

一种氯化镁的简易脱水工艺及分析方法

李 迅^{1,2}, 叶国安¹, 胡晓丹², 林如山¹, 何 辉^{1*}

(1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 中核四〇四有限公司 第四分公司, 甘肃 兰州 732850)

摘要:为建立一种简易的氯化镁脱水工艺,开展了市售无水氯化镁的脱水工艺及相应水解产物的分析方法研究,重点考察了脱水气氛和温度程序对氯化镁脱水的影响。研究表明,酸碱滴定法可准确、快速地测定氯化镁水解产物的含量,氯化镁在真空和氩气保护气氛中均发生一定程度的水解,但氩气保护气氛中氯化镁的水解程度较低。

关键词:氯化镁;脱水;真空;氩气;水解

中图分类号:TQ132.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0168-03

A simple method for dehydration and analysis of magnesium chloride

LI Xun^{1,2}, YE Guo-an¹, HU Xiao-dan², LIN Ru-shan¹, HE Hui^{1*}

(1. Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China;

2. The Fourth Filial Company of 404 Company Limited, CNNC, Lanzhou 732850, China)

Abstract: Magnesium chloride is a kind of salt that absorb water easily, but in many case, water is harmful and should be removed from salt before used. Hydrolysis will occur when the hydrous magnesium chloride is heated for dehydration. In order to establish a simple process for dehydration of magnesium chloride in the laboratory conditions, a series of experiments have been carried out. Besides, the precipitate dissolution and acid-base titration are used to determine the degree of hydrolysis of magnesium chloride under different conditions. The results show that the acid-base titration is a simple and accurate method for determination of the content of magnesium chloride hydrolysate. The degree of hydrolysis of magnesium chloride in the argon atmosphere is lower than that in the vacuum under the same temperature condition.

Key words: magnesium chloride; dehydration; vacuum; argon; hydrolysis

无水氯化镁是熔盐电解制取金属镁及镁合金的重要原料^[1-7]。但无水氯化镁具有强吸湿性,市售商品在储存和转移过程中极易从环境中吸收水分,在后续的电解过程中,水与氯化镁反应产生氧化镁,影响电解效率和产品收率^[8]。电解质中若含0.1%的水分,电流效率将降低1%以上。因此,为获得良好的经济指标,在使用前需对市售无水氯化镁进行深度脱水处理^[9]。结晶水的脱除过程十分复杂,尤其是最后2个结晶水的脱除极易发生水解,生成氧化镁和碱式氯化镁(MgOHCl)^[10],从而改变自身成分,给后续工艺带来困扰。为了抑制氯化镁脱水过程中的水解,工业中多采用HCl或Cl₂作为保护气氛,在一定温度下进行脱水,但该工艺容易造成环境污染,且高温下对设备的腐蚀严重^[11]。此外,针对氯化镁脱水过程中水解产物的分析,清华大学的倪前银等^[12]和胡湖生等^[13]分别用卡尔费休容量法和EDTA滴定法对氯化镁脱水产品中的氧化镁和碱式氯化镁含量进行了分析测定。

在实验室条件下,针对市售无水氯化镁的深度

脱水,笔者采取真空或惰性气氛保护进行脱水,并分别采用沉淀溶解法和酸碱滴定法对氯化镁脱水样品中的氧化镁和碱式氯化镁的含量进行了分析测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

真空气氛管式电炉,北京弗恩森电炉有限公司生产;ELAN DRC-e型ICP-MS,美国PE公司生产;GB204分析天平,瑞士METTLER TOLEDO公司生产;T50型酸碱滴定仪,瑞士METTLER TOLEDO公司生产;CZA-4C氩气净化设备,成都中科普瑞有限公司生产。

无水氯化镁,99%,Alfa Aesar公司生产;无水乙醇,分析纯,国药集团生产;浓硝酸、浓盐酸,分析纯,北京化工厂生产;去离子水为本实验室自制。

1.2 实验方法

1.2.1 氯化镁脱水方法

根据文献[10]报道,MgCl₂水合物在加热脱水过程中产生的水解产物随温度发生变化。当温度低

收稿日期:2013-12-11

基金项目:国家自然科学基金(91226201)

