

水氯镁石脱水研究的进展与展望

陈建军 马玉涛

(青海大学化工学院, 西宁, 810016)

摘要 介绍了几十年以来水氯镁石脱水研究的进展, 给出了该项研究在热力学、动力学以及相平衡等领域中的最新成果, 并介绍了脱水过程中关键技术难题以及该项目研究目前存在的问题。同时, 预测了该研究项目的工业应用前景。

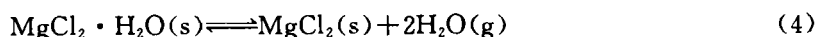
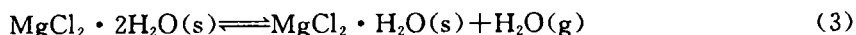
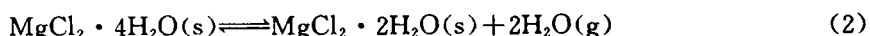
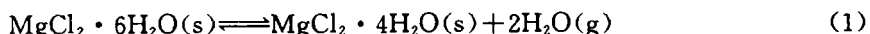
关键词 水氯镁石 脱水 进展 应用前景

海水、井矿盐卤水及盐湖卤水中含有丰富的镁盐资源, 氯化镁作为盐化工生产的副产品在工业生产中得到了广泛应用。它是生产硫酸镁、氢氧化镁、氧化镁以及轻质碳酸镁的化工基本原料^[1,2]。氯化镁被广泛地应用于冶金、建筑材料、纺织、食品、耐火材料等行业^[3,4]。另外, 氯化镁还用作冷冻剂、溶雪剂及复合肥料^[5,6]。水氯镁石脱水后作为电解镁的原料。

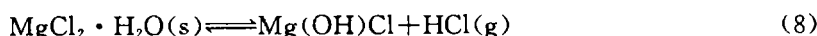
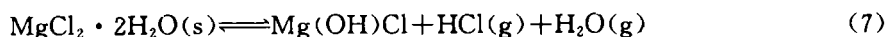
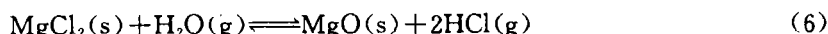
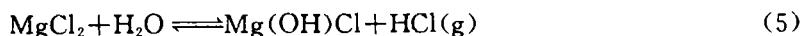
常态下氯化镁以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在。以水氯镁石脱水料作为镁电解工业原料的路线是目前金属镁工业发展最先进、最理想的工艺路线。几十年乃至近百年来, 世界各国科技人员在水氯镁石脱水过程进行了大量的研究。

1 氯化镁水合物脱水过程及关键技术难点

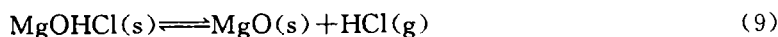
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在一定条件下加热可进行如下脱水反应^[7]:



脱水过程中易发生下列副反应:



在一定条件下还可以发生如下反应^[8]:



六水化合物和四水化合物脱水较易, 水解反应的干扰不大。二水化合物及一水化合物的脱水需要较高温度。若在热空气中加热脱水, 必然有水解反应发生。因此, 水氯镁石脱水研究的

关键问题是抑制副反应,使脱水反应尽可能彻底。

2 水氯镁石脱水研究进展

2.1 脱水方法及 $\text{MgCl}_2\text{—MgO}$ 体系相图研究

六十年代,水氯镁石脱水有不少是工艺路线方面的研究,多以 HCl 为保护性气体,使用流化床反应器。Nadler, murray^[9] 将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在三个连续的流化床内,分别脱至 4、2 和 1 个水。其中第一、二级流化床以惰性气体为流化气体,第三级流化床内引入 HCl 气体。微量水则在 714—820℃ 和 HCl 气氛下除去,有水解反应发生,而且温度较高。Murray, Nadler^[10] 利用平衡原理在 HCl 保护性气体下进行加热脱水。整个过程分两步进行:第一步 HCl 和 H_2O 的分压比控制大于 2.5;第二步将处理过的氯化镁喷入流化床,以预热至 660℃ 的 HCl 为流化气体,制得可作为电解镁原料的氯化镁。Carles N. Kimberlin, Jr 则用喷淋法脱水首先制取二水氯化镁^[11],然后将其送入 775℃ 的熔融氯化镁反应区进行脱水,并通入 HCl 气体以便将生成的 MgO 转化为 MgCl_2 。

