

国外含水氯化镁脱水方法综述

天津市制盐工业研究所编

(只限国内发行)

天津市科学技术局革委会情报组出版

目 录

一、概述.....	(1)
二、含水氯化镁的脱水方法.....	(3)
1. 用氯化氢气脱水.....	(3)
2. 用氯化铵脱水.....	(9)
3. 用氨脱水.....	(12)
4. 用有机溶剂脱水.....	(18)
5. 用有机溶剂和氨脱水.....	(19)
6. 用氯气脱水.....	(22)
7. 用热空气直接脱水成1.3~1.5个分子结晶水的 水合物.....	(26)
8. 用钾光卤石脱水.....	(26)
参考文献.....	(27)

一、概 述

镁是一种轻金属，它的主要用途是冶炼金属钛、锆，制造铝合金及各种合金，用于飞机、汽车和导弹等。此外，还用于球墨铸铁和电化学等方面。

1967年美国年产金属镁约八万吨，苏联年产约三万六千吨，美国计划在1970年增产至年产27万吨。

金属镁的生产方法有两种，一种是将无水氯化镁在熔盐电解质中熔融电解；另一种方法是用碳或硅铁等在高温和高真空下，使氧化镁还原。

我国海盐居世界首位，制盐后的母液（苦卤），经过蒸发浓缩提取氯化钾后所剩母液（老卤）或老卤提取溴素后的母液，每立方米中尚含有350—400公斤的氯化镁，这是提炼金属镁最好的原料，但过去受叛徒、内奸、工贼刘少奇反革命修正主义路线的毒害，对此宝贵资源未予利用。现在我国盐业战线上的广大革命职工，遵照我们伟大领袖毛主席关于“备战、备荒、为人民”和有关大搞综合利用的教导，正以冲天的革命干劲，以老卤或制溴母液为原料提炼金属镁。我们遵照毛主席关于“古为今用，洋为中用”的教导，将国外近几年来关于含水氯化镁脱水的一些方法，加以整理供广大盐业职工参考。但这些方法各有优缺点，必须结合我国的具体情况批判地吸收，遵照毛主席的教导：“打破洋框框，走自己工业发展道路。”

用电解法提炼金属镁时，必须用无水氯化镁作为电解质，因为氯化镁中若含有水份，在高温情况下能促使氯化镁水解，

生成氯化氢气体和氧化镁，水中的氧也能与阳极的碳相结合，生成二氧化碳，因而碳阳极被腐蚀。氧化镁是传导不良的物质，由于氧化镁在阴极上的淀积作用而“结泥”，将电极覆盖使电压增加，电流效率降低。电解液中每含有水份0.1%，电流效率就降低1.0%以上。此外，因为氧化镁的存在使泥的生成量增加，氧化镁能将各个金属镁小球包住，将它们带入泥内，增加了镁在泥中的损失，降低金属镁的回收率。

关于电解液中对水份和氧化镁含量的要求，一般是氧化镁应少于0.6%，水份应少于0.7%。严格要求，氧化镁不应超过0.3%，水份不应超过0.1%。

经试验证实，氯化镁水合物在空气中脱水时，仅能脱除大约四个分子的水，不致发生严重的付反应，若再脱除剩余的两个分子的水，氯化镁就显著水解，生成羟基氯化镁、氧化镁和氯化氢等。

1. 加热到95°—117°C时，发生下列反应

六水氯化镁 $\rightleftharpoons$ 四水氯化镁 + 两个分子的水

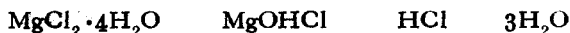


2. 在135°—180°C时，同时发生两种反应

四水氯化镁 $\longrightarrow$ 二水氯化镁 + 两个分子水



四水氯化镁 $\longrightarrow$ 羟基氯化镁 + 氯化氢 + 三个分子水



3. 在185°—230°C时，同时发生两种反应

二水氯化镁 $\longrightarrow$ 一水氯化镁 + 水



二水氯化镁 $\longrightarrow$ 羟基氯化镁 + 氯化氢 + 水



4. 在230°C以上时, 同时发生两种反应

一水氯化镁 → 无水氯化镁 + 水



一水氯化镁 → 羟基氯化镁 + 氯化氢



5. 在527°C以上时, 羟基氯化镁分解

羟基氯化镁 → 氧化镁 + 氯化氢



根据以上的水解反应来看, 如在反应过程中加入了适量的反应生成物氯化氢, 则按质量作用定律, 由左向右的反应将不会发生, 或者进行的很微。

氯化镁水合物具有在一定温度下, 能溶解于其自身结晶水中的特点, 因此在脱水过程中最初脱水温度, 应低于氯化镁水合物的熔点。六水氯化镁最初脱水温度, 不能高于117°C; 二水氯化镁最初脱水温度, 不能高于181°C。