作者简介:李迅(1980-),男,博士生,主要从事高温熔盐化学冶金应用研究,lix404@126.com;何辉(1972-),男,博士,研究员,研究方向为核燃料后处理,通讯联系人,hehui@ciae.ac.cn。

于500℃时,主要的水解产物为MgOHCl;当温度高于550℃时,发生水解的主要产物为MgO,此时较低温度下生成的MgOHCl也将进一步分解为MgO。基于此原理,笔者制定了2种氯化镁脱水的温度程序,分别如图1和图2所示,脱水产物分别为氧化镁和碱式氯化镁。进一步考察了真空条件(表压为-0.1 MPa)和流动氩气保护(约1 L/min,微正压)对氯化镁脱水的影响。

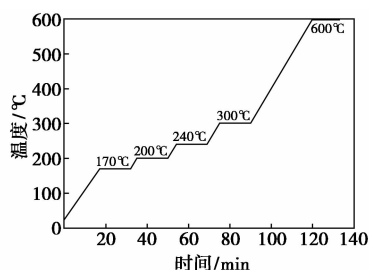


图1 水解产物为MgO时的温度程序1

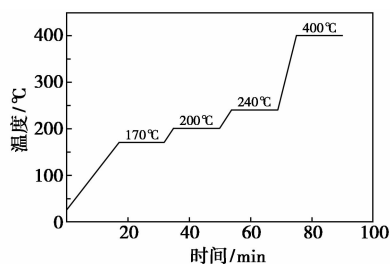


图2 水解产物为MgOHCl时的温度程序2

精确称取一定量市售无水氯化镁于预先经高温处理的石英坩埚内,放入真空管式电阻炉,控制实验气氛,按一定的温度程序进行脱水,待实验完毕后自然冷却,取样分析。

1.2.2 水解产物分析方法

(1) 理论计算

理论上,在氯化镁脱水过程中,无论是单纯脱除结晶水和吸附水,还是发生水解生成HCl,都会造成质量减少。故该方法需要对氯化镁样品脱水前后的

质量进行精确称量,计算失重量,并假设失重均为水解反应所致,忽略直接脱去的水分影响,由此计算出水解产物的上限值。

(2) 沉淀溶解法

利用一定浓度的硝酸对定量脱水样品的醇溶渣进行溶解,用ICP-MS测定酸溶液中的镁含量,计算出氧化镁或碱式氯化镁的含量。

(3) 酸碱滴定法

利用已知浓度的过量盐酸对定量脱水氯化镁样品进行溶解,对盐酸浓度的变化值进行测定,通过盐酸浓度差值计算氧化镁或碱式氯化镁的含量。

2 结果与讨论

2.1 理论计算获得的水解产物含量

称取约10 g无水氯化镁,按照既定工艺进行脱水处理,对脱水后的样品进行称量和计算,具体结果见表1。

表1 氯化镁脱水样品失重数据和计算结果

实验序号	气氛	温度程序	样品量/g	$\Delta m/g$	失重率/%	水解产物质量/g	水解产物质量分数/%
1	真空	1	10.06	0.32	3.18	$m_1:0.18$	<1.79
2	氩气	1	10.17	0.20	1.97	$m_1:0.11$	<1.08
3	真空	2	10.45	0.13	1.24	$m_2:0.27$	<2.58
4	氩气	2	10.03	0.12	1.20	$m_2:0.25$	<2.49

注: Δm 为失重量, m_1 为氧化镁质量, m_2 为碱式氯化镁质量。

实验前,以去离子水和无水乙醇作溶剂,对无水氯化镁进行溶解,均未发现明显沉淀,可以判定原料中没有氧化镁和碱式氯化镁。对实验后的样品采用同样方式溶解,明显发现有沉淀,说明脱水过程中发生了水解。已知工艺1和工艺2的脱水样品中水解产物分别为氧化镁和碱式氯化镁,所以实验1和实验2的样品采用去离子水作溶剂进行溶解,出现的

(上接第167页)

[9] Eichorn P, Flavier M E, Paje M L, et al. Occurrence and fate of linear and branched alkylbenzenesulfonates and their metabolites in surface waters in the Philippines[J]. Science of the Total Environment, 2001, 269: 75-85.

[10] Ding W, Liu C. Analysis of linear alkylbenzenesulfonates by capillary zone electrophoresis with large-volume sample stacking[J]. J Chromatogr A, 2001, 929(1/2): 143-150.

