

热解法由察尔汉盐湖水氯镁石 制取氧化镁及盐酸

宋明礼 刘振才 彭存文

一、前 言

青海察尔汉盐湖是以钾、镁盐为主的氯化物型盐湖，在其晶间卤水和地表湖水中蕴藏着丰富的氯化钾和氯化镁资源，后者可作为制取氧化镁的工业原料。

众所周知，由氯化镁水合物制取氧化镁有直接热解法、石灰法和碳铵法。其中以直接热解法的工艺较为简单，它不需要消耗任何辅助原料，但过程中要解决大量付产氯化氢的回收和利用问题。用热解法由氯化镁水合物制取氧化镁，目前国内外广泛研究高温热解技术和两次热解工艺(1—4)。但是这些方法都要消耗大量热能，后者还要消耗大量的清水。近来，国外还对氯化镁水合物在水蒸汽中高温热解进行了研究。该法虽然能加速氯化镁的热解速度，但是它也要消耗大量的热能，同时尾气中氯化氢不便于回收利用。

为了改进氯化镁水合物热解工艺，本试验通过氯化镁水解产物碱式氯化镁制备高纯氧化镁，以便降低热解温度，提高氧化镁产品纯度，同时使尾气中低浓度的氯化氢便于回收利用。本方法在国内外尚属新工艺研究。

二、实验用原料及试验装置

(一)原 料

试验用原料是察尔汉钾肥厂水氯镁石沟

槽矿，其化学组成见表1。

表1. 察尔汉钾肥厂水氯镁石的化学组成

矿 名	化 学 组 成 (重 量 %)				
	MgCl ₂	NaCl	KCl	MgSO ₄	B ₂ O ₃
沟 槽 矿 I	44.95	1.08	0.56	0.09	0.0055
沟 槽 矿 II	44.84	1.30	0.71	0.10	0.0042
沟 槽 矿 III	44.24	1.71	1.01	0.14	0.0064

(二)试验装置

- 1.水氯镁石净制装置为实验室一般仪器，不同的是用离心分离代替真空抽滤。
- 2.水氯镁石热分解试验装置如图1所示。

三、工艺试验部分

(一)水氯镁石净制

察尔汉盐田卤水经日晒析出的水氯镁石，含有一定数量的氯化钠、氯化钾、硫酸盐和硼酸盐等杂质。这些杂质都会影响氧化镁产品的纯度。因此，以其为原料制取高纯氧化镁时，需要进行净制。本试验采用溶解再结晶法进行了原料净制试验。试验结果见表2。从表2数据可以看出，水氯镁石用溶解再结晶法净制后，大部分氯化钠和氯化钾存留于残渣中，分离残渣后的氯化镁溶液

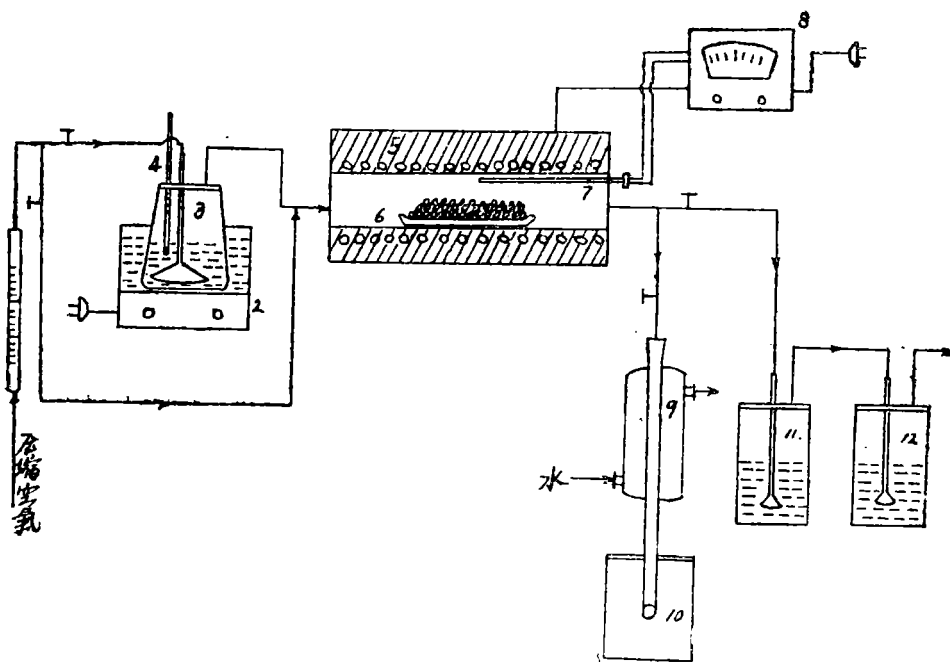


图1 水氯镁石热分解试验装置

- 1.转子流量计 2.恒温水浴 3.湿空气制备器 4.水银温度计 5. $\phi 30$ 毫米管式炉 6.盛料器
7.热电偶 8.温度控制器 9.冷凝器 10.冷凝酸收集器 11.12.气体吸收器

