DOI:10. 12119/j. yhyj. 2020030013

无水硝酸镁制备过程中的水解特性

钟 远^{1,2,3},袁俊生¹,王 敏^{2,3},王怀有^{2,3},李锦丽^{2,3},冉广芬^{2,3}

(1. 河北工业大学化工学院,天津 300130;

中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;
 3. 青海省盐湖资源化学重点实验室,青海 西宁 810008)

摘 要:在槽式太阳能热发电领域,硝酸镁基熔盐逐渐引起关注。通过六水硝酸镁煅烧法制备无水硝酸镁,采用 拉曼、DSC与 XRD 表征脱水产物,系统研究了环境压力、脱水温度与时间对六水硝酸镁脱水和水解的影响。结果 表明,六水硝酸镁在煅烧过程中水解为碱式硝酸镁 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂,在水溶液中进一步分解为 Mg(OH)₂。随 着煅烧温度和时间的增加,脱水产物中的含水量逐渐减少,同时水解产物 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂含量逐渐增加。真空 环境下煅烧,可显著降低硝酸镁的水解反应。六水硝酸镁在真空环境下 230 ℃煅烧 1.5 h,所制备的无水硝酸镁 中水解产物含量为 3.63%。制备的硝酸镁可进一步用于硝酸镁基熔盐的研究。

关键词:硝酸镁;水合物;脱水;水解;制备

中图分类号:TQ11 文献标识码:A 文章编号:1008-858X(2020)03-0099-10

硝酸熔盐作为传蓄热介质广泛应用于太阳能 热发电领域,例如 Solar salt 与 Hitec 熔盐已成功 应用到太阳能热发电厂中^[1-4]。目前在槽式太阳 能热发电领域,硝酸镁基熔盐逐渐引起研究人员 的关注。Reddy 等^[5,6]报道了同成分熔融化合物 2KNO₃ · Mg(NO₃)₂作为组元可以降低混合熔盐 的熔点;杜宝强^[7]等报道了硝酸镁、硝酸钾与硝 酸钠三元混合熔盐的制备以及热物理性质。硝酸 镁基熔盐的开发应用可以降低混合熔盐的成本, 并为我国盐湖丰富的镁资源提供新的利用途径。

硝酸镁在大气环境下以六水硝酸镁的形式存 在,通过煅烧法脱除结晶水可以制备无水硝酸镁。 许多文献^[8-14]通过热重(TGA)、差示扫描量热 (DSC)等方法研究六水硝酸镁的脱水过程。Paulik 等^[11,12]认为六水硝酸镁首先熔融变为溶液;随 着溶液失水,二水硝酸镁逐渐结晶析出;最后二水 硝酸镁直接脱水为硝酸镁。Madarasz 等^[15]通过 TG/DTA – MS、TG – FTIR 联用分析了硝酸镁在高 温下的热解反应。六水硝酸镁在脱水过程中不可 避免地发生硝酸镁水解反应^[16],而单一的热分析 方法不能很好地反映脱水过程中的水解反应。

硝酸镁的脱水与水解是影响硝酸镁制备的两 个重要因素。杜宝强等^[7]报道了六水硝酸镁与 硝酸钾、硝酸钠混合熔融脱水制备三元熔盐,但未 对六水硝酸镁的脱水产物与水解产物进行研究, DSC测试结果表明其所制备的混合熔盐中硝酸镁 并未完全脱水。Reddy等^[5]也未对六水硝酸镁的 脱水与水解进行研究。Gabdullin等^[17]研究了硝 酸镁在大量蒸汽环境下的高温水解反应,提出硝 酸镁先水解为 MgOHNO₃与 HNO₃,MgOHNO₃进一 步水解为 Mg(OH)₂与 HNO₃,并认为蒸汽环境下 有利于硝酸镁全部发生水解。对于无水硝酸镁的 制备,应该减少脱水过程中的水解反应,提高硝酸 镁的纯度。针对这一问题,本文开展了无水硝酸 镁制备过程中脱水与水解规律以及水解反应的研 究,以期获得高纯度的无水硝酸镁,为硝酸镁基熔

