

低水合氯化镁吸水过程的气相色谱热力学研究

陈建军¹, 陈关城², 马培华², 保积庆², 马玉涛¹, 陈丰秋³
(1. 青海大学化工学院, 青海 西宁 810016;
2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;
3. 浙江大学化工学院, 浙江 杭州 310027)

摘要:利用迎头气相色谱分析、量热法、热重法、X-衍射法和化学分析相结合,对氯化镁水合物吸水和脱水过程进行了热力学研究。在不同温度下对 $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ 和 $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ 对水的吸附等温线所进行的数学模拟结果表明,Boltzmann 函数是描述该等温线较为理想的方程。两种氯化镁水合物对水的吸附热分别为 -13.06 kJ/mol 和 $-16.11 kJ/mol$ 。也给出了该吸附过程的吸附平衡常数。从所获得的数据来看,以部分脱水的氯化镁水合物为吸附剂来吸附水氯镁石脱水设备尾气中的水蒸气,从而使保护性气体 HCl 得以循环使用,从热力学角度而言存在这种可能性。

关键词:低水合氯化镁;吸附热;DSC;迎头气相色谱

中图分类号:0642.13 **文献标识码:**A **文章编号:**1008—858X(2002)02—0028—12

氯化镁作为一种基本的化工原料而广泛应用于冶金、建材和纺织工业。它还是生产阻燃剂、溶雪剂和复合饲料的原料^[1]。充分脱水后的氯化镁是电解法生产金属镁的良好原料。氯化镁吸水性极强,常态下它可以吸收空气中的水分直至将自身溶解,因此低水合氯化镁可以作为干燥剂使用。另一方面,水氯镁石的脱水过程实际上与吸水过程密切相关,氯化镁的吸水过程影响着脱水过程的进行。迄今为止,有关水氯镁石脱水的研究工作已经进行了很多,而且已取得很大的成功^[2-10]。但是有关氯化镁吸水过程的研究却寥寥无几^[11]。

本文旨在获取低水合氯化镁吸水过程的基本数据,从热力学的角度来考虑以部分脱水的氯化镁为吸附剂来清除水氯镁石流化态脱水尾气中的水蒸气,从而实现保护性气体 HCl 再循环的可能性。

1 实验原理

氯化镁水合物的吸水过程可以表示为:

$$MgCl_2 \cdot R H_2O(s) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons MgCl_2 \cdot (R+2) H_2O(s) \quad (R=2,4)$$

根据等温方程有:

$$\Delta_f G_m = \Delta_f G_m^0 + RT \ln(P_{H_2O})^{-2}$$
$$\Delta_f G_m = \Delta_f G_m^0 - 2RT \ln(P_{H_2O}) \quad (1)$$

要使反应向右进行,即进行吸水反应,则上式中的 $\Delta_f G_m \leq 0$ 。可以看出,水的分压对过程的方向会产生影响。对指定的反应体系而言,当温度确定时,式(1)右边的第一项不变,此时,水的分压是影响过程方向的重要因素。当水的分压小于1,而且非常小时, $\Delta_f G_m > 0$,此时必然要进行脱水反应。由此可见,试验过程中,必须

要保持一定的水量。所以, 在冲洗色谱和迎头色谱两种试验方法中, 选择迎头色谱法^[12]测定低水合氯化镁的吸附等温线。

低水合氯化镁吸水平衡时水汽的平衡浓度可以通过热力学计算加以确定。吸附量与色谱曲线上的面积之间有以下关系^[13]:

$$\Gamma = \frac{KF'_c}{u_1 w} \cdot A_c \tag{2}$$

(2)式中, Γ 为吸附量, A_c 为色谱曲线上面积; K 为导热池常数; w 为吸附剂的质量; F'_c 为校正后的载气流量; u_1 为记录器走纸速度。

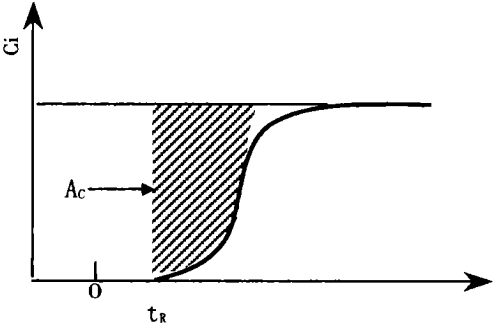


图 1 迎头色谱曲线
Fig.1 frontal chromatograph curve

可以用下式来校正色谱柱压力梯度及浓度对载气流速的影响:

$$F'_c = j \cdot \frac{P_0 - P_w}{P_0} \cdot \frac{T_c}{T_r} \cdot F_c \tag{3}$$

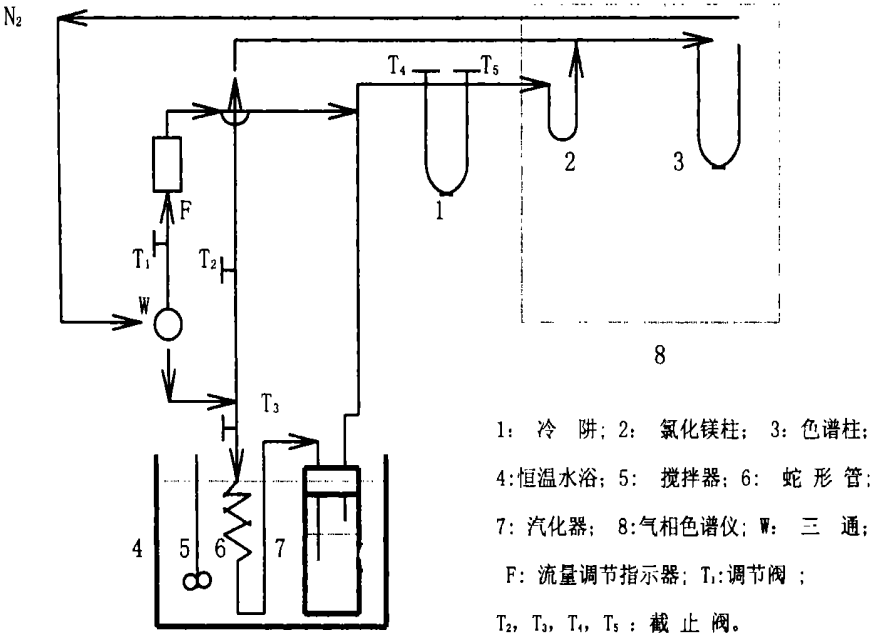
式(3)中^[14], P_0 、 P_w 分别为指定温度下水的饱和蒸汽压和大气压力。 T_c 和 T_r 分别为柱温和室温, j 为由于压力差引起的误差校正因子, 可以查表^[15]确定。

2 实验装置

2.1 试验原料

分析纯氯化镁在 60℃ 下用烘箱烘干 4 个小时, 取一份进行化学分析, 其它部分置入流化态反应系统^[2], 流化床升温过程中不断取样并进行化学分析。酸溶法用 $Hg(NO_3)_2$ 测定氯含量, 用 EDTA 法测定镁含量^[16], 再计算出 $MgCl_2$ 和 MgO 的含量。

试样的化学组成列于表 1。选用 1、2、3 号试样为试验原料。分别近似于六水、四水和二



1: 冷 阱; 2: 氯化镁柱; 3: 色谱柱;
4: 恒温水浴; 5: 搅拌器; 6: 蛇 形 管;
7: 汽化器; 8: 气相色谱仪; W: 三 通;
F: 流量调节指示器; T₁: 调节阀 ;
T₂, T₃, T₄, T₅ : 截 止 阀。

图 2 迎头色谱法测定低水合 $MgCl_2$ 吸水等温线实验装置
Fig.2 Equipment for frontal analysis of the hygroscopic isotherm of lower hydrate of magnesium chloride

表 1 试样的化学组成
Table 1 Chemical composition of the sample

试样号	$w(\text{MgCl}_2)/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{H}_2\text{O})/\%$	$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MgCl}_2)$
1	46.96	0.49	52.55	5.98
2	56.22	0.80	42.99	4.05
3	72.07	2.17	25.76	1.89

水氯化镁。粒度介于 30~80 目之间。

2.2 试验装置

2.2.1 试验装置

用迎头色谱法测定低水合氯化镁的吸附等温线并对该过程进行进一步的研究。试验装置见图 2。

该装置由三条气路组成。高纯氮气自高压气瓶引出,在 N₂ 进入色谱柱之前分成三条不同的气路。

气路 I: N₂ 经三通 W、截止阀 T₂ 直接进入色谱柱。该气路中 N₂ 不带任何水汽。所以,开始进行试验至色谱仪达到稳定采用该气路。

气路 II: N₂ 经三通 W、截止阀 T₃ 后进入蛇形管 6 经恒温水浴恒温。经过恒温的 N₂ 再进入汽化器 7 带出水汽后进入冷阱 1、氯化镁吸附柱 2。在柱室温度下,低水合氯化镁吸附水汽。未被吸附的 H₂O 由 N₂ 带进色谱柱进行分析。

气路 III: N₂ 经三通 W、调节阀 T₁、流量调节器 F 和冷阱后,再通过氯化镁柱和色谱柱。该气路用于调节氮气和水汽的比例。改变调节阀的大小即可达到在不同水汽分压下测定吸附量的目的。

2.2.2 色谱条件

气相色谱仪为:日本岛津公司生产的 GC-9AM; 数据处理器为: C-R4A; 分析色谱柱: GDX301, Φ3.0mm × 1.0m; 参比柱: GDX301, Φ3.2mm × 3.6m; 水温: 20.2~24.0℃; 柱室温度: 40~90℃; 注射器温度: 85℃; TCD 温度: 100℃; 总压: 496kPa; 一室压力: 122kPa; 二室压力: 111kPa; 检测器电流强度: 80mA; 一室流量: 90ml/min; 二室流量: 45ml/min(未校正)。在试验条件下,流量和压力略有变化。

2.3 试验步骤

(1)装样:为防止试样在装样过程中吸水,整个装样过程在干燥的手套箱内进行。由真空系统抽负压,使试样装入氯化镁柱,试样高约 2cm。用玻璃棉固定试样两端,以减少气体在氯化镁柱内的沟流现象,保证气流的相对稳定性。最后用橡皮帽密封柱口,秤重并置于保干器内备用。整个过程中尽量避免试样与空气接触,以防止氯化镁吸水。

(2)色谱仪的稳定过程:

按图 2 所示,将试样装入柱室中,打开氮气流阀、色谱仪和数据处理器。设置参数,调节水浴温度,调节旁路流量至指定刻度。稳定过程中打开截止阀 T₂,同时关闭截止阀 T₁ 和调节阀 T₃ (这时气体走气路 I),等待色谱仪稳定。

(3)进样分析:

色谱仪稳定后,在一定的旁路流量下,关闭 T₂ 同时打开 T₃、T₄ 和 T₅,数据处理器同时开始记录。此时气路 I 关闭,而气路 II, III 畅通,水汽被 N₂ 传送到氯化镁柱,在一定柱室温度和一定的水汽分压下,低水合氯化镁吸水,随着 H₂O 气的不断通入,氯化镁吸附逐渐趋于平衡,色谱曲线(平台峰)逐渐趋于水平。此时吸附达到平衡。