[11] 韦寿莲, 郑妍鹏, 谢天尧. 高效毛细管电泳电导检测对阴离子表面活性剂分离测定的研究[J]. 分析测试学报, 2004, 23(2): 31-34.

[12] Ding W H, Liu C H. Analysis of linear alkylbenzenesulfonates by capillary zone electrophoresis with large-volume sample stacking[J]. J Chromatogr A, 2001, 929: 143-150.

[13] 刘兰珍, 王瑛, 吕强, 等. 烷基苯磺酸盐的电喷雾离子化质谱和碰撞活化解离质谱-质谱分析[J]. 分析测试学报, 2001, 20(3): 65-67.

[14] 宗丽平, 耿杰, 徐艳姝, 等. 高效液相色谱与电喷雾质谱联用分析烷基苯磺酸钠[J]. 精细石油化工, 2007, 24(3): 72-74.

[15] 吴丽娜, 曹锡忠, 丁友超, 等. 高效液相色谱-质谱联用法对线性烷基苯磺酸钠同系物的检测[J]. 分析测试学报, 2009, 28(10): 1198-1201. ■

沉淀必然为氧化镁;实验 3 和实验 4 的样品采用无水乙醇作溶剂进行溶解,出现的沉淀为碱式氯化镁,采用去离子水作溶剂进行溶解,发现沉淀量有所减少。根据文献[14],碱式氯化镁在水中发生如下反应: $2\text{MgOHCl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{MgOHCl}_2\text{O}$,故仍然会有沉淀出现,同时沉淀量有所减少。

从表 1 中数据可以看出,相同温度工艺条件下,真空气氛中氯化镁的失重率比流动氩气气氛的失重率要高,因此相应的水解程度也就更大;相同气氛条件下,失重率随温度的升高而增大,但由于水解产物不同,故不能以此简单的比较水解程度。以上实验结果可以粗略判断,氩气气氛在抑制氯化镁水解方面优于真空气氛。

2.2 沉淀溶解法对水解产物的测定结果

准确称取约 0.5 g 脱水氯化镁样品,用 25 mL 无水乙醇溶解,用干滤纸过滤,用滴管吸取 50 mL 乙醇洗涤滤纸上残渣,丢弃乙醇洗液。由于氧化镁和碱式氯化镁均不溶于乙醇,所以过滤残渣能够完全保留水解产物。配制体积分数为 20% 的硝酸溶液,用滴管吸取 20 mL 硝酸溶解滤纸上的沉淀,再用 20 mL 去离子水冲洗滤纸,将洗水与酸溶解液合并,定容至 100 mL。从中取出部分酸溶解液,稀释 1 000 倍,并调整硝酸体积分数到约 1%,用 ICP-MS 检测样品中的 Mg^{2+} 质量浓度,由此计算出水解产物的质量。实验数据如表 2 所示。

表 2 沉淀溶解法测定的水解产物含量

实验序号	气氛	温度程序	氯化镁样品质量/g	ICP-MS 样品镁质量浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	水解产物质量/g	水解产物质量分数/%
1	真空	1	0.501	180	$m_1:3.011 \times 10^{-2}$	6.01
2	氩气	1	0.497	57	$m_1:9.527 \times 10^{-3}$	1.92
3	真空	2	0.506	103	$m_2:3.296 \times 10^{-2}$	6.50
4	氩气	2	0.498	60	$m_2:1.918 \times 10^{-2}$	3.84

注: m_1 为氧化镁质量, m_2 为碱式氯化镁质量。

从表 2 可以看出,利用溶解沉淀法和 ICP-MS 的分析数据计算获得的水解产物含量结果比表 1 中采用的失重法的水解产物含量上限值还要高,这应该是制样过程中,在过滤阶段,部分残留在滤纸上的氯化镁中的镁离子随着后续对沉淀的酸溶解和洗涤而进入了最终测试样品中,造成了 ICP-MS 分析数据中的镁的质量浓度偏高,进而影响了计算结果。即便如此,对实验 1 和实验 2、实验 3 和实验 4 的水解产物质量浓度进行两两比较,同样可以发现氩气

