

有机溶剂法无水氯化镁的制备与表征

周宁波^{*1,2} 陈白珍¹ 何新快^{1,3} 李义兵¹

(¹ 中南大学冶金科学与工程学院,长沙 410083)

(² 湖南理工学院化学化工系,岳阳 414000)

(³ 株洲工学院,株洲 412008)

关键词：有机溶剂；氨合氯化镁；无水氯化镁；制备；表征

中图分类号：0614.22; 0613.42 文献标识码：A 文章编号：1001-4861(2005)02-0286-05

Preparation and Characterization of Anhydrous Magnesium Chloride in Organic Solvent

ZHOU Ning-Bo^{*1,2} CHEN Bai-Zhen¹ HE Xin-Kuai^{1,3} LI Yi-Bing¹

(¹School of Metallurgical Science and Technology, Central South University, Changsha 410083)

(²Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000)

(³Zhuzhou Institute of Technology, Zhuzhou 412008)

Abstract: Ammonium carnallite was synthesized by hydrated magnesium chloride in salt lake and ammonium chloride solution. Dehydrated ammonium carnallite was dissolved in methanol under low temperature by feeding ammonia, to prepare anhydrous magnesium chloride. The results show that anhydrous magnesium chloride contains magnesium oxide in an amount less than 0.1% by weight, the yield of magnesium chloride was above 99.5%. Ammonium carnallite, ammoniation magnesium chloride and anhydrous magnesium chloride were characterized by thermoanalysis, X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy.

Key words: organic solvent; ammoniation magnesium chloride; anhydrous magnesium chloride; preparation; characterization

0 引言

镁是极其重要的有色金属，能与很多其他金属构成高强度的合金，广泛应用于航空、汽车、电子、移动通讯、冶金等领域^[1-4]。现在世界上炼镁的方法正在向工艺先进的电解法方向发展^[5-7]。电解炼镁需纯度高的无水氯化镁作原料。过去对生产无水氯化镁的工艺进行了很多研究，但适合电解炼镁工艺要求的方法不多^[8-11]。我国盐湖资源丰富，为制备电解炼镁原料氯化镁提供了物质保障。我们对盐湖资源的利用还主要停留在生产钾肥上，生产过程中有 10 倍

于钾肥的卤水排入盐湖中，破坏盐湖的资源结构。因此盐湖的综合开发和合理利用是一个急需研究和解决的重大课题^[12,13]。提取钾肥后的盐湖卤水可作为生产高纯镁砂和制备无水氯化镁的原料。水氯镁石直接脱水制备无水氯化镁理论上不可取，得到的产物中氧化镁的含量高^[14-16]。若用这种氯化镁炼镁，其中的氧化镁在电解过程中腐蚀电极，同时降低了电解过程中的电流效率使生产成本显著提高。为了充分利用我国的盐湖镁资源生产电解炼镁的无水氯化镁，用氨沉镁生产镁砂后副产的氯化铵溶液和盐湖卤水为原料制备铵光卤石，铵光卤石在热空气中脱

收稿日期：2004-07-20。收修改稿日期：2004-09-30。

青海省重大科技攻关项目(No.2002-G-101)。

*通讯联系人。E-mail:znb8787@163.com

第一作者：周宁波，男，40岁，博士研究生；研究方向：冶金物理化学与材料化学。

水成低水铵光卤石,然后将其溶解在甲醇中,用氨处理得氨合氯化镁沉淀,沉淀分离干燥煅烧得含氧化镁小于0.1%的无水氯化镁。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试 剂

盐湖卤水、生产镁砂副产的氯化铵溶液、氨气、固体氯化铵。

1.1.2 仪 器

Rigaku 3014型X射线衍射仪、JEOL-5600LV型扫描电镜、TGA/SDTA851e综合热分析仪、PS-6真空型电感耦合等离子体发射光谱仪、SG2-5-12型坩埚电阻炉、DHG-9076A型电热恒温鼓风干燥箱、DF-101B集热式恒温磁力搅拌器。

1.2 实验步骤

1.2.1 铵光卤石的制备

盐湖卤水与生产镁砂副产的氯化铵溶液按 $n_{\text{MgCl}_2}:n_{\text{NH}_4\text{Cl}}=1:1$ 混合,在pH=6.0,搅拌速度为450 r·min⁻¹,温度80~85℃下加热1 h,低温冷却结晶,过滤烘干得铵光卤石($\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