E. Richard Nightingale, Jr 则在脱水过程中引入了液氨进行间接脱水^[12,13],首先利用传统的方法获取含 2—4% H_2O 的氯化镁,在 60℃ 和 25kg/cm² 压力下将其与 70% 的液氨,2—5% NH_4Cl 及 20% 液态烃类化合物混合。该过程中水溶解在液氨和液态烃类化合物中,生成的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 在 400℃ 和 0.1—2.5MPa 下分解为 MgCl_2 和 NH_3 ,含水量 < 0.01mol。Eugene R. Nihgtinale, Jr 同年发明了更加简单的工艺路线,水氯镁石首先在第一级流化床内脱至二水合物,在 115—300℃ 下引入液氨,生成的 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 在第二级流化床内(250—550℃)分解成 MgCl_2 和 NH_3 ,生成的 NH_3 经干燥再重复使用。

八十年代,鄢如萍等进行了铵光卤石法制取无水氯化镁的研究^[14]。该方法是以水氯镁石和氯化铵为原料合成铵光卤石,然后经流化态脱水、脱铵制得近无水的氯化镁。这种工艺能耗低,铵耗高,对空气湿度有较高的要求。

八十年代初,陈新民等研究了 $\text{HCl—H}_2\text{O—}$ 惰性气体气氛下 $\text{MgCl}_2\text{—MgO}$ 的相图^[15],并与 Moldenhauer^[16] 以及 Обыхов^[17] 的试验数据进行了比较,绘制了不同温度下的等温相图,并对氯化镁水合物的脱水过程应采取的工艺条件作了物理化学分析。为了制得无水氯化镁,脱水过程的反应条件应控制在相图中的 MgCl_2 区域。根据相图分析给出了如下结论:(1)惰性气体的存在可降低反应温度,可使用 N_2 、 O_2 及少量 CO_2 等。(2)反应气氛中 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ 应该以反应温度来确定。当反应温度为 300℃ 时,此比例略高于 1.5;当反应温度为 250℃ 时,此比例约为 2.0;温度更高,比例更低一点。(3)为保证流化顺利进行,进气中必须有适当的稀释气体。在脱水过程中,掺加稀释气体能降低脱水温度。(4) HCl 气氛下的逆流脱水在热能利用上较为经济合理。根据相图原理,陈新民等引入 N_2 为惰性气体,在 $\text{HCl—H}_2\text{O}$ 混合气体气氛下进行了氯化镁水合物热分解综合研究,得到了与 $\text{HCl—H}_2\text{O}$ 气氛下类似的脱水曲线。

HCl 气氛下水氯镁石脱水需要较高的温度(一般约为 450℃),能耗大,而且在高温下设备腐蚀严重。

七十年代末,徐日瑶进行了 Cl_2 气氛下的氯化镁脱水的物理化学研究^[18];厦门电解镁厂在有氯气气氛的条件下进行脱水,产品中 MO 含量低,但耗氯量大。1988 年德国专利报道了水氯镁石喷淋和流化脱水结合的脱水工艺^[19]。

马培华等于九十年代发明了新的水氯镁石脱水工艺^[20]。该方法是使氯气在催化剂作用的

流化气氛下提高脱水效果。混合加热气中的氯气量为 5%，脱水产物组成为： MgCl 98—99%； MgO 0.1—0.3%； H_2O 0.2—1.0%。操作温度 250℃左右。马培华等在以上研究基础上，以察尔汗盐湖产水氯镁石为原料进行的脱水扩大试验研究于 1997 年通过鉴定^[21]。

2.2 热力学及动力学研究

K. K. Kelley 在 1945 年^[22]进行了水氯镁石脱水的热力学研究，总结出一套包括生成热、标准熵和热熔的热力学数据。但有一定的误差，特别是有关 MgOHCl 的数据误差较大。

Lescoeur、Derby、Конбырев、Sano^[23,24,25,26]等进行过六水化合物和四水化合物脱水研究，其热力学数据比较吻合。陈新民等利用热重分析设备进一步总结、综合了二水及一水化合物脱水过程的热力学数据^[27]，各反应的平衡数据如下：

