

盐湖氯化镁石制取金属镁及高纯镁砂的生产技术

徐日瑶, 刘宏专

(中南大学冶金科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要: 介绍了盐湖氯化镁石用溶剂络合, NH_3 螯合结晶脱水, 制取无水氯化镁, 电解制镁技术。用螯合物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$) 脱氨后的 NH_3 与 MgCl_2 溶液作用生产高纯镁砂; 直接用 NH_3 与 MgCl_2 溶液作用生产高纯镁砂, 副产的 NH_4Cl 再与氯化镁石作用后制取铵光卤石, 熔融脱氨后, 无水氯化镁熔体电解制镁。这两种生产方法, 对开发青海盐湖氯化镁石的综合利用是最佳工艺。

关键词: 氯化镁石; 金属镁; 高纯镁砂; 生产技术

中图分类号: TF822 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2003)02-0046-05

青海盐湖是世界上最大的盐湖, 是大型钾镁盐共生的盐湖。柴达木盆地有盐湖 75 个, 以钾、钠、镁、硼、锂为主体的盐类资源总储量达 3283 亿吨, 镁盐储量为 48.15 亿吨, 其中氯化镁储量为 31.43 亿吨^[1]。察尔汗盐湖的面积为 5856 km², 盐湖卤水中可用于炼镁的工业储量为 12.72 吨^[1]。长期以来我国对青海盐湖资源的开发利用仅停留在 KCl 资源的利用上, 在提取 KCl 的过程中有 10 倍于钾肥的 MgCl_2 重新排入盐湖中。青海盐湖集团一期工程生产钾肥为 30 万吨, 排出的老卤氯化镁为 300 万吨^[1]。二期工程生产钾肥为 70 万吨, 年排出的氯化镁可达 1000 万吨。这些氯化镁如果不加以利用, 势必破坏青海盐湖资源的结构, 造成镁资源的严重浪费。青海盐湖资源的开发和合理利用, 应该说是功在当代, 利在千秋的重大问题。这里我们提出国家在提取钾肥的同时, 应该把排出的老卤 (MgCl_2 溶液) 作为提取金属镁与高纯镁砂原料, 虽然在用于制取金属镁与高纯镁砂上的老卤用量不大, 但它毕竟达到了综合利用, 在发展中求平衡。在用老卤 MgCl_2 生产金属镁与

高纯镁砂的方法上, 不应再重踏老路, 即走氯化镁石在氯化氢气氛下保护脱水和水氯化镁石在氯气气氛下保护脱水的生产工艺路线。尤其是在氯气气氛下脱水其效果是不好的。这两种方法的环境污染 (即废气与稀酸的处理), 设备腐蚀问题都比较严重, 以氯化镁石为原料制取金属镁与高纯镁砂最好采用如下方法:

①氯化镁石用溶剂络合, 用 NH_3 螯合结晶脱水制取无水氯化镁, 电解制镁, 螯合物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$) 脱氨后, 用 NH_3 与氯化镁石作用制取高纯镁砂。

②氯化镁石与氨 (NH_3) 作用制取高纯镁砂, 将生产过程中副产的 NH_4Cl ($\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$), 再合成铵光卤石, 脱氨获得无水氯化镁电解制镁。

以上这二种方法, 不仅生产工艺流程简单, 全工艺都是闭路循环, 环境污染和设备腐蚀等问题都比较容易解决, 而且氯化镁石脱水效果好, 无水氯化镁的质量可达 MgO 小于 0.1%, H_2O 0%, 镁砂质量 MgO 大于 95%, $\text{CaO} + \text{NaCl} + \text{KCl}$ 小于 3%。