1.2.2 铵光卤石脱水

(1) 将铵光卤石在160℃烘箱中热空气脱水4 h制成低水铵光卤石($\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.5\sim 1$)。

(2) 低水铵光卤石溶解在甲醇中制成含氯化镁3.6%的混合溶液。低温时,混合溶液不断地加入到含有氯化铵饱和了氨的甲醇溶液的反应器中,反应过程中不断搅拌溶液并通氨始终使反应溶液中的氨处于饱和状态。反应完成后,将沉淀过滤、洗涤、干燥得氨合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot y\text{NH}_3$)。

1.2.3 无水氯化镁的制备

氨合氯化镁在惰性气氛中于坩埚炉中780℃煅烧10~15 min,得到无水氯化镁。所用反应试剂中,甲醇和溶液中的氨可以通过蒸馏回收,氨合氯化镁中的氨和氯化铵高温分解回收。

1.2.4 检测与表征方法

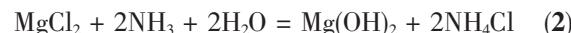
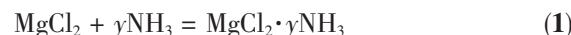
用ICP-AES法测定了无水氯化镁中部分金属和非金属元素的含量;综合热分析法确定了铵光卤石和氨合氯化镁的脱水及脱氨温度;用配位滴定法和酸碱滴定法分析产品和滤液中氯化镁及氧化镁的含量^[17];用X-射线衍射法、电镜扫描确定了中间产物和产品的成分和面貌。

2 结果与讨论

2.1 制备氨合氯化镁的反应条件对无水氯化镁中氧化镁含量的影响

制备的无水氯化镁用ICP-AES法测定了其中K、Na、Ca、B、Si、S元素的含量。结果表明:这些杂质元素的含量均不影响无水氯化镁电解制备金属镁。经配位滴定法和酸碱滴定法分析得到的无水氯化镁中氧化镁的含量小于0.1%。

铵光卤石甲醇混合液加入反应器中的速度过快或通入反应器中氨气的量不足,都有可能使反应溶液中的氨未能达到饱和状态,此时反应溶液中除了发生反应(1)外,还有可能发生反应(2)。



反应(2)的发生会使制得的无水氯化镁中氧化镁的含量升高。为了控制反应(2)的发生,反应过程中除了控制铵光卤石甲醇混合溶液的加入速度和通入足量的氨以外还需向反应溶液中加入少量的固体氯化铵以抑制反应(2)的发生。

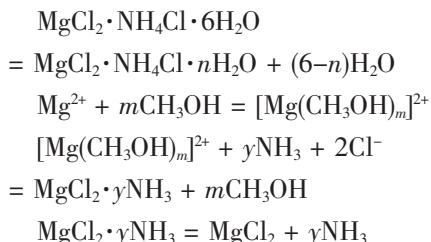
反应温度也是影响制备的一个重要条件。反应温度高,氨气在反应器中的溶解度减少,与氯化镁反应的氨的量不足,同时反应(2)的速度加快,使制得的产物无水氯化镁中氧化镁的含量升高。反应温度低可以增大氨气在溶液中的溶解度,使反应(2)的趋势减小,但过低的反应温度,会使沉淀出的氨合氯化镁中夹杂少量的氯化铵,造成实验操作上的困难。实验证明反应适宜温度范围0~10℃。

本法采用有机溶剂甲醇的目的是使氯化镁与甲醇在溶液中形成稳定的配合物。在氨化过程中此配合物中的甲醇能被氨完全取代形成氨合氯化镁沉淀,保证氯化镁在脱水时不发生水解反应。对其他类型的醇也进行了探索性实验。结果发现:有些醇(如乙醇、正丁醇、正戊醇等),铵光卤石在其中的溶解度很小,另一些醇(如乙二醇、丙三醇等),本身粘度大,得到氨合氯化镁沉淀后在分离操作上存在较大的难度。

