧化碳气体再分别进入迷宫式分离器,分离得到纳米级金属镁粉。镁粉颗粒为多菱形,粒径为 5~10nm、纯度 999.85%。

#### [0035] 实施例 5

[0036] 称取 150 克市售试剂级  $Mg(OH)_2$  配制成 20% 的溶液,称取市售试剂级乙二酸 150 克配制成 20% 的溶液。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,搅拌速率是 2000 转 / 分钟。外置超声波仪,频率为 30KHz,输出功率为 1.0KW。滴加乙二酸溶液进行反应,生成乙二酸镁,调节 pH 至 5。蒸发反应液中的水分,过滤得到乙二酸镁细颗粒晶体。在马温炉内 100℃ 烘干乙二酸镁细颗粒晶体后,向高纯石英玻璃管内通入二氧化碳气体,将乙二酸镁细颗粒晶体置于高纯石英玻璃管内,两端用高纯石墨盖上,再置于马温炉内于高温气化,高温气化的温度为 1100℃,高温气化的时间为 1 小时。将高温气化后生成的金属镁粉和二氧化碳气体混合物通入脉冲滤膜式分离器进行初步分离,初步分离得到的金属镁粉与二氧化碳气体再分别进入迷宫式分离器,分离得到纳米级金属镁粉。镁粉颗粒为多菱形,粒径为 5~10nm、纯度 99.92%。

#### [0037] 实施例 6

[0038] 称取 150 克市售试剂级  $Mg(OH)_2$  配制成 10% 的溶液,进行微滤提纯后,再用螯合树脂去除杂离子,氢氧化镁溶液的总杂质控制在 50ppb. Rwt ;称取市售试剂级乙二酸 150 克配制成 10% 的溶液,进行微滤提纯后,再用阴离子树脂去除杂离子,乙二酸溶液的总杂质控制在 50ppb. Rwt。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,搅拌速率是 3000 转 / 分钟。外置超声波仪,频率为 60KHz,输出功率为 1.0KW。滴加乙二酸溶液进行反应,生成乙二酸镁,调节 pH 至 4。蒸发反应液中的水分,过滤得到乙二酸镁细颗粒晶体。在马温炉内 90℃ 烘干乙二酸镁细颗粒晶体后,向高纯石英玻璃管内通入二氧化碳气体,将乙二酸镁细颗粒晶体置于高纯石英玻璃管内,两端用高纯石墨盖上,再置于马温炉内于高温气化,高温气化的温度为 850℃,高温气化的时间为 2 小时。将高温气化后生成的金属镁粉和二氧化碳气体混合物通入脉冲滤膜式分离器进行初步分离,初步分离得到的金属镁粉与二氧化碳气体再分别进入迷宫式分离器,分离得到纳米级金属镁粉。镁粉颗粒为多菱形,粒径为 5~10nm、纯度 99.99%。

#### [0039] 实施例 7

[0040] 称取 1500 克市售试剂级  $Mg(OH)_2$  配制成 30% 的溶液,进行微滤提纯后,再用螯合树脂去除杂离子,氢氧化镁溶液的总杂质控制在 50ppb. Rwt ;称取市售试剂级乙二酸 1500 克配制成 30% 的溶液,进行微滤提纯后,再用阴离子树脂去除杂离子,乙二酸溶液的总杂质控制在 50ppb. Rwt。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,搅拌速率是 3500 转 / 分钟。外置超声波仪,频率为 80KHz,输出功率为 1.5KW。滴加乙二酸溶液进行反应,生成乙二酸镁,调节 pH 至 5。蒸发反应液中的水分,过滤得到乙二酸镁细颗粒晶体。在流化床内 90℃ 烘干乙二酸镁细颗粒晶体后,向高纯石英玻璃管内通入二氧化碳气体,将乙二酸镁细颗粒晶体置于高纯石英玻璃管内,两端用高纯石墨盖上,再置于马温炉内于高温气化,高温气化的温度为 700℃,高温气化的时间为 3 小时。将高温气化后生成的金属镁粉和二氧化碳气体混合物通入脉冲滤膜式分离器进行初步分离,初步分离得到的金属镁粉与二氧

化碳气体再分别进入迷宫式分离器,分离得到纳米级金属镁粉。镁粉颗粒为多菱形,粒径为5~10nm、纯度99.99%。

[0041] 实验例 1

[0042] 本实验例考察了微波辅助结晶对镁粉粒径的影响

[0043] 第一组:称取50克市售试剂级 $Mg(OH)_2$ 配制成20%的溶液,称取市售试剂级乙二酸50克配制成20%的溶液。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,搅拌速率是3000转/分钟。外置超声波仪,频率为80KHz,输出功率为1.0KW。滴加乙二酸溶液进行反应,生成乙二酸镁。然后按照实施例4的方法干燥、煅烧得到金属镁粉,粒径为5~10nm,粒度分布均匀。

[0044] 第二组:称取50克市售试剂级 $Mg(OH)_2$ 配制成20%的溶液,称取市售试剂级乙二酸50克配制成20%的溶液。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,搅拌速率是3000转/分钟。滴加乙二酸溶液进行反应,生成乙二酸镁。然后按照实施例4的方法干燥、煅烧得到金属镁粉,粒径为80~250 $\mu m$ ,粒度分布不均匀。