- 反应(1) $\log(P_{\text{H}_2\text{O}})_1 = -3012/T + 7.09$
- 反应(2) $\log(P_{\text{H}_2\text{O}})_2 = -3430/T + 7.39$
- 反应(3) $\log(P_{\text{H}_2\text{O}})_3 = -3300/T + 6.45$
- 反应(4) $\log(P_{\text{H}_2\text{O}})_4 = -400/T + 6.60$
- 反应(6) $\log K_6 = \log(P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2\text{O}})_6 = -4780/T + 5.90$
- 反应(7) $\log K_7 = \log(P_{\text{HCl}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})_7 = -6820/T + 12.39$
- 反应(8) $\log K_8 = \log(P_{\text{HCl}})_8 = -3520/T + 5.94$
- 反应(9) $\log K_9 = \log(P_{\text{HCl}})_9 = -5140/T + 6.35$

1978 年，Zh. Neorg. Khim^[28]用 DTA 结合对气相组成的化学分析，研究了压力对水氯镁石脱水的影响情况。所研究的压力变化范围为 101.858—533KN/m²。发现氯化镁的水解温度随压力的降低而降低。

1978 年 H. Moscowitz 研究了氯化镁氯化过程(反应 6 的逆过程)和一水合氯化镁脱水过程的动力学行为^[29]。发现氯化过程为准一级反应(HCl 大量过量)；脱水过程为一级反应。以上两过程中达到指定转化率(99%)所需的时间—温度曲线的交点处即为最佳操作点。两过程的动力学方程、活化能及比速率如下：

过 程	动力学方程	活化能	比速率
氯 化	$\ln K_c = 0.614 - (1.33/T) \cdot 10^3$	11.26kj/deg. mol	0.02g/min. cm ²
脱 水	$\ln K_a = 1.552 - (2.365/T) \cdot 10^3$	19.60kj/deg. mol	0.013g/min. cm ²

综观而言，八十年代以前水氯镁石的脱水研究工作尽管进行了许多，但反应动力学的测定工作做得很少。1987 年 Kirsh^[30]用 DTA, TG, DTG, IX, X-Ray 和 Mg 、 Cl 的化学分析方法研究了六水合氯化镁的热分解及其动力学过程，用几种方法计算了反应的动力学参数，活化能、指数因子及表现反应级数和表现活化能随着镁的水合数的减少而加；脱氯化氢过程具有最高的活化能。1988 年 А. И. ОрехаBa 等通过差热分析研究沃尔高歌拉特矿区水氯镁石的脱水热力学^[31]，由于 NaCl 的存在，矿区水氯镁石中含有 $0.5\text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ；该研究确定了结晶产品脱水时生成化合物的脱水、水解和热解温度，用近似方法计算出文献中未曾报道的这些化合物的热力学常数，对由矿区水氯镁石生产电解镁原料 MgCl_2 的研究很有意义。

3 水氯镁石脱水研究存在的总是及其应用前景

3.1 存在的问题

就脱水工艺而言,采用 HCl 保护性气氛化的工艺路线相对可行。目前有一定的技术问题需要解决。如何有效地循环使用 HCl 气体、减少对设备的腐蚀是这一种工艺所需要解决的问题——脱水过程的热力学和动力学研究相对薄弱,影响该项目研究实现工业化的过程。

就反应设备而言,流化床的优化、吸收流化尾气 HCl 中的水分所需设备的选型和优化也是今后该项目研究的主要内容之一。

3.2 在电解镁工业中的应用前景

早在三四十年代,前苏联开始了以矿产光卤石为原料电解制镁的工业化生产^[32];青海民和镁厂目前采用前苏联四五十年代的光卤石脱水炼镁工艺。这种工艺较繁琐,成本高。以氯化菱镁矿为原料氯化、电解制镁工艺也存在能耗高、无法实现氯平衡等缺点。水氯镁石流态化脱水制取电解镁原料的工艺路线具有较好的前景。八十年代挪威 Nordk Hydro 公司采用上述工艺取得成功。美国 Magcorp 公司^[33]用大盐湖卤水,经浓缩、精制获取水氯镁石,采用氯气保护气氛催化流态化脱水,生产电解镁原料氯化镁。加拿大 Magcan 工厂也将水氯镁石脱水工艺应用于电解镁生产。我国察尔汗盐湖氯化镁储量多达 16 亿吨,青海钾肥厂提钾后的老卤中氯化镁含量很高,长期以来这种卤水被排到盐湖中,已造成“镁害”^[34]。此老卤经盐田自然蒸发可获得纯度为 98% 的水氯镁石。水氯镁石流态化脱水工业化生产一旦得以实现,将极大推动我国镁工业的发展,也将给盐湖资源的综合开发和利用创出一条新路。

