基于氨化碳化法的含镁废水资源化制备高纯氧化镁研究

梁恒礼,梁　音,黎海洋,邓衍玲,施佳泽,马东东,赵常红,崔富晖

(中国轻工业广州工程有限公司,广东 广州　511447)

摘要:研究了采用氨化碳化法从含镁废水中回收镁并制备高纯氧化镁。考察了碳化温度、镁初始质量浓度、CO_2 分压、搅拌转速、热分解温度及时间、焙烧温度等因素对镁回收过程的影响。结果表明:在碳化温度 23 ℃、镁初始质量浓度 15.4 g/L、CO_2 分压 0.6 MPa、搅拌转速 560 r/min 条件下,控制碳化终点 pH=7、碳化时间 20 min,即可实现完全碳化;热分解阶段于 90 ℃下恒温 90 min,可获得结晶形态良好的碱式碳酸镁;进一步在 700 ℃下焙烧 2 h,最终可制得结晶度高、纯度达 99.55%的氧化镁产品,其性能符合《工业轻质氧化镁》(HG/T 2573—2012)标准要求。

关键词:废水;镁;氨化碳化法;二氧化碳;碳化;碱式碳酸镁;高纯氧化镁;制备

中图分类号:TF803.2;TF822　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)02-0247-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.02.015

含镁废水广泛存在于电厂烟气脱硫、镍、钴、锰、锂湿法冶金、盐湖资源开采和矿山尾液处理等化工与冶金过程中[1-12]。在新能源产业快速发展的背景下,镍、钴、锰、锂资源开采与冶炼过程排放的含镁废水量显著增大[12]。该类废水组成复杂,pH 波动较大,常伴生硫酸根、氯离子、重金属及有机物等多种共存污染物,处理难度较高,环境风险较大[12]。因此,针对含镁废水的高效处理与资源化回收利用已成为行业亟待解决的问题。

含镁废水中的镁资源通常以氢氧化镁、硫酸镁、氧化镁和碳酸镁等形式加以回收[1-14],目前的主要回收处理方法有化学沉淀法和蒸发结晶法。化学沉淀法通过向溶液中投加氢氧化钙、氢氧化钠等碱性药剂,将溶解态的镁离子转化为氢氧化镁沉淀,从而实现分离。该法原理简单,操作简便,技术成熟度高;但药剂消耗量较大,易生成的大量高含水率污泥,后续处理困难,且沉淀产物中常夹带其他杂质,产品纯度较低,难以实现高值化利用。蒸发结晶法通过外部热源加热溶液,使水分逐步蒸发,镁盐浓度持续升高直至过饱和,最终以晶体形式析出。该法一般无须添加化学药剂,避免了产生污泥问题,所得结晶产物纯度相对较大;但其能耗较大,尤其依赖蒸汽或电力等外部热源持续供热,能源成本在总运行费用中占比较高,且对进料液组成较为敏感,若含有易结垢或挥发性杂质,可能引起设备结垢、腐蚀或影响结晶品质,因此需对原液进行严格预处理,导致增加额外成本。上述方法虽能有效实现镁的回收,但仍存在能耗大、原料成本高、产品纯度低及副产固废较多等问题。因此,开发新型高效、低成本的镁回收技术具有重要意义。

试验研究了采用氨化碳化法从含镁废水中回收镁并制备高纯氧化镁。首先采用硫化钠去除杂质,随后通过氨水碱化、二氧化碳碳化、热分解及高温焙烧等步骤,从废水中回收镁并制备高纯度碱式碳酸镁和氧化镁。重点探究了碳化与热分解阶段的关键工艺参数对镁碳化效率、回收率及产物形貌的影响,并利用 ICP-OES、XRD、XRF 等分析手段对碳化、热分解及高温焙烧所得产物进行了系统表征,旨在为开发绿色、高效的镁回收工艺提供技术参考,从而推动含镁废水资源化利用的可持续发展。

收稿日期:2025-12-11;**修订日期**:2026-01-05

第一作者简介:梁恒礼(1995—),男,本科,助理工程师,主要研究方向为锂电池回收。

通信作者简介:崔富晖(1988—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为锂电池回收及有色金属冶金。E-mail:cfhty0501@126.com。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及设备

试验用含镁废水取自某企业镍钴湿法冶炼过程产生的废水。该废水属硫酸盐体系，其主要成分为硫酸镁，pH 为 4.2，杂质成分主要包括镍离子、钴离子及微量的锰、铁等金属离子，具体化学组成见表 1。

表 1 含镁废水的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of magnesium-containing wastewater mg/L

Mg	Ni	Co	Mn	Fe
30 102	1 050	152	11	1

试验用氢氧化钠、氨水、硫化钠、硫酸、硝酸、盐酸等化学试剂均为分析纯(AR)；试验用水为实验室自制去离子水；二氧化碳气体纯度为 99.99%。

试验及分析用仪器设备：压力反应器、磁力加热搅拌器、马弗炉、真空抽滤装置、原子吸收分光光度计(AAS)、pH 计、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及其他常规实验室设备。