收稿日期: 2002-09-12

作者简介: 徐日瑶, 男, 教授。

1 水氯镁石用溶剂络合, NH₃ 螯合结晶脱水制取无水氯化镁, 用 NH₃ 沉淀生产镁砂的工艺

1.1 生产工艺流程

这个工艺的规模可视金属镁生产与镁砂生产的规模来组织生产, 生产比较灵活, 视国家的需求量来组织生产, 其工艺流程如图 1 所示。

研究与生产结果表明: 生产一吨金属镁需无水 MgCl₂ 4 ~ 4.3t, 1t 无水 MgCl₂ 按 MgCl₂ + 6H₂O = MgCl₂ · 6H₂O 计算需 MgCl₂ · 6H₂O 为 9.2t

(理论值)。如果建一个年产 10 万吨金属镁厂, 需水氯镁石 92 万吨。

用 NH₃ 沉镁生产镁砂, 沉镁率为 85%, 按: MgCl₂ · 6H₂O + 2NH₃ = Mg(OH)₂ + 2NH₄Cl + 4H₂O 与 Mg(OH)₂ = MgO + 2H₂O 计算, 1t MgO 需 MgCl₂ · 6H₂O 量为 5.95t。如果年产 50 万吨镁砂, 理论上需 MgCl₂ · 6H₂O (水氯镁石) 为 297.6 万吨。一个年产 10 万吨金属镁与 50 万吨镁砂的工厂需 MgCl₂ · 6H₂O (水氯镁石) 为 389.6 万吨(理论值), 相当于年产 40 万吨钾肥所排出的老卤数量。

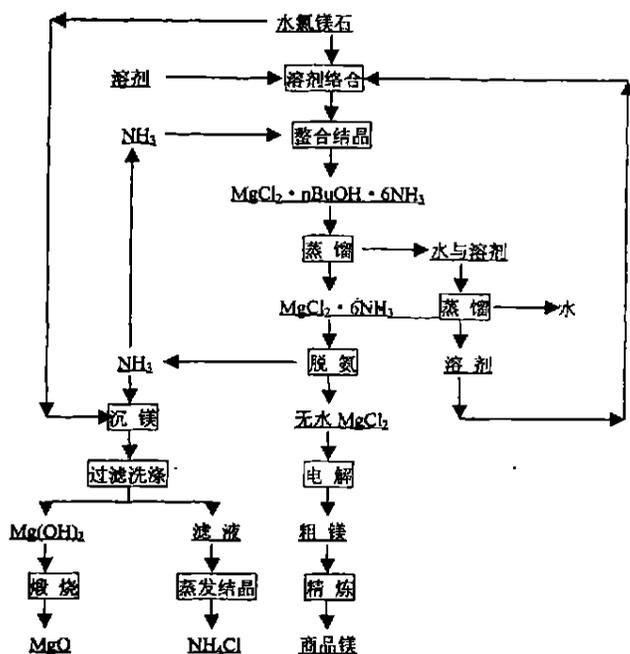
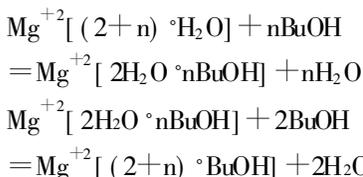


图 1 溶剂络合、螯合结晶脱水炼镁与镁砂生产工艺流程

Fig. 1 Technical flow chart for the production of magnesium and magnesite clinker by the solvent complexation-ammonia complexation-crystal dehydration method

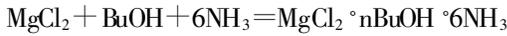
1.2 水氯镁石用溶剂络合与用 NH₃ 螯合结晶脱水的机理

用溶剂与水氯镁石络合所用的溶剂这里用 BuOH 来表示。溶剂交换是溶液中金属离子进行的基本反应, 即络合反应, 其反应式为^[2]:

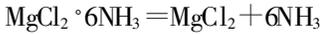


溶剂络合后的络合物为 MgCl₂ · nBuOH, 络合反应的条件为: 温度 100 ~ 120 °C, MgCl₂ : BuOH = 1 : 3 ~ 5; MgCl₂ : H₂O = 1 : 6^[2]

用 NH_3 螯合结晶反应为^[3,4]:



螯合结晶的条件为: 温度 $< 125^\circ\text{C}$, $\text{MgCl}_2 : \text{NH}_3 = 1 : 6$, 螯合物 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{BuOH} \cdot 6\text{NH}_3$ 在低于 135°C 时蒸馏, 螯合物中的 BuOH 即可蒸发, 其沸点随螯合物中的 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{BuOH}$ 的摩尔比值的增大而增高^[3,4]。螯合物经过蒸馏即可获得 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 的复合物。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 在温度 $< 300^\circ\text{C}$ 时脱氨, 即可获得无水氯化镁, 其反应为:



其质量为 $\text{H}_2\text{O} 0\%; \text{MgO} < 0.1\%$ 。

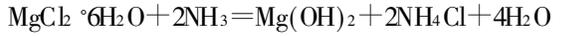
1.3 无水 MgCl_2 的电解

生产实践表明: 无水 MgCl_2 的电解应在阿

尔肯型电解槽 ($I > 200\text{kA}$) 中, 采用 $\text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ 电解质于 $680 \sim 700^\circ\text{C}$ 温度下进行, 电解获得粗镁, 粗镁在 710°C 温度下精炼后获得金属镁。

1.4 用 NH_3 沉镁生产镁砂的机理

水氯镁石与液氨作用反应的机理为:^[5,6]



试验研究表明, 其反应条件如表 1 所示:

用 NH_3 沉镁获得的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在不同温度下煅烧可获得不同性质 MgO , 在 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 温度下煅烧获得的 MgO 为轻烧 MgO 或称为活性 MgO , 在 1000°C 温度下煅烧的 MgO 为冶金 MgO ; 在 1000°C 以上 ($1100 \sim 1300^\circ\text{C}$) 煅烧的 MgO 为死烧 MgO , 即所谓的镁砂。 MgO 的性质(水化率、在苯中的体积、堆密度) 如表 2 所示。

表 1 水氯镁石与氨的反应条件

Table 1 Conditions for the reaction of bischofite with ammonia

反 应 条 件					沉 镁 率 (%)	氨 转 化 率 (%)
MgCl_2 浓度 $\rho/(\text{g/l})$	反应终点 温度 $t/^\circ\text{C}$	压 力 p/kPa	晶 种 量 (%)	搅拌时间 t/min		
313.74	78.75	147	7~27	10	73~82	73~79
235.3	62.15	147	20	10	80.45	68.32

表 2 MgO 的性质与煅烧温度的关系

Table 2 Correlation of the properties of MgO with the calcination temperatures

煅烧温度 $t/^\circ\text{C}$	水化率 (%)	苯中体积下降 (cm^3/g)	堆密度 $\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	MgO 含量 $w/\%$
160.15	—	3.7	0.270	
600.15	74.6	4.1	0.241	
700.15	39.8	4.1	0.244	
800.15	38.5	4.3	0.244	90~95
900.15	2.4	2.7	0.370	
1000.15	0.6	2.8	0.365	
1100.15	0.2	2.2	0.455	

2 水氯镁石用氨沉镁生产镁砂, 用 NH_4Cl 合成铵光卤石脱水制取无水氯化镁, 电解制取镁的工艺

2.1 生产工艺流程

这个工艺流程是以水氯镁石用 NH_3 沉镁

生产镁砂为主, 所副产的 NH_4Cl (视镁砂的规模而定), 再与水氯镁石合成铵光卤石脱水生产金属镁的工艺, 其工艺流程如图 2 所示。

这个工艺可以生产镁砂为主, 根据所产的副产品 NH_4Cl 来组织镁生产规模, 如果建一个年产 10 万吨镁砂厂, 副产 NH_4Cl 26.6 万吨, 铵光卤石炼镁按 $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{MgCl}_2 = 1 : 1$ (物质的量比)