参 考 文 献

- [1]郭起海,陕西化工,97(3):14.
- [2]沈朴,环境保护,89(10):20—22.
- [3]铁大武,沈阳建筑工程学院院报,90,6(4),88—92.
- [4]王慧中,印染,93,19(5):46.
- [5]董玉京,饲料与畜牧,92(6):28—32.
- [6]Д y, H; 张庚华,国外畜牧学,89(3):33—34.
- [7]马欣华,卤水与化工,化学工业出版社,1995,187.
- [8]有色金属提取冶金手册(镁),冶金工业出版社,1992:65—92.
- [9]Nadler, Murray, U. S. 3,395,977(Cl. 23—91), 06 Aug 1968.
- [10]Murray, Nadler, Fr. 1,476,331(Cl. C01f).
- [11]Charles N. Kimberlin, Jr U. S. 3,336,107(Cl. 23—91), Aug. 15, 1967.
- [12]Eugene R. Nightingale, Jr. U. S. 3,347,626(Cl. 23—91) Oct. 17, 1967.
- [13]E. Richard Nightingale, Jr. Fr. 1,474,325(Cl. C01f), March, 24, 1967.
- [14]鄢如萍,夏树屏,青海省自然科学优秀论文集,1983,200—210.
- [15]陈新民等,中南矿业学院学报,1980(1):1.
- [16]W. Moldenhauer; Z. anorg. Chemic, 1960, 51, 382.
- [17]Обухов, Тр. всесоюзноТадюинево—МагниевогоИнститута“ВАМИ”1972, 12—12, 5.
- [18]徐日瑶,中南矿业学院,“Cl₂气氛下氯化镁脱水的物理化学分析”, 1978, 9.
- [19]夏树屏,盐湖研究, 1991(2), 45De 3702592A₁(1988. 8).
- [20]中国科学院青海盐湖研究所,“水氯镁石流态化脱水制取无水氯化镁新工艺的研究”, 1993, 10.
- [21]中国科学院青海盐湖研究所,“水氯镁石新工艺扩大试验总结”, 1997, 6.
- [22]K. K. Kelley; Energy Requirements and Equilibrium in Dehydration, Hydrolysis, and Decomposition of Magnesium Chloride, U. S. Bur. Mines, 1945.
- [23]H. Lescoeur, Ann. Chem. Phys, 1894, (7), 2:85.
- [24]J. H. Derby, V. Yngve, J. Am. Chem. Soc, 1916, 38:1443.
- [25]Н. У. конбырее, г. у. Вереэоескппю, Тр. всео юэното Адюинево — МагниевогоИнститута “ВАМИ”, 1935, 11—12.
- [26]K. Sano; SCI. Rep. Tohoku, 1936, 125:185.
- [27]陈新民等,中南矿业学院学报, 1979(1):15—26.
- [28]Zh. Neorg, Khim, 1978, 23(7):1764—6.
- [29]H. Moscowitz, etc. Ind. Eng. Chem. Prod. Dev, 1978, 17:156—160.
- [30]Y. Kirsh, S. Yariv, ect. J. Thermal Anal. , 1987, 32:392—408.
- [31]А. И. Орехаваюждх, Ио. 1988, 3628—632. . . .
- [32]Pavel. G. Detkov 等, 轻金属, 1997(7):40—43.
- [33]Dr. Howard Kaplan, Light Metal Age, June, 1990:18—20.

[34]马培华等,化学进展,1995,9,214.

Study Progress on the Dehydration of Magnesium Chloride and Outlook

Chen Jianjun Mu Yutao

(Qinghai University, College of Chemical Engineering, Xinin, 810016)

Abstract

This paper introduces the study progress on the dehydration of magnesium chloride during the last several decades. The most new fruits achieved in the areas of thermodynamics, kinetics and the equilibration of phases are given here. The article also introduces the technological problems faced by the process of dehydration and foretells the futures of the industrial application of this study, meantime.

Keywords Magnesium chloride, Dehydration, Advancement, The future of application.