经过蒸发、冷却结晶，最后制得氯化钠、氯化钾、硫酸盐和硼酸盐等杂质的总含量低于0.5%的精制水氯镁石。

根据试验结果计算，制备一公斤精制水氯镁石需蒸发水量0.29~0.30公斤，消耗水氯镁石矿1.23~1.24公斤，精制水氯镁石的产率为80.79~81.48%。

(二)碱式氯化镁的制备试验

为了确定制备碱式氯化镁的优惠工艺条件，在实验室用含有45.80% MgCl_2 、0.28% NaCl 、0.10% KCl 、0.04% MgSO_4 和0.0018% B_2O_3 的精制水氯镁石进行了试验。试验中可变因素是热解温度，热解时间，空气中含水量和钠、钾氯化物杂质的含量。试验结果如图2所示。

从图2可以看出，在水氯镁石水解反应过程中，主要影响因素有热解温度，热解时间，空气含水量以及原料中钠、钾氯化物杂

质的含量，现就它们之间的关系分述如下。

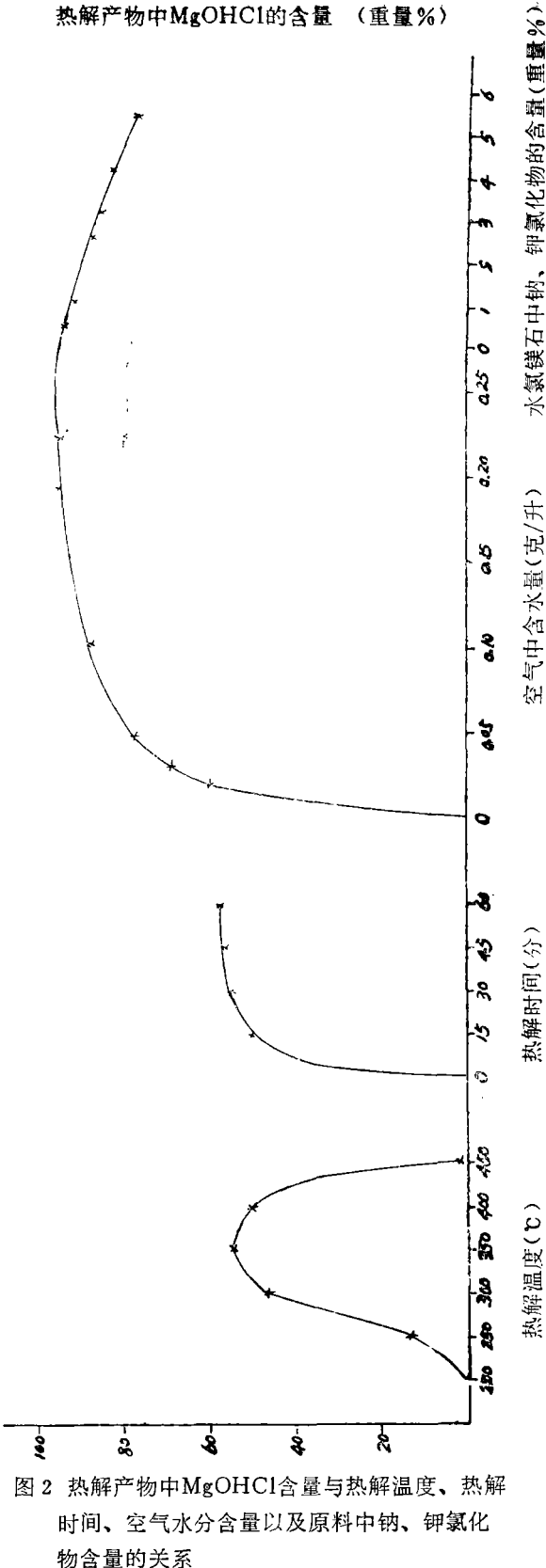
精制水氯镁石在空气气流中以不同温度热解30分钟后，热解产物中 MgOHCl 的含量是随着温度的增高而增加。但是，当加热到400℃时，由于碱式氯化镁开始分解成氧化镁，此时热解产物中 MgOHCl 的含量则开始下降，根据试验结果热解温度以350℃为宜。