二、含水氯化镁的脱水方法

1. 用氯化氢气脱水^{[1], [2], [3]}

用氯化氢气脱水, 一般是使用干氯化氢, 也有使用含一定量水蒸汽的湿氯化氢气脱水的。不管使用那种, 通常又都分两段脱水, 即首先用惰性气体(热空气或燃烧气体)将氯化镁水溶液或含有结晶水的氯化镁水合物晶体, 脱水成含两个分子结晶水的二水氯化镁, 然后在氯化氢气流中继续脱水成无水氯化镁。

用干氯化氢脱水——第一步先将氯化镁水合物脱去二个分子的水, 成为四水合物; 第二步脱水成为二水合物; 第三步基

本上脱水成为无水氯化镁。这三步都是用流化床干燥器脱水。第一、二步用惰性气体作为流化和脱水的气体；第三步用不含水份的热氯化氢气脱水；第四步是将固体无水氯化镁熔融，并将干氯化氢气鼓泡通过熔融的氯化镁层，防止氯化镁水解同时将最后的微量水份除去；第五步是将熔融的无水氯化镁中所含的少量氧化镁沉降下来除去。此法的工艺流程图和具体技术条件如下：

用干氯化氢气脱水的另一种方法与上面这个方法大同小异，将部分脱水的二水氯化镁加到一个反应器中熔融的无水氯化镁层的表面上；二水氯化镁即熔融脱水为无水氯化镁，同时将干氯化氢气通进熔盐层，使其均匀鼓泡通过，与二水氯化镁因水解生成的氧化镁作用，将其转化为氯化镁。其工艺流程图和具体技术条件如下：

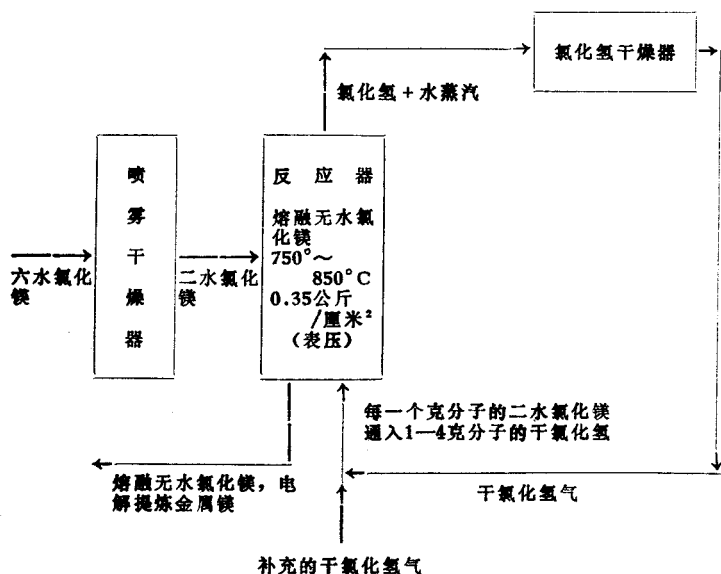
用湿氯化氢气脱水——这是使用含一定量水蒸汽的氯化氢气使含水氯化镁脱水的方法。进入流化床脱水器的氯化氢——水蒸汽混合物中，可以含有2—6体积%的水蒸汽，由流化床出来的混合蒸汽中，水蒸汽含量的上限为20体积%，但最适宜的是12体积%左右。

此法的工艺流程和具体技术条件以及有关的图线如下：

①将25—30%氯化镁水溶液加到喷雾干燥器中，脱水为二水氯化镁，干燥器加热气体的进口温度为 538°C ，出口温度为 196°C — 273°C 。出口温度如采用 196°C ，脱水物为二水氯化镁，采用 273°C 脱水物为一水氯化镁或含更少的结晶水。

②二水氯化镁在流化床脱水器中，用含有2—6体积%水蒸汽的氯化氢气进行脱水。温度为 260°C — 310°C ，气体流速为0.043—0.116米/秒，排出的湿氯化氢气中，水蒸汽含量最好在12体积%左右。