与其他制备无水氯化镁的方法相比,有机溶剂法中的中间产物氨合氯化镁是在有氯化铵存在的溶液中得到,这样基本抑制了氯化镁的水解作用,使最后得到的无水氯化镁中氧化镁的含量很低。

制备方法可能的反应机理为:





2.2 TG-DTA 分析

实验证明铵光卤石先脱水为低水铵光卤石后用有机溶剂法制得的无水氯化镁中氧化镁的含量低。图 1 为铵光卤石的综合热分析曲线, 图中可以看出 60~110 °C 有微量的失重, 应为颗粒表面吸附水造成。从 110~180 °C 的失重带为 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水为 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的结果。这一区间的失重率为 37.3%。如果 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水为 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 理论失重率为 35.1%。这里进一步证明了 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的 $n < 1$ 。180~340 °C 失重带为 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的继续脱水及 MgCl_2 的水解失重。因为在较高的温度下低水铵光卤石在脱水的同时, 氯化镁与水蒸气作用生成了氢氧化镁。340~430 °C 应为低水铵光卤石在高温下继续脱水和氯化铵分解的失重带, 430~570 °C 为水解产生的氢氧化镁脱水为氧化镁的失重带。DTA 曲线在 149 °C、184 °C、317 °C 有明显的吸热峰。根据上述分析, 实验时由铵光卤石脱水制低水铵光卤石时, 为了使铵光卤石尽可能地脱去其中的结晶水而又不至于脱水时水解, 脱水温度以 160 °C 为合适。图 2 为氨合氯化镁的综合热分析曲线, 80~100 °C 有微量失重, 应为氨合氯化镁颗粒中残留的微量甲醇。100~480 °C 为一主要失重带, 且有多个失重台阶。从 X 射线衍射图推测氨合氯化镁为一混合物, 主要成分为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, 可能还有其他形式的氨合氯化镁。同时氨合氯化镁在沉淀过程中夹杂有少量

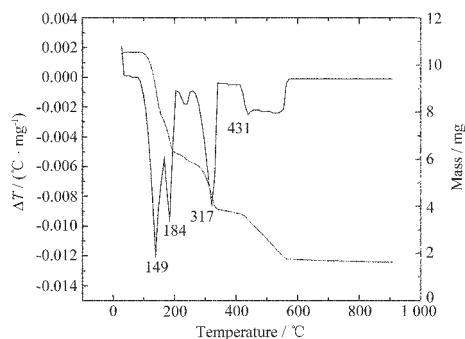


图 1 铵光卤石的综合热分析曲线

Fig.1 TG-DTA curves of ammonium carnallite

的氯化铵在固体颗粒中, 所以氨合氯化镁脱氨失重是分步进行的, 到 480 °C 时才脱氨完全。在这一失重温度区间夹杂少量的氯化铵, 氯化铵从 340 °C 左右开始分解。480 °C 以后一轻微失重带为氢氧化镁脱水为氧化镁造成的, DTA 曲线上出现多个吸热峰。从理论上分析氨合氯化镁脱氨制备无水氯化镁的热分解温度以 480 °C 为宜。但为了得到颗粒大而均匀不易在空气中吸水潮解的无水氯化镁, 脱氨温度选取 780 °C 为宜。若温度超过 800 °C, 氯化镁成蒸汽而挥发, 造成原料的浪费。