1.2 试验原理

含镁废水通过氨化碳化法回收制备氧化镁的工艺流程主要包括预处理除杂、碱化、碳化、热分解、高温焙烧等。各流程的反应原理如下：

除杂：

$S^{2-}+M^{n+}\longrightarrow M_xS_y\downarrow$（M 为 Ni、Co、Mn 等杂质，$n$ 为杂质对应的价态。）

氨水碱化：

$$Mg^{2+}+2NH_3\cdot H_2O\longrightarrow Mg(OH)_2\downarrow+2NH_4^+$$

CO_2 碳化：

$$CO_2+H_2O\longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3\longrightarrow H^++HCO_3^-$$

$$Mg(OH)_2+2H^+\longrightarrow 2H_2O+Mg^{2+}$$

热分解：

$$5Mg^{2+}+10HCO_3^-\longrightarrow Mg_5(CO_3)_4(OH)_2\cdot 4H_2O\downarrow+6CO_2\uparrow$$

高温焙烧：

$$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2\cdot 4H_2O\longrightarrow 5MgO+4CO_2\uparrow+5H_2O\uparrow$$

1.3 试验方法

量取一定体积含镁废水，按杂质离子总物质的量计算，加入 1.2 倍硫化钠，在磁力搅拌下进行预处理除杂，反应 1 h 后，静置陈化 24 h。除杂后，按照镁离子物质的量计量，加入 1.05 倍氨水进行碱化处理，得到碱化液。将碱化液置于碳化反应装置中，通入二氧化碳进行碳化反应，直至体系 pH 降至 7.0，此时为碳化反应终点，记录完全碳化所需时间。通过单因素试验，系统考察并优化碳化阶段的反应温度、二氧化碳分压、镁离子初始质量浓度及搅拌转速等关键参数。

碳化反应结束后得到碳化液。取碳化液在一定温度下进行热分解反应制备碱式碳酸镁。反应结束后过滤，分别收集滤液及沉淀产物进行表征，并通过表征结果优化热分解温度与时间。随后，将所得碱式碳酸镁沉淀在不同温度下高温焙烧 2 h，通过对产物的系统表征优化焙烧温度。试验流程如图 1 所示。

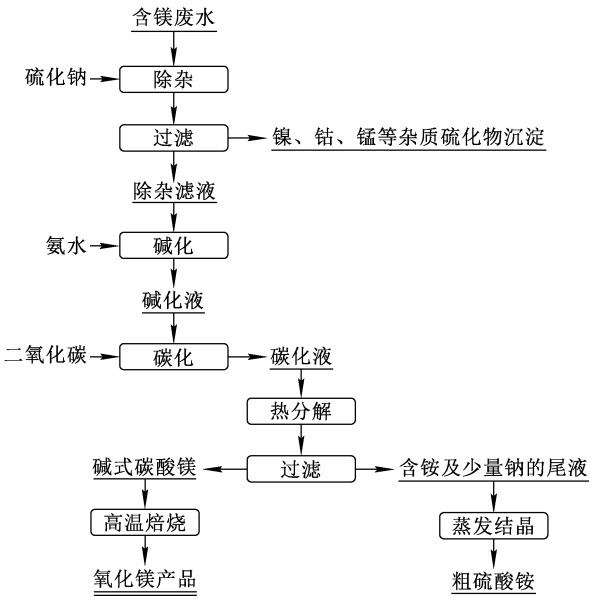


图 1 含镁废水中镁的回收试验流程

Fig. 1 Process flowchart of magnesium recovery from magnesium-containing wastewater

试验过程中，针对原料、中间产物及最终产品，分别采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)及原子吸收光谱(AAS)等对其物相结构与化学成分进行表征，并计算镁回收率。计算公式如下：

$$x = (1 - \frac{\rho_1 V_1}{\rho_0 V_0}) \times 100\%$$

式中：x—镁回收率，%；ρ_0—原液中镁质量浓度，mg/L；V_0—原液体积，mL；ρ_1—热分解后滤液中镁质量浓度，mg/L；V_1—热分解后滤液体积，mL。

2　试验结果与讨论

2.1　预处理除杂

含镁废水中的主要杂质为镍、钴、锰等金属离子，这些金属的常见硫化物在 25 ℃的溶度积常数较低，难溶于水，硫化镍的 $K_{sp}=1\times10^{-25.70}$，硫化钴的 $K_{sp}=1\times10^{-25.52}$，硫化锰的 $K_{sp}=1\times10^{-12.60}$；而镁的硫化物不稳定，在水中易水解。因此，通过投加硫化钠使镍、钴、锰等沉淀可实现镁的选择性分离[15]；同时，随硫化钠水解，废水 pH 会相应升高，铁离子杂质也能以氢氧化铁形式沉淀析出，得到去除；而加入硫化钠引入的少量钠离子杂质会与废水中的硫酸根、碳酸氢根及碳酸根等阴离子反应，不产生沉淀，使其在热分解阶段得到选择性分离。而碳酸氢根与镁离子会随温度升高生成溶解度较低的碱式碳酸镁，从而使镁得到有效回收。

取一定量含镁废水，按化学计量比 1.2 倍投加硫化钠，于常温下磁力搅拌进行预处理除杂。反应 1 h 后，溶液 pH 由 4.2 升至 7.6，静置陈化 24 h 后过滤分离固体沉淀，收集滤液送分析。除杂后含镁废水的主要化学成分见表 2。

表 2　除杂后含镁废水的主要化学成分

Table 2　Main chemical composition of magnesium-containing wastewater after purification　mg/L