3 结果与讨论

3.1 吸附温度的确定——氯化镁脱水过程的 TG-DTG 分析

影响氯化镁脱水温度的因素很多。试样的组成、空气的湿度、压力、保护性气氛的种类、介质的种类和流动状态(静态或流动态)以及体系

的升温速度等因素,直接影响着氯化镁脱水温度。因此在接近本试验的条件下有必要对氯化镁脱水过程进行热重分析,以便确定脱水逆过程——吸水过程的试验温度。

试验原料用分析纯六水氯化镁,将其置入烘箱在 60℃ 温度下干燥 4 小时,分析其组成为: MgCl_2 : 46.96%; MgO : 0.49%; H_2O : 52.55%; 其分子式为: $\text{MgCl}_2 \cdot 5.92\text{H}_2\text{O}$ 。

在法国产 SETARAM TG, DTA⁹² 设备上同

时测量 TG, DTG 和 DTA。用石英坩埚分别装试样和煅烧过的 Al_2O_3 参比样。将样品 (11.83~17.29mg 晶体) 从室温加热到 750℃。升温速度分别为 5℃/min、10℃/min 和 15℃/min。整个测定过程在流动的 N_2 中完成。

图 3 给出了试样在 10℃/min 的升温速度下,从室温升温至 750℃ 时的热分析结果。

不同升温速率 β (℃/min) 下 TG 曲线的区间划分如下:

1dm 2dm 3dm 4dm

$\beta=5$: 25.1—119.3—182.1—217.5—289.2℃;

$\beta=10$: 25.1—120.0—198.5—240.1—311.3℃;

$\beta=15$: 25.2—119.1—209.7—248.1—330.3℃。

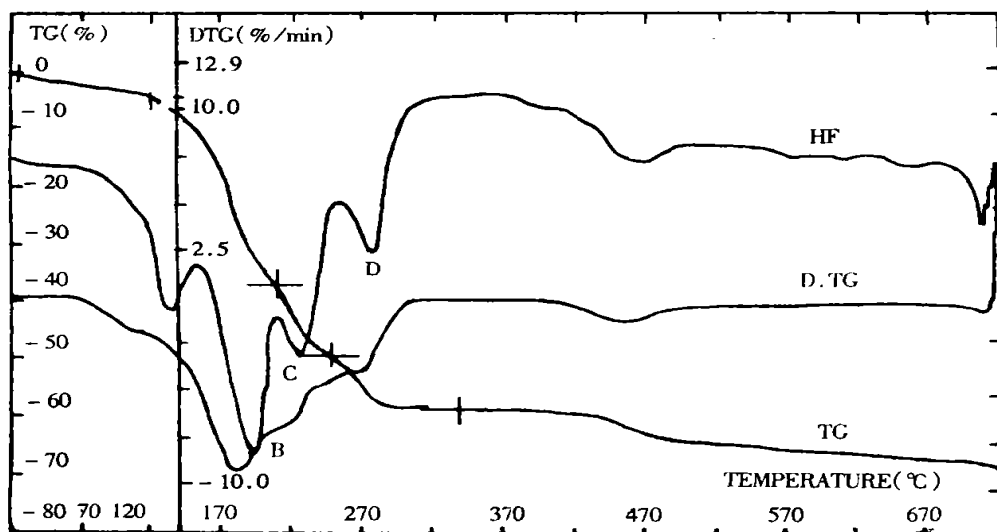


图 3 升温速率为 10℃/min 时试样脱水过程的 DTA、TG 曲线

Fig. 3 DTA and TG curves of the dehydration process at a heating rate of 10℃/min

从热流曲线(HF)可以看出, 300℃ 以下有四个显著的吸热峰(当升温速率为 5℃/min 时, 在 102℃ 左右也出现一个较弱的吸热峰); 300℃ 以上的脱水情况比较复杂, 但也有两个明显的吸热峰。由于与本研究有关的是 300℃ 以下的吸热峰, 所以, 我们在这里只讨论前四个吸热峰的温度及失重情况。试验结果如表 2 和表 3 所示。

由表 3 可知, 温度升至 4dm 区时, 失重可达 6.5mol 水。这可能是由于两种原因造成的。其一, 在高温下发生歧化反应; 其二, 试样在安装过程中可能要吸水, 致使试样中的含水量多于 6mol。

1dm 区间, 试样失水不严重。失重率在 4.14~7.30% 之间。由 HF 和 TG 曲线可以看出, 当 A 峰结束时, 不同升温速率 (5、10 和 15℃/min) 下的失重分别约为: 11%, 10.4% 和 10.5%。而失去两个水时, 其失重约为 17.7%。1dm 和 2dm 区间累积失水约 4mol。结合 DTG 曲线和文献报道^[6], 可以确定: A 峰为 6 水至 4 水的脱水过程, 脱水温度为 121.7~131.7℃ (文献值为 117℃); B 峰为 4 水至 2 水的脱水过程, 脱水温度为 169.2~191.6℃ (文献值为 190℃); C 峰为 2 水至 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程, 脱水温度为 201.1~225.0℃ (文献值为 230℃)。