收稿日期:2020-04-19;修回日期:2020-05-11

基金项目:国家自然科学基金项目(U1707603,U1707601,U1507202);青海省重大科技专项项目(2017-GX-A3)

作者简介:钟 远(1986-),男,博士研究生,研究方向:相平衡、热力学计算等。Email:zhongyuan231@163.com。

通信作者:袁俊生(1961 -),教授,博导,研究方向:海水资源利用与保护、废水处理与资源化利用等。Email:jsyuan2012@126.com;

王 敏(1966 -),研究员,博导,研究方向:盐湖资源高效分离提取、熔盐储能材料等。Email:marliy001@163.com。

盐的研究提供基础原料,同时可以更好地理解六 水硝酸镁的脱水过程。

本文以六水硝酸镁为原料通过煅烧法制备无 水硝酸镁。首先考察了常压环境下煅烧温度和时 间对六水硝酸镁脱水和水解规律的影响,通过拉 曼、DSC 与 XRD 对脱水产物和水解产物进行了表 征。其次,提出了硝酸镁在常压大气环境下的水 解反应。为了降低硝酸镁的水解,考察了真空环 境下煅烧温度与时间对六水硝酸镁脱水和水解的 影响。最后,制备了硝酸镁与硝酸钾混合熔盐并 进行 DSC 测试,验证硝酸镁的水解产物以及硝酸 镁的纯度。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

六水硝酸镁(Mg(NO₃)₂・6H₂O,分析纯,国 药集团化学试剂有限公司),乙二胺四乙酸二钠 盐(EDTA,分析纯,国药集团化学试剂有限公 司),去离子水。具备真空功能的马弗炉(ZSX 1400,西尼特(北京)科技有限公司),手套箱(Super,上海米开罗那机电技术有限公司),电子天平 (ME204,梅特勒托利多),同步热分析仪(TGA/ DSC 3⁺,梅特勒托利多),粉末 X 射线衍射仪(X' pert Pro,荷兰帕纳科公司),拉曼光谱仪(DXR,赛 默飞公司)。

1.2 实验方法

将 10 g 左右的六水硝酸镁置于瓷盘内,放置 在马弗炉内。在 150 ℃ 恒温 1.5 h 后,继续升温 到一定温度,并保温不同时间,考察煅烧温度和时 间对脱水产物的影响。煅烧结束后,将产物快速 转移至手套箱内,冷却后研磨至粉末状。

真空环境下实验操作与常压环境基本相同, 不同的是在150 ℃恒温1.5h后,继续升温并缓 慢抽真空(真空度为0.07 MPa),在一定温度下保 温不同时间。

1.3 水解产物含量分析方法

称取两份样品,每份样品1.5g左右,一份用 去离子水充分溶解并过滤水不溶物,滤纸洗至检 测不出 Mg²⁺,将溶液定容至 250 mL;另一份加入 去离子水后,继续加入几滴 6 mol/L 的盐酸溶液 至样品全部溶解,将溶液定容至 250 mL。用铬黑 T 法分析 Mg²⁺含量,平行样的相对误差为 0.3%。 计算公式如式(1)所示。

$$w_{\rm Mg_3(OH)_4(NO_3)_2}(\%) = \frac{w_b - w_a}{M_{\rm Mg}} \times \frac{1}{2} \times M_{\rm Mg_3(OH)_4(NO_3)_2}$$
(1)

 w_b 为酸溶样中 Mg²⁺含量,%; w_a 为水溶样中 Mg²⁺含量,%; M_{Mg} 为 Mg 的原子量; $M_{Mg3(OH)_4(NO_3)_2}$ 为 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂的分子量。