气氛下的氯化镁的水解程度较低,这与失重法获得的结论一致。

2.3 酸碱滴定法对水解产物的测定结果

准确称取约 1.0 g 脱水氯化镁样品,用 10 mL 浓度约为 0.2 mol/L 的盐酸充分溶解(盐酸浓度事先要准确标定)。溶解过程中,水解产物氧化镁和碱式氯化镁均会与盐酸发生下列反应: $\text{MgO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgOHCl} + \text{HCl} \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$,造成盐酸的消耗,从而降低溶液中的盐酸浓度。取定量样品溶解液,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠标准溶液进行滴定,确定样品溶解液的盐酸浓度。利用前后盐酸的浓度差计算出水解产物的质量。实验中盐酸的初始浓度和溶解样品后的浓度均采用瑞士 METTLER TOLEDO 公司生产的 T50 型酸碱滴定仪进行精确测定,酸碱滴定法的实验数据和计算结果详见表 3。

表 3 酸碱滴定法实验数据和计算结果

实验序号	气氛	温度程序	氯化镁样品质量/g	盐酸初始浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	样品溶液盐酸浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	水解产物质量/g	水解产物质量分数/%
1	真空	1	1.02	0.203	0.129	$m_1:1.49 \times 10^{-2}$	1.45
2	氩气	1	1.05		0.170	$m_1:6.60 \times 10^{-3}$	0.63
3	真空	2	1.02		0.187	$m_2:1.23 \times 10^{-2}$	1.20
4	氩气	2	1.09		0.199	$m_2:3.07 \times 10^{-3}$	0.28

注: m_1 为氧化镁质量, m_2 为碱式氯化镁质量。

从表 1 ~ 表 3 中水解产物质量分数数据也可以看出,酸碱滴定法的计算结果都在失重法计算结果的范围之内,说明该方法相比沉淀溶解法更为合理。同时,酸碱滴定法的计算结果与沉淀溶解法的计算结果趋势相同,从而再次表明了之前对不同工艺水解程度的分析是正确的,即在氩气气氛下氯化镁脱水水解程度较低。酸碱滴定法与失重法计算结果上的差异也表明,市售的无水氯化镁中存在一定量的吸附水可在加热过程中直接脱除,或者是部分结晶水在脱除过程中没有发生水解。

3 结论

在实验室条件下,建立了一种针对市售无水氯化镁的简易脱水工艺及相应水解产物的分析方法。研究结果表明,酸碱滴定法可准确、快速地测定氯化镁水解产物的质量分数,氯化镁在真空和氩气保护气氛中均发生一定程度的水解,但氩气保护气氛中氯化镁的水解程度较低。

(下转第 172 页)

试剂:CaO、Fe₂O₃、FeO,均为分析纯(AR)。经 900℃ 高温煅烧处理 4 h,冷却,密封保存,待用。

1.2 仪器及条件

稻壳的热失重变化实验由 TG/DTA 6200 热重差热分析仪(日本 EXSTAR 6000)测定,使用 CDS 5200HP-R 热裂解仪(美国 CDS 公司生产)对稻壳进行高温催化裂解实验,裂解产物直接进入气相色谱—质谱联用仪(GC/MS)(美国安捷伦科技公司生产,7890A/5975C)完成在线分析测试。

1.2.1 热重条件

实验在氮气(流量为 100 mL/min)气氛保护下进行,采用程序升温以 10℃/min 加热至 850℃,并保持 30 min,对实验结果进行处理得到样品的 TG、DTG 曲线。

1.2.2 裂解条件

裂解条件设定如下:裂解仪附件待机温度为 50℃,初始温度为 50℃,终温为 300℃,保持 2 min;裂解探针初始温度为 50℃,升温速率为 20℃/ms,裂解温度为 800℃,保持 25s;烤箱温度为 280℃,传输线温度为 280℃。

1.2.3 GC/MS 分析条件

GC 分析条件:色谱柱选用 Agilent HP-5 型毛细管柱,规格 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;以高纯氮气(99.999%)为载气,流量为 1 mL/min;气化器工作温度为 280℃,柱温初始温度为 40℃,采用程序升