计算, 可生产无水 $MgCl_2$ 47.4 万吨。按生产实际, 生产 1 吨镁需 4.3 吨无水 $MgCl_2$, 那么可生产 11 万吨金属镁, 47.4 万吨无水 $MgCl_2$ 折成 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 为 101.2 万吨, 26.6 万吨 NH_4Cl 合

成铵光卤石需 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 50.54 万吨。因此建成一个年产金属镁 11 万吨, 10 万吨镁砂的厂, 全年可消耗 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 量为 152 万吨。

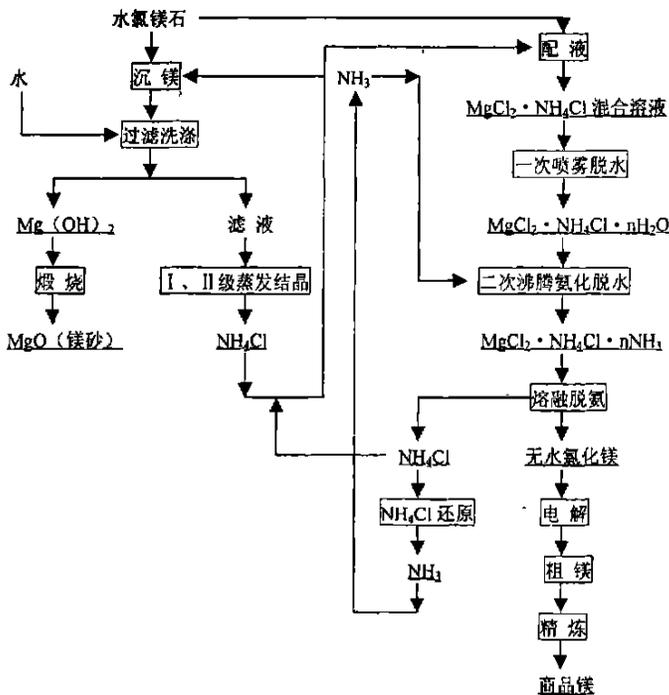
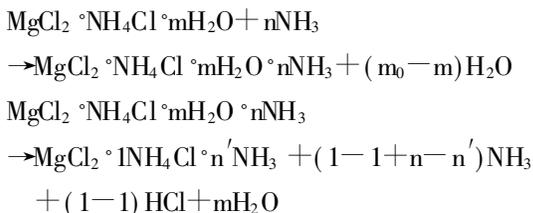


图 2 镁砂生产与铵光卤石炼镁工艺流程

Fig. 2 Technical flow chart for the production of magnesite clinker and smelting magnesium from ammonium carnallite

2.2 铵光卤石脱水的机理

水氯镁石用 NH_4Cl 来合成铵光卤石, 根据试验研究与生产实践表明, 可按 $MgCl_2 - NH_4Cl - H_2O$ 系等温图中 $25^\circ C$ 、 $60^\circ C$ 、 $115^\circ C$ 的等温线按 $NH_4Cl / MgCl_2$ (物质的量) = 1 配料制取铵光卤石溶液, 其组成为 (w / %): 20.6 $MgCl_2$, 11.9 NH_4Cl , 67.3 H_2O , 将配制成的铵光卤石在 $490 \sim 530^\circ C$ 的热气中进行一次喷雾脱水, 二次沸腾氨化脱水, 其反应为^[6]:



$373 \sim 350^\circ C$ 时,



脱水条件: 脱水时间 30min, NH_3 浓度 100%, 氨气流速 $0.02 dm^3/s$

经过沸腾氨化脱水后, 再在具有基础熔体的熔融槽中于 $700^\circ C$ 温度下进行熔融脱氨并除去少量水, 基础熔体为:

$MgCl_2$ 78 ~ 85%; $NaCl$ 4.5%; KCl 5.5 ~ 7.5%; $CaCl_2$ 0.5 ~ 0.6%; MgO 2.5 ~ 3.0%。

经过熔融脱铵后可获如下组成的熔体:

$MgCl_2$ 83.5 ~ 86.6%; MgO 1.9 ~ 2%; $NaCl$ 3.85 ~ 6.76%; KCl 5.0 ~ 6.15%; $CaCl_2$ 0.35 ~ 0.42%; 其它 1.30 ~ 1.45%。

将所获得的熔体在 $700 \sim 720^\circ C$ 温度下进行电解获得粗镁, 再精炼可得金属镁。

3 结论

1) 青海盐湖水氯镁石采用溶剂络合, 用 NH_3 螯合结晶脱水, 制取无水氯化镁的工艺较水氯镁石在氯化氢气氛下或氯气气氛保护下脱水好, 工艺简单, 环境保护条件好, 获得的无水氯化镁的质量好, 其质量为: $\text{MgO} < 0.1\%$, $\text{H}_2\text{O} 0\%$ 。

2) 采用 NH_3 螯合结晶成 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 复合物, 经过脱氨后部分 NH_3 可返回脱水系统再去螯合结晶成 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, 部分 NH_3 或低浓度 NH_3 可用与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作用, 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 经煅烧后获得高纯镁砂。因此该工艺为闭路循环, 溶剂与 NH_3 的消耗量低, 可降低无水氯化镁与镁砂的生产成本。

3) 用 NH_3 与水氯镁石生产高纯镁砂时, 副产 NH_4Cl 与水氯镁石作用后制取铵光卤石脱水, 脱氨后获得无水氯化镁再进行电解制镁。这个生产工艺简单, 生产技术成熟, 组织生产灵

活, 可视国家对镁砂与金属镁的需求量来组织生产。

4) 这两种方法所生产的无水氯化镁, 完全能满足电解制镁的要求, 所生产的 MgO 含量可达 $90 \sim 95\%$ 。

5) 这两种方法对开发青海盐湖资源水氯镁石的综合利用是较好的生产工艺, 它可以直接利用钾肥厂排出的老卤 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 并可根据国家生产钾肥、镁砂、金属镁的计划达到物料的利用平衡, 老卤不排入青海湖, 保护了盐湖的生态平衡和盐湖盐卤的合理结构。

参考文献:

- [1] 王玉辉, 等. 柴达木镁资源的开发现状与前景 [A]. 2001 年镁业年会资料 [C]. 2001. 9.
- [2] 张多默, 等. 氯化镁的溶剂蒸馏法脱水 [R]. 长沙: 中南工业大学, 1989. 3.
- [3] Belchety. [P]. A. U. S. Patent; 2, 381, 994, 15 Aug. 1945.
- [4] Belchety. [P]. A. U. S. Patent; 2, 381, 995.
- [5] 徐日瑶. 镁冶金学 [M]. 冶金工业出版社, 1993. 11.
- [6] 徐日瑶. 有色金属提出冶金手册—镁, 第六卷 [M]. 冶金工业出版社, 1992. 12.

Technology for the Production of Magnesium and High-purity Magnesite Clinker using Bischofite from Salt Lakes

XU Ri-yao, LIU Hong-zhuan

(Department of Metallurgical Science and Engineering, Zhongnan University, Changsha Hunan 410083, China)

Abstract: Magnesium metal can be produced by two methods: 1) . By solvent complexation, ammonia complexation and crystal dehydration, anhydrous magnesium chloride is prepared from bischofite. Then magnesium metal is obtained by electrolysis of anhydrous magnesite. 2) . Contacting ammonia obtained from the deamination of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ with magnesium chloride solution or directly contacting ammonia with the solution can result in high-purity magnesite clinker. The by-product NH_4Cl is reacted with bischofite and ammonium carnallite is formed. Melting and deamination of ammonium carnallite produces an anhydrous magnesium melt, which undergoes an electrolysis step to generate magnesium metal. Both methods are optimum processes for the comprehensive utilization of bischofite from Qinghai salt lakes.

Key words: Bischofite; Magnesium metal; High-purity magnesite clinker; Production technology