

铵光卤石气固反应法制备无水氯化镁

周宁波^{a, b, *} 陈白珍^a 何新快^{a, c} 李义兵^a

(^a中南大学冶金科学与工程学院 长沙 410083; ^b湖南理工学院化工系 岳阳 414000; ^c株洲工学院 株洲)

摘要 采用盐湖光卤石和生产镁砂副产的氯化铵为原料按 MgCl_2 与 NH_4Cl 的量比为 1:1 混合,在一定条件下合成铵光卤石,铵光卤石产率大于 85%。铵光卤石在 160 ℃脱水 4 h 成低水铵光卤石。低水铵光卤石与固体氯化铵按质量比为 1:4 混合,高温下使反应体系中 NH_3 的分压达 30.5 kPa 以上,在 410 ℃脱水和 700 ℃煅烧成无水氯化镁。分析结果表明,制得的无水氯化镁中氧化镁的质量分数小于 0.1%。X 射线衍射和电镜测试技术结果证明,制得的铵光卤石和无水氯化镁无杂相,颗粒大而均匀,分散性好,适合于电解制备金属镁。

关键词 铵光卤石;气固反应;无水氯化镁;制备

中图分类号:O614

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2005)08-0874-05

镁作为一种最轻的结构金属材料在各方面的应用正在逐年增加^[1-3]。生产金属镁的方法主要有热还原法和电解法。热还原法炼镁能耗高,工艺落后,生产条件差,电解法炼镁工艺先进,能耗较低,是一种极具发展前景的炼镁方法^[4-6]。目前,发达国家 80% 以上的金属镁是通过电解法生产。我国用电解法炼镁的厂家以菱镁矿为原料,加炭氯化生产无水氯化镁,这种炼镁工艺相对落后^[7,8]。电解法炼镁的关键是需制备合适的原料无水氯化镁。我国青海盐湖蕴藏着丰富的镁资源,为电解制镁提供了大量优质的原料^[8,9]。一般氯化镁晶体以六水氯化镁形式存在,若用六水氯化镁高温热空气直接脱水制无水氯化镁,当六水氯化镁脱至低水时,部分氯化镁开始水解,使得到的无水氯化镁中产生一定量的氧化镁,而氧化镁对电解炼镁有害,既降低电流效率又腐蚀电极^[10-13]。为制备低氧化镁含量适合于电解炼镁的无水氯化镁,本文提出了用盐湖光卤石与氯化铵溶液为原料,先合成铵光卤石,铵光卤石在热空气中脱水为低水铵光卤石,低水铵光卤石与固体氯化铵按一定比例混合,在高温下脱水煅烧制成适合于电解炼镁的无水氯化镁。采用气固反应法的目的是使加入低水铵光卤石中的固体氯化铵在高温下分解成氨和氯化氢,氨可以取代低水铵光卤石中的水,氯化氢可以抑制氯化镁的水解。另外,脱水后的低水铵光卤石复盐中的氯化铵在煅烧时也会分解成氨和氯化氢,其中氯化氢也可以降低产物中氧化镁的质量分数。与其它制备无水氯化镁的方法相比,此法工艺简单,固体氯化铵可以回收循环使用,得到的无水氯化镁中氧化镁的质量分数小于 0.1%,完全适合电解炼镁的工艺要求。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

盐湖光卤石(MgCl_2 的含量 0.352 6 g/g,其它主要杂质的含量 K 0.119 4 g/g、Na 0.025 7 g/g、Ca 244.5 $\mu\text{g/g}$ 、S :247.1 $\mu\text{g/g}$);生产镁砂时用氨沉镁后过滤所得的氯化铵溶液(NH_4Cl 的含量 142.5 g/L,其它主要杂质的含量(mg/L)Mg 586.9、K 371.7、Na 326.6、Ca 296.6、S :131.9);固体氯化铵为分析纯试剂。Rigaku 3014 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司);JEOL-5600LV 型扫描电镜(日本 JEOL 公司);TGA/SDTA851⁺综合热分析仪(美国-瑞士 METTLER TOLEDO 公司);PS-6 真空型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Baird 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 铵光卤石的制备 盐湖光卤石溶液中的 MgCl_2 (3.877 mol/L)与生产镁砂时用氨沉镁后过滤

