

# 氧化镁-氯化铵-水体系中氧化镁蒸氨机理

刘海豪, 李明玉, 贾光林

(暨南大学环境学院, 广东 广州 510632)

**摘要:** 研究了  $MgO-NH_4Cl-H_2O$  体系中  $MgO$  蒸氨机理, 考察了蒸氨效率与蒸氨时间的关系, 用 XRD 分析了蒸氨过程体系中的固相组分, 研究了  $MgO$  的水化及其作用, 探讨了  $MgO$  蒸氨机理. 结果表明,  $MgO$  于蒸氨 30 min 内完全水化为  $Mg(OH)_2$ ; 蒸氨机理可分为  $MgO$  水化完全前和水化完全后两阶段, 水化完全前,  $MgO$  水化为体系提供了大量  $OH^-$ , 促进了蒸氨反应, 此时  $OH^-$ ,  $MgO$  与  $Mg(OH)_2$  共同起蒸氨作用; 水化完全后, 主要是  $Mg(OH)_2$  起蒸氨作用.

**关键词:** 氯化铵; 氧化镁; 水化; 蒸发; 机理

中图分类号: TQ110.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2014)06-0943-04

## 1 前言

纯碱是一种重要的基础化工原料, 在我国主要依靠联碱法生产. 该法生产纯碱的同时副产大量  $NH_4Cl$ , 占我国  $NH_4Cl$  总产量 90% 以上<sup>[1]</sup>. 现阶段, 95% 以上  $NH_4Cl$  用作氮肥<sup>[2]</sup>, 引发了较严重的环境问题, 如氨氮富营养化和氯离子对土壤、作物及地下构筑物的危害等<sup>[3]</sup>. 加上有机肥等新型肥料的竞争, 近年来  $NH_4Cl$  氮肥销路越来越差, 严重制约了纯碱工业发展. 为此, 人们提出将  $NH_4Cl$  分别转化为附加值更高的  $HCl$  和  $NH_3:NH_4Cl$  中加入某酸性(或碱性)物质, 在较低温度下使  $HCl$ (或  $NH_3$ ) 先释放, 再升高温度使  $NH_3$ (或  $HCl$ ) 释放出来, 并再生该酸性(或碱性)物质<sup>[4]</sup>.

$MgO$  湿法分解  $NH_4Cl$  是在该思路指导下产生的一种转化技术, 因其具有工艺简单、 $NH_4Cl$  不易挥发、转化率高等优点而备受关注<sup>[5,6]</sup>. 该技术包含  $MgO$  蒸氨与  $MgCl_2$  煅烧产  $HCl$  两部分. 后者在机理及工艺方面的研究已较深入<sup>[7-9]</sup>, 而前者少见报道, 尤其是  $MgO$  蒸氨的机理未见研究, 导致  $MgO$  蒸氨工艺缺乏理论基础. 王旭东等<sup>[4]</sup>、翟广伟等<sup>[5]</sup>将  $MgO$  蒸氨机理简单描述为  $MgO_{(s)}+2NH_4Cl_{(aq)}\rightarrow 2NH_3_{(g)}\uparrow+H_2O_{(l)}+MgCl_{2(aq)}$ , 但实际上  $MgO$  在水中易水化为  $Mg(OH)_2$ <sup>[10]</sup>, 在氯离子同时存在的情况下还可能生成碱式氯化镁<sup>[11,12]</sup>. 可见, 在  $MgO-NH_4Cl-H_2O$  体系中可能存在  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$  和碱式氯化镁共存蒸氨作用, 其实际蒸氨机理应更复杂.

本工作针对  $MgO-NH_4Cl-H_2O$  蒸氨体系, 考察了蒸氨效率与蒸氨时间的关系, 通过研究蒸氨过程体系中固相组分、 $MgO$  水化及其作用, 探讨了  $MgO$  蒸氨机理, 以期对  $MgO$  蒸氨工艺提供理论指导, 为相关研究和应用提供参考.

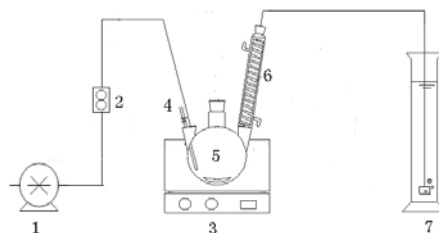
## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

$MgO$ ,  $Mg(OH)_2$  及  $NH_4Cl$  均为分析纯(天津市大茂化学试剂厂), 其他试剂均为分析纯.