1.4 无水硝酸镁的表征方法

在手套箱内称量 5~7 mg 样品,迅速转移至 同步热分析仪的炉体内进行 TGA 与 DSC 测试, 测试条件:高纯氮气为吹扫气,流量 50 mL/min, 铂金坩埚(带盖),升温速率 5 ℃/min,温度区间 35~550 ℃。

在手套箱内将样品装入玻璃毛细管内,并密 封毛细管端口,快速转移至拉曼光谱仪内测试。 拉曼测试条件:频率波数为100~3000 cm⁻¹,激 光波长532 nm,曝光时间10 s,曝光次数20次。

在大气环境下对煅烧产物进行粉末 XRD 测试,测试条件:管电流 30 mA,测试管电压 40 kV, 铜靶,K α辐射,扫描范围 5°~80°,扫描步长 0.0167°。

1.5 硝酸镁—硝酸钾混合熔盐的制备

在手套箱内,将制备的硝酸镁与硝酸钾按一 定比例称量,混合盐总质量为5g左右。在刚玉 坩埚内混合均匀后,放入马弗炉内加热熔融,加热 温度设置为高于混合熔盐熔点50℃。加热2h 后,迅速取出放入手套箱内,冷却后研磨,进行 DSC测试,操作步骤同1.4。

2 结果与分析

2.1 常压环境下无水硝酸镁的制备

将六水硝酸镁分别在 280 ℃、290 ℃、300 ℃与 310 ℃下煅烧不同时间,对脱水产物进行拉曼、DSC 与 XRD 测试,测试结果如图 1、图 2 与图 3 所示。 以 280 ℃煅烧六水硝酸镁的实验结果为例,讨 论煅烧时间对脱水产物的影响。由图 1 – a 可知, 随着煅烧时间的增加,脱水产物中 Mg(NO₃)₂ · 2H₂O 的拉曼特征峰 1071 cm^{-1[19-20]}逐渐减弱,说 明产物中含水量逐渐减少,至 3.5 h 完全消失,此 时只有 Mg(NO₃)₂的拉曼特征峰 1106 cm⁻¹与肩 峰 1098 cm^{-1[19]}。由图 2 – a 可知,Mg(NO₃)₂ · 2H₂O 在 129 ℃的熔融吸热峰 II 随着煅烧时间的 增加而逐渐减弱,至 3.5 h 完全消失,说明此时脱 水产物中只有 Mg(NO₃)₂,与拉曼表征结果一致; 在 112 ℃的较宽吸热峰 I 是由于测试过程中所吸 收水分的蒸发吸热引起。由图 3 - a 可知,脱水产 物的 XRD 图谱复杂,与标准卡片(图 3 - e)对比, 脱水产物为 $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O, Mg(NO_3)_2$ 以及 $Mg_3(OH)_4(NO_3)_2$ 。脱水产物中检测到 $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 的x射线衍射峰,是由于硝酸 镁极易吸水,在测试过程中吸收大气环境中的水 分形成二水硝酸镁。硝酸镁在脱水过程中发生水 解反应生成碱式硝酸镁 $Mg_3(OH)_4(NO_3)_2$ 。通 过以上分析可知,在280 ℃煅烧六水硝酸镁,当煅 烧时间大于 3.5 h,产物为硝酸镁与碱式硝酸镁 $Mg_3(OH)_4(NO_3)_2$ 。





在 290 ℃、300 ℃与 310 ℃分别煅烧六水硝 酸镁,煅烧时间对脱水产物的影响与 280 ℃一致。 不同的是,通过拉曼分析所需要的煅烧时间多于 DSC 分析所需要的煅烧时间。为了尽可能脱去水 分,实验以拉曼结果为准,即在 290 ℃、300 ℃与 310 ℃煅烧六水硝酸镁所需要的煅烧时间分别为 1.5 h、1 h和 1h。





muffle for different times at atmospheric environment

对于无水硝酸镁的制备,还需要考察煅烧温 度和时间对硝酸镁水解产物含量的影响,实验结 果如图4所示。由图4可知,在相同煅烧时间下, 水解产物 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂含量随着煅烧温度 的增加而增加,说明水解速率随温度升高而增加。 随着煅烧时间的增加,产物中二水硝酸镁含量逐 渐减少,但硝酸镁水解程度逐渐增加。综合 Raman、DSC 表征结果以及水解产物含量,常压环境 下无水硝酸镁制备的最佳工艺条件为 290 ℃煅烧 1.5 h,硝酸镁中水解产物含量最少,为6.89%。