所得的氯化铵溶液中的 NH_4Cl (2.664 mol/L) 按物质的量比为 1:1 混合,在 $\text{pH} = 6.0$ 温度 $80 \sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌加热 1 h $6 \sim 8\text{ }^\circ\text{C}$ 冷却结晶,过滤烘干得铵光卤石($\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),铵光卤石的产率在 85% 以上。

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

1.2.3 无水氯化镁的制备和表征 将低水铵光卤石与一定量固体氯化铵混合均匀后置于箱式电阻炉中,先在一定温度下通过固体氯化铵热分解产生的 NH_3 脱去低水铵光卤石中的水,然后高温煅烧得无水氯化镁。

用 ICP-AES 法测定无水氯化镁中部分金属和非金属元素的含量,用综合热分析法确定铵光卤石脱水温度,用络合滴定法和酸碱滴定法分析产品中氯化镁及氧化镁的含量,用 X 射线衍射法、电镜扫描确定无水氯化镁的成分和形貌。

2 结果与讨论

2.1 铵光卤石的 TG-DTA 分析及其脱水条件的确定

实验结果证明,铵光卤石先脱水为低水铵光卤石后和固体氯化铵混合在高温下脱水煅烧制得的无水氯化镁,与直接用铵光卤石和固体氯化铵混合在高温下脱水煅烧制得的无水氯化镁相比,前者氧化镁的含量低得多。图 1 为铵光卤石的综合热分析曲线。图中可以看出, $60 \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 有微量失重,应为颗粒表面吸附水造成。 $110 \sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重带为 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水至 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结果,这一区间的质量损失为 37.3%,理论计算其质量损失为 35.1%。证明了 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的 $n < 1$ 。 $180 \sim 340\text{ }^\circ\text{C}$ 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。 $340 \sim 430\text{ }^\circ\text{C}$ 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, $430 \sim 570\text{ }^\circ\text{C}$ 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 、 184 和 $317\text{ }^\circ\text{C}$ 有明显的吸热峰。根据上述结果分析,实验中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致于脱水时水解,脱水温度以 $160\text{ }^\circ\text{C}$,脱水时间约 4 h 较为合适,此时低水铵光卤石中的 n 为 $0.5 \sim 1.0$ 之间。如果低水铵光卤石中的 $n < 0.5$,脱水后部分氯化镁将发生水解作用。若低水铵光卤石中的 $n > 1.0$,脱水不充分,致使制得的无水氯化镁中氧化镁的含量升高。原因是 $n > 1.0$ 时,氯取代低水铵光卤石中的水在高温下形成水蒸气分压大,取代产物在高温煅烧时生成的氯化镁部分发生了水解作用,无水氯化镁中氧化镁的质量分数升高。表 1 为 NH_4Cl 与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 质量比为 4:1 且 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中不同 n 值时无水氯化镁中氧化镁的质量分数。