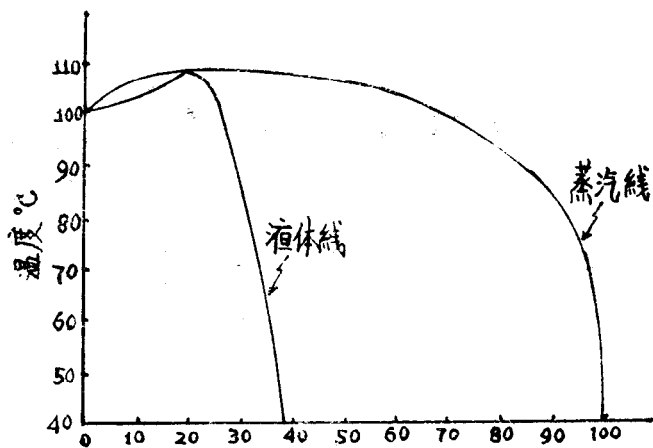
工 艺 流 程 图 (2)



③从流化床脱水器出来的无水氯化镁，熔融后铸成固体块备用。

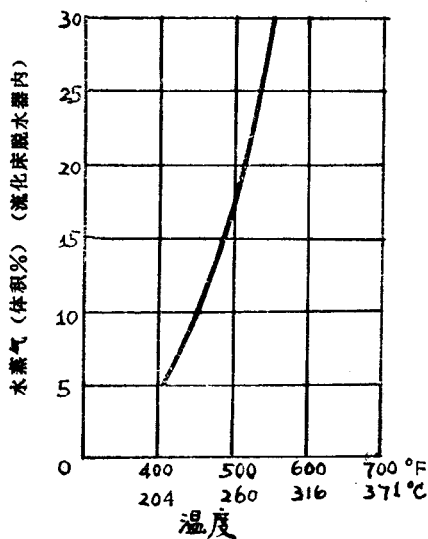
④由流化床脱水器出来的氯化氢、水蒸汽混合物，经冷凝器冷凝，冷凝温度根据循环使用所控制的水蒸汽含量来确定（参考后面“总压力为一个大气压时氯化氢——水分平衡图”）。冷凝后的氯化氢—水蒸汽经加热后循环使用，冷凝液则作产生氯化氢的原料用。

总压力为一个大气压时氯化氢—水分平衡图

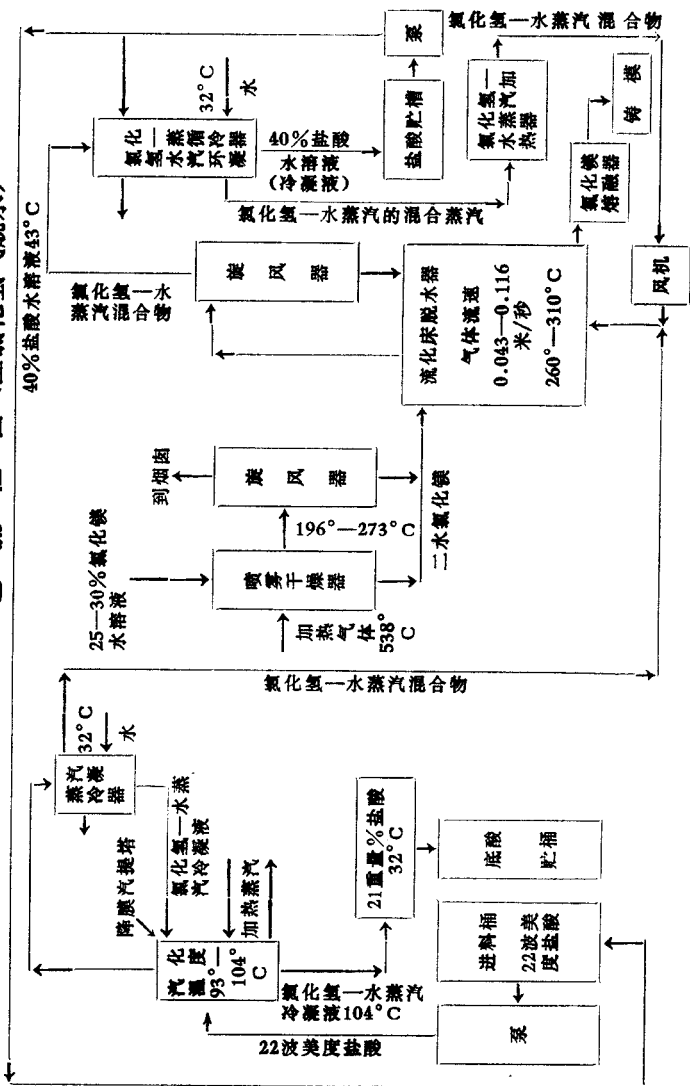


氯化氢—水，重量%（平衡）

在5—30%水蒸汽范围内—水氯化镁平衡蒸汽压与温度变化的关系



工 艺 流 程 图 (湿氯化氢气脱水)



