

利用盐湖氯化镁—石灰制备硅热法 炼镁用煅白的实验研究

祁米香,王树轩,杨占寿,王舒娅,李波,邹兴武

(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)

摘要:以盐湖副产水氯镁石为原料,与一定比例的石灰反应得到氢氧化镁和氢氧化钙的混合沉淀物,该混合物经过滤、洗涤、烘干后在一定温度下煅烧得到符合皮江法炼镁用的合成煅白。实验结果表明,该工艺是可行的,在石灰/氯化镁摩尔比2.05~2.10:1,反应时间1.0h,煅烧温度800℃,煅烧时间60min时,合成的煅白中钙镁摩尔比0.95~1.07:1,煅白的平均水活度达34%,符合硅热法炼镁用中间原料煅白的参数条件。该技术可为利用盐湖氯化镁制备金属镁新工艺开发提供数据参考。

关键词:盐湖氯化镁;石灰; $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$

中图分类号:TF822

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2017)01-0064-05

1 引言

每生产1t氯化钾一般要副产8~10t的氯化镁老卤,由于受技术水平和生产成本的限制,目前盐湖企业仅有很少一部分对提钾后的氯化镁老卤进行了综合利用,绝大部分将老卤回排至盐湖当中。老卤的返排回湖不仅严重浪费资源,同时造成局部盐湖成分失衡和盐湖资源结构的破坏,不利于盐湖化工产业的可持续发展。因此,如何有效开发利用盐湖镁资源是实现盐湖化工产业可持续发展的关键^[1-3]。

目前制备金属镁的方法主要有电解法和皮江法^[4]。电解法工艺条件苛刻,最后两个结晶水脱除困难,电能消耗大,设备腐蚀大,生产成本低^[5],缺乏市场竞争力,也阻碍了盐湖氯化镁生产金属镁产业的发展。皮江法是利用煅烧白云石矿,硅热还原制备金属镁,生产成本低,工艺流程短,操作简便^[6],但生产过程排放大量的二氧化碳温室气体和燃煤作为热源时产生硫、氮氧化物污染气体,成为其推广的不利因

素。不过,国内金属镁的生产供应仍以皮江法为主,且为世界总产量的75%以上。基于此,本研究结合皮江法炼镁,利用碳酸锶生产过程副产的石灰、盐湖提钾后的氯化镁为原料,进一步沉淀出钙、镁的混合氢氧化物,再经中低温煅烧,得到所需的氧化钙、氧化镁混合物(合成煅白),然后用于硅热还原法生产金属镁。该工艺的优点是,避免了传统制镁方法中开采白云石矿造成的对环境和生态的破坏以及排放大量 CO_2 的问题;另外,由于降低了原料煅烧分解的温度,生产成本可进一步降低,使皮江法炼镁的适应性得到了极大的延伸,皮江法炼镁原料扩大到氯化镁、含镁老卤、含镁工业废液等。本文主要对煅白的合成、煅烧作了研究和讨论。

2 实验过程

2.1 主要实验原料及仪器

水氯镁石,青海盐湖集团察尔汗钾肥厂副产老卤,经天然日晒得到的水合氯化镁,分子式

收稿日期:2015-11-23;修回日期:2016-06-16

作者简介:祁米香(1979-),女,助理研究员,主要从事盐湖化工产品开发和资源综合利用研究。Email:xmq@isl.ac.cn。

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 含量 45.6%, 仅含有少量 NaCl 、 KCl 杂质;