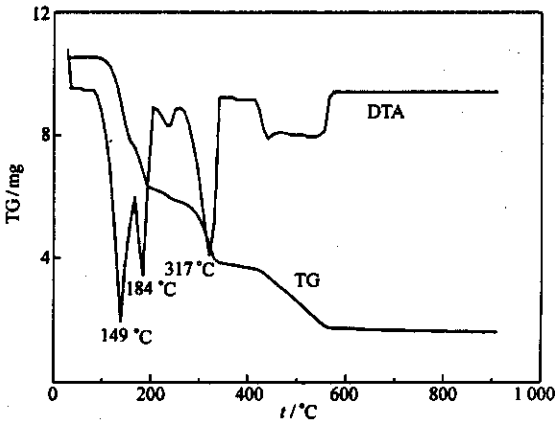


图 1 铵光卤石的综合热分析曲线
Fig. 1 TG-DTA curves of ammonium carnallite

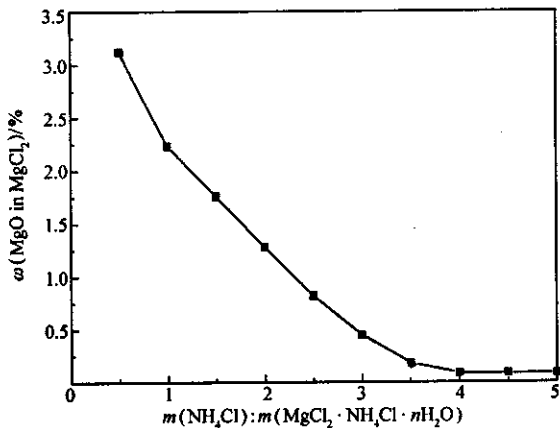
DTA 曲线在 149 、 184 和 $317\text{ }^\circ\text{C}$ 有明显的吸热峰。根据上述结果分析,实验中由铵光卤石脱水制低水铵光卤石时,为了使铵光卤石尽可能地脱去其中的结晶水而又不致于脱水时水解,脱水温度以 $160\text{ }^\circ\text{C}$,脱水时间约 4 h 较为合适,此时低水铵光卤石中的 n 为 $0.5 \sim 1.0$ 之间。如果低水铵光卤石中的 $n < 0.5$,脱水后部分氯化镁将发生水解作用。若低水铵光卤石中的 $n > 1.0$,脱水不充分,致使制得的无水氯化镁中氧化镁的含量升高。原因是 $n > 1.0$ 时,氯取代低水铵光卤石中的水在高温下形成水蒸气分压大,取代产物在高温煅烧时生成的氯化镁部分发生了水解作用,无水氯化镁中氧化镁的质量分数升高。表 1 为 NH_4Cl 与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 质量比为 4:1 且 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中不同 n 值时无水氯化镁中氧化镁的质量分数。

表 1 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中不同 n 值时无水氯化镁中氧化镁的质量分数
Table 1 Mass fraction of MgO in MgCl_2 at different n values of $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

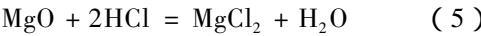
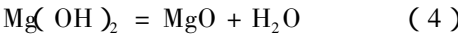
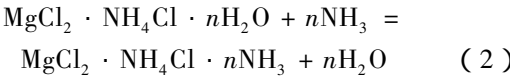
n	<0.5	0.5~1.0	1.0~2.25	2.25~3.5	3.5~4.75	6.0
$\omega(\text{MgO})/\%$	0.4	0.087	0.36	0.89	1.31	2.36

2.2 低水铵光卤石中加入固体氯化铵的量对无水氯化镁中氧化镁含量的影响

固体氯化铵在高温下分解为氨气和氯化氢,然后氨气取代低水铵光卤石中的水得到氨合铵光卤石^[14],氨合铵光卤石高温煅烧得到无水氯化镁。而氯化铵分解产生的氯化氢在反应体系中有 2 个作



用：一是可以减小气相中水蒸气的分压，避免氯化镁的水解；二是氯化氢可以抑制氯化镁的水解。



固体氯化铵与低水铵光卤石混合脱水煅烧在热空气中进行，反应过程中体系隔绝了空气，脱水是否完全取决于体系中 NH_3 分压值的大小。为了使反应式(2)尽可能反应完全，在气固反应体系中 NH_3 的分压要达到一定值，而 NH_3 分压值的大小与加入的固体氯化铵的量有关。根据所用箱式电阻炉容积的大小和加入氯化铵的质量以及脱水反应温度，可以

图 2 不同质量比的 $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 无水氯化镁中氧化镁的质量分数 (n 为 0.5 ~ 1.0)
Fig. 2 Mass fraction of MgO in MgCl_2 at different mass ratios of NH_4Cl to $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n 0.5 ~ 1.0)