Mg	Ni	Co	Mn	Fe
30 096	5	0.3	0.2	0

对比表 1、2 可知：经除杂处理后，镁元素没有出现明显损失；而杂质含量显著降低，镍、钴等主要杂质得到有效去除，有利于后续镁的高效回收。

2.2　各因素对镁碳化的影响

在碳化过程中，二氧化碳首先溶解生成碳酸，随后碳酸电离生成碳酸氢根与氢离子。为促使反应正向进行并形成稳定的碳酸氢盐溶液，须预先对体系进行碱化，以中和生成的氢离子。采用氨水进行碱化可避免引入其他金属离子，且所得铵盐易溶于水，在后续热分解阶段可实现碱式碳酸镁的选择性沉淀析出，少量进入沉淀的铵盐在高温焙烧过程中可分解为气体并逸出，从而有利于制备高纯氧化镁产品。按照镁离子物质的量计量，向除杂后含镁滤液中加入 1.05 倍氨水进行碱化处理得到碱化液。随后向碱化液中通入二氧化碳进行碳化试验，探究各因素对镁碳化的影响。

2.2.1　镁初始质量浓度对碳化的影响

在反应温度 23 ℃、二氧化碳分压 0.6 MPa、搅拌转速 560 r/min、反应溶液（除杂后所取滤液＋氨水＋稀释至相应浓度的水，下同）体积 100 mL条件下，考察废水中镁初始质量浓度对镁碳化过程的影响，碳化反应以体系 pH 降至 7.0 为终点，记录完全碳化所需时间，结果如图 2 所示。利用 HSC Chemistry 软件对该体系进行相平衡模拟计算，模拟计算条件设置为温度23 ℃、二氧化碳分压 0.6 MPa、水体积为100 mL（标准状态下物质的量为 5.55 mol），即模拟计算的条件与实际试验条件相同，结果如图 3 所示。

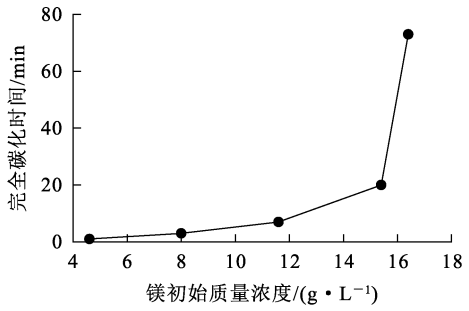


图 2　镁初始质量浓度对完全碳化时间的影响

Fig. 2　Effect of magnesium initial mass concentration on complete carbonation time

由图 2 可知，镁初始质量浓度升高会导致完全碳化时间延长，造成碳化效率下降：当镁质量浓度低于 15.4 g/L 时，完全碳化时间随镁初始质量浓度增大而延长，碳化效率相应逐渐降低；镁初始质量浓度为 15.4 g/L 时，完全碳化时间为 20 min；当镁质量浓度高于 15.4 g/L 时，碳化时间增加显著延长，碳化效率相应显著下降，镁质量浓度升至 16.4 g/L 时，完全碳化时间延长至 73 min。镁质量浓度高于 15.4 g/L 时反应虽仍可实现完全碳化，但试验中发现，过高浓度下碱化形成的氢氧化镁悬浮液黏度显著增大，流动性降低，会严重阻碍固液气三相间的传质接触，从而大幅降低碳化效率。

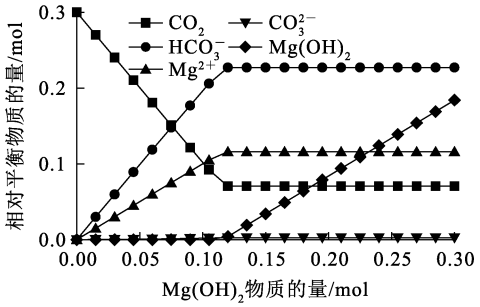


图 3 不同镁初始质量浓度下 $Mg-CO_2-H_2O$ 体系碳化反应的相平衡计算结果

Fig. 3 Phase equilibrium calculation results for carbonation reaction in $Mg-CO_2-H_2O$ system at different magnesium initial mass concentrations

由图 3 可知，在 $Mg(OH)_2$ 物质的量低于 0.12 mol时，随其物质的量增加，体系中 CO_2 相对平衡物质的量逐渐减少，而 HCO_3^- 与 Mg^{2+} 生成量相应增加；当 $Mg(OH)_2$ 物质的量超过 0.12 mol后，CO_2、HCO_3^- 及 Mg^{2+} 相对平衡物质的量趋于稳定，不再随 $Mg(OH)_2$ 物质的量进一步增加而改变，表明该条件下反应已达到饱和状态。从热力学平衡角度考虑，碳化反应宜控制在 $Mg(OH)_2$ 物质的量低于 0.12 mol(即 29.34 g/L) 的条件下进行。因此，结合图 2、3 结果，并从反应动力学与实际操作可行性角度考虑，宜将废水中镁初始质量浓度控制在 15.4 g/L 以下进行碳化反应。

2.2.2 搅拌转速对碳化的影响

在反应温度 23 ℃、二氧化碳分压 0.6 MPa、镁初始质量浓度 15.4 g/L、反应溶液体积100 mL 条件下，考察搅拌转速对镁碳化过程的影响，反应以体系 pH 降至 7.0 为碳化终点，记录完全碳化所需时间，结果如图 4 所示。