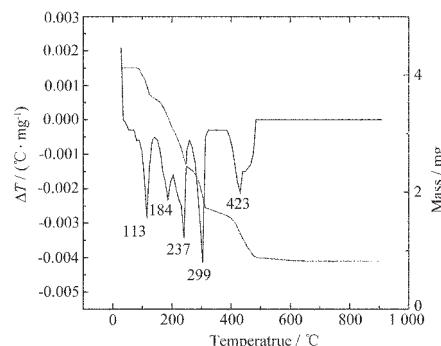


图 2 氨合氯化镁的综合热分析曲线

Fig.2 TG-DTA curves of ammoniation magnesium chloride

2.3 X 射线衍射谱

图 3 为制备得的铵光卤石 X-射线衍射图。图 3 与铵光卤石的标准谱图 FDP#25-0039 完全一致, 说明在此条件下制备的铵光卤石中没有水合氯化镁和氯化铵固体等杂相存在。文献上报道了六氨氯化镁、四氨氯化镁、二氨氯化镁的标准谱图^[9]。图 4 为有机溶剂法制得的中间产物氨合氯化镁的 X 射线衍射图, 从图中可知, 此物质应为一混合物, 曲线上的 2θ 等于 16.81°、30.54°、46.81° 处有衍射吸收峰, 说明混合物中有六氨氯化镁, 2θ 为 22.83°、26.71°、32.55°、58.62° 处有衍射吸收峰, 说明混合物中有四氨氯化镁, 2θ 为 68.43° 处有弱衍射吸收峰, 说明有少量的二氨氯化镁, 2θ 为 38.40°、53.04° 处有弱衍射吸收峰。混合物中有少量氯化铵; 其他 2θ 处还有弱的衍射吸收峰说明除以上这些物质外, 混合物中还存在有其他形式的氨合氯化镁。从反应体系参加反应的物质和煅烧后无水氯化镁的成分分析推断混合物中除了氨合氯化镁、少量的氯化铵和微量甲醇外, 没有其他化合物存在。图 5 为制得的无水氯化镁的 X 射线衍射谱图。图 5 与无水氯化镁的标准谱图 PDF#03-0852 比较, 衍射峰的位置完全一致, 说明制备的无

水氯化镁的物相中无其他杂相存在,不同的是标准谱图中的最强衍射吸收峰在 2θ 为34.98°处,而制得的无水氯化镁的最强衍射吸收峰在 2θ 为15.11°处。

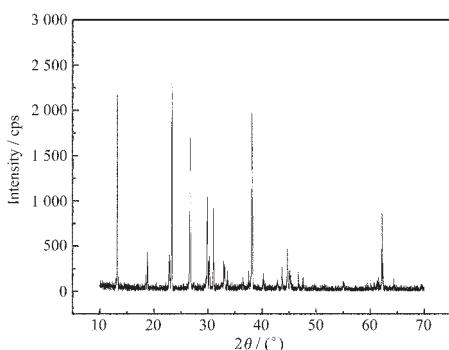


图3 铵光卤石的XRD图谱

Fig.3 XRD pattern of ammonium carnallite

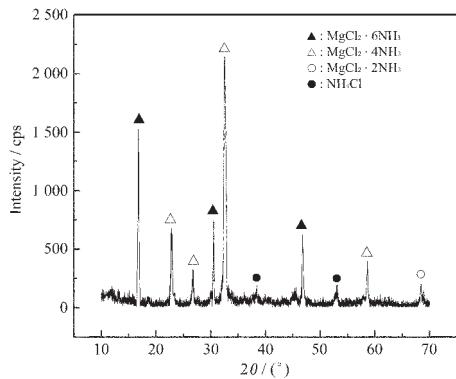


图4 氨合氯化镁的XRD图谱

Fig.4 XRD pattern of ammoniation magnesium chloride

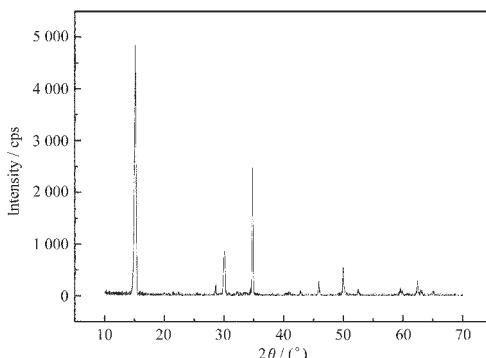


图5 无水氯化镁的XRD图谱

Fig.5 XRD pattern of anhydrous magnesium chloride

2.4 电镜扫描图

氨合氯化镁的形貌如图6。从图中可以看出,氨合氯化镁的颗粒的均匀性和分散性好,粒子间有一定的间隙,粒子的平均粒径15 nm,为不规则多边形晶体。另外部分颗粒有团聚作用,是因为制备反应是在有机溶剂中进行的,颗粒里可能还夹杂有微量的