得出气固体系中 NH_3 的分压达 30.5 kPa 以上反应式(2)才能反应完全。图 2 为低水铵光卤石与不同量的固体氯化铵混合后分别在 410 ℃脱水、700 ℃煅烧一定时间后分解得到的无水氯化镁中氧化镁的质量分数。从图 2 中可看出，随着固体氯化铵与低水铵光卤石质量比的增加，得到的无水氯化镁中氧化镁的质量分数逐渐降低。当 NH_4Cl 与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 质量比达到 4:1 时，无水氯化镁中氧化镁的质量分数 < 0.1%。若 NH_4Cl 与 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 质量比小于 4:1 时，固体氯化铵分解产生的氨气量不足，取代反应式(2)不完全，高温煅烧时部分氯化镁水解，至使产物中氧化镁的质量分数升高。另外电阻炉炉膛容积的大小与加入的氯化铵的质量直接影响气固体系中 NH_3 的分压，所以 NH_3 的分压值除与加入的氯化铵质量有关外还与炉膛容积的大小有关。

2.3 低水铵光卤石与固体氯化铵混合脱水温度和煅烧温度对无水氯化镁中氧化镁含量的影响

低水铵光卤石和固体氯化铵混合高温脱水煅烧制备无水氯化镁的反应温度对产物中氧化镁的质量分数有较大的影响，高温脱水时必须先让氯化铵分解成氯化氢和氨气，氯化铵的分解温度为 338 ℃，低水铵光卤石与氨气的脱水温度必须大于 338 ℃才能进行。温度过低氯化铵分解不完全，气相中氨气的浓度低取代反应式(2)不完全，得到的无水氯化镁中氧化镁的质量分数高；温度过高氯化铵的分解速度快，氨气从固体中的逸出速度大，未来得及与固相中的低水铵光卤石作用已进入气相中。虽然低水铵光卤石颗粒表面的水取代完全，但内部反应不充分，致使得到的无水氯化镁中氧化镁的质量分数升高。氨合铵光卤石的煅烧温度对制得的无水氯化镁的质量有一定的影响，温度低，分解不完全，温度高，得到的无水氯化镁的颗粒大而均匀，不易在空气中吸水潮解。但温度高能耗大，且温度超过 800 ℃氯化镁会成蒸气挥发。表 2 为不同脱水 and 煅烧温度下制得的无水氯化镁中氧化镁的质量分数。实验证明，脱水温度

表 2 不同脱水 and 煅烧温度下无水氯化镁中氧化镁的质量分数

Table 2 Mass fraction of MgO in MgCl_2 at different dehydrating and decomposing temperatures

Dehydrating temperature/℃	Decomposing temperature/℃	$\omega(\text{MgO})/\%$	Dehydrating temperature/℃	Decomposing temperature/℃	$\omega(\text{MgO})/\%$
350	700	1.23	410	620	0.32
370	700	0.42	410	640	0.24
390	700	0.34	410	660	0.18
410	700	0.087	410	680	0.15
430	700	0.29	410	720	0.087
450	700	0.37	410	740	0.088
410	600	0.51	410	760	0.087

和煅烧温度分别为 410 和 700 ℃ 时得到的无水氯化镁中氧化镁的质量分数低 , 颗粒较大 , 这一点从 X 射线衍射图和电镜扫描图也得到了证实。制备的无水氯化镁用 ICP-AES 法测定了其中 K、Na、Ca、B、Si、S 元素的含量分别为($\mu\text{g/g}$) 1 057. 8、526. 0、177. 2、23. 1、11. 7、208. 0。数据结果表明 , 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^[15]。

2.4 X 射线衍射谱图

图 3 为盐湖光卤石和氯化铵溶液按 NH_4Cl 与 MgCl_2 物质的量比为 1:1 混合 , 在 $\text{pH} = 6.0$, 温度 80 ~ 85 ℃ 下搅拌加热 1 h , 6 ~ 8 ℃ 冷却结晶 , 过滤烘干制得的铵光卤石的 X 射线衍射图 , 图 3 与 XRD 标准数据集 JCPDS(PDF25-0039) 中铵光卤石的标准谱图完全一致 , 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。图 4 为气固反应制得的无水氯化镁的 X 射线衍射图 , 图 4 与 XRD 标准数据集 JCPDS(PDF03-0852) 中无水氯化镁的标准谱图比较 , 衍射峰的位置完全一致 , 说明制备的无水氯化镁无其它杂相存在。从滴定分析结果也证明了无水氯化镁的含量大于 99. 9%。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 , 二者存在差别应为晶形不同所致。