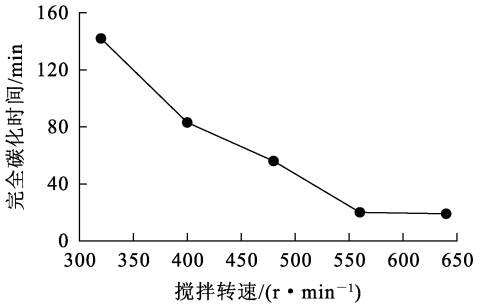


图 4 搅拌转速对完全碳化时间的影响

Fig. 4 Effect of stirring speed on complete carbonation time

由图 4 可知，随搅拌转速增大，体系达到完全碳化所需时间逐渐缩短：当搅拌转速小于 560 r/min 时，完全碳化时间随搅拌转速提升显著缩短，碳化效率相应显著提升；搅拌转速增至 560 r/min 时，完全碳化时间减至 20 min；当搅拌转速超过 560 r/min后，继续增大搅拌转速对完全碳化时间并无明显影响。这是因为该反应为气液固三相反应，其效率主要取决于三相间有效的接触面积与接触时间：无搅拌条件下，三相接触面积有限，传质效果较差，导致反应缓慢；在一定搅拌转速范围内，增大搅拌转速有利于扩大三相接触面积、增强传质，进而提高碳化效率；但转速超过某一临界值后，进一步增大搅拌转速对三相接触与传质过程无明显促进作用，碳化效率也不再提高。综合考虑，宜在搅拌转速不低于 560 r/min 条件下进行碳化反应。

2.2.3 二氧化碳分压对碳化的影响

在反应温度 23 ℃、镁初始质量浓度 15.4 g/L、搅拌转速 560 r/min、反应溶液体积 100 mL 条件下，考察二氧化碳分压对镁碳化过程的影响，反应以体系 pH 降至 7.0 为碳化终点，记录完全碳化所需的时间，试验结果如图 5 所示。利用 HSC Chemistry 软件对体系进行相平衡模拟计算，模拟计算中温度、镁初始质量浓度、水体积等条件与实际试验条件相同，结果如图 6 所示。

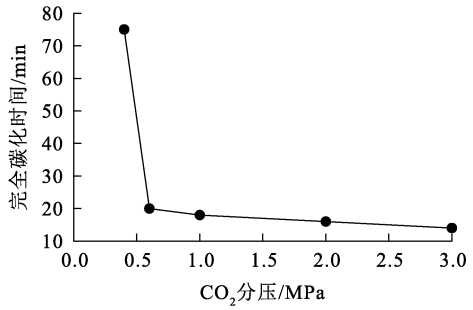


图 5 二氧化碳分压对完全碳化时间的影响

Fig. 5 Effect of CO_2 partial pressure on complete carbonation time

由图 5 可知，CO_2 分压升高可显著缩短完全碳化时间，提高碳化效率：当 CO_2 分压低于 0.6 MPa时，完全碳化时间随压力升高而显著缩短，碳化效率相应显著提高；CO_2 分压增至 0.6 MPa时，完全碳化时间为 20 min；当 CO_2 分

压超过 0.6 MPa 后，继续增大压力对缩短完全碳化时间的作用趋于缓和，碳化效率提升幅度也相应减小。这是因为 CO_2 分压升高会增大其在水中的溶解度，使体系中 HCO_3^- 浓度上升，促进碳酸氢镁的生成，从而加速碳化反应进程。因此，为确保碳化反应效率，宜在 CO_2 分压不低于 0.6 MPa的条件下进行碳化反应。

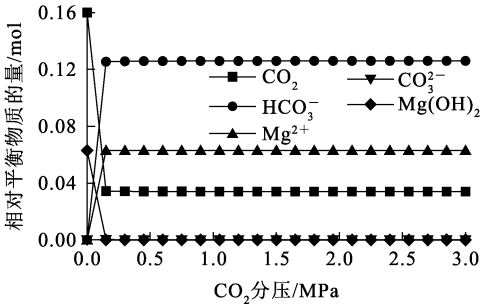


图 6　不同 CO_2 分压下 Mg-CO_2-H_2O 体系碳化反应的相平衡计算结果

Fig. 6　Phase equilibrium calculation results for carbonation reaction in Mg-CO_2-H_2O system at different CO_2 partial pressures

由图 6 可知：碳化反应的主要产物为 HCO_3^- 和 Mg^{2+}；随 CO_2 分压升高，体系中 HCO_3^- 与 Mg^{2+} 的平衡物质的量逐渐增加；当 CO_2 分压超过 0.2 MPa 后，各反应物与生成物的相对平衡物质的量趋于稳定，表明在此条件下反应已达到平衡状态。模拟计算结果说明，升高 CO_2 分压有利于碳化反应向正方向进行。结合图 5、6 分析结果，确定宜在 CO_2 分压不低于 0.6 MPa 条件下进行碳化反应。

2.2.4　反应温度对碳化的影响

在二氧化碳分压 0.6 MPa、镁初始质量浓度 15.4 g/L、搅拌转速 560 r/min、反应溶液体积 100 mL 条件下，考察反应温度对镁碳化过程的影响，反应以体系 pH 降至 7.0 为终点，记录完全碳化所需时间，结果如图 7 所示。利用 HSC Chemistry 软件对该体系进行相平衡模拟计算，模拟计算中二氧化碳分压、镁初始质量浓度、水体积等条件与实际试验条件相同，结果如图 8 所示。