Y 常压环境下八环硝酸侯在 260 ℃ 290 ℃ 300 ℃ 310 ℃ 5757减废完的) 初中 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂ 3 重随时间的变化 (实心点代表产物中不含 Mg(NO₃)₂ · 2H₂O,空心点代表产物中含有 Mg(NO₃)₂ · 2H₂O)
 Fig. 4 The content of Mg₃(OH)₄(NO₃)₂ in samples obtained by calcining Mg(NO₃)₂ · 6H₂O through muffle at 280 ℃, 290 ℃, 300 ℃ and 310 ℃ for different times at atmospheric environment (Hollow points represent samples containing Mg

2.2 常压环境下硝酸镁的水解反应

2.1 小节中的 XRD 测试结果表明,硝酸镁在

 $(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, solid points represent samples not containing Mg $(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$)

大 气 环 境 下 的 水 解 产 物 为 碱 式 硝 酸 镁 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂,未见氢氧化镁生成,因此硝酸 镁的水解反应可用式(2)表示。不同于大量蒸汽







分溶解于去离子水中,对水不溶物进行 XRD 测 试,结果如图 5 所示。从图 5 可知水不溶物是 Mg $(OH)_2$,说明在水溶液中水解产物 Mg₃ $(OH)_4$ $(NO_3)_2进一步分解为 Mg(OH)_2。通过对水不溶$ $物 Mg <math>(OH)_2$ 的定量分析可以确定水解产物 Mg₃ $(OH)_4$ $(NO_3)_2$ 的含量,从而获得硝酸镁的含 量。分析实验操作步骤见 1.3 小节,计算公式如 式(2)所示。

 $3Mg(NO_3)_2 + 4H_2O = Mg_3(OH)_4(NO_3)_2 + 4HNO_3(2)$

2.3 真空环境下无水硝酸镁的制备

在常压环境下制备的无水硝酸镁中水解产物 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂含量高,为了降低其含量,实验 考察了真空环境下煅烧温度与时间对六水硝酸镁 脱水及水解的影响。



(a)220 ℃;(b)230 ℃;(c)240 ℃;(d)250 ℃
 图 6 真空环境下六水硝酸镁煅烧不同时间所得产物的拉曼图谱
 Fig. 6 Raman spectra of samples obtained by calcining Mg(NO₃)₂ · 6H₂O through muffle for different times in vacuum

将六水硝酸镁在真空环境下煅烧,煅烧温度 选择为220℃、230℃、240℃与250℃,不同煅烧 温度下所得产物的表征结果如图6、图7与图8 所示。真空环境煅烧与常压环境煅烧的实验规律 一致,随着煅烧时间的增加,Mg(NO₃)₂ · 2H₂O 在
 1071 cm⁻¹(图 6) 左右的拉曼特征峰^[19] 以及在
 129 ℃的熔融吸热峰 II(图 7) 均逐渐减弱;XRD
 图谱(图 8)表明硝酸镁在真空环境下水解生成碱

式硝酸镁 Mg₃ (OH)₄ (NO₃)₂。真空环境下在 220 ℃、230 ℃、240 ℃与250 ℃制备无水硝酸镁, 通过拉曼分析所需要的煅烧时间与 DSC 分析一 致,分别为3h、1.5h、1h与1h。与常压环境煅 烧相比,真空环境煅烧可降低无水硝酸镁制备所 需要的温度。热力学计算表明标准状态下六水硝 酸镁脱水为无水硝酸镁的理论温度为 168 ℃^[21]。 由于二水硝酸镁脱水为无水硝酸镁是液固非均相 反应,脱水反应速率慢,常压环境下完全脱水需要 较高的温度。通过抽真空可显著提高二水硝酸镁 的脱水速率,从而降低煅烧温度。