### 2.2 实验装置

蒸氨实验装置如图 1 所示, 主要包括空气泵、气体流量计及作为主体设备的 SZCL-2 型可控温式磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限公司), 其余为四口烧瓶、冷凝管、量筒等玻璃仪器.



1. Air pump 2. Gas flowmeter 3. Temperature magnetic stirrer  
4. Temperature probe 5. Flask 6. Condenser 7. Absorption bottle

图 1 蒸氨实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 蒸氨实验

将  $H_2O$  和  $MgO$  按一定摩尔比混均, 注入四口烧瓶中, 在搅拌下加入定量  $NH_4Cl$  固体, 设定温度和搅拌速度并开始计时. 蒸氨体系温度约为  $105\sim 120^\circ C$ . 以空气为载气, 将四口烧瓶中产生的氨气带出, 并用稀硫酸溶液进行吸收.

#### 2.3.2 分析方法及数据处理

##### (1) 氨气收率测定

采用酸碱滴定法测定硫酸吸收液的实时浓度. 按

收稿日期: 2014-09-29, 修回日期: 2014-11-11

基金项目: 广东省科技项目资助(编号: 2013B031500001); 广东省院重大科技项目资助(编号: 2012B090400023)

作者简介: 刘海豪(1989-), 男, 广东省广州市人, 硕士研究生, 环境科学专业; 李明玉, 通讯联系人, E-mail: limingyu2000@163.com.

下式计算氨气收率:

$$\text{氨气收率} = \frac{2(V_0C_0 - V_tC_t) \times 53.5}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $V_0$ ,  $V_t$  为蒸氨前和蒸氨至  $t$  时刻溶液体积(L),  $C_0$ ,  $C_t$  为蒸氨前和蒸氨至  $t$  时刻溶液浓度(mol/L),  $m$  为  $\text{NH}_4\text{Cl}$  投加量(g).

### (2) $\text{MgO}$ 蒸氨体系中固相组分分析

在  $\text{MgO}$  蒸氨过程中, 定时从四口烧瓶中取样并立即抽滤, 用无水乙醇洗涤至滤液遇硝酸银溶液而不产生沉淀为止, 以洗去水溶性杂质及水; 滤饼于  $80^\circ\text{C}$  烘干后用 XD-2 型 X 射线衍射仪(XRD, 北京普析通用仪器有限责任公司)进行分析. 参数设置为: Cu 靶, 电压 36 kV, 电流 20 mA, 扫描速度  $8^\circ/\text{min}$ , 步进  $0.01^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $10^\circ\sim 80^\circ$ .

### (3) $\text{MgO}$ 水化率测定

$\text{MgO}$  在水中可转化为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 转化程度用水化率表示. 测定方法<sup>[10]</sup>如下: 将水化后的混合物抽滤, 滤饼用无水乙醇洗去附着水后, 置于  $80^\circ\text{C}$  烘箱中干燥至恒重; 恒重后的滤饼于  $500^\circ\text{C}$  下煅烧 2.0 h. 根据煅烧前后质量差计算  $\text{MgO}$  的水化率:

$$\text{水化率} = \frac{40(m_1 - m_2)}{18m_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $m_1$ ,  $m_2$  分别为样品煅烧前、后的质量(g).

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{MgO}$ 蒸氨过程

按  $\text{MgO}:\text{NH}_4\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}=0.65:1:8.3$  (摩尔比) 进行蒸氨实验, 该体系氨气收率与蒸氨时间之间的关系如图 2 所示. 由图可见,  $\text{MgO}$  蒸氨前期反应速率较大, 30 min 时氨气收率接近 50%, 60 min 时氨气收率已达 74%, 随后反应速率开始明显减小, 氨气收率与反应时间的关系曲线增长趋缓, 蒸氨 60~300 min 氨气收率仅增加 20%. 这与

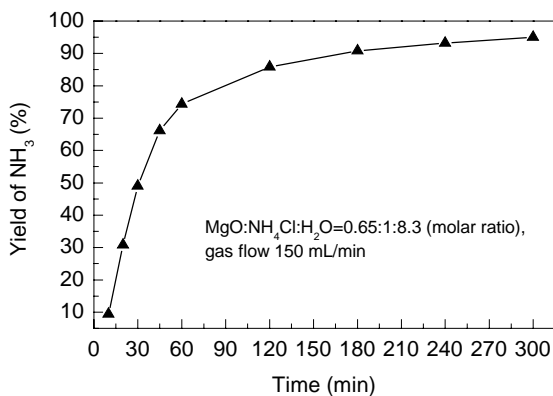


图2 氨气收率随时间的变化

Fig.2 Variation of yield of ammonia with reaction time

龙建银等<sup>[13]</sup>研究重碱过滤母液与  $\text{MgO}$  反应蒸氨结果一致, 可见  $\text{MgO}$  蒸氨 60 min 后效率很低.