为了保证过程向吸水方向进行, 需要考虑

表 2 不同升温速率下试样的 DTA 曲线峰值温度

Table 2 Peak temperature values on the DTA curves at different heating rates			
峰序	不同升温速率下的峰温($t/^{\circ}\text{C}$)		
	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
A	121.7	129.1	131.7
B	169.2	180.4	191.6
C	201.1	219.9	225.0
D	254.4	270.2	276.7
E	438.6	448.2	464.3
F	701.8	704.4	707.8

表 3 不同升温速率下试样的失重值

Table 3 Weight loss values of the sample at different heating rates						
区间	不同升温速率下的失重(%)			累计失水摩尔数		
	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
1dm	7.30	4.61	4.14	0.8219	0.8240	0.4671
2dm	27.13	28.65	32.50	3.8810	3.5569	4.1374
3dm	11.78	14.32	12.38	5.2117	5.0885	5.5388
4dm	9.87	8.88	9.19	6.3270	6.0368	6.5779

MgCl₂ 水合物的脱水温度和试验条件下可保证的水的最大分压这两种因素。因为 70 $^{\circ}\text{C}$ 下在烘箱可以得到近似六水氯化镁,所以,四水氯化镁的吸水试验温度应低于 70 $^{\circ}\text{C}$ 。试验温度确定为 40~60 $^{\circ}\text{C}$ 。

二水氯化镁的吸水温度应低于 121 $^{\circ}\text{C}$ 。另一方面,在高温下氯化镁水合物吸水过程所需的水的平衡分压较大,试验过程中难以保证,因此在本试验条件下选择试验温度为 70~90 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

3.2 进水量及校正曲线的测定

准确确定试验条件下的进水量,对测定氯化镁水合物吸水等温线有重要意义。试验过程中曾进行过两种尝试,试图确定进水量与色谱峰峰高的关系。第一种方法为注射法,由于缺少高精度的注射器,所以试验的重复性很差。第二种方法是采用真空系统进样。真空下蒸发的水的压力由差压管读出。取一定量(进样器的体积已经标定过)已知压力和体积的水汽由氮气带入色谱仪。但存在一些方法误差。其一,室温的变化必然对水蒸气温度产生影响;其二,氮气携带水汽的气路转换在操作上重复性

差,在同样的进样条件下,同一时间进入色谱仪的水汽浓度并不相同,其误差有时高达几十倍。

本试验采用连续进样,由冷阱冷凝水汽(用液氮冷凝),并准确称量一定时间内进入冷阱的水量。实验时尽可能保持相同的试验条件,特别要保证水浴温度变化小于 0.1 $^{\circ}\text{C}$,同时使水浴温度略低于室温,以免水汽在管路中凝结。试验所用恒温调节仪为 JY-501 型超级恒温仪,其温控精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。试验时用德国生产的 Mettler 型温度计(精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$)指示温度,当水浴温度高于指定温度时,用冰块调节之。由于受液氮冷凝作用,开始进样时,气路中的压力发生很大的变化,流量也随时间由小逐渐变大,最后才趋于稳定。所以不能简单的计算平均值,而需要对曲线下的面积进行积分,并计算出稳定进水量。

由以上结果可以看出,校正曲线基本上为一条直线。另外,校正曲线应该通过原点,但本试验的结果并非如此,而是在纵坐标上有一正截距。其原因可能是在测定进水量时,由于液氮的作用使得气路中冷阱处的温度有较大幅度的下降,此时冷阱尤如一台“泵”,致使流量增大,尤其对水而言,由于冷阱处气体中的水汽快

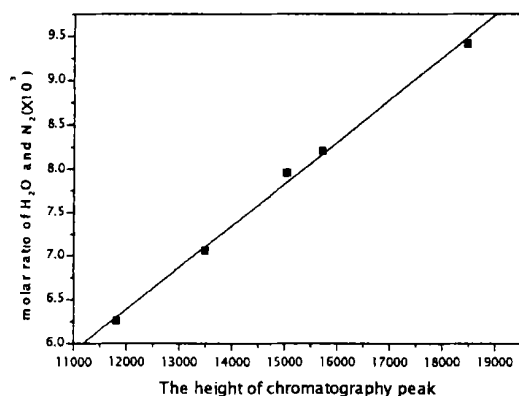


图4 校正曲线

Fig.4 Calibration curve

速冷凝,增加了汽化器中水蒸气的传递推动力,因此进样气中水的浓度比试验条件下的大。

基于以上分析,校正直线应向下方平行移动使其通过坐标原点。所以,水汽浓度与色谱峰高的线性式为:

$$c = k \times h = 8.642 \times 10^{-11} h \quad (4)$$

上式中, c : 进入色谱柱的 N_2 中所含水蒸汽的浓度, $\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$; h : 峰高, μV ; k : 为热导池常数, $\text{mol} \cdot \mu\text{V} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在试验温度区间可视为不变^[13]。

3.3 吸附等温线

根据氯化镁脱水过程的 DTA-TG 分析并结合本试验的实际情况,选择测定 40℃、45℃、50℃、55℃ 和 60℃ 五条等温线(四水氯化镁)和 70℃、80℃、90℃ 三条等温线(二水氯化镁)。

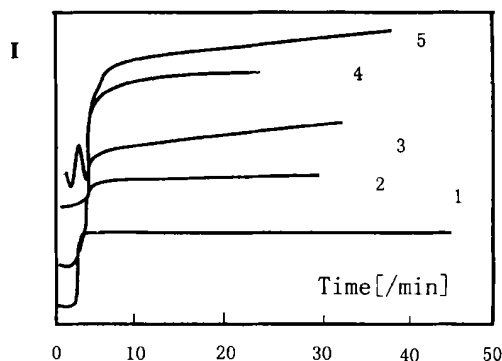
除柱室 1 的温度在 40℃~90℃ 之间变化外,其它试验参数与测定校正曲线时一致。60℃ 的迎头色谱曲线如图 5 所示。图 6 为二水氯化镁在 70℃ 下吸水的色谱曲线。