⑤补充用的氯化氢—水蒸汽混合物，是将22波美度的盐酸进行汽化，温度为 93°C — 104°C 。汽化后混合蒸汽的温度为 93°C ，再经过冷凝将氯化氢—水蒸汽混合物调整到所需要的比例后，补充到流化床脱水器中去。

从“总压力为一个大气压时，氯化氢——水分平衡图”上，就可以查出我们所希望的，在冷凝器中的氯化氢——水蒸汽混合物，冷凝后混合蒸汽中需要比例的温度。例如：假设希望的氯化氢——水蒸汽的比例为5%水蒸汽和95%氯化氢，则在图上蒸汽线可以查出，相当这个比例的冷凝温度为 62.5°C 。

一水氯化镁平衡蒸汽压与温度关系的图线的意义是：假设在流化床脱水器中，水的蒸汽压等于或超过从图线上读出的相当的水份含量（在规定的范围内的一种选定的温度时），被处理的氯化镁水合物，就只能脱水到一水合物。若希望脱水程度大一些，则水份百分率必须低于在操作温度时，从图线上读出的数值。

实 例

操作条件：进入的氯化氢——水蒸汽中含有2体积%的水份，蒸汽流速为0.043米/秒，脱水温度 260°C ~ 310°C ，脱水时间82分钟，排出的混合蒸汽中含有9.1体积%的水份。

进料成份：镁16.06%，硼、钙、钠、钾、锂8.67%，氯59.19%，水份15.4%，氧化镁1.7%。

产品成份：镁18.34%，硼、钙、钠、钾、锂9.82%，氯70.00%，水份1.6%，氧化镁0.6%。

由以上数据看出：水份由15.4%降低到1.6%，氧化镁由1.7%降到0.6%，因此所得产品基本上是无水氯化镁。

2. 用氯化铵脱水^{[4][11]}

使氯化铵与氯化镁生成复盐脱水——用氯化铵使含水氯化镁脱水的基本原理是使氯化镁与氯化铵作用，生成镁/铵氯化物复盐（即铵光卤石 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ），然后加热先脱去水份，再提高加热温度使复盐分解，即得到无水氯化镁，氯化铵循环使用。

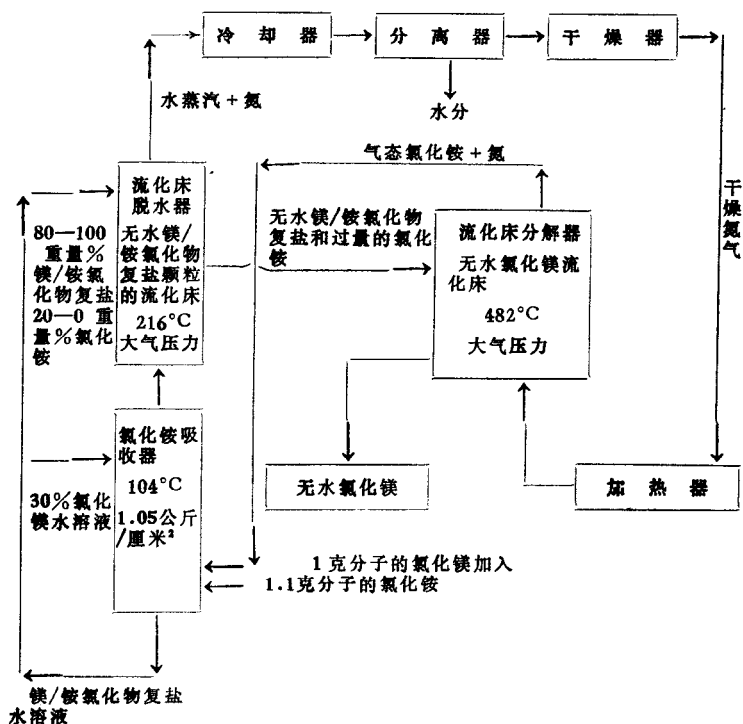
①将约30%氯化镁水溶液，加到氯化铵吸收器中，氯化铵和氮气的混合气体，由吸收器底部通入，由下向上流动与向下的氯化镁水溶液接触，生成一种镁/铵氯化物复盐的水溶液。对每一个克分子的氯化镁加入1.1克分子的氯化铵，温度为 104°C ，压力为1.05公斤/厘米²。