当精制水氯镁石在350℃的空气气流中热解时，热解产物中 MgOHCl 的含量是随着热解时间的增加而增加，由于氯化镁水解反应速度较快，在30分钟时反应基本完成，根据试验结果热解时间以30分钟为宜。

空气中水份含量对氯化镁的水解反应有着明显的影响，当空气流速为5.7厘米/秒，热解温度为350℃时，精制水氯镁石在含水量不同的空气流中热解30分钟，热解产物中碱式氯化镁含量是随着空气中水份含量的增加而增加。当空气中水份含量由0.019克/升增加到0.19克/升时，热解产物中 MgOHCl 的

表 2 水 氯 镁 石 净 制 试 验 结 果

编 号	水			氯 镁 石			加 入 水 量 (克)	溶 解 温 度 (℃)	搅 拌 时 间 (分)	蒸 发 温 度 (℃)	蒸 发 水 量 (克)	蒸 发 去 水 率 (%)	冷 却 温 度 (℃)	精 制 水					精 制 水 氯 镁 石 产 率 (%)			
	加 入 量 (克)	化 学 组 成 (重 量 %)			重 量 (克)	化 学 组 成 (重 量 %)								精 制 水 氯 镁 石 需 耗 水 量 (公斤)	精 制 水 氯 镁 石 需 发 水 量 (公斤)							
		MgCl ₂	NaCl	KCl		MgSO ₄										B ₂ O ₃	MgCl ₂	NaCl		KCl	MgSO ₄	B ₂ O ₃
1	2100	44.95	1.08	0.56	0.09	0.0055	596	20	30	100—105	503	20	20	1668	45.77	0.18	0.10	0.03	0.0019	1.24	0.30	80.83
2	2100	44.98	1.30	0.71	0.10	0.0042	591	20	30	100—105	496	20	20	1666	45.68	0.17	0.10	0.03	0.0023	1.24	0.30	80.79
3	2100	44.24	1.71	1.01	0.14	0.0064	597	20	30	100—105	474	20	20	1662	45.57	0.20	0.09	0.09	0.0029	1.23	0.29	81.48



含量由60.37%增加到96.24%，若继续增加空气中水分含量，碱式氯化镁的含量无显著变化。根据试验结果空气中水份含量以0.19克/升为宜。

根据条件试验确定优惠的工艺条件进行了碱式氯化镁的制备试验。试验结果（详见表3）表明，当热解温度为350℃，空气流速为5.7厘米/秒时，精制水氯镁石在含水量为0.19克/升的空气气流中热解30分钟，可以获得纯度为95.76~96.13%的碱式氯化镁。碱式氯化镁的产率稳定在98.50~98.87%之间。

（三）碱式氯化镁热分解试验

为了确定碱式氯化镁热分解优惠工艺条件，在实验室用含有96.82% MgOHCl、0.70% NaCl、0.29% KCl、1.93% MgCl₂、0.07% MgSO₄和0.0032% B₂O₃的碱式氯化镁进行了试验。试验中可变因素是热解温度、热解时间和碱式氯化镁中钠、钾氯化物杂质的含量。试验结果见图3。

从图3可以看出，在碱式氯化镁热解反应过程中，主要影响因素有热解温度、热解时间和原料中钠、钾氯化物杂质的含量。现就它们之间的关系分述如下。

当空气流速为16.4厘米/秒时，碱式氯化镁在含水量为0.019克/升的空气气流中以不同温度热解30分钟后，热解产物中MgO的含量是随着温度的增高而增加。当热解温度由400℃增高到600℃时，MgO含量由15.90%增加到96.83%，根据试验结果热解温度以600℃为宜。

当碱式氯化镁在温度为600℃，含水量为0.019克/升的空气气流中热解时，热解产物中MgO的含量是随着热解时间的增加而增加。由于碱式氯化镁的分解速度较快，在45分钟时分解反应基本完成。根据试验结果热解时间以45分钟为宜。