### 3.2 蒸氨体系中固相组分

为了确定在  $\text{MgO}$  蒸氨体系中  $\text{MgO}$  是否转化为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和碱式氯化镁, 根据  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和碱式氯化镁均微溶于水的性质<sup>[14,15]</sup>, 本实验将体系中的固相分离后对其进行 XRD 分析. 为避免体系中水溶性物质对 XRD 分析造成干扰, 根据三者均难溶于乙醇的特性<sup>[16,17]</sup> 预先用无水乙醇洗涤固相样品. 在蒸氨进行到 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 和 4.0 h 时, 分离所得固相样品的 X 射线衍射谱见图 3. 由图可知,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的衍射峰显著, 未出现  $\text{MgO}$ 、碱式氯化镁等峰. 这说明蒸氨时间大于 0.5 h 后,  $\text{MgO}$  均已水化为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 未发现生成碱式氯化镁.

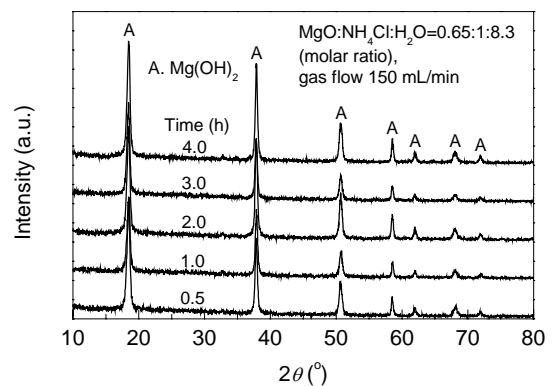


图3 不同蒸氨时间下固相组分 X 射线衍射谱  
Fig.3 XRD patterns of solid-phase components in different reaction times

### 3.3 蒸氨体系中 $\text{MgO}$ 的水化

$\text{MgO}$  水化完全后,  $\text{MgO}$  蒸氨体系即完全转变为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  蒸氨体系, 为了确定该转变的时间点, 图 4 给出了蒸氨体系中  $\text{MgO}$  水化率随蒸氨反应时间的变化. 可见蒸氨初期  $\text{MgO}$  水化速率很大, 蒸氨 15 min 后水化

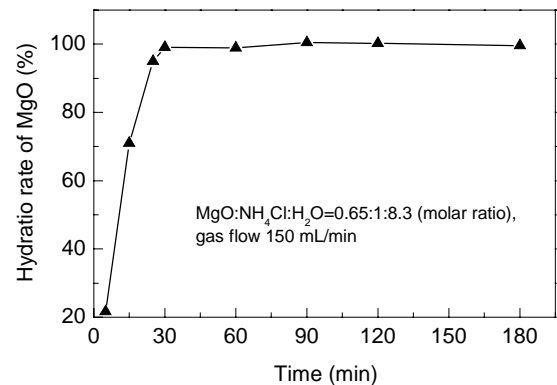


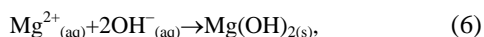
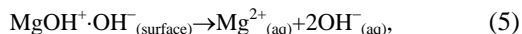
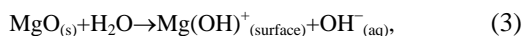
图4 蒸氨体系中  $\text{MgO}$  水化率随时间的变化

Fig.4 Variation of hydration rate of  $\text{MgO}$  in ammonia distillation system with time

率已达 70%, 30 min 时增至 99%, 说明此时 MgO 均已转化为 Mg(OH)<sub>2</sub>. 进一步印证了上述 XRD 分析结果.