(a)220 ℃;(b)230 ℃;(c)240 ℃;(d)250 ℃
 图 7 真空环境下六水硝酸镁煅烧不同时间所得产物的 DSC 曲线











图9 真空环境下六水硝酸镁在 220 ℃、230 ℃、240 ℃ 与 250 ℃煅烧所得产物中 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂含量随时间 的变化(实心点代表产物中不含 Mg(NO₃)₂ · 2H₂O,空 心点代表产物中含有 Mg(NO₃)₂ · 2H₂O)

Fig. 9 The content of $Mg_3 (OH)_4 (NO_3)_2$ in samples obtained by calcining $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2 O$ through muffle at 220 °C,230 °C,240 °C and 250 °C for different times in vacuum (Hollow points represent samples containing $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2 O$, solid points represent samples not containing $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2 O$)

图 9 是真空环境煅烧所得产物中 Mg₃(OH)₄ (NO₃)₂含量随煅烧温度和时间的变化趋势图。 由图 9 可知在真空环境下,无水硝酸镁中 Mg₃ (OH)₄(NO₃)₂含量随着煅烧温度和时间的增加 而增加。结合拉曼与 DSC 对产物的表征结果,无 水硝酸镁制备的最佳工艺条件为在 230 ℃ 煅烧 1.5h,水解产物含量最少,为3.63%。真空环境 下六水硝酸镁煅烧温度低,硝酸镁的水解程度低, 因此煅烧产物中 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂的含量低于 常压环境。

2.4 硝酸镁基熔盐的制备

通过硝酸镁与硝酸钾制备混合熔盐,进一步 证明所制备硝酸镁的纯度以及硝酸镁的水解产 物。不同硝酸钾含量的混合盐的 DSC 测试结果 如图 10 所示。

同成分熔融化合物 2KNO₃ · Mg(NO₃),的组成 为 57.69% KNO3, 由图 10 可知其 DSC 曲线表现为 一个熔融峰,熔点为 223.95 ℃,与 Jänecke 等^[22]报 道的熔点 225 ℃ — 致。2KNO₃ · Mg(NO₃)₂ 与 KNO3的共晶点组成为 70.5% KNO3,其 DSC 表现 为两个吸热峰,一个是硝酸钾的晶型转变峰 I (130.45 ℃),另一个是共晶点熔融峰II(193.13 ℃)。 假设水解产物为 Mg(OH),,根据 Mg(OH),含量计 算产物中硝酸镁的含量并制备化合物 2KNO, · Mg(NO₃)₂,发现 DSC 曲线(58.20% KNO₃)并不是 一个熔融峰,而是两个吸热峰,一个是 2KNO3 · $M_g(NO_3)_2$ 与 KNO, 的 共 晶 点 熔 融 峰 II (191.60 ℃),另一个是 2KNO₃ · Mg(NO₃)液相 线的熔融峰Ⅲ(223.39℃)。因此,进一步确定了 硝酸镁的水解产物为 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂。硝酸 镁基混合熔盐的 DSC 结果还表明,硝酸镁的水解 产物未对硝酸镁与硝酸钾混合熔盐的熔点测定产

生影响。





3 结 论

通过对六水硝酸镁脱水产物的表征和定量分 析,考察了常压和真空环境下煅烧温度和时间对 六水硝酸镁脱水和水解规律的影响。六水硝酸镁 在脱水过程中发生水解反应生成碱式硝酸镁 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂,碱式硝酸镁在水溶液中进一 步水解为 Mg(OH)₂。随着煅烧时间的增加,脱水 产物中含水量逐渐减少,同时硝酸镁的水解产物 含量逐渐增加。随着煅烧温度的升高,硝酸镁的 脱水速率与水解速率随之提高。真空环境下煅烧 六水硝酸镁可显著降低硝酸镁的水解反应,较优 的制备工艺条件为真空环境230℃煅烧1.5 h,水 解产物 Mg₃(OH)₄(NO₃)₂含量为3.63%。制备 的无水硝酸镁可进一步用于硝酸镁基混合熔盐的 研究。