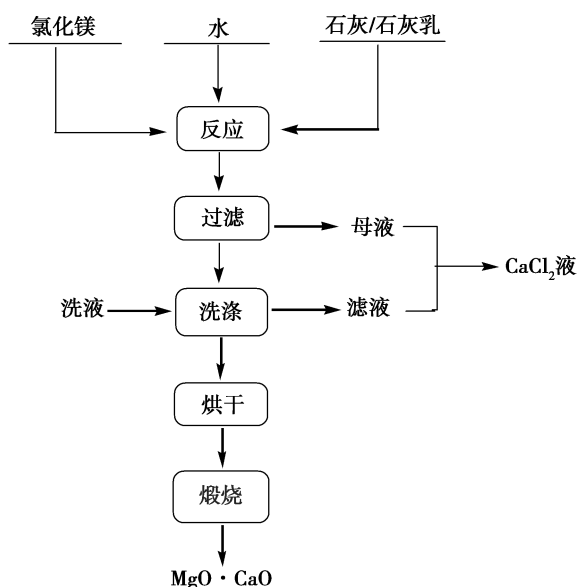
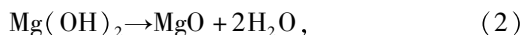
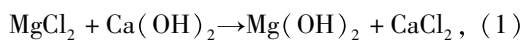
石灰, 青海金瑞矿业发展股份有限公司生产碳酸锶时副产的石灰, CaO 含量为 64.5%。

PE 絮凝剂及其它试剂均为市售的分析纯试剂。

主要仪器, JJ-1 大功率电动搅拌器; SS600 高速离心机。

2.2 实验原理及工艺流程

利用水氯镁石和石灰在一定条件下反应合成氢氧化镁和氢氧化钙混合物, 再将此混合物煅烧制得所需的氧化镁、氧化钙中间体, 该中间产物可作为硅热还原法生产金属镁的中间原料。所涉及的主要化学反应如下:



石灰乳与氯化镁反应是复分解反应, 由于生成的氢氧化镁的溶解度比氢氧化钙小, 因此反应(1)可以进行完全。具体的工艺流程是, 将石灰根据实验要求破碎成 10 mm 左右的小块, 待用。水氯镁石溶解至水中制成氯化镁的饱和溶液(饱和溶液的浓度约为 4.75 mol/L)。

将一定比例的氯化镁溶液和石灰置于反应釜中, 在室温下进行不同钙镁比、反应时间、加料方式的实验, 反应完成后的料浆(氢氧化钙

和氢氧化镁的混合物)经过滤、洗涤、干燥后进行煅烧, 最后对煅烧产物氧化钙和氧化镁的混合物进行分析测试。

2.3 分析方法

滤液分析 分析反应料浆液经过滤后得到的母液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量, 以确定反应进行的程度和镁的收率。 Ca^{2+} 采用钙指示剂指示下的 EDTA 络合滴定法, 以氢氧化钠和盐酸调节酸度。 Mg^{2+} 采用铬黑 T 作指示剂, 氯化铵—氨缓冲溶液调节 pH 值, EDTA 络合滴定法。

产物分析 反应产物经过滤、洗涤、烘干后, 分析其中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- , 以确定其组成。产物用硝酸溶解后调节溶液至近中性; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 分析方法同滤液分析; Cl^- 的分析方法为, 以二苯偶氮碳酰肼和溴酚蓝混合指示剂指示终点, 以硝酸和氢氧化钠调节酸度, 用硝酸汞标准溶液滴定。

上述方法中所涉及的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 的测定方法参照《卤水和盐的分析方法》^[9] 分析测定。

煅白的水活度测定方法为, 称取 3 g 煅烧产物, 置于 50 mL 称样瓶中, 加入 5 mL 水, 然后将称样瓶放在烘箱内于 150 °C 下烘 1.5 h, 冷却称重。水活度按下式计算,

$$\text{水活度} = \frac{W - A}{A} \times 100\%。$$

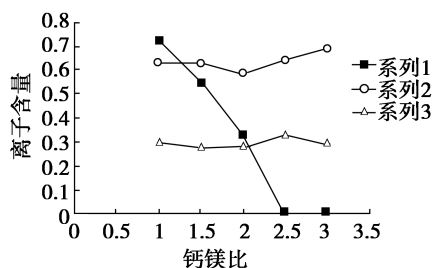
式中, A 为煅烧产物的质量, g; W 为吸湿烘干后的质量, g。

3 实验结果与讨论

通过调整合成过程反应条件, 控制氢氧化钙和氢氧化镁混合物的配比, 可以得到硅热法炼镁所需的煅白; 同时, 需考虑反应生成的钙镁氢氧化物混合物的过滤性能, 以及残留的氯在后续煅烧过程不产生腐蚀设备的酸性气体。