由图 7 可知，温度升高导致完全碳化时间显著延长，碳化效率显著降低：当温度低于 29 ℃时，完全碳化时间随温度升高缓慢延长，碳化效率相应缓慢下降；温度为 23 ℃时，完全碳化时间为 20 min；当温度高于 29 ℃后，完全碳化时间随温度升高显著延长，碳化效率显著降低；温度升至 32 ℃时，完全碳化时间延长至 300 min。

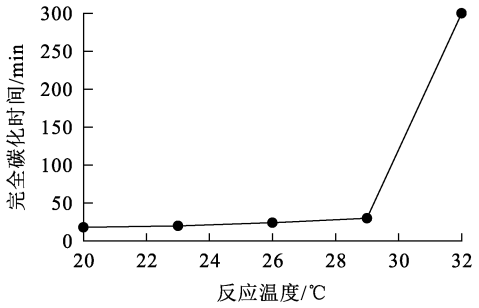


图 7　反应温度对完全碳化时间的影响

Fig. 7　Effect of reaction temperature on complete carbonation time

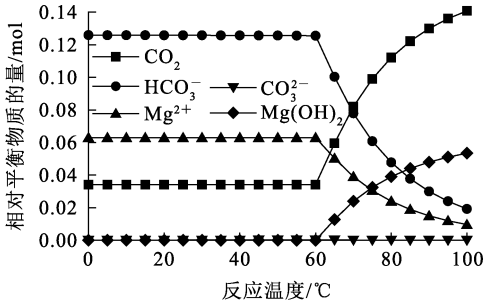


图 8　不同温度下 Mg-CO_2-H_2O 体系碳化反应的相平衡计算结果

Fig. 8　Phase equilibrium calculation results for carbonation reaction in Mg-CO_2-H_2O system at different temperatures

由图 8 可知：碳化反应的主要产物为 HCO_3^- 和 Mg^{2+}；当温度低于 60 ℃时，HCO_3^- 与 Mg^{2+} 的相对平衡物质的量保持不变；当温度超过 60 ℃后，HCO_3^- 与 Mg^{2+} 的相对平衡物质的量随温度升高降低，而 CO_2 相对平衡物质的量相应升高，表明温度高于 60 ℃时碳酸氢镁开始分解，生成碱式碳酸镁并释放 CO_2，从热力学平衡角度分析可知，升高温度不利于碳化反应正向进行。综上，为维持较高的反应效率，宜将温度控制在 29 ℃以下进行碳化反应。

2.3　各因素对碳酸氢镁热分解的影响

在 CO_2 分压 0.6 MPa、镁质量浓度15.4 g/L、搅拌转速 560 r/min、反应温度 23 ℃条件下碳化，得到碳化液。针对该碳化液进行热分解试验，探究各因素对碳酸氢镁分解的影响。

2.3.1 温度对热分解的影响

在热分解时间为 90 min 条件下，考察温度对碳化液热分解过程的影响，结果如图 9～13 所示。

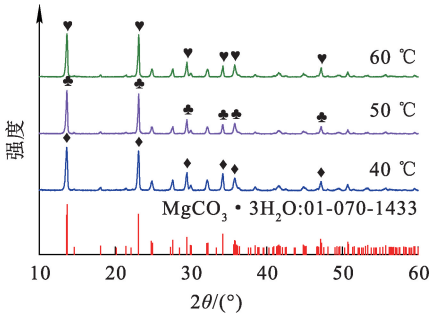


图 9 40～60 ℃下热分解产物的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of thermal decomposition products at 40－60 ℃

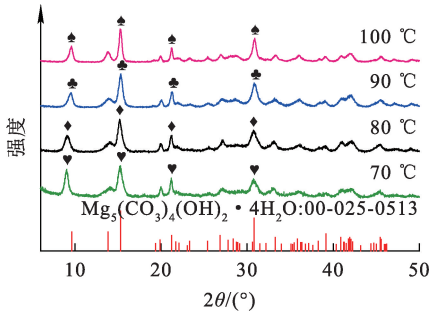


图 10 70～100 ℃下热分解产物的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of thermal decomposition products at 70－100 ℃

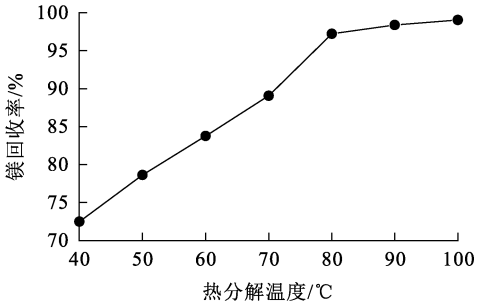


图 11 热分解温度对镁回收率的影响

Fig. 11 Effect of thermal decomposition temperature on magnesium recovery rate

由图 9 可知，在 40、50 和 60 ℃下所得产物的衍射峰位置均与三水碳酸镁($MgCO_3 \cdot 3H_2O$)的标准图谱卡片相吻合，且该温度区间的产物的衍射峰呈现峰形尖锐、强度较高、背景平滑的特征，且未出现明显杂峰，表明产物为结晶良好的$MgCO_3 \cdot 3H_2O$。