②将此复盐的水溶液喷入一个已悬浮有这种无水复盐颗粒的第一个流化床脱水器中。流化床中含有20—100重量%的无水复盐和20—0重量%过量的氯化铵，操作温度为 216°C ，压力为一个大气压。水份和氮气由流化床顶部排出，经过冷却、分离水份、干燥和加热后氮气返回系统循环使用。

③无水复盐和过量的氯化铵由第一个流化床转入另一个已悬浮有无水氯化镁颗粒的第二个流化床分解器中。此床的流化气体为循环使用的干燥氮气，操作温度和压力为 482°C 、一个大气压。无水复盐在流化过程中被分解为无水氯化镁和气态氯化铵，气态氯化铵和氮气由分解器顶端排出，进入氯化铵吸收器循环使用。无水氯化镁由分解器排出，作提炼金属镁的原料。

用循环废电解液与氯化铵相结合脱水——先将氯化镁水溶液蒸发成六水氯化镁，再将熔融六水氯化镁与氯化铵混合，混合后的组成为44.0%氯化镁，3.0%氯化钾+氯化钠，9.0%氯化铵，44.0%水份。然后将此熔融混合物在迴转轧辊中，冷却成薄片状的凝固混合物，并加入熔融废电解液（组成约为5%氯化镁，60%氯化钾，12%氯化钡，23%氯化钠），在电炉中

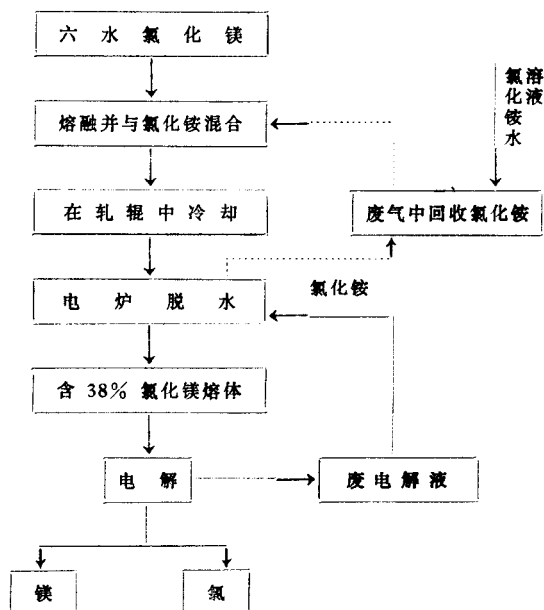
工 艺 流 程 图



脱水，废气用氯化铵水溶液洗涤，回收氯化铵。

为了提高废电解液熔体的比重，可加入氯化钡，使氯化镁脱水在熔体面上进行。氯化镁在脱水和熔融过程中，进入废电解液。熔体中氯化钾与氯化镁的分子比，应不小于1.3。熔体的组成为：38%氯化镁，8%氯化钡，39%氯化钾，15%氯化钠。

工 艺 流 程 图



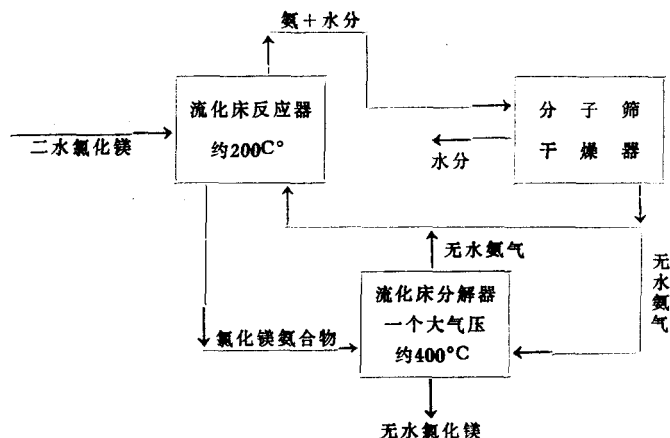
3. 用氨脱水^{[6], [16], [17]}

用氨脱水的基本原理是氨与含水氯化镁反应，生成氯化镁氨合物，然后加热将氯化镁氨合物分解即得到无水氯化镁，分解出来的氨在系统中循环使用。

直接用气体氨脱水——二水氯化镁在流化床反应器中，用无水的气体氨作为流化气体，在大约200℃温度下，使氨与二水氯化镁反应，生成氯化镁氨合物。过量的氨气和置换出来的水分，从反应器的顶端排出，经分子筛干燥器分离水分后，无水氨气返回反应器和分解器循环使用。氯化镁氨合物在另外一