### 3.4 MgO 水化在蒸氨体系中的作用

MgO 水化为 Mg(OH)<sub>2</sub> 的过程中发生如下反应<sup>[18]</sup>:



即式(3)和(5)产生 OH<sup>-</sup>. 根据化学平衡原理, 水化完全前, 混合液中 OH<sup>-</sup>浓度应高于水化完全后, 水化完全后仅 Mg(OH)<sub>2</sub> 溶解产生 OH<sup>-</sup>. 如果确实如此, 则在蒸氨体系中, MgO 水化显然有利于蒸氨反应进行.

为确定水化完全前 MgO 混合液中 OH<sup>-</sup>浓度是否高于水化完全后, 进行以下实验: 在带冷凝管的烧瓶中注入定量水并加热至 100 °C, 于搅拌下分别加入等摩尔 MgO 和 Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> 代表 MgO 水化完全后的情况. 取样后立即抽滤分离, 滤饼用无水乙醇洗涤后测定 MgO 水化率, 结果见图 5. 可见 MgO 在 100 °C 水中搅拌 60 min 后水化率为 77%, 表明此时尚未水化完全.

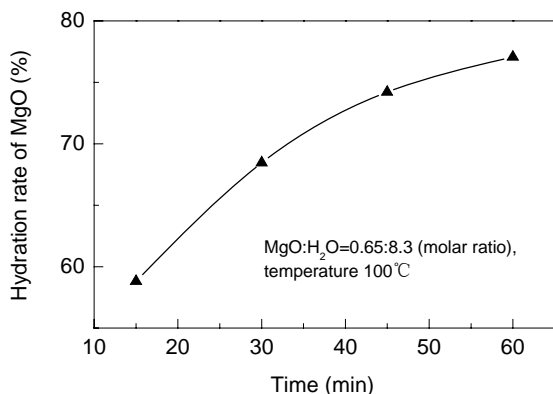


图 5 MgO 水化率随时间的变化

Fig.5 Variation of hydration rate of MgO in water with time

滤液冷却至常温后测定 pH 值, 结果见图 6. 可见在 60 min 内, MgO 悬浊液中 OH<sup>-</sup>浓度显著高于 Mg(OH)<sub>2</sub> 悬浊液, 两者 pH 值之差达两个单位, 即 MgO 的 OH<sup>-</sup>浓度约为 Mg(OH)<sub>2</sub> 的 100 倍. 说明在 MgO 水化完全前悬浊液确实产生了远多于其在水化完全后产生的 OH<sup>-</sup>.

图 7 为 MgO 与 Mg(OH)<sub>2</sub> 蒸氨效率的对比, 以实际体现 MgO 水化在蒸氨体系中的作用. 由图可见, MgO 与 Mg(OH)<sub>2</sub> 蒸氨效率的差异主要体现在蒸氨 30 min 内, 在此阶段 MgO 的蒸氨效率明显高于 Mg(OH)<sub>2</sub>, 氨气收率差值最大可达 14%; 随后该差值逐渐减小, 蒸氨 60 min 时已降至 5.5%, 两体系的蒸氨效率几乎没有差别.

这与上述实验结果相符, 即对于 MgO 蒸氨体系, 由于 MgO 水化产生了远多于 Mg(OH)<sub>2</sub> 蒸氨体系中因 Mg(OH)<sub>2</sub> 溶解产生的 OH<sup>-</sup>, 从而促进了蒸氨反应, 提高了蒸氨效率; 而水化完全后, 该体系由于 MgO 已全部转化为 Mg(OH)<sub>2</sub>, 与 Mg(OH)<sub>2</sub> 蒸氨体系没有差别, 随着水化完全前产生的 OH<sup>-</sup>被快速消耗, 其与 Mg(OH)<sub>2</sub> 蒸氨体系的蒸氨效率差异逐渐缩小, 直至几乎无区别.

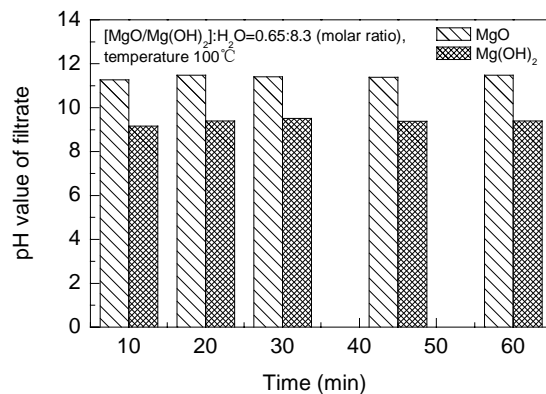


图 6 MgO 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 悬浊液滤液 pH 值对比  
Fig.6 Comparison of pH value of filtrate between MgO and Mg(OH)<sub>2</sub> solutions