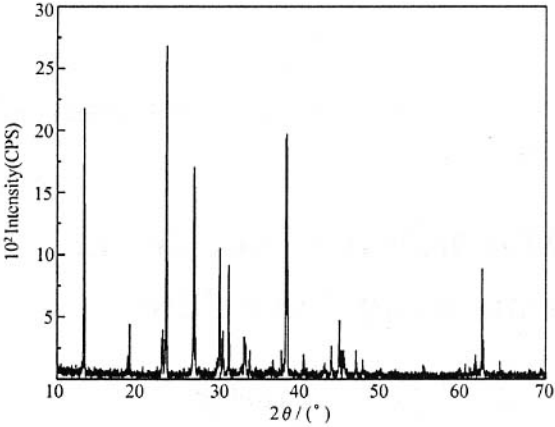


图 3 铵光卤石的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of ammonium carnallite

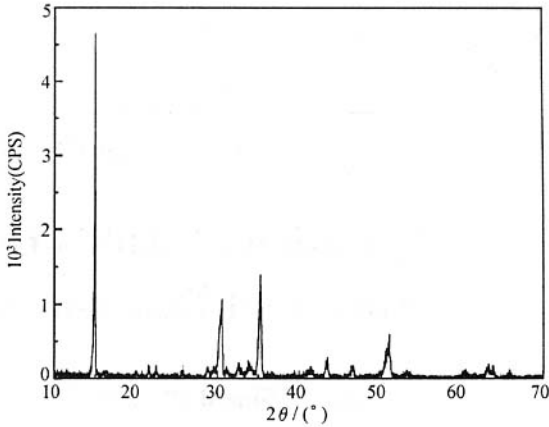


图 4 无水氯化镁的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of anhydrous magnesium chloride

2.5 电镜扫描图

合成铵光卤石的形貌见图 5。从图中可以看出 , 铵光卤石呈多边不规则形状 , 颗粒间间隙明显 , 粒度较均匀 , 大小适中 , 平均粒径 1 μm 。图 6 为制得的无水氯化镁的形貌图。图中可以看出 , 由此法制得的无水氯化镁颗粒大而均匀 , 分散性好 , 平均粒径达 0. 6 μm , 为闪光片状多边形结构的晶体。

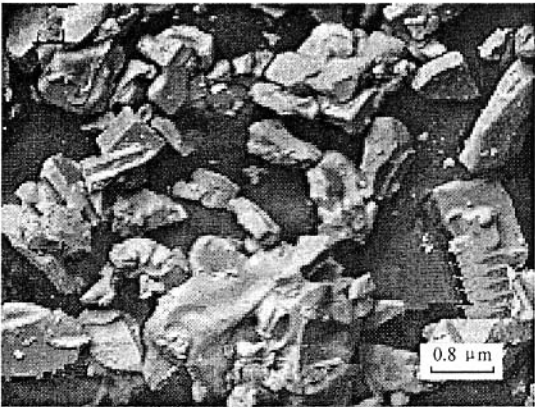


图 5 铵光卤石晶体的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrograph of ammonium carnallite

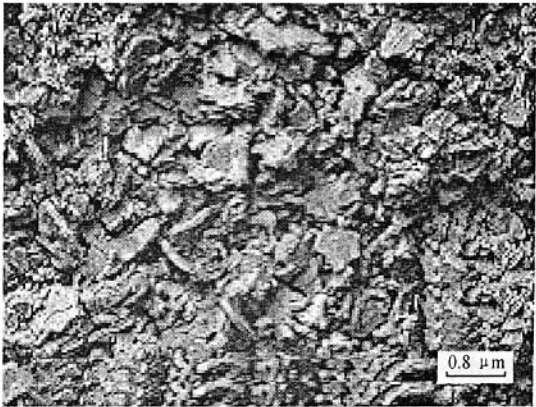


图 6 无水氯化镁晶体的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrograph of anhydrous magnesium chloride