个流化床分解器中，用无水氨气作流化气体，在一个大气压和约400°C下，使氯化镁氨合物分解成为无水氯化镁和氨气。

工 艺 流 程 图



用氨的水溶液与氯化镁溶液反应生成氯化镁六氨合物脱水——使氯化镁水溶液在氨的水溶液中反应，生成氯化镁六氨合物 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ 或 $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$) 的沉淀，然后加热使六氨合物分解得到无水氯化镁。在全部反应过程中，反应混合物中要保持氨的浓度在35—65重量%的范围之内，低于或超过此范围，无水氯化镁中氧化镁的含量都较高。若采用断续分批的生产方法时，一定要把氯化镁溶液加到氨的水溶液中，这样可以避免或减轻氯化镁在反应过程中的水解作用。若反过来加，则因为开始时氯化镁的浓度很高，就有一部分氯化镁发生水解，生成氢氧化镁结合在沉淀之中，在以后加热分解氯化镁六氨合物时，氢氧化镁就成为氧化镁残存于无水氯化镁中。在生成六

氨合物的反应过程中，最好再加一种可溶性铵盐，如氯化铵之类，它可以降低六氨合物的溶解度并且可将氯化镁的水解作用，抑制在一定的限度之内。

现将氯化镁溶液与氨的水溶液反应的低温操作和高温操作两种方法以及氨浓度对无水氯化镁中氧化镁含量关系的试验分别叙述如下：

①低温操作

将氨、水、氯化镁和氯化铵连续地加到反应器中，加入的数量和速度要使液体混合物在全部反应过程中，应含有溶液重量35—65%的氨，2—20%氯化镁和2—5%氯化铵。反应温度在-20°C到10°C范围之内，反应时间一般是0.5到1.5小时，压力为大气压。

实 例

用一种含氯化镁16重量%和氯化铵4重量%的溶液，以每小时3.2公斤的速率连续地加到一个22.8升的搅拌反应器中。氨以每小时2.85公斤的速率连续进料，使反应器中氨的浓度达到47重量%。反应温度为0°C。操作2.25小时以后，开始以每小时6.0公斤的速率将氯化镁六氨合物浆料取出。将浆料过滤，用液体氨洗涤，在400°C煅烧4小时，即得到无水氯化镁，含氧化镁0.09%，含水分0.09%，回收率约70%。

②高温操作

因为生成六氨合物是放热反应，若在低温操作（因为高温时六氨合物的溶解度大）就需要大量的冷冻。为减少冷冻量可分两段操作。先在一定压力下高温反应，用冷却水除去反应热后，再冷冻到较低的温度，提高六氨合物的回收率。高温的范围为40°C到75°C。压力为7.1到8.5公斤/厘米²。低温仍为

-20°C到10°C。其他条件与低温反应时基本相同。

实 例

第一段用夹套管型反应器，用水保持温度大约在45°C，压力为7.1公斤/厘米²（表压），用含8.3重量%氯化镁和11.6重量%氯化铵的溶液，以每小时4.8公斤的速率连续进料，氨以每小时3.2公斤连续进料，反应时间为20秒，然后转入第二段搅拌反应器中去，每小时再另外添加0.77公斤的氨，反应器中保持的氨浓度为45%。第二段的反应时间为1.875小时，温度为+3°C。将得到的氯化镁六氨合物沉淀分离，用液体氨洗涤后，在400°C煅烧4小时，即得到无水氯化镁，含氧化镁0.13%，回收率为60%。

③生成氯化镁六氨合物的反应过程中，氨的浓度对无水氯化镁中氧化镁含量关系的试验

将一种含24重量%氯化镁，4重量%氯化铵的水溶液，以每小时806克的速率，连续进料到一个保持在-10°C的反应器中去，并将反应产物连续取出，反应时间为1小时。加料到反应器中氨的数量每次试验不同，从21到90重量%。将分离后的六氨合物用液体氨洗涤两次，然后在400°C煅烧4小时，即得到无水氯化镁。试验结果如下：

反应器中氨的浓度 (重量%)	无水氯化镁中氧化镁含量 (重量%)
90	1.59
65	0.75
58	0.12
53	0.13
41	0.23