当热解不同钠、钾氯化物含量的碱式氯化镁时，热解产物中MgO的含量是随着原料

表 3 碱 式 氯 化 镁 制 备 试 验 结 果

编 号	精 制 水 氯 镁 石				热 解 温 度 (℃)	热 解 时 间 (分)	空 气 流 速 (厘 米 /秒)	空 气 含 水 量 (克/升)	水 解 产 物						碱式 氯化 镁产 率 (%)				
	加 入 量 (克)	化 学 组 成 (重 量 %)							水解 产物 重量 (克)	化 学 组 成 (重 量 %)									
		MgCl ₂	NaCl	KCl						MgSO ₄	B ₂ O ₃	MgO	NaCl	KCl		MgSO ₄	B ₂ O ₃		
1	20	45.80	0.28	0.10	0.04	0.0018	350	30	5.7	0.19	7.6	2.74	96.10	微	0.73	0.26	0.06	0.0035	98.85
2	20	45.80	0.28	0.10	0.04	0.0018	350	30	5.7	0.19	7.6	3.16	95.76	微	0.78	0.28	0.08	0.0032	98.50
3	20	45.80	0.28	0.10	0.04	0.0018	350	30	5.7	0.19	7.6	2.99	95.13	微	0.81	0.29	0.08	0.0035	98.87

热解产物中Mgo的含量(重量%)

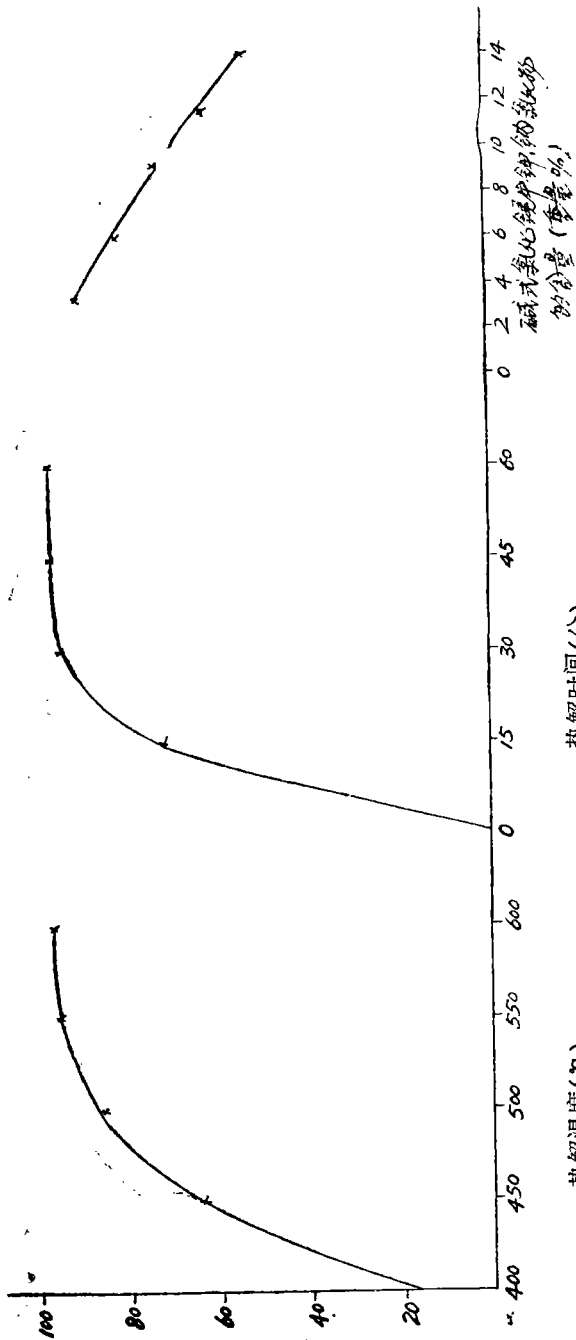


图 3 热解产物中 MgO 含量与热解温度、热解时间以及原料中钠、钾氯化物含量的关系

表 4

编 号	碱 式 氯 化 镁				热 解 温 度 (℃)	热 解 时 间 (分)	空 气 流 速 (厘米/秒)	空 气 含 水 量 (克/升)	热 解 产 物				氧化 镁 产 率 (%)						
	加 入 量 (克)	化 学 组 成 (重 量 %)							热解产物重量 (克)	化 学 组 成 (重 量 %)									
		化 学 组 成 (重 量 %)								化 学 组 成 (重 量 %)									
		MgOHCl	NaCl	KCl						MgCl ₂	MgSO ₄	B ₂ O ₃		MgO	MgCl ₂	NaCl	KCl	MgSO ₄	B ₂ O ₃
1	8	96.82	0.70	0.29	1.93	0.07	0.0032	600	45	16.4	0.019	4.2	97.39	0.77	1.23	0.51	0.11	0.0048	99.86
2	8	96.82	0.70	0.29	1.93	0.07	0.0032	600	45	16.4	0.019	4.2	97.53	0.74	1.30	0.54	0.11	0.0052	99.61
3	8	96.82	0.70	0.29	1.93	0.07	0.0032	600	45	16.4	0.019	4.2	97.37	0.98	1.30	0.54	0.11	0.0074	99.85
4	8	96.82	0.70	0.29	1.93	0.07	0.0032	600	45	16.4	0.019	4.2	97.52	1.01	1.30	0.54	0.12	0.0077	99.59