有机溶剂所致。图7为制得的无水氯化镁的形貌图,由此法制备的无水氯化镁颗粒大而均匀,平均粒径达0.12 μm,为闪光六方形片状晶体。

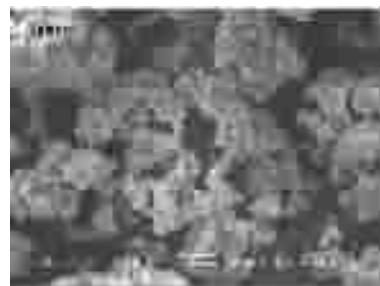


图6 氨合氯化镁晶体的SEM照片

Fig.6 SEM micrograph of ammoniation magnesium chloride crystal

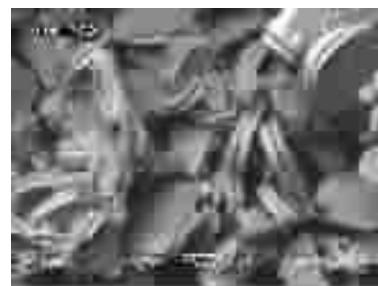


图7 无水氯化镁晶体的SEM照片

Fig.7 SEM micrograph of anhydrous magnesium chloride crystal

3 结 论

(1)用甲醇有机溶剂法制得的无水氯化镁颗粒大而均匀,呈规则的闪光六方形片状结构,无杂相存在。

(2)得出了有机溶剂法生产无水氯化镁的最佳工艺条件,得到的无水氯化镁中氧化镁的含量小于0.1%,这种无水氯化镁完全适合电解炼镁的工艺要求。

(3)氯化镁的产率达99.5%以上,反应过程中所用试剂可以循环使用,是一种实用有效的生产电解炼镁原料的新工艺。

参考文献:

- [1] Nishkawa Y. *Function and Materials*, 1999, 19(6):21~27
- [2] Yang Yu-Chun(杨遇春). *Youse Jinshu(Nonferrous Metals)*, 1999, 5:45~49
- [3] Claudio Mus. *Magnesium Industry*, 2001, 2:21~25
- [4] LIU Zheng(刘正), WANG Yue(王越), WANG Zhong-

- Guang(王中光), et al. *Cailiao Yanjiu Xuebao(Chinese Journal of Materials Research)*, **2000**,**14**(6):449~456
- [5] Ficara P, Chin E, Walker T. *CIM Bulletin*, **1998**,**4**:75~78
- [6] WANG Zhu-Tang(王祝堂). *Shijie Youse Jinshu(World Non-ferrous Metals)*, **1998**,**4**:46~47
- [7] Lu Huimin, Yu Lanlan, Liang Pei, et al. *Rare Metals*, **2001**, **20**(4):209~212
- [8] Howard Kaplam. *Light Metal Age*, **1990**,**8**:18~19
- [9] Matthew H M, Wong Fook-Sin, Jenkins David Hughes, et al. *Anhydrous Magnesium Chloride [P]* US: 6143270, **2000**,11, 07
- [10]Sivilotti Olivo, Sang Jean V, Lemay Rejean J R. *Process for Making Anhydrous Magnesium Chloride [P]* US: 5514359, **1996**,05,07
- [11]John G Peacey Lancaster, Mark W, Kennedy Porcupine, et al. *Preparation of Anhydrous Magnesium Chloride-containing Melts from Hydrated Magnesium Chloride [P]* US: 5565080,
- [1996],10,15
- [12]SHI Chang-Xu(师昌绪), LI Heng-De(李恒德), WANG Dian-Zuo(王淀佐), et al. *Cailiao Daobao(Meterials Review)*, **2001**, **15**(4):5~6
- [13]HAN Wei(韩 薇). *Shijie Youse Jinshu(World Nonferrous Metals)*, **2002**,**3**:19~23
- [14]Georges J K, Donald R S. *Journal of Light Metals*, **2001**:111~117
- [15]Arnault Lassin, Joëlle Duplay, Olivier Touret, Yves Tardy. *Earth and Planetary Science*, **2000**,**330**:533~540
- [16]Norihiro Matubayasi, Shin-ichiro Yamaguchi, Kazuo Yamamoto, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, **209**:403~407
- [17]XU Ri-Yao(徐日瑤). *Theory and Practices of Producing Magnesium by Si Reduce MgO(硅热法炼镁理论与实践)*. Changsha: Central South University of Technology Press, **1996**.338~346