3.1 石灰与氯化镁的沉淀方式对料浆过滤性能的影响

为考察反应产物氢氧化镁和氢氧化钙的过滤性能, 采用 3 种反应方式: 1) 氯化镁溶液与



系列 1 为母液中镁离子含量 (mol); 系列 2 为滤饼中 $\text{Ca}^{2+}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ 摩尔比; 系列 3 为滤饼中 $\text{Cl}^{-}/(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ 摩尔比; 图 2、图 3 同

图 1 钙镁摩尔比与离子含量的关系

Fig. 1 Effect on the result in different Ca/Mg molar ratio

石灰浆反应; 2) 水氯镁石与石灰机械研磨, 然后采用加水浸取的沉淀方式; 3) 水氯镁石与石灰混合, 加水消化石灰并进行反应。其中 1)、2) 两种沉淀方式中物料粒度细小, 反应快速进行, 但生成氢氧化镁胶状产物, 通过添加絮凝剂并采用真空抽滤、加压过滤等方法, 仍无法过滤。3) 中氯化镁和石灰同时进行溶解和消化, 石灰消化放出的热量使体系温度升高很快, 甚至达到沸腾状态, 得到的产物为松散的珊瑚状固体, 后加水得到过滤性能很好的钙镁氢氧化物混合物, 其缺点是过程较复杂, 操作繁琐, 反应进行的程度和加水量不易控制。

为了便于控制反应过程, 提高反应速度以及过滤性能, 预先将水氯镁石溶解制成氯化镁的饱和溶液 (实验过程根据需求进行稀释), 石灰则破碎成 1 ~ 10 mm 左右的块状固体, 采用氯化镁溶液中加入块状固体石灰的方式, 并添加 0.1% ~ 1% 的 PE 絮凝剂, 氢氧化钙和氢氧化镁混合物料浆过滤速度达到 1.1 L/min。

3.2 钙镁摩尔比的确立

为了控制氢氧化钙和氢氧化镁混合物中钙镁摩尔比为 1:1, 石灰/氯化镁的理论配比应为 2:1。由于氢氧化钙在水中微溶, 因此选择的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比应大于 2:1。实验过程中考察了钙镁比为 1:1、1.5:1、2:1、3:1 条件下, 母液中的镁含量、氢氧化钙和氢氧化镁混合物

(滤饼) 中的钙和氯含量的变化情况, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 沉淀过程石灰/氯化镁的摩尔比在 2 ~ 2.5:1 之间时, 镁完全沉淀。由于反应体系的复杂性, 实际工艺参数与理论计算有一定的偏差, 故通过实验获得实际的石灰/氯化镁摩尔比十分必要。因此, 对石灰/氯化镁的摩尔比 2.1:1、2.2:1、2.3:1、2.4:1、2.5:1 也做了考察, 结果如图 2 所示。根据实验结果, 综合沉镁效果和钙镁混合物固体中的氯含量, 选择石灰/氯化镁 2.1:1 为最佳摩尔比。在实际操作过程中, 由于受石灰成分的变化, 可控制钙镁比的范围在 2.05 ~ 2.1:1。

