

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C22B 26/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200810150681.4

[45] 授权公告日 2010年3月17日

[11] 授权公告号 CN 100594245C

[22] 申请日 2008.8.12

[21] 申请号 200810150681.4

[73] 专利权人 中国科学院青海盐湖研究所

地址 810008 青海省西宁市新宁路18号

[72] 发明人 龙光明 何志 贾优良 祁米香

[56] 参考文献

CN101117225A 2008.2.6

US3520655 1970.7.14

CN1618998A 2005.5.25

煅白真空碳热还原试验研究. 薛怀生, 李志华. 有色金属设计, 第31卷第1期. 2004

审查员 詹远光

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司

代理人 张英荷

权利要求书1页 说明书6页

[54] 发明名称

利用氯化物型盐湖提钾副产的氯化镁制备合成煅白的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种以盐湖提钾后副产的老卤(以氯化镁为主的饱和溶液)或从老卤中自然蒸发而析出的水氯镁石为原料,与过量的石灰反应制备得到氢氧化镁和氢氧化钙的絮状物混合物;再将该混合物经沉淀,过滤,洗涤,干燥,粉碎后,在400~1200℃下煅烧脱水得到合成煅白。本发明原料丰富易得、廉价,生产过程简单易控,无二氧化碳排放;对设备基本没有腐。合成的煅白中MgO与CaO的摩尔比在1:0.8~1:1.2的范围,水活性为25~36%,适用于氯化镁资源丰富的地区使用皮江法生产金属镁使用。

1、一种利用氯化物型盐湖卤水生产氯化钾副产的氯化镁为原料制备合成煨白的方法，包括以下工艺步骤：

①将石灰与水以 1:2~1:50 的固液重量比配制成石灰浆；

②将配制的石灰浆加入到盐湖提钾后副产的氯化镁原料中，形成镁钙混合氢氧化物的混合体系；搅拌 10~240 分钟，料浆变成粘稠状；石灰浆料的加入量以 100%CaO 计，为氯化镁摩尔数量的 2~3.5 倍；

③向上述粘稠状料浆中加入絮凝剂，使料浆中固液明显分离；分离出料浆中的絮凝物；所述絮凝剂为聚丙烯酰胺，其加入量为石灰质量的 0.05~10%；

④洗涤固体沉淀絮凝物，干燥、粉碎成粉末；

⑤将得到的干燥固体粉末于 400~1200℃ 的温度下煨烧 0.5~5 小时，得到合成煨白。

2、如权利要求 1 所述利用氯化物型盐湖卤水生产氯化钾副产的氯化镁为原料生产合成煨白的方法，其特征在于：所述盐湖提钾后副产的氯化镁原料为盐湖提钾后副产的母液老卤；或副产母液经过净化除去水不溶物的净化老卤；或从副产母液中结晶析出的水氯镁石加水溶解形成的饱和溶液。

3、如权利要求 1 所述利用氯化物型盐湖卤水生产氯化钾副产的氯化镁为原料生产合成煨白的方法，其特征在于：所述石灰为工业氧化钙、建筑用石灰或工业副产石灰；所述石灰中氧化钙含量为 50~100%。

4、如权利要求 1 所述利用氯化物型盐湖卤水生产氯化钾副产的氯化镁为原料生产合成煨白的方法，其特征在于：将所述石灰先于 1000~1200℃ 下煨烧 0.5~3 小时后，再用水配制成石灰浆，然后与盐湖提钾后副产的氯化镁原料混合。

利用氯化物型盐湖提钾副产的氯化镁制备合成煨白的方法

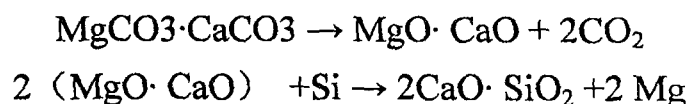
技术领域

本发明属于轻金属冶炼领域，涉及一种硅热法炼镁用镁钙氧化物（俗称煨白）的制备方法，尤其涉及一种利用氯化物盐湖提钾后副产的氯化镁为原料，通过转化、煨烧等工序，生产硅热法炼镁用煨白的方法。

技术背景

金属镁的生产方法归纳起来为两种方法，即硅铁热还原法（皮江法）和电解法。电解法是电解熔融的无水氯化镁，使之分解成金属镁和氯气。依据所用原料及处理原料的方法不同，可细分为以下具体的方法：道乌法（海水和石灰乳为原料）、氧化镁氯化法（以天然菱镁矿和煤为原料）、诺斯克法（制钾工业的卤水废液，能耗大，设备腐蚀严重）和光卤石法（以人造光卤石为原料）等。电解法生产金属镁存在制备无水 $MgCl_2$ 困难，金属镁的纯度较低；安全问题；生产成本高等；成为阻碍电解法在炼镁工业中的推广应用。