由式(2)和式(3)可以计算 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 在不同温度下对水的吸附量,扣除空白试验数据后将其列在表 4 和表 5 中。

从表 4、表 5 或图 5、图 6 不难看出,升高温度,氯化镁水合物对水蒸气的吸附量降低;水蒸气的分压增大,吸附量 Γ 也增大。

3.4 等温方程

(氯化镁水合物的吸水过程非常复杂,因此



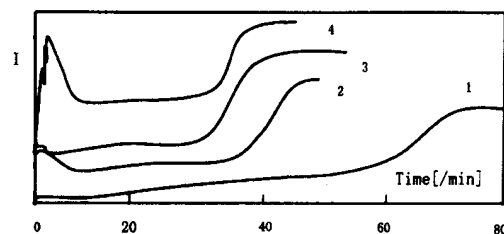
Curve 1: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.12$, $T_{\text{water Bath}} = 20.2^\circ\text{C}$

Curve 2: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.53$, $T_{\text{water Bath}} = 24.05^\circ\text{C}$

Curve 3: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.46$, $T_{\text{water Bath}} = 24.0^\circ\text{C}$

Curve 4: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.29$, $T_{\text{water Bath}} = 20.03^\circ\text{C}$

Curve 5: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.83$, $T_{\text{water Bath}} = 24.0^\circ\text{C}$

图5 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 在 60℃ 下对水的吸附等温线Fig.5 Water adsorption isotherm of $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ at 60℃

Curve 1: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.29$, $T_{\text{water bath}} = 24.0^\circ\text{C}$

Curve 2: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.46$, $T_{\text{water bath}} = 24.0^\circ\text{C}$

Curve 3: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.53$, $T_{\text{water bath}} = 20.02^\circ\text{C}$

Curve 4: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.83$, $T_{\text{water bath}} = 24.0^\circ\text{C}$;

图6 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 在 70℃ 下对水的吸附等温线Fig.6 Water adsorption isotherm of $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ at 70℃

吸水等温线与 Langmuir 等温式和 B·E·T 方程的吻合度不好;而与 Boltzman 方程吻合较好。等温方程的数学模型为:

$$\Gamma = \frac{a}{1 + e^{\frac{(\alpha + \beta)}{r}}} + \theta \quad (5)$$

上式中, Γ 为吸收量 (mol/kg); p 为水蒸气的平衡分压 (kPa); α , β , γ 和 θ 拟合参数。从图 7 和图 8 可以看出,除了 40℃ 的等温线拟合较差以外(拟合误差为 0.393),其它几条曲线拟合

表 4 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 吸水等温线数据

Table 4 Data for the water adsorption isotherm of $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$

序号	$p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kPa}$	$\Gamma(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$				
		60℃	55℃	50℃	45℃	40℃
1	1.12	0	0.89	1.94	2.73	3.59
2	1.29	2.03	2.74	3.72	4.75	5.37
3	1.46	2.29	4.15	5.02	5.66	6.29
4	1.53	2.61	4.49	5.73	6.20	7.63
5	1.83	2.82	4.91	6.1	6.27	8.27

表 5 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水等温线数据

Table 5 Data for the water adsorption isotherm of $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$

序号	$p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kPa}$	$\Gamma(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$		
		70℃	80℃	90℃
1	1.12	13.36	11.86	3.49
2	1.29	15.51	13.23	8.74
3	1.46	17.73	14.08	12.83
4	1.53	18.31	14.49	13.21
5	1.83	19.15	14.68	14.00

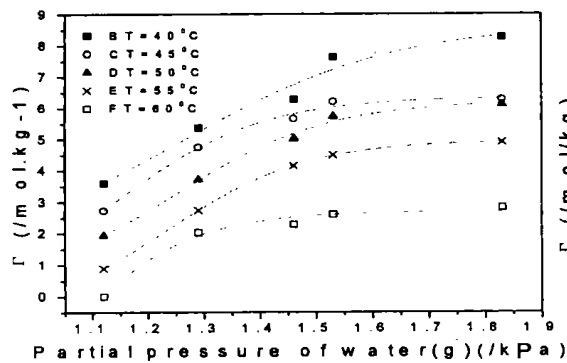


图 7 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 吸附等温线

Fig.7 Water adsorption isotherm of $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$

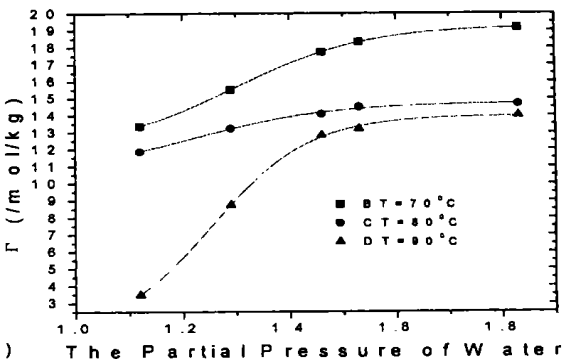


图 8 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水等温线

Fig.8 Water adsorption isotherm of $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$

表 6 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 吸水等温方程参数

Table 6 Coefficients of the water adsorption isotherm equation of $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$

参数	B	C	D	E	F
α	-27.285	-5.6790	-5.7985	-6.6282	-7.4558
β	1.2597	1.1433	1.2556	1.2351	0.82877
γ	0.18891	0.12962	0.13279	0.12413	0.13148
θ	8.6673	6.3441	6.2103	4.9598	2.7265