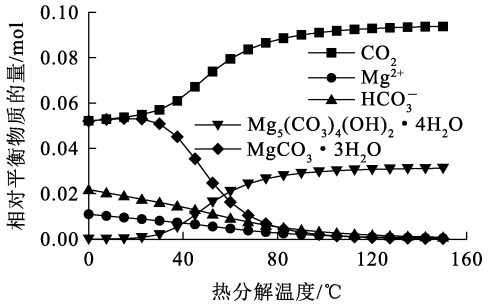
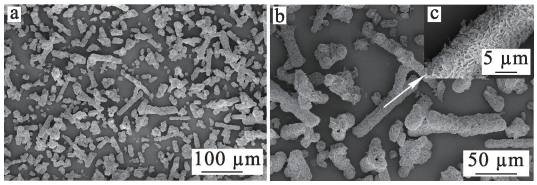


图 12 不同温度下 Mg-CO_2-H_2O 热分解相平衡计算结果

Fig. 12 Phase equilibrium calculation results for thermal decomposition of Mg-CO_2-H_2O system at different temperatures



a—放大 200 倍；b—放大 500 倍；c—放大 5 000 倍

图 13 90 ℃下热分解所得碱式碳酸镁的 SEM 照片

Fig. 13 SEM image of product synthesized at 90 ℃

由图 10 可知，当温度升至 70～100 ℃时，产物衍射峰与碱式碳酸镁($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$)的特征峰一致，说明在此温度范围内的产物主要为此物相；70、80 ℃下热分解产物的衍射峰宽化且强度较低，背景存在一定起伏，反映该条件下生成的 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 结晶度较差；而在 90和 100 ℃条件下，衍射峰变得尖锐、强度显著变大，背景平滑，说明产物结晶性得到明显改善。综上可知，在固定其他反应条件时，温度是影响碳化液热分解产物物相与结晶度的关键因素。温度低于 60 ℃时，主要生成结晶良好的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$；温度升至 70～100 ℃时，产物转变为 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$，且该产物结晶度随温度升高而提高，在高于 90 ℃时可获得结晶性良好的该相产物。

由图 11 可知，温度低于 80 ℃时，镁回收率随温度升高而显著升高；温度超过 80 ℃后，镁回收率升幅趋于平缓，在 90 ℃时达 98.39%。

由图 12 可知：热分解反应的主要产物包括三水碳酸镁、碱式碳酸镁和 CO_2；当温度低于 90 ℃时，随温度升高，碱式碳酸镁与 CO_2 的相对平衡

物质的量逐渐增加，而三水碳酸镁相对平衡物质的量相应减少，表明升温有利于反应向生成碱式碳酸镁的方向进行；当温度超过 90 ℃后，继续升高温度，各组分相对平衡物质的量趋于稳定，体系基本达到平衡，说明此时温度变化对碱式碳酸镁的生成已无明显影响。综合图 9～11 结果分析可知，升高温度有利于碱式碳酸镁的生成，且在高于 90 ℃条件下，所得产物结晶度良好，镁回收率较高。为确保获得高结晶度产物与高回收率，热分解反应宜在温度不低于 90 ℃条件下进行。由合成产物的 SEM 分析接骨片（图 13）可知，90 ℃下热分解所得碱式碳酸镁呈规则的多孔棒状，棒体表面呈现的孔隙结构由纳米片堆叠形成，晶体平均长度约为 100 μm，直径约为 10 μm。

2.3.2　热分解时间对热分解的影响

在热分解温度为 90 ℃条件下，考察热分解时间对碳化液热分解过程的影响，结果如图 14 所示。

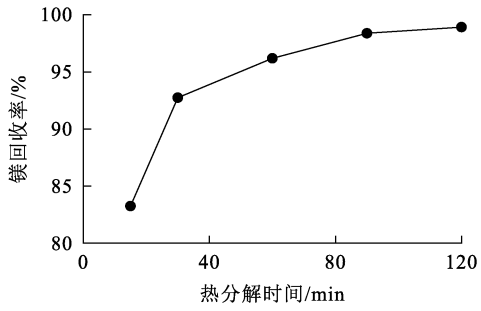


图 14　热分解时间对镁回收率的影响

Fig. 14　Effect of thermal decomposition time on magnesium recovery rate

由图 14 可知：热分解时间小于 90 min 时，镁回收率随反应时间延长而迅速升高；热分解90 min 时，镁回收率达 98.39%；热分解时间超过 90 min 后，镁回收率基本保持稳定。这一现象与热分解反应动力学过程有关：反应涉及传质、传热、分子活化、碰撞及化学键的断裂与形成等多个步骤，均需要一定时间完成，因此若要获得满意的镁回收率须足够的热分解时间。综上，为确保得到满意的镁回收率，热分解反应时间宜控制在不少于 90 min。

2.4　焙烧温度对碱式碳酸镁焙烧的影响

将在 90 ℃下热分解 90 min 所得碱式碳酸镁烘干后，置于马弗炉内空气气氛中，于不同温度下焙烧 2 h，通过 X 射线衍射（XRD）分析焙烧产物的物相，结果如图 15 所示。再用扫描电子显微镜（SEM）和 X 射线荧光光谱（XRF）对 700 ℃下焙烧产物进行表征，结果如图 16 及表 3 所示。