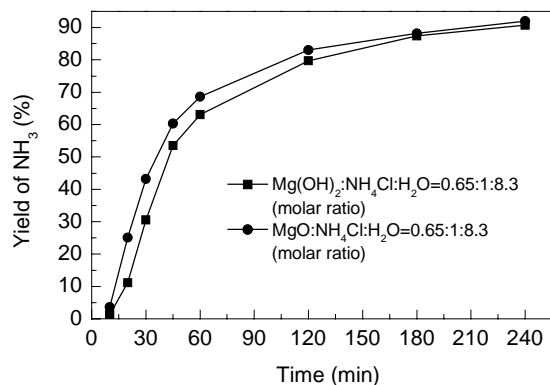


图 7 MgO 与 Mg(OH)<sub>2</sub> 蒸氨效率对比

Fig.7 Comparison of the ammonia distillation efficiency between MgO and Mg(OH)<sub>2</sub>

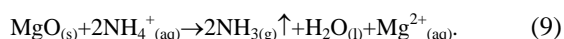
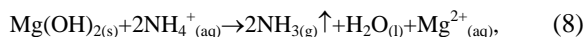
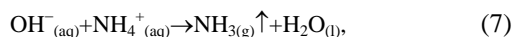
综合本节实验结果, 本工作认为 MgO 水化在 MgO 蒸氨体系中产生了大量 OH<sup>-</sup>, 有力地促进了蒸氨反应.

### 3.5 MgO 蒸氨机理

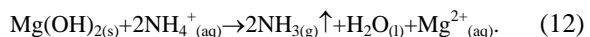
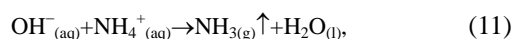
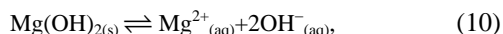
王旭东等<sup>[4]</sup>、翟广伟等<sup>[5]</sup>对 MgO 蒸氨机理进行了简单描述, 但未考虑 MgO 在蒸氨体系中的水化情况及其作用. 本工作通过一系列实验及相关讨论, 对 MgO-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O 体系中 MgO 蒸氨机理进行了较为深入的研究, 提出其分为 MgO 水化完全前和水化完全后两阶段:

(1) 在 MgO 水化完全前, 其在蒸氨体系中快速水化为 Mg(OH)<sub>2</sub>, 其水化过程反应如式(3)~(6)所示. 在该阶段式(3)和(5)产生大量 OH<sup>-</sup>, 促进了蒸氨反应进行. 此时

$\text{OH}^-$ ,  $\text{MgO}$  与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  共同起蒸氨作用, 其反应如下:



(2) 在  $\text{MgO}$  水化完全后,  $\text{MgO}$  蒸氨体系完全转变为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  蒸氨体系, 该阶段的蒸氨反应如下:



由于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  溶解度小, 因此, 在该阶段式(10)和(11)不显著, 式(12)起主要的蒸氨作用。

在  $\text{MgO-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  蒸氨体系中, 由于  $\text{MgO}$  的水化作用, 在水化完全前, 混合液中  $\text{OH}^-$  浓度较高, 促进了蒸氨反应进行; 水化完全后, 前阶段产生的  $\text{OH}^-$  被快速消耗, 此后混合液中的  $\text{OH}^-$  仅来源于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的缓慢溶解, 其浓度远小于水化完全前, 使混合液 pH 值显著降低, 影响了氨气的产生与释放。这可能导致该体系在蒸氨 60 min 后氨气收率增长缓慢。

## 4 结论

研究了  $\text{MgO}$  蒸氨体系中固相组分、 $\text{MgO}$  水化及其作用, 探讨了  $\text{MgO-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  体系中  $\text{MgO}$  蒸氨机理, 得出以下结论:

(1) 在蒸氨体系中,  $\text{MgO}$  于蒸氨 30 min 内即完全水化为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 未生成碱式氯化镁; 其蒸氨机理可分为  $\text{MgO}$  水化完全前和水化完全后两阶段。

(2)  $\text{MgO}$  水化完全前, 体系中  $\text{OH}^-$  浓度较高。在 100 °C 水中水化时, 其产量约为水化完全后产物  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  溶解产生  $\text{OH}^-$  的 100 倍。