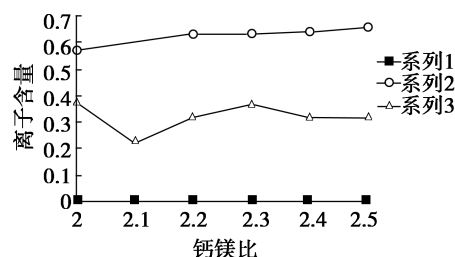


图 2 钙镁摩尔比与离子含量的关系

Fig. 2 Effect on the result in different Ca/Mg molar ratio

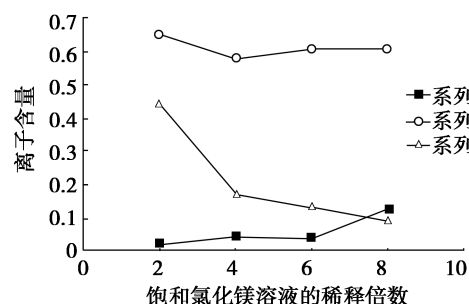


图 3 氯化镁稀释倍数对离子含量的影响

Fig. 3 The effect on the result in different dilution ratio of Magnesium chloride

3.3 氯化镁稀释倍数对镁收率的影响

对氯化镁饱和溶液分别稀释 2 倍、4 倍、6 倍、8 倍条件下进行实验, 结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 将氯化镁饱和溶液稀释 2 ~ 6 倍时, 母液中 Mg^{2+} 含量受浓度的影响较小; 当稀释 8 倍时, Mg^{2+} 含量呈小幅上升的趋势, 原因可能是在较稀溶液中离子迁移速度慢

导致。滤饼中钙镁比例变化受氯化镁浓度的影响也较小,滤饼中钙/镁比偏高的原因主要由残留的氯化钙引起;另外,氢氧化钙和氢氧化镁混合物中残余的氯过多,会对后续煅烧设备产生一定腐蚀,从图 3 也可看出,增加氯化镁饱和液的稀释倍数,有利于降低氯含量。

3.4 合成反应时间的确定

在钙/镁摩尔比为 2.08:1,氯化镁饱和溶液稀释 8 倍的条件下,反应时间分别以 0.2 h、0.4 h、1.0 h、1.5 h 条件下进行实验,母液中镁离子的变化结果如表 1 所示。

表 1 不同反应时间下母液中镁离子的含量变化
Table 1 The effect on the result in different times

时间/h	0.2	0.4	1.0	1.5
母液中含镁量/%	0.87	0.51	0.019	0

结果表明,反应时间由 0.2h 增加到 1h 时,母液中 Mg^{2+} 的浓度由 0.87% 降至 0.019%,继续延长反应时间至 90 min 时,未检测到镁离子,说明延长时间有利于沉镁,但能耗也相应增大,而且镁离子含量降低幅度小,因此选择 1.0 h 作为最佳反应时间。

3.5 煅烧钙镁氢氧化物的条件实验

煅白的活性度是影响出镁率的重要指标,它与煅烧温度、煅烧时间、煅烧设备等有直接关系,本文利用石灰—氯化镁法合成煅白,主要考

察了煅烧温度、煅烧时间对煅白水活度的影响。

1) 煅烧温度对煅白水活度的影响

根据氢氧化镁的分解温度为 330 ℃,氢氧化钙的分解温度为 512 ℃,选择研究 600 ℃、700 ℃、800 ℃ 下煅烧钙镁混合氢氧化物,测定产物的水活度。数据结果表明,煅烧温度和水活度之间存在线性关系,温度在 800 ℃ 时煅白的水活度最高,达到 33.40%,进一步提高温度则能耗增大,因此本工艺在中低温煅烧的优势不明显。

表 2 不同温度下煅白的水活度
Table 2 Effect of temperature on hydration activity

温度/℃	600	700	800
水活度/%	26.96	28.90	33.40

2) 煅烧时间对煅白水活度的影响

在煅烧温度为 800 ℃,煅烧时间为 15 min、30 min、60 min、120 min 的恒温条件下进行煅烧,不同的煅烧时间对煅白水活的影响如表 3 所示。从实验结果可以看出,随着煅烧时间的增长,煅白的水活度也逐渐增大;在实际生产中,煅烧时间越长,能耗则越高,所以选择

60 min 为最佳煅烧时间。

从煅烧实验结果可以看出,本工艺中煅烧温度与白云石法(1 200 ℃)相比要低许多,较低的煅烧温度可以进一步降低金属镁生产过程能耗。同时,由于煅烧温度的降低,对煅烧设备的结构、材质、加热方式有很大的选择性,可以大大降低设备成本和操作成本。另外,由于制