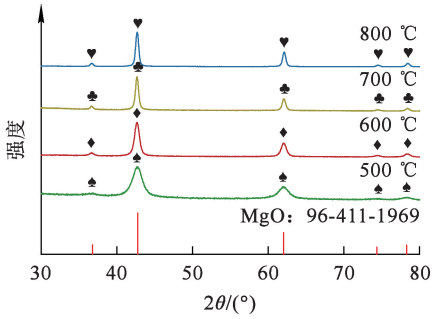
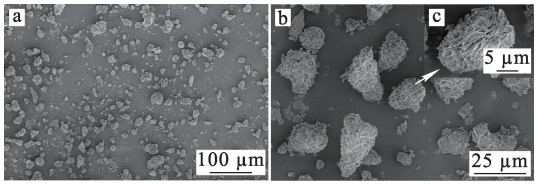


图 15　不同温度下焙烧产物的 XRD 图谱

Fig. 15　XRD patterns of calcination products at different temperatures



a—放大 200 倍；b—放大 1000 倍；c—放大 5 000 倍

图 16　700 ℃下焙烧产物的 SEM 照片

Fig. 16　SEM image of product obtained after calcination at 700 ℃

表 3　700 ℃下焙烧产物的主要成分

Table 3　Main composition of product obtained after calcination at 700 ℃　%

MgO	Al_2O_3	CaO	SO_3	NiO	SiO_2
99.55	0.138	0.118	0.112	0.028 6	0.022 7

由图 15 可知，在 500、600、700 及 800 ℃焙烧所得产物的衍射峰均与氧化镁（MgO）的标准图谱卡片相吻合，表明在上述温度下焙烧主要生成了 MgO 相；500、600 ℃条件下焙烧产物的衍射峰呈现宽化、强度较低且背景起伏明显的特征，说明该温度范围内形成的 MgO 结晶程度较差；而在 700、800 ℃条件下焙烧产物的衍射峰形尖锐、强度显著提高，基底平滑，表明此时生成的 MgO 结晶性良好。综上可知，温度是影响 MgO 结晶质量的关键因素，当焙烧温度不低于 700 ℃时可获得结晶良好的 MgO 产物。因此，宜在不低于 700 ℃的温度条件下进行焙烧。

由图 16 可知，700 ℃下焙烧所得产物呈不规则块状形貌，该结构由纳米片相互堆叠组装而成，纳米片之间存在明显的间隙与孔洞，共同构成了材料内部的多孔结构。

由表 3 可知：700 ℃焙烧所得氧化镁产品杂质含量较低，其纯度为 99.55%。对照《工业轻质氧化镁》(HG/T 2573—2012)标准，该产品满足Ⅰ类优等品中氧化镁质量分数≥95%的要求。

3 结论

针对含镁废水，研究了采用氨化碳化法回收其中的镁并制备高纯氧化镁产品，结论如下：

1)预处理阶段，通过投加硫化钠能有效去除杂质阳离子，使主要杂质 Ni、Co 质量浓度降至 5 mg/L和 0.3 mg/L，显著降低杂质对后续镁回收过程的影响。

2)通过单因素试验确定最佳碳化工艺条件为：反应温度 23 ℃，镁初始质量浓度 15.4 g/L，搅拌转速 560 r/min，二氧化碳分压 0.6 MPa，控制体系 pH 降至 7.0 为反应终点，在此条件下，完全碳化时间为 20 min。

3)碳化液在 90 ℃下热分解 90 min，可制备结晶性良好的碱式碳酸镁，镁回收率达 98.39%。

4)将碱式碳酸镁在 700 ℃空气气氛中焙烧 2 h，所得氧化镁结晶度好、纯度为 99.55%，符合《工业轻质氧化镁》(HG/T 2573—2012) Ⅰ类优等品标准(MgO 质量分数≥95%)。

相较于传统的化学沉淀法，该法在产品纯度、能耗等方面具有明显优势；该研究结果能为含镁废水的碳化回收工艺提供一定的理论依据，若要实际应用于工业，后续还须进行镁回收后尾液中的铵盐处理研究。

参考文献：

[1] 贾炎涛，陈杭，孙玉柱，等. 高盐废水反应结晶制备氢氧化镁[J]. 化学工程，2022，50(3)：6-12.
JIA Yantao，CHEN Hang，SUN Yuzhu，et al. Preparation of magnesium hydroxide by reactive crystallization of high-salinity wastewater[J]. Chemical Engineering (China)，2022，50(3)：6-12.

[2] 蒋德敏，陈建钧，刘代俊，等. 从冶金废水中萃取回收镁制备硫酸镁的研究[J]. 无机盐工业，2015，47(10)：61-64.
JIANG Demin，CHEN Jianjun，LIU Daijun，et al. Study on preparation of magnesium sulphate by extraction and recovery of magnesium from metallurgy wastewater[J]. Inorganic Chemicals Industry，2015，47(10)：61-64.

[3] 朱云，郭淑仙，李智. 以硫酸镁废液为原料制取轻质碳酸镁[J]. 矿产综合利用，2006(5)：27-30.
ZHU Yun，GUO Shuxian，LI Zhi. Preparation of light magnesium carbonate from magnesium sulphate waste liquor[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources，2006(5)：27-30.