(3) 在  $\text{MgO}$  蒸氨体系中,  $\text{MgO}$  水化促进了蒸氨反应。对于  $\text{MgO}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  两种蒸氨体系, 在  $\text{MgO}$  水化完

全前,  $\text{MgO}$  的氨气收率明显高于  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 当  $[\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2]:\text{NH}_4\text{Cl}:\text{H}_2\text{O}=0.65:1:8.3$ (摩尔比)时, 二者氨气收率差值最大达 14%。

## 参考文献:

- [1] 刘润静, 赵晓凤. 氯化铵固相分解法生产氨新工艺的研究 [J]. 纯碱工业, 2012, (3): 3-5.
- [2] 孙明帅, 王富民, 蔡旺峰, 等. 氯化铵应用研究进展 [J]. 化工进展, 2014, 33(4): 999-1005.
- [3] 穆大刚. 化肥工业高浓度氯化铵废水的处理技术研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004. 2-4.
- [4] 王旭东, 吴敏. 氯化铵转化与资源综合利用 [J]. 化工生产与技术, 2008, 15(1): 41-43, 68.
- [5] 翟广伟, 韩明汉, 梁耀彰, 等. 氯化铵分解制氨气和氯化氢工艺 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(1): 59-62.
- [6] 李渝生. 分解氯化铵的新方法 [P]. 中国专利: 108709, 1986-09-03.
- [7] 黄小芳, 吴玉龙, 杨明德, 等. 水氯镁石的热解机理及动力学 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(5): 729-733.
- [8] 都永生, 孙庆国, 火焱, 等. 氯化镁喷雾热解制备氧化镁的研究 [J]. 无机盐工业, 2013, 45(4): 13-14, 25.
- [9] 彭浩, 黄琼珠, 路贵民, 等. 水氯镁石煅烧制备活性氧化镁研究 [J]. 盐业与化工, 2010, 39(6): 7-11.
- [10] 冯刚, 孙庆国. 水合氯化镁焙烧得到的氧化镁的水化研究 [J]. 无机盐工业, 2008, 40(4): 15-18.
- [11] 陈雪刚, 吕双双, 夏枚生, 等. 碱式氯化镁晶须的制备与应用进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(4): 52-55.
- [12] 邓德华, 张传镁. 氯氧镁水泥水化物形成反应历程 [J]. 华南建设学院西院学报, 1996, 4(2): 22-29.
- [13] 龙建银, 张玉红, 林珊, 等. 氧化镁蒸氨的试验研究 [J]. 中氮肥, 2010, (6): 61-63.
- [14] 尼科里斯基 B П. 苏联化学手册, 第 2 册 [M]. 陶坤. 北京: 科学出版社, 1958. 156-157.
- [15] 闫平科, 刘江, 高玉娟, 等. 碱式氯化镁晶须制备及应用研究进展 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2010, (4): 19-20, 29.
- [16] Kashani-Nejad S, Harris R.  $\text{MgOHCl}$  Thermal Decomposition Kinetics [J]. Metall. Mater. Trans. B, 2005, 36B(1): 153-157.
- [17] 夏树屏, 宋明礼, 王桂芬. 水氯镁石及碱式氯化镁热解过程中某些行为的研究 [J]. 盐湖科技资料, 1981, (Z1): 136-148.
- [18] Amaral L F, Oliveira I R, Salomao R, et al. Temperature and Common-ion Effect on Magnesium Oxide ( $\text{MgO}$ ) Hydration [J]. Ceram. Int., 2010, 36(3): 1047-1054.

## Distillation Mechanism of Ammonia by $\text{MgO}$ in $\text{MgO-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ System

LIU Hai-hao, LI Ming-yu, JIA Guang-lin

(School of Environment, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China)

**Abstract:** The distillation mechanism of ammonia by  $\text{MgO}$  in  $\text{MgO-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  system was studied, the effect of time on the yield of ammonia and the solid-phase component and hydration of  $\text{MgO}$  in the system were investigated. The results show that  $\text{MgO}$  completely turns into  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  within 30 min in the system where the distillation mechanism of ammonia should be distinguished as two stages. The hydration of  $\text{MgO}$  provides much  $\text{OH}^-$  to promote the ammonia distillation reaction in the first stage, with  $\text{OH}^-$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  participating in ammonia distillation together. After the hydration is completed,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  plays the main role in ammonia distillation reaction in the second stage.

**Key words:**  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{MgO}$ ; hydration; distillation; mechanism