皮江法炼镁是以白云石（ $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ）为原料，通过高温煨烧得到镁钙混合氧化物（ $MgO \cdot CaO$ ），以此作为原料与硅铁反应，其中氧化镁被还原为金属镁。反应的方程式可表示为：



白云石硅热法生产金属镁过程中二氧化碳的释放主要来自煨烧白云石分解放出的二氧化碳，提供煨烧高温（1473K）燃煤放出的二氧化碳和热还原过程提供高温（1473K）燃煤放出的二氧化碳。对环境的污染主要来自燃煤释放的硫氧化物和氮氧化物。此外皮江法炼镁需要消耗大量的不可再生的白云石矿物，而开采白云石、尾矿的堆放等需要占用大量的土地。皮江法生产金属镁的另一个缺点是能耗高，煨烧白云石、热还原都必须在高温下进行，需要消耗大量的能源来提供高温，另外生产硅铁还原剂是典型的高耗能过程。

由于皮江法生产金属镁的成本优势，另外还由于该法具有投资少、建设周期短、单位投资成本仅为电解法的几十分之一、生产工艺简单、间断式生产、劳动力密集等特点，目前世界金属镁的市场几乎全部由皮江法镁占据。

利用盐湖卤水生产氯化钾过程副产的氯化镁生产金属镁也有两种方法,但电解法受到较多的关注。主要由于盐湖副产的氯化镁纯度高,而且与其他方法生产氯化镁,如从海水中提取氯化镁或利用含镁矿石生产氯化镁相比,具有成本低的优势。但由于制备无水氯化镁的难度大,加之上述电解法自身的劣势,利用盐湖副产氯化镁电解法生产金属镁依然存在很大的问题,使得盐湖氯化镁生产金属镁进展缓慢。

利用盐湖氯化镁皮江法生产金属镁是一种重要的生产金属镁的方法。其优势在于:盐湖氯化镁是可再生的镁资源,替代白云石可以节约这种不可再生的矿物资源,而且可以减少由于开采白云石矿而占用的大量的土地资源。盐湖氯化镁作为盐湖卤水提钾的副产物,产量巨大,存放这些氯化镁需要大量的土地,而利用之可以减少存放的压力。利用盐湖副产氯化镁还可以缓解其对盐湖资源体系的破坏作用。

中国专利 CN1618999 提供了一种利用盐湖水氯镁石 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 真空热还原法生产金属镁的技术,其特点是采用的水氯镁石除杂后经 $150\sim 450^\circ\text{C}$ 喷雾干燥,再于 $550\sim 1200^\circ\text{C}$ 煅烧得到氧化镁作为原料,加入氧化镁质量 $1.3\sim 1.7$ 倍的钙化合物配成人工煅白,配加硅铁或硅铝作为还原剂,以萤石作为催化剂,经混料、压团后放入还原罐,在真空度 $1\sim 20\text{Pa}$ 、温度 $1150\sim 1200^\circ\text{C}$ 、还原时间 $6\sim 10$ 小时条件下,制取金属镁。该技术采用喷雾干燥和煅烧氯化镁制备金属镁过程会产生大量的氯化氢腐蚀性气体,对设备的抗腐蚀要求很高,而且有可能造成环境污染和危及操作人员的安全。

发明内容

本发明的目的是提供一种利用氯化物型盐湖提钾后副产的氯化镁为原料,制备硅热法炼镁用人工煅白的方法。

本发明制备合成煅白的方法,本发明以盐湖提钾后副产的老卤(以氯化镁为主的饱和溶液)或从老卤中自然蒸发而析出的水氯镁石为原料,与过量的石灰反应制备得到氢氧化镁和氢氧化钙的絮状物混合物;再将该混合物经沉淀,过滤,洗涤,干燥,粉碎后,在 $400\sim 1200^\circ\text{C}$ 下煅烧脱水得到合成煅白。

氯化物型盐湖的湖表卤水和晶间卤水,其化学组成表示为 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 四元体系。该盐湖卤水经过盐田日晒分阶段析出食盐 (NaCl)、光卤石 ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),其中光卤石是提钾的原料。提钾后的老卤为食盐-光卤石饱和的氯化镁溶液,该氯化镁溶液可直接作为本发明生产合成煅白的原料。

在盐田法生产提钾矿物光卤石的过程中，卤水经过长时间的天然日晒浓缩，使得卤水中会混入尘土、沙石等水不溶物。在光卤石矿物结晶后在池底沉积后排出的老卤中仍含有尘土、沙石等水不溶物，可以通过过滤、絮凝等方法加以除去后作为本发明生产合成煨白的原料。