参考文献:

- 王敏,李锦丽,赵有璟,等.基于盐湖资源的硝酸熔盐储能材
 料性能研究[J].盐湖研究,2018,26(2):1-7.
- [2] Fernandez A G, Cabeza L F. Molten salt corrosion mechanisms of nitrate based thermalenergy storage materials for concentrated solar power plants: a review [J]. Sol. Energ. Mat. Sol. C., 2019,194;160-165.
- [3] Bin Mohammad M, Brooks G A, Rhamdhani M A. Premelting, melting, and degradationproperties of molten alkali nitrates: Li-

NO₃, NaNO₃, KNO₃, and binary NaNO₃ – KNO₃ [J]. Metall. mater. Trans. B, 2018, 49(3): 1482 – 1498.

- [4] Wu Y T, Li Y, Ren N, et al. Experimental study on the thermal stability of a new molten salt with low melting point for thermal energy storage applications [J]. Sol. Energ. Mat. Sol. C. ,2018, 176:181-189.
- [5] Reddy G R, Wang T, Mantha D. Thermodynamic properties of potassium nitrate - Magnesium Nitrate compound [2KNO₃ · Mg(NO₃)₂][J]. Thermochim. Acta, 2012, 531:6 - 11.
- [6] Wang T, Mantha D, Reddy G R. Thermodynamic properties of LiNO₃ - NaNO₃ - KNO₃ - 2KNO₃ • Mg(NO₃)₂ system [J]. Thermochim. Acta, 2013, 521:92 - 98.
- [7] 杜宝强,王怀有,李锦丽,等.面向太阳能光热发电的 NaNO₃-KNO₃-Mg(NO₃)₂三元硝酸熔盐[J].材料导报, 2017,31(9B):1-4.
- [8] Drake G, Freiberg L, AuYeung N. Reactive phase change materials for enhanced thermal energy storage[J]. Energ. Technol. , 2018,6(2):351-356.
- [9] Susman M D, Pham H N, Datye A K, et al. Factors governing MgO (111) faceting in the thermal decomposition of oxide precursors[J]. Chem. Mater. ,2018,30(8):2641 - 2650.
- [10] Madarasz J, Varga P P, Polkol G. Evolved gas analyses (TG/ DTA - MS and TG - FTIR) on dehydration and pyrolysis of magnesium nitrate hexahydrate in air and nitrogen[J]. J. Anal. Appl. Pyrol. ,2007,79:475-478.
- Paulik F, Paulik J, Arnold M, et al. Investigation on the thermal

 behavior of Mg(NO₃)₂ · 6H₂O I. the decomposition behavior
 ior[J]. J. Therm. Anal. ,1988,34(3):627 635.
- [12] Paulik F, Bessenyey Paulik E, Walther Paulik K. Differential thermal analysis under quasi – isothermal, quasi – isobaric conditions (Q – DTA) part III. mechanism of congruent and incongruent phase transformations of salt hydrates[J]. Thermochim. Acta, 2005, 430(1-2):59-65.
- [13] Migdal Mikuli A, Mikuli E, Dziembaj R, *et al.* Thermal decomposition of $[Mg(NH_3)_6](NO_3)_2$, $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ and $[Ni(ND_3)_6](NO_3)_2[J]$. Thermochim. Acta, 2004, 419 (1 2); 223 229.
- [14] Odochian L. Study of the nature of the crystallization water in some magnesium hydrates by thermal methods[J]. J. Therm. Anal., 1995, 45(6):1437-1448.
- [15] Madarasz J, Varga P P, Pokol G. Evolved gas analyses (TG/ DTA – MS and TG – FTIR) on dehydration and pyrolysis of magnesium nitrate hexahydrate in air and nitrogen[J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis,2007,79:475 – 478.
- [16] Jacob M U, Perlmutter D D. Thermal decomposition of metal nitrates and their hydrates [J]. Thermochim. Acta, 1982, 56 (3):253-260.
- Gabdullin A N, Molodykh A S, Nikonenko E A, et al. High temperature hydrolysis of magnesium nitrate hexahydrate [J].
 Russ. Metall. ,2017, (8):627-630.