温以 5℃/min 的升温速率加热至 180℃,然后以 10℃/min 升温至 280℃;进样口温度为 280℃;分流比为 100:1。MS 分析条件:电子轰击离子源(EI),温度为 230℃;电离轰击能为 70eV;四极杆温度为 150℃;质量扫描范围(*m/z*):50 ~ 400 amu;接口温度为 280℃,停留时间为 40 min。裂解气进入 GC/MS 系统先通过 GC 分离,分离后的物质进入 MS 破碎成离子碎片,根据每个碎片离子核质比不同分离得到的谱图,采用 NIST 化学工作站谱库进行比对、分析,分别用色谱峰面积和面积百分比粗略表征裂解产物中某种化合物的产量和质量分数,对裂解产物进行半定量分析^[5]。

1.3 实验方法

用十万分之一分析天平准确称取(1.0 ± 0.02) mg 稻壳置于热裂解仪的石英管中,用石英棉塞住两端固定,分别在两端添加(0.5 ± 0.01) mg 催化剂,同样用石英棉塞住两端,调整物料位置使其裂解时在铂金丝圈中受热均匀。纯稻壳和加相应催化剂的样品管分别标记为 RR、CaO-R、FeO-R 和 Fe₂O₃-R。将石英管自由落体跌落在裂解探头的铂金丝圈中,待 GC 和裂解仪达到设定的条件后开始运行裂解仪,样品在高纯氮气的环境中进行直接裂解实验,裂解产物直接进入相连的 GC/MS 进行在线分离和鉴定。每个样品重复 3 次,实验结果取平均值。

(上接第 170 页)

参考文献

- [1] Zhang Milin, Chen Zeng, Han Wei, *et al.* Electrochemical formation and phase control of Mg-Li Alloys[J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(9): 1124 - 1128.
- [2] Chen Zeng, Zhang Milin, Han Wei, *et al.* Electrodeposition of Li and electrochemical formation of Mg-Li alloys from the eutectic LiCl-KCl[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464: 174 - 178.
- [3] Chen Zeng, Zhang Milin, Han Wei, *et al.* Electrodeposition of Zr and electrochemical formation of Mg-Zr alloys from the eutectic LiCl-KCl[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 459: 209 - 214.
- [4] Yan Yongde, Zhang Milin, Han Wei, *et al.* Electrochemical formation of Mg-Li alloys at solid magnesium electrode from LiCl-KCl melts[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 3323 - 3328.
- [5] 颜永得, 张密林, 韩伟, 等. KCl-LiCl-MgCl₂ 熔盐体系中共电沉积制备 Mg-Li 合金及理论分析[J]. 无机化学学报, 2008, 24(6): 902 - 906.
- [6] Yan Yongde, Zhang Milin, Han Wei, *et al.* Electrochemical codeposition of Mg-Li alloys from a molten KCl-LiCl-MgCl₂ system[J]. Chemistry Letters, 2008, 37(2): 212 - 213.
- [7] Han Wei, Tian Yang, Zhang Milin. Preparation of Mg-Li-Sm alloys by electrocodeposition in molten salt[J]. Journal of Rare Earth, 2009, 27(6): 1046 - 1050.
- [8] 杨宝刚, 于佩志, 李冰, 等. MgO 在氯化镁电解过程中的电泳行为[J]. 轻金属, 2000, (10): 43 - 45.
- [9] 张永健. 含水氯化镁脱水方法及其应用[J]. 轻金属, 2001, (12): 42 - 45.
- [10] 海显鹏, 张鸿娟, 徐文山, 等. 氯化镁水合物脱水制取无水氯化镁的理论研究[J]. 轻工设计, 2011, (5): 9 - 10.
- [11] 刘晓玲, 刘亦凡. 无水氯化镁生产工艺综述[J]. 河北化工, 2003, (6): 14 - 16.
- [12] 倪前银, 吴玉龙, 杨明德, 等. 卡尔费休容量法在六水氯化镁热解过程中氧化镁及水分测定的应用[J]. 分析化学研究简报, 2011, 39(5): 733 - 737.
- [13] 胡湖生, 杨明德, 吴玉龙. EDTA 滴定法直接测定水氯镁石脱水产品中氧化镁[J]. 冶金分析, 2013, 33(5): 27 - 31.
- [14] 夏树屏, 孙玉芬. 碱式氯化镁的制备及其物理化学性质的研究(一)[J]. 盐湖科技资料, 1980, (s1): 47 - 52. ■