[4] 李金辉，陈焕武. 两步沉淀法从脱硫废水中回收铜和镁试验研究[J]. 湿法冶金，2025，44(3)：327-333.
LI Jinhui，CHEN Huanwu. Recovery of copper and magnesium from desulfurization wastewater by two-step precipitation process[J]. Hydrometallurgy of China，2025，44(3)：327-333.

[5] 陈升国，冯小波，马代强，等. 从蛇纹石中分离回收镍并协同矿化 CO_2[J]. 湿法冶金，2025，44(1)：65-73.
CHEN Shengguo，FENG Xiaobo，MA Daiqiang，et al. Separation and recovery of nickel from serpentine and co-mineralization of CO_2[J]. Hydrometallurgy of China，2025，44(1)：65-73.

[6] 周玉新，朱成，王健，等. 磷矿脱镁废液制备纳米级氢氧化镁的工艺研究[J]. 化工矿物与加工，2019，48(1)：27-30.
ZHOU Yuxin，ZHU Cheng，WANG Jian，et al. Study on process for preparation of nanometer magnesium hydroxide from phosphate rock demagnetization waste liquid[J]. Industrial Minerals & Processing，2019，48(1)：27-30.

[7] 周伟霞，李佳，宁甫萱，等. 工业烟气镁法脱硫废水处理及硫酸盐资源化利用[J]. 盐科学与化工，2024，53(8)：36-39.
ZHOU Weixia，LI Jia，NING Fuxuan，et al. Treatment of industrial flue gas desulphurization wastewater by magnesium method and resource utilization of sulfate[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry，2024，53(8)：36-39.

[8] 汪云华，范兴祥，吴跃东，等. 利用硫酸镁废液制备活性氧化镁工艺研究[J]. 无机盐工业，2012，44(3)：41-43.
WANG Yunhua，FAN Xingxiang，WU Yuedong，et al. Research on preparation of active magnesium oxide from magnesium sulphate waste water[J]. Inorganic Chemicals Industry，2012，44(3)：41-43.

[9] 李俊强. 利用含镁副产品制备高纯碳酸镁及氧化镁研究[D]. 大连：大连理工大学，2008.

[10] 伊弘. 循环碳化法制备轻质碳酸镁、氧化镁工艺研究[D]. 武汉：武汉工程大学，2009.

[11] 高敏，杨尚明，秦春花，等. 利用盐湖提锂尾液制备电池正极材料行业级碱式碳酸镁工艺研究[J]. 盐科学与化工，2023，52(2)：1-4.
GAO Min，YANG Shangming，QIN Chunhua，et，al. Study on the preparation of industrial grade basic magnesium carbonate as cathode material of battery by using the tail liquid of extracting lithium from salt lake[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry，2023，52(2)：1-4.

[12] 曾志佳，毛清敏，陈佳佳. 含镁废液综合回收技术[J]. 广东化工，2023，50(23)：78-79.
ZENG Zhijia，MAO Qingmin，CHEN Jiajia. Comprehensive

recovery technology of waste liquid containing magnesium [J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(23): 78-79.

[13] LE V G, VO D V N, TRAN H T, et al. Recovery of magnesium from industrial effluent and its implication on carbon capture and storage[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(19): 6732-6740.

[14] STOLZENBURG P, CAPDEVIELLE A, TEYCHENÉ S, et al. Struvite precipitation with MgO as a precursor: application to wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Science, 2015, 133: 9-15.

[15] 罗文宗，康凯，汪朝武，等. 三元锂电池回收铜锰废液三步除杂工艺及资源化研究[J]. 中国锰业，2025，43(3)：95-100.
LUO Wenzong, KANG Kai, WANG Chaowu, et al. A three-step purification and resource recovery process for copper-and manganese-rich waste liquor from ternary lithium-ion battery recycling[J]. China Manganese Industry, 2025, 43(3): 95-100.

Resource Utilization of Magnesium-containing Wastewater for Preparation of High-purity Magnesium Oxide Based on Ammoniation Carbonation Method

LIANG Hengli, LIANG Yin, LI Haiyang, DENG Yanling, SHI Jiaze,
MA Dongdong, ZHAO Changhong, CUI Fuhui

(*China GDE Engineering Co., Ltd., Guangzhou* 511447, *China*)

Abstract: Recovery of magnesium from magnesium-containing wastewater and the preparation of high-purity magnesium oxide by ammonification carbonization method were studied. The effects of carbonization temperature, initial mass concentration of magnesium, CO_2 partial pressure, stirring speed, thermal decomposition temperature and time, and calcination temperature on the magnesium recovery process were investigated. The results show that under the conditions of carbonization temperature of 23 ℃, initial mass concentration of magnesium of 15.4 g/L, CO_2 partial pressure of 0.6 MPa and stirring speed of 560 r/min, the complete carbonization can be achieved by controlling the carbonization end point pH=7 and carbonization time 20 min. In the thermal decomposition stage, the basic magnesium carbonate with good crystal morphology can be obtained at 90 ℃ for 90 min. After further calcination at 700 ℃ for 2 h, the magnesium oxide product with high crystallinity and purity of 99.55% is finally obtained, and its performance can meet the standard requirements of 'industrial light magnesium oxide' (HG/T 2573—2012).

Key words: wastewater; magnesium; ammoniation carbonization method; carbon dioxide; carbonization; basic magnesium carbonate; high-purity magnesium oxide; preparation