提钾后的老卤经过盐田深度蒸发可析出纯度高，仅含有极少量的氯化钠和氯化钾的水氯镁石 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。该水氯镁石可作为本发明生产合成煨白的原料。

本发明采用的石灰为工业氧化钙、建筑用石灰或工业副产石灰；各石灰中氧化钙含量为 50~100%。

不同来源的石灰中有效成分 CaO 含量差别较大，冶金石灰要求不含镁，氧化钙含量较高 (80~92% 以上)；建筑石灰分为钙质生石灰 (含镁小于 5%) 和镁质生石灰 (含镁大于 5%)，一般氧化钙含量较低 (75~90% 以上)，其他来源的石灰，如工业副产石灰，氧化钙含量变化较大，一般大于 50%。使用不同来源的石灰对沉淀氢氧化镁基本没有影响。本发明也可以使用经过水化的石灰，即熟石灰。利用熟石灰时，配制氧化镁料浆时加水量可适当减少。使用石灰乳可以提高合成煨白的质量，降低杂质含量，提高水活性等优点，但会大大增加反应母液的排放量。

根据所使用石灰的品质差异，所得合成煨白的水活性有较大的差异。本发明通过大量实验证明，使用工业石灰、建筑石灰以及工业副产石灰所得到的合成煨白的水活度不小于 26%。

作为煨白，氧化镁和氧化钙需保持一定的比例。氧化镁太多时，在硅铁还原过程中，有一部分氧化镁形成 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 或 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 等物相，降低了镁的提取率；当氧化钙过多时，还原温度升高，硅铁的利用率降低，而且高温还原过程中会有一定量的钙被还原，从而降低了金属镁的纯度。较理想的氧化镁和氧化钙的摩尔比为 1:1，但在实际操作过程中，氧化镁和氧化钙的摩尔比可维持在 1:0.8~1:1.2 的范围。

为了维持氧化镁和氧化钙的摩尔比在 1:0.8~1:1.2 的范围，石灰的加入量以 100% CaO 计，为氯化镁摩尔数量的 2~3.5 倍。

利用过量石灰与提钾后副产的氯化镁反应制备的氢氧化镁和氢氧化钙的混合物为絮状物，沉降和过滤非常困难，本发明通过加入絮凝剂的方法使沉淀物与反应母液分离。本发明选用聚丙烯酰胺为絮凝剂，其加入量为石灰质量的 0.05~10%。

由于絮凝物在过滤过程中会夹带大量的母液,对过滤出的絮凝物需要用水进行洗涤以除去夹带的母液,然后再经过干燥、粉碎,得到氢氧化镁和氢氧化钙的混合物。

本发明制备合成煨白的具体工艺步骤如下:

①将石灰与水以 1:2~1:50 的固液重量比配制成石灰浆;

②将配制的石灰浆加入到盐湖提钾后副产的母液老卤(含少量氯化钠、氯化钾和氯化钙的氯化镁饱和溶液)中,或副产老卤经过净化除去水不溶物中,或副产母液中结晶析出的水氯镁石加水溶解形成的饱和溶液中,形成镁钙混合氢氧化物的混合体系;搅拌 10~240 分钟,料浆变成粘稠状;石灰浆料的加入量以 100%CaO 计,为氯化镁摩尔数量的 2~3.5 倍;

③向上述粘稠状料浆中加入絮凝剂,使料浆中固液明显分离;分离出料浆中的絮凝物;絮凝剂为聚丙烯酰胺,其加入量为石灰质量的 0.05~10%;

④洗涤固体沉淀絮凝物,干燥、粉碎成粉末;

⑤将得到的干燥固体粉末于 400~1200℃ 的温度下煨烧 0.5~5 小时,得到合成煨白(即氧化镁和氧化钙的混合物)。

为了提高合成煨白的水活性,本发明先将石灰于 1000~1200℃ 下煨烧 1.5~3 小时后,再用水配制成石灰浆,然后与盐湖提钾后副产的氯化镁原料混合。

本发明于现有技术相比具有以下优点:

本发明采用氯化型盐湖提钾后副产的氯化镁资源为原料,与过量的石灰反应制得氢氧化镁和氢氧化钙的絮状物混合物,再将该混合物经沉淀,过滤,洗涤,干燥,粉碎后,在 400~1200℃ 下煨烧脱水得到合成煨白。其原料丰富易得、廉价;生产过程简单易控,二氧化碳排放少,对设备基本没有腐蚀;由于氢氧化镁和氢氧化钙的热分解温度较低,使用该技术制备合成煨白较使用白云石法制备煨白的能耗大幅度降低。制备的合成煨白水活性高(一般再 26%以上)。主要适用于盐湖卤水提钾企业综合利用废弃老卤,硅铁企业延长产业链,具有较好的经济效益。