参 考 文 献

1 YANG Yu-Chun(杨遇春). *Nonferrous Metals*(有色金属 [J]),1999 5 :45
2 Nishkawa Y. *Func Mater*[J] ,1999 19(6) 21
3 Luo A ,Renaud J ,Nakatsugawa I , *et al.* *JOM*[J] ,1995 47(7) 28
4 GONG Tao(龚涛). *Light Metals*(轻金属 [J]),1999 (5) :44
5 Shekhovtsov G ,Shchegolev V ,Devyatkin V , *et al.* TMS Annual Meeting[C] 2000 31
6 HAN Feng-Wen(韩凤文). *Light Metals*(轻金属 [J]),1999 (7) :40
7 HU Zhong-Feng(胡中峰). *Nonferrous Metals Design*(有色金属设计 [J]) 2003 30(3) :15
8 ZHANG Wei-Ying(张伟英). *Nonferrous Mining Metallurgy*(有色矿冶 [J]),1996 (4) :42
9 SHI Chang-Xu(师昌绪) ,LI Heng-De(李恒德) ,WANG Dian-Zuo(王淀佐) , *et al.* *Mater Rev*(材料导报 [J]) 2001 , 15(4) 5
10 Kipouros G J ,Sadoway D R. *J Light Metals*[J] 2001 1 :111
11 CHEN Jian-Jun(陈建军) ,MA Yu-Tao(马玉涛). *J Salt Lake Res*(盐湖研究 [J]) ,1998 6(2) 63
12 Christian Berg ,Martin Beyer ,Uwe Achatz , *et al.* *Chem Phys*[J] ,1998 239 379
13 LI Jun(李军) ,QU Jing-Nian(屈景年). *Chin J Appl Chem*(应用化学 [J]) ,1992 9(4) 91
14 Dolezal H. US 3 962 408[P] ,1976
15 XU Ri-Yao(徐日瑶). *A Handbooks for Extractive Metallurgy of Nonferrous Metals-Magnesium*(有色金属提取手册) [M]. Beijing(北京) :Metallurgical Industry Press(冶金工业出版社) ,1992 :111

Preparation of Anhydrous Magnesium Chloride via Gas-solid Reaction of Ammonium Carnallite

ZHOU Ning-Bo^{a, b*} , CHEN Bai-Zhen^a , HE Xin-Kuai^{a, c} , LI Yi-Bing^a
(^a*School of Metallurgical Science and Technology ,Central South University ,Changsha 410083 ;*
^b*Department of Chemistry and Chemical Engineering ,Hunan Institute of Science and Technology ,Yueyang 414000 ;*
^c*Zhuzhou Institute of Technology ,Zhuzhou)*

Abstract Ammonium carnallite was synthesized with a >85% yield by a process in which a mixture of hydrated magnesium chloride from the salt lake and ammonium chloride solution at a 1:1 molar ratio was dehydrated to some extent at 160 ℃ for about 4 h. Dehydrated ammonium carnallite and solid ammonium chloride were mixed at a 1:4 mass ratio , and the ammonium chloride in the mixture was decomposed into NH₃ and HCl , in which the pressure of NH₃ reached 30. 5 kPa and dehydrated ammonium carnallite was dehydrated by NH₃ at 410 ℃ , and finally the anhydrous magnesium chloride was calcined at 700 ℃. The result shows that magnesium oxide in the anhydrous magnesium chloride was less than 0. 1% by mass. The XRD pattern and SEM micrograph demonstrate that the ammonium carnallite and the anhydrous magnesium chloride crystals were respectively homogeneous , the grains of them big and well-distributed. The anhydrous magnesium chloride thus produced can be used for the production of magnesium metal through electrolysis.

Keywords ammonium carnallite , gas-solid reaction , anhydrous magnesium chloride , preparation