[0045] 第三组:称取50克市售试剂级 $Mg(OH)_2$ 配制成20%的溶液,称取市售试剂级乙二酸50克配制成20%的溶液。将装有氢氧化镁溶液的反应器置于磁力搅拌机上搅拌,搅拌速率是3000转/分钟。外置超声波仪,频率为180KHz,输出功率为1.0KW。滴加乙二酸溶液进行反应,生成乙二酸镁。然后按照实施例4的方法干燥、煅烧得到金属镁粉,粒径为450~1000nm,粒度分布较均匀。

[0046] 结论:上述对比实验说明本发明采用的超声波辅助结晶技术,得到的金属镁粉粒径小、粒度分布范围小且均匀。

[0047] 实验例 2

[0048] 本实验例考察了搅拌速率对金属镁粉粒径及粒度分布的影响

[0049] 第一组:50克市售试剂级 $Mg(OH)_2$ 和50克市售试剂级乙二酸为原料,采用实施例3的制备工艺。镁粉的粒径为5~10nm,粒度分布均匀,晶形良好。

[0050] 第二组:采用和第一组相同的原料和制备工艺,区别在于不搅拌。镁粉的粒径为10~250nm,粒度分布不均匀,晶形较为良好。

[0051] 第三组:采用和第一组相同的原料和制备工艺,区别在于采用低速搅拌,搅拌速率为800转/分钟。镁粉的粒径为10~150nm,粒度分布不均匀,晶形良好。

[0052] 结论:上述对比实验说明在析晶时采用高速搅拌联合超声波辅助结晶,得到的金属镁粉粒径小、粒度分布均匀、晶形良好。

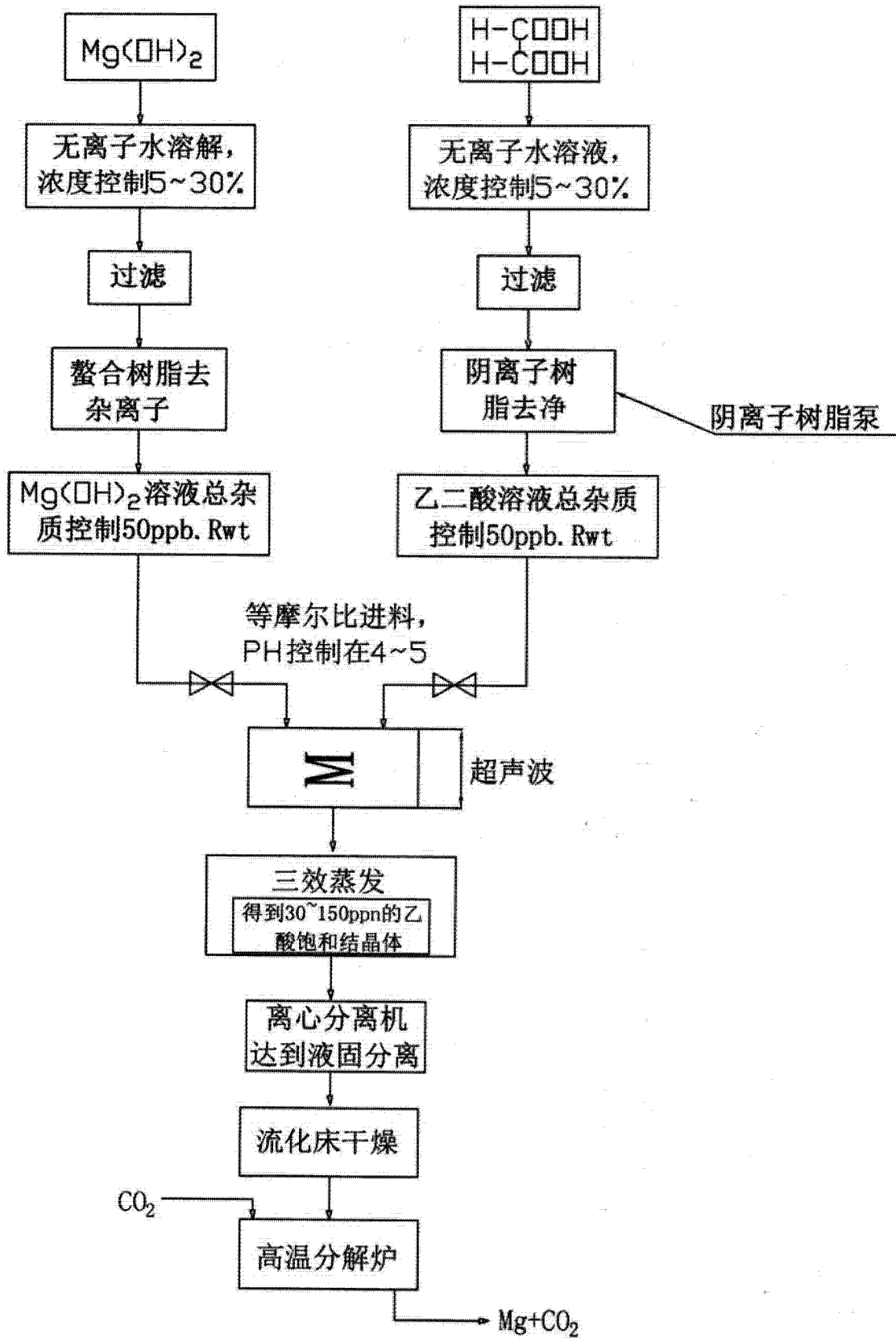


图 1