表 5 水 氣 鎂 石 水 解 尾 气 中 HCl 的 回 收 试 验 结 果

编 号	精制水氯鎂石		气体 进口 温度 (℃)	气体 出口 温度 (℃)	冷却水 进口 温度 (℃)	冷却水 出口 温度 (℃)	水 解 产 物		#1 冷 凝 盐 酸		#2 冷 凝 盐 酸		HCl 吸 收 率 (%)	尾 气 中 残 存 HCl 量 (毫克/升)
	加入量 (克)	Cl含量 (%)					MgOHCl 重 (克)	Cl 含 量 (%)	获 得 量 (克)	HCl含量 (%)	获 得 量 (克)	HCl含量 (%)		
1	20	34.33	243	16	12	15	7.6	46.99	22	13.45	2.5	13.25	97.05	0.48
2	20	34.33	242	16	12	15	7.6	47.18	22	13.90	2.0	8.22	97.62	0.38
3	20	34.33	242	16	12	15	7.6	47.25	22	13.73	2.5	9.72	96.73	0.53

表 6 碱 式 氯 化 鎂 热 解 尾 气 中 HCl 的 回 收 试 验 结 果

编 号	碱式氯化镁		气体 进口 温度 (℃)	气体 出口 温度 (℃)	冷却 水进 口温 度 (℃)	冷却 水出 口温 度 (℃)	热 解 产 物		#1 吸 收 器			#2 吸 收 器			HCl 吸 收 率 (%)	尾气中 残 存 HCl 量 (毫克/升)		
	加入量 (克)	Cl 含 量 (%)					MgO 重 量 (克)	Cl 含 量 (%)	吸 收 前	吸 收 后	吸 收 前	吸 收 后	吸 收 前	吸 收 后				
																	盐酸重量 (克)	HCl含量 (%)
1	8	46.72	387	19	14	20	4.2	1.56	20	14.75	24.0	24.77	10	14.75	10.3	20.14	94.96	0.58
2	8	46.72	387	20	14	20	4.2	1.86	20	14.75	24.1	24.75	10	14.75	10.5	19.82	95.55	0.51
3	8	46.72	387	20	15	21	4.2	1.86	20	24.63	23.3	25.85	20	14.75	21.6	24.70	92.55	0.86
4	8	46.72	387	20	15	21	4.2	1.84	20	24.63	23.1	25.91	20	14.75	21.7	24.88	93.35	0.77

中氯化钠和氯化钾含量的增加而降低。因此，欲制高纯氧化镁，必须最大限度地除去原料中的钠、钾氯化物杂质。

根据条件试验确定优惠的工艺条件进行了氧化镁的制备试验。试验结果(详见表4)表明,当热解温度为600℃,空气流速为16.4厘米/秒时,碱式氯化镁在含水量为0.019克/升的空气流中热解45分钟,可以获得纯度大于97%的高纯氧化镁,氧化镁的产率大于99%。

(四)尾气中HCl的回收试验

通过水氯镁石水解产物碱式氯化镁制取氧化镁,尾气中一般约含2~4%(体积)的HCl,为了回收其中低浓度的氯化氢,按照试验确定的优惠条件,采用两级回收方式对尾气中的HCl进行了初步回收试验。试验结果见表5和表6。

表5、6数据表明,在水氯镁石水解阶段,因为尾气中有足够的水汽量,所以通过冷凝回收的方式获得含14~15% HCl的稀盐酸, HCl吸收率大于95%,尾气中残存的HCl量为0.38~0.53毫克/升。在碱式氯化镁分解阶段,因为尾气中水汽含量较低,所以尾气中的HCl采用水解阶段得到的稀盐酸进行吸收,经两次吸收后,最后获得约含24~26% HCl的盐酸, HCl吸收率大于90%,尾气中残存的HCl量为0.51~0.86毫克/升。