- [18] EwingW W, Rasmussen H E. The temperature composition relations of the binary system maganous nitrate – water [J]. J. Am. Chem. Soc. ,1942,64:1443 – 1445.
- [19] Peleg M. Raman spectroscopic investigation of dehydration of solid magnesium – nitrate hexahydrate [J]. Isr. J. Chem., 1973,11(4):535-541.
- [20] Chang T G, Irish D E. Raman and infrared spectral study of magnesium nitrate – water systems [J]. J. Phys. Chem., 1973,

77(1):52-57.

- [21] 钟远,王敏,袁俊生.热分析法研究六水硝酸镁的脱水过程 与机理[J].材料导报,2020,(22).排版中
- [22] Jänecke V E. Das quaternäre system der nitrate von Na K -Ca - Mg und seine teilsysteme [J]. Zeitschrift fur elektrochemie und angewandte physikalische chemie Bd,1942,48:453 -512.

Hydrolysis Properties of Anhydrous Magnesium Nitrate during Preparation

ZHONG Yuan^{1,2,3}, YUAN Jun-sheng¹, WANG Min^{2,3}, WANG Huai-you^{2,3}, LI Jin-li^{2,3}, RAN Guang-fen^{2,3}

(1. School of Chemical Engineering and technology, Hebei University of Technology,

Tianjin, 300130, China; 2. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake

Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

3. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China)

Abstract: The preparation of magnesium nitrate by dehydrating magnesium nitrate hexahydrate was studied. During the dehydration process of magnesium nitrate hexahydrate, magnesium nitrate is inevitably hydrolyzed. The dehydration products were characterized by Powder X – ray diffraction (XRD), Raman and differential scanning calorimetry (DSC). The content of hydrolysis product was quantitatively analyzed based on its further hydrolysis to magnesium hydroxide in water solution. In order to reduce the hydrolysis of magnesium nitrate, the influence of calcination temperature, calcination time and ambient pressure on dehydration products were evaluated systematically. The results show that magnesium nitrate is hydrolyzed to its basic salt $Mg_3(OH)_4(NO_3)_2$ when calcining magnesium nitrate hexahydrate in air environment, and the basic salt can be further hydrolyzed to Mg(OH). Water contents of dehydration products decrease with calcination time and temperature. In the meantime, the contents of $Mg_3(OH)_4(NO_3)_2$ in dehydration products increase with calcination temperature and time. Calcining $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in vacuum is an efficient way to prepare magnesium nitrate with less content of Mg3 (OH)4 (NO3)2 compared to in atmospheric environment. The content of $Mg_3(OH)_4(NO_3)_2$ is as low as 3.63% when $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ is calcined at 230 °C for 1.5 h in vacuum. Magnesium nitrate prepared and potassium nitrate were mixed and melted, and then mixtures were measured through DSC. These DSC curves of mixtures further confirm the hydrolysis product $Mg_3(OH)_4(NO_3)_2$ and the content of magnesium nitrate. Moreover, these DSC curves show that $Mg_3(OH)_4(NO_3)$ in magnesium nitrate do not affect the melting point of mixtures. Magnesium nitrate prepared can be used for the study of magnesium nitrate based molten salts.

Key words Magnesium nitrate; Hydrates; Dehydration; Hydrolysis; Preparation