具体实施方式

实施例一

(1)取经过 1200℃ 煨烧 1.5 小时的普通建筑石灰 57.5g,加水 460ml 水配制成石灰浆,此浆料的固液重量比为 1:8。

(2)量取 100ml 由盐湖提钾后副产的母液中结晶析出的水氯镁石配置的

饱和溶液，其中氯化镁的摩尔浓度为 4.7497mol/L。

(3) 将配制的水氯镁石饱和溶液加入到上述配制的石灰浆料中，形成混合体系；搅拌 10 分钟，混合体系料浆变成粘稠絮状物。该混合和体系中，CaO 的摩尔量为 1.0268 摩尔，是氯化镁摩尔量的 2.16 倍。

(4) 向混合体系中加入石灰质量 0.1% 的聚丙烯酰胺作为絮凝剂，使混合体系中的絮状沉淀物发生絮凝；然后过滤分离，并将分离得到的固相物用 30ml 水洗涤固体 3 次，在 150℃ 烘干，磨细即为镁钙混合氢氧化物。

(5) 将上述得到的镁钙混合氢氧化物置于马沸炉中，于 800℃ 煅烧 4 小时得到合成煅白。

合成煅白中 MgO 与 CaO 的摩尔比为 1:1.06；合成煅白的水活性为 26.96%。

实施例二

取未经过煅烧的普通建筑石灰 57.5g，加水 460ml 水配制成石灰浆，其余于实施例一完全相同。

合成的煅白中，MgO 与 CaO 的摩尔比为 1:0.70（小于 1:0.8）。合成煅白的水活性为 23.52%。

实施例二作为对比例，我们可以看出，先将石灰于 1000~1200℃ 下煅烧 0.5~3 小时，优选 1.5~2 小时后，再用水配制成石灰浆，然后与盐湖提钾后副产的氯化镁原料混合，有利于提高合成煅白的水活性，改善了合成煅白中 MgO 与 CaO 的摩尔比。

实施例三

(1) 取未经过煅烧的普通建筑石灰 73.5 g，加水 588ml 水配制成石灰浆，此浆料的固液重量比为 1:8。

(2) 量取 100ml 盐湖提钾后副产的老卤母液（含少量氯化钠、氯化钾的氯化镁饱和溶液，其中氯化镁的的摩尔浓度为 4.7068mol/L）；加入到（1）步骤中配制的石灰浆料中，形成混合体系；搅拌 30 分钟，混合体系料浆变成粘稠絮状物。该混合和体系中，CaO 的摩尔量为 1.3125 摩尔，是氯化镁摩尔量的 2.7885 倍。

(3) 向混合体系中加入石灰质量 0.2% 的聚丙烯酰胺作为絮凝剂，使混合体系中的絮状沉淀物发生絮凝；然后过滤分离，并将分离得到的固相物用 30ml 水洗涤固体 3 次，在 150℃ 烘干，磨细即为镁钙混合氢氧化物。

(4) 将上述得到的镁钙混合氢氧化物置于马沸炉中，于 800℃ 煅烧 4 小时得到合成煅白。

合成的煨白中，MgO 与 CaO 的摩尔比为 1:1.02。合成煨白的水活性为 28.9%。

实施例四

(1) 取经过 1200℃煨烧 1.5 小时的精选石灰 (CaO 含量≥95%) 53.2g, 加水 460ml 水配制成石灰浆料, 此浆料的固液重量比为 1:8。

(2) 量取 100ml 由盐湖提钾后副产的老卤经过净化除去水不溶物中后的纯净老卤 (其中氯化镁的摩尔浓度为 4.7071mol/L); 加入到上述配制的石灰浆料中, 形成混合体系; 搅拌 30 分钟, 混合体系料浆变成粘稠絮状物。该混合和体系中, CaO 的摩尔量为 0.95 摩尔, 是氯化镁摩尔量的 2.00 倍。

(3) 向混合体系中加入石灰质量 0.2% 的聚丙烯酰胺作为絮凝剂, 使混合体系中的絮状沉淀物发生絮凝; 然后过滤分离, 并将分离得到的固相物用 30ml 水洗涤固体 3 次, 在 150℃烘干, 磨细即为镁钙混合氢氧化物。

(4) 将上述得到的镁钙混合氢氧化物置于马沸炉中, 于 800℃煨烧 4 小时得到合成煨白。

合成煨白中 MgO 与 CaO 的摩尔比为 1:0.99。合成煨白的水活性为 33.4%。