(五)死烧试验

为检验所得氧化镁制镁砂之物化性能,曾进行了初步死烧试验。试验是将氧化镁干粉压制成圆柱体,制柱压力1500公斤/厘米²,圆柱尺寸φ37×20毫米,重约40克,然后在1800℃高温窑中烧死,试验结果见表7。

从表7数据可以看出,由于氯化镁热解

表7 镁砂物理化学性能

性 能	类 别	轻 烧	死 烧
		氧 化 镁	氧 化 镁
化 学 成 分 (重 量 %)	MgO	97.52	98.99
	CaO		0.026
	SiO ₂		0.17
	Fe ₂ O ₃		0.020
	Al ₂ O ₃		0.048
	B ₂ O ₃	<0.01	<0.01
	Cl ⁻	1.84	0.16
	灼减		0.40
体 积 密 度	(克/厘米 ³)		2.38
显 气 孔 率	(%)		32.0
吸 水 率	(%)		13.4

产物的活性较差,可以采用一般死烧方法制得的镁砂,尽管氧化镁含量可达98.99%,但是体积密度只有2.35~2.38克/厘米³。因此,欲提高镁砂的体积密度,应改善氯化镁热解产物的活性,或研究相应的死烧条件。

四、结 论

1.本工艺采用青海察尔汉盐湖水氯镁石为原料,经净化后,可以获得氯化钠、氯化钾、硫酸盐和硼酸盐等杂质总含量低于0.5%

的精制水氯镁石。

2.当温度为350℃时,精制水氯镁石在含有一定水分含量的空气气流中热解30分钟,可以获得纯度大于95%的碱式氯化镁,其产率大于98%。该碱式氯化镁在600℃空气气流热解45分钟,可以获得纯度大于97%的高纯氧化镁,其产率大于99%。试验结果表明,通过水氯镁石水解产物碱式氯化镁制取高纯氧化镁在技术上是可行的。

3.尾气中低浓度的HCl经两级回收后,最后能得到约含24~26% HCl的盐酸、HCl吸收率在95%左右。

4.氯化镁热解料死烧试验结果表明,除体积密度较差外,其它指标均可达到优质镁砂的标准。

5.本工艺的的优点在于工艺流程较为简单,热解温度较低,氧化镁产品纯度高,它可用于生产低硼高纯镁砂,尾气中的HCl易于回收,其残存的HCl量小于1毫克/升。

五、工艺中有关几个问题的讨论

1.在原料净化中,分离精制水氯镁石后的母液,除主要含氯化镁外,其中还富集有一定数量的硫酸盐和硼酸盐,母液量约为饱和氯化镁水的十分之一,由于母液数量较小,建议将它排入盐湖。

2.当原料中含有钠、钾氯化物时,无论是对水氯镁石的水解反应还是碱式氯化镁的热分解反应都有着一定的影响。在水解反应阶段,会使氯化镁水解率降低,在碱式氯化镁

热解反应阶段,会使碱式氯化镁分解不完全。这可能是由于在高温下氯化钠、氯化钾同氯化镁生成钠光卤石和钾光卤石之故,符合文献^[6,7]所述。

3.由于氯化镁热解产物的活性较差,所以用一般死烧的方法很难达到高体积密度的镁砂。但是,采用向氯化镁热解产物中添加表面活性剂(亚硫酸纸浆废液或C₆~C₉合成脂肪酸)进行振荡活化的方法,可以获得体积密度为3.20~3.33克/厘米³,开口气孔率为1.60~4.0%的镁砂^[8]。因此,只要改善氯化镁热解产物的活性,便可能制得高密度的镁砂。

参考文献

- [1] 美国专利 No. 1, 426, 567.
- [2] Chemical Engineering Vol. 63, No. 8, 1956, 346—49.
- [3] R. N. Sapre, M. P. Bhatt, J of Sci. Industr. Res.; Vol. 21 D, No. 2, 1962, 53—55.
- [4] 太钢耐火厂、鞍山焦耐院, 确定生产高纯镁砂工艺因素水平试验小结 1975. 3.
- [5] 美国矿务局研究报告, 第7922号.
- [6] А. И. Орехова, Е. И. Савикова, Р. П. Пелекова, Цветная Металлургия, No. 2, 1978, 63—66.
- [7] А. И. Орехова, Т. Т. Распопова, В. Л. Браяловская, Цветная Металлургия, No. 2, 1974, 78—81
- [8] 国外耐火材料 No. 3, 1980, 14—16.