表 7 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水等温方程参数

Table 7 Coefficients of the water adsorption isotherm equation of $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$

参数	B	C	D
α	-7.2582	-4.3470	-12.951
β	1.2969	1.2090	1.2538
γ	0.12187	0.13231	0.092342
θ	19.241	14.741	13.976

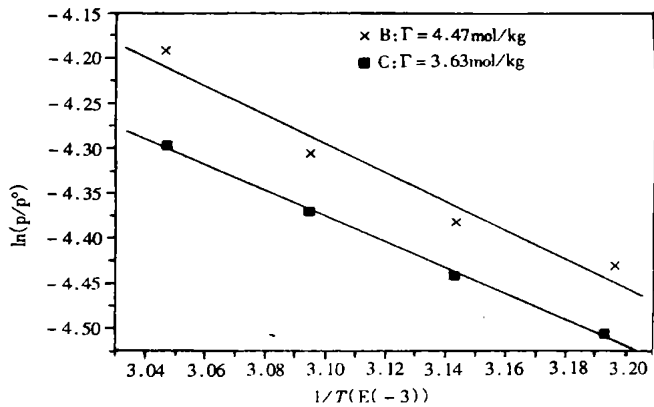


图 9 $\Gamma=4.47(\text{mol/kg})$ (B) 和 $3.63(\text{mol/kg})$ (C) 时
 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 吸水等温线对应 $\ln(p/p^0)-1/T$ 图

Fig.9 $\ln(p/p^0)-1/T$ curves corresponding to the water adsorption isotherms
of $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ at $r=4.47(\text{mol/kg})$ (B) and $3.63(\text{mol/kg})$ (C) respectively

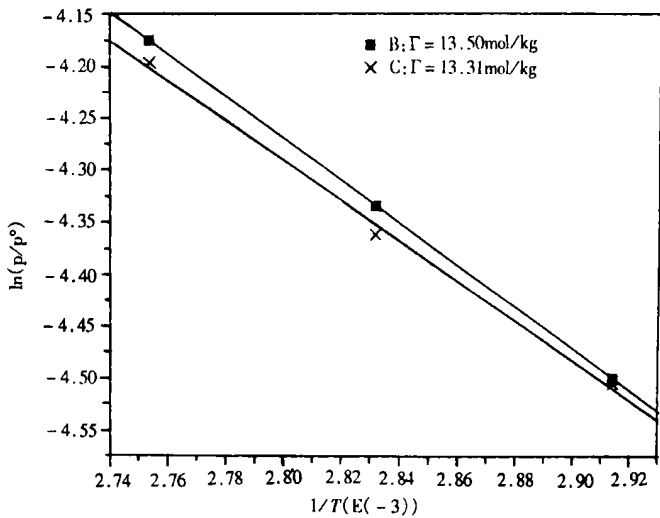


图 10 $\Gamma=13.50(\text{mol/kg})$ (B) 和 $13.31(\text{mol/kg})$ (C) 时
 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水等温线对应 $\ln(p/p^0)-1/T$ 图

Fig.10 $\ln(p/p^0)-1/T$ curves corresponding to the water adsorption isotherms
of $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ at $r=13.50(\text{mol/kg})$ (B) and $13.31(\text{mol/kg})$ (C) respectively

很好(拟合误差小于 0.07)。表 6 和表 7 分别给出了 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水等温方程的参数。

3.5 吸附热

Clausius—Clapeyron 方程适用于平衡吸附过程。吸附热定义为^[17]：

$$q = RT^2 \left(\frac{\partial \ln(p/p^0)}{\partial T} \right)_q$$
$$= -R \left(\frac{\partial \ln(p/p^0)}{\partial (1/T)} \right)_q \tag{6}$$

在图 7 和图 8 中选择当 Γ 等于 3.63、4.47 和 13.50、13.31 (mol/kg) 时等温线上所对应的

平衡分压 p ，以 $\ln(p/p^0)$ 对 $1/T$ 作图。则，吸附热 $= -R \times \text{斜率}$ 。

吸附热数据(见表 8)可以看出， $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水过程的吸附热比较接近。图 9 和图 10 所示的四条直线中，除了图 10 中的 B 吻合较差以外，其它三条直线其线性拟合非常好。图 10 中 B 线吻合较差的原因是，当 Γ 等于 4.47 (mol/kg) 时，已接近或达到四水氯化镁吸水等温线的水平线段区，此时从图上所获取的平衡分压易产生较大偏差。上面得到的是脱附热，吸附热在数值上等于它的负值。

表 8 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水过程的吸附热数据

Table 8 Adsorption heat values of the water adsorption process of $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$

吸附剂	吸附程度 Γ (mol/kg)	吸附热 q (kJ/mol)
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.63	-13.06
	4.47	-14.17
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13.31	-15.59
	13.50	-16.11

3.6 吸附平衡常数

吸附平衡常数有三种表示方法^[13]，在此选用第三种定义，即用单位质量吸附剂上吸附质的物质的量和 1mol 载气中吸附质的物质的量之比表示，则：

$$K_a = \frac{n^s/w}{n^g/n_c} \tag{7}$$

上式中， n^s 为吸附达平衡时氯化镁吸附水的物质的量； w 为氯化镁水合物的质量。所以，上式的分子等于吸附量 Γ (mol/kg)，分母表示

进色谱仪的气体中水、氮物质的量比。 K_a 的单位为 $[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$ 。表 9 给出了吸附平衡常数数据。

