



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410041515.2

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1295151C

[22] 申请日 2004.7.24

[21] 申请号 200410041515.2

[73] 专利权人 陈 瑜

地址 223002 江苏省淮安市富丽花园 D12  
-104 号

[72] 发明人 陈 瑜 韩 杰

[56] 参考文献

- CN1429770 A 2003.7.16 C01F 5/34
- CN1003249 A 1986.9.17 C01F 5/30
- CN1135743 A 1996.11.12 C01F 5/34
- CN1229400 A 1999.9.22 C01F 5/32
- CN1333183 A 2002.1.30 C01C 1/02
- CN1146757 A 1997.4.2 C01F 5/34
- CN1412114 A 2003.4.23 C01B 7/01

审查员 李家刚

[74] 专利代理机构 淮安市科翔专利商标事务所  
代理人 韩晓斌

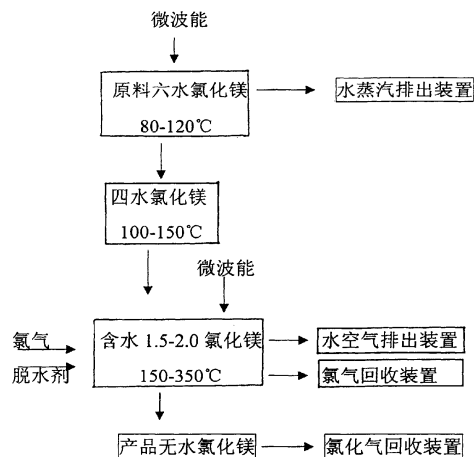
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

微波能制取无水氯化镁生产工艺

[57] 摘要

本发明公开了微波能制取无水氯化镁生产工艺，该工艺分二部分实施，首先在第一微波加热器内实现六水氯化镁脱水得含有 1.5 - 2.0 个结晶水的氯化镁，温度控制在 100 - 120℃ 由六水氯化镁脱水得四水氯化镁，温度控制在 120℃ 以上到 150℃ 从四水氯化镁脱水得含有 1.5 - 2.0 个结晶水的氯化镁；然后在第二微波加热器内实现含水 1.5 - 2.0 氯化镁得无水氯化镁，温度控制在 150 - 350℃，加入 1 - 10% 的脱水剂，保护气氛的氯气加入量为覆盖物料表面积用量。本发明采用微波能加热，脱水温度低，时间短，速率高，选择性加热节能显著，实现工业化连续作业，生产效率高。



1、微波能制取无水氯化镁生产工艺，其特征在于：该工艺分二部分实施，首先在第一微波加热器内实现由六水氯化镁脱水得含有 1.5-2.0 个结晶水的氯化镁；然后在第二微波加热器内将剩余结晶水脱除制得无水氯化镁；第一微波加热器内分段实现六水氯化镁脱水得含有 1.5-2.0 个结晶水的氯化镁；温度控制在 80-120℃