表 3 不同时间下煅白的水活度
Table 3 Effect of times on hydration activity

时间/min	15	30	60	120
水活度/%	28.25	31.28	35.02	36.22

备工艺的不同,合成煅白与白云石煅白在物质结构、烧损率、灼减量等方面均有较大的差别,衡量指标亦不可等同。

4 结 论

1)利用氯化镁—石灰制备硅热法炼镁用煅白的工艺是可行的。通过实验研究,氯化镁—石灰合成镁钙氢氧化物过程适宜的工艺参数为:氯化镁饱和溶液稀释 8 倍;石灰和氯化镁的摩尔比 2.05 ~ 2.10:1;反应时间为 1.0 h。煅烧过程最佳工艺条件为:煅烧温度 800 °C;煅烧时间 60 min。该条件下合成的炼镁用中间原料 $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ 的钙镁摩尔比为 0.95 ~ 1.07:1,平均水活度 >35%。

2)本文针对盐湖资源开发过程副产的大量氯化镁利用问题,提供了一种化学合成法生产煅白的方法。煅白中的钙镁比和水活度跟白云石的品质基本一致,但物料特性、粒度、杂质含量等方面两者均有较大的差别,因此用化学法合成煅白进行金属镁冶炼时,其镁收率较白云石法略低,成本优势不明显,有待于进一步改进和完善。不过,利用水氯镁石—石灰化学合

成法合成炼镁用煅白,是一种全新的制备煅白的方法;同时,将盐湖丰富的镁资源代替不可再生的矿产资源,对解决环境污染和盐湖资源环境失衡的问题有积极作用。

参考文献:

- [1] 尹衍升,师瑞霞,李嘉,等. 察尔汗盐湖镁资源的开发及展望[J]. 材料导报,2002,16(10):6-8.
- [2] 周园,李丽娟,吴志坚,等. 青海盐湖资源开发及综合利用[J]. 化学进展,2013,25(10):1613-1624.
- [3] 井发启. 青海盐湖钾资源平衡开采研究[J]. 无机盐工业,2015,47(3):4-7.
- [4] 付榕,程阳,韩兆春,等. 金属镁生产方法及其评价[J]. 化学工程师,2011,(9):37-40.
- [5] 冯乃祥,王耀武. 一种以菱镁石和白云石混合矿物为原料的真空热还原法炼镁技术[J]. 中国有色金属学报,2011,21(10):2678-2686.
- [6] 高枫,冯乃祥,徐向光,等. 皮江法炼镁节能技术探讨[J]. 节能,2010,(3):16-18.
- [7] 王国卫. 改性煅白的制备及防吸湿研究[D]. 太原:太原理工大学,2015.
- [8] 朱祖武,曹黎华. 国内皮江法炼镁技术的缺陷与改进途径[J]. 南昌高专学报,2007,(2):92-94.
- [9] 中国科学院青海盐湖研究所. 第 2 版. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京:科学出版社,1988:47-64.

Calcined Dolomite Synthesize with Lime and Magnesium Chloride from Salt Lake

QI Mi-xiang, WANG Shu-xuan, YANG Zhan-shou, WANG Shu-ya, LI Bo, ZOU Xing-wu
(Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,
Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: Using magnesium chloride and lime as raw materials, a mixture of magnesium hydroxide and calcium hydroxide can be synthesized by chemical synthesis method, and then the mixture was filtered, washed, dried and calcined at lower temperature. The results show that the technical route is feasible. The effects of Ca/Mg molar ratio, times, calcinations temperature and time on $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$ were studied, the optimum technological condition is Ca/Mg molar ratio of raw materials at 2.05 ~ 2.10:1, reaction time 1.0 h, and calcinations at 800 °C for 1.0h. The present study provides theoretical and technical basis for new technology of primary magnesium.

Key words: Magnesium chloride; Lime; $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$