3.7 粒度对吸附过程的影响

以上实验过程中，试样的粒度介于 30~80 目之间。这里选用粒度大于 80 目的 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 为试样，以同样的方法测定其吸水量。柱室温度为 70℃，色谱条件与上述实验相同。将试验结果与试样粒度为 30~80 目的情况比较如下：

表 9 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水过程的吸附平衡常数

Table 9 Equilibrium constants of the adsorption process of $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$

K_a [mol/ kg]	$\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$					$\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$		
	40℃	45℃	50℃	55℃	60℃	70℃	80℃	90℃
	1009.7	766.57	744.81	599.51	334.32	2338.2	1792.4	1709.4

表 10 柱温为 70℃ 时, 粒度对 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水过程的影响

Table 10 Effects of porticle size on the water adsorption of $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ at a column temperature of 70℃

比较参数	粒度: 30~80 目					粒度>80 目				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
时间 t/min	80	85	50	55	45	120	115	85	60	105
吸附量 $q_w(\%)$	24.08	27.91	31.94	32.96	34.46	23.74	24.05	27.19	30.54	32.18

通过比较可以发现, 试验与所期望的结果恰恰相反。减小粒度后(吸附剂的比表面积增加), 吸附过程达到平衡所需时间明显延长(平均时间由 63min 延长至 97min), 而且吸水量也略有下降。这一实验现象表明, 粒度减小后吸附剂脱水趋势加强。笔者推测 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 的吸水过程为非内扩散控制过程; 而它脱水(解吸)过程有可能是内扩散控制过程。

3.8 X-衍射分析

$\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水过程中, 当吸附量 q_w

大于 29.44% 时, 试样已开始从四水向六水氯化镁过渡。由 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 在 70℃ 下的吸附数据可知, 该过程实际上包含了二水至四水氯化镁吸附、四水至六水氯化镁的两步吸附过程, 在色谱曲线上表现为两个平台峰。粒度大于 80 目的 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 试样吸水前后(柱室温: 70℃)其 X-衍射结果也证实了这一点。

由于试样在压片和安装过程中都可能吸水, 所以未吸水试样的 X-衍射结果表明它是二水和四水氯化镁的混合物, 而吸水后的试样为六水氯化镁^[18]。

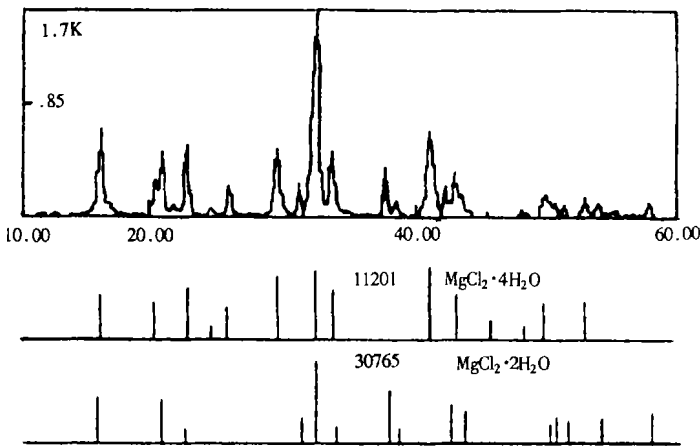


图 11 吸水前 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 试样 X-衍射图

Fig.11 X-ray diffraction diagram of the $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ sample before water adsorption

综上所述, 可以看出:

(1) 低水合氯化镁的吸水过程实际上包含了扩散、吸附、化学反应和脱附等过程, 这就决定了该过程的复杂性, 因此, 其吸附等温线很难用 Langmuir 方程或 B·E·T 方程来描述。

(2) Boltzman 函数对所研究体系有较好的吻合性。式(5)是描述该体系比较理想的等温方程式。

(3) 温度和压力对氯化镁水合物吸水过程的影响与气固相吸附过程的情况相符。即, 温

度升高, 吸附量 Γ 减小; 水的平衡压力 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 增大, 吸附量 Γ 相应增大。

(4) 该试验条件下, 减小试样粒度, 则 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水达到平衡所需时间更长, 吸附量略有下降。

(5) 笔者认为, $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 吸水过程为非内扩散控制过程; 而它脱水(解吸)过程可能是内扩散控制过程。

(6) 试验条件下, $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot$

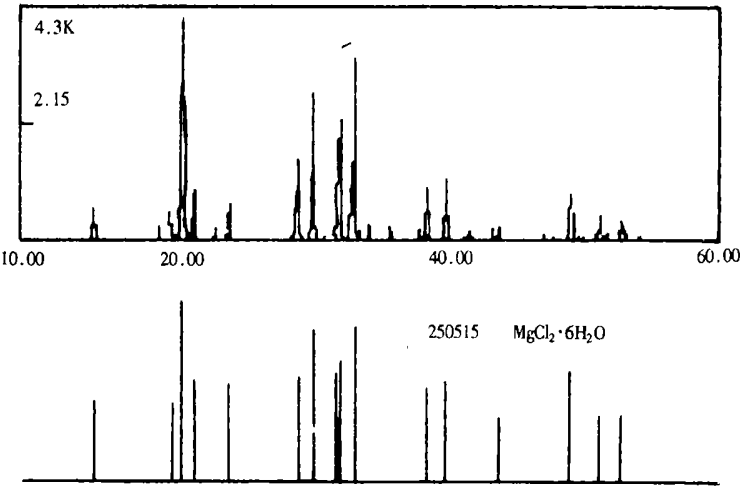


图 12 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 试样吸水后的 X-衍射图

Fig. 12 X-ray diffraction diagram of the $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ sample after water adsorption

1. $89\text{H}_2\text{O}$ 最大吸附量分别为: 14.89% 和 34.46%;最小吸附量分别为 0 和 6.28%。

(7)吸附剂表面覆盖程度较小时,吸附平衡分压和吸附温度之间的关系与 Clausius — Clapeyron 方程能较好地吻合。 $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 的吸附热数值比较接近。

(8) 在试验选定的温度范围内, $\text{MgCl}_2 \cdot 4.05\text{H}_2\text{O}$ 对水的吸附平衡常数介于 334.32 ~ 1009.77 (mol/kg) 之间; 而 $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 对水的吸附平衡常数介于 1709.40 ~ 2338.22(mol/kg)之间。

(9) $\text{MgCl}_2 \cdot 1.89\text{H}_2\text{O}$ 在 70℃ 下的吸水过程包含了二水至四水和四水至六水氯化镁的两步过程。获取的试验数据、色谱曲线上的两个平台峰以及 X-衍射的结果都证明了这一点。

(10)试样在色谱仪的稳定过程中可能会发生脱水,致使试验结果发生一定的偏差,影响了结果的准确性。

(11)以部分脱水的氯化镁为吸附剂,采用吸附和脱附双循环吸附床,来吸附水氯镁石流态化脱水后其流化床尾气中的水汽,经处理的尾气再循环使用(可提高保护性气氛 HCl 的利用率),该设想从热力学的角度上讲存在实现的可能性。

参考文献:

[1] 陈建军, 马玉涛. 水氯镁石脱水研究的进展和展望[J]. 海

[2] 陈建军, 陈关城, 马培华, 陈丰秋. 水氯镁石流态化脱水过程的动力学研究[J]. 青海大学学报, 1999, (5): 5-8.

[3] H. Moscovitz, etc. Study on the dehydration of bischophite[J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Dev., 1978, 17(2): 156-160.

[4] 陈新明. 氯化镁水合物脱水过程的综合研究[J]. 中南矿业学院学报, 1979, (1): 15-26.

[5] 陈建军, 陈关城, 马玉涛, 等. 氯化镁水合物固体表面性质的气相色谱程序升温法研究[J]. 盐湖盐与化工, 2000, (4): 17-20.

[6] 陈建军, 马培华, 陈关城, 等. 水氯镁石脱水过程的 DSC — 111 研究[J]. 盐湖盐与化工, 2000, (5): 4-8.

[7] Zhang Duomo, Azakami Takeshi, Yazawa Akira. Utilization of alcohols for the dehydration of magnesium chloride[J]. Can. Metall. Q., 1992, 31(3): 189-94.

[8] Salyulev, Aleksandr B. Preparation of anhydrous magnesium chloride[P]. U.S.S.R. URXXAF SU 1726380, 1992-04-15.

[9] Orekhova A. I., Lelekova R. P., Sverdlovsk Gos. Dehydration of low-grade magnesium chloride raw materials[J]. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall., 1988, (6): 31-36.

[10] Orekhova A. I., Sokolova G. A., Savinkova E. I., Lelekova R. P. Study of the sodium chloride — magnesium chloride — hydrochloric acid — water system under equilibrium conditions[J]. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1982, 55(1): 129-33.

[11] Jianjun Chen, Peihua Ma, Guancheng Chen, Fengqiu Chen. Measurement of the hydrated heats of Magnesium Chloride with low Water by means of DSC-111[J]. J. of Thermal analysis and Calorimetry, 2001, 65: 777-786.

[12] 叶振华. 化工吸附分离过程[M]. 北京: 中国石化出版社, 1989. 68-72.

[13] 杨锡尧, 侯镜德. 物理化学的气相色谱研究法[M]. 北

- 京:北京大学出版社,1989.11,37.
- [14] 吉林化学工业公司研究院.气相色谱使用手册[M].北京:化学工业出版社,1980.4,412-435,
- [15] 成都科学技术大学分析化学教研室.分析化学手册[M].北京:化学工业出版社,1985.5,195-196.
- [16] 中国科学院青海盐湖研究所分析室.卤水和盐的分析方法[M].北京:科学出版社,1988.10,47-66.
- [17] R. Aa. Beebe, P. L. Evans, T. C. W. Kleinstuber [J]. J. Phys. Chem., 1966, 70(4): 1009-1016.
- [18] Joint Committee on Powder Diffraction Standards [M]. 1975. 25-514, 1-0431, 1-1210, 3-0765.

Gas Chromatographic Thermodynamics Study on Hydration Processes of Magnesium Chloride with Low Water

CHEN Jian-jun¹, CHEN Guan-cheng², MA Pei-hua²,
BAO Ji-qing², MA Yu-tao¹, Chen Feng-qiu³

- (1. College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016; China;
2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
3. College of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The dehydration and hydration processes of magnesium chloride hydrates are studied by means of headspace chromatography analysis, calorimetry, thermogravimetry, X-ray diffraction and chemical analysis. The mathematical imitation to the adsorption isotherms of $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under different temperatures indicates that Boltzmann Function is the ideal equation to describe those adsorption isotherms. Its adsorption heat for water is -13.06kJ/mol and -16.11kJ/mol , respectively. The adsorption equilibrium constants are given here also. It is shown, from the data obtain in this paper, that it is thermodynamically possible to use partial dehydrated magnesium chloride hydrates as a adsorbance to clean water vapor contained in dehydration equipment for bischofite and let the protection gas HCl recycle in the fluid bed reaction system.

Key words: Magnesium chloride with low water; Adsorption heat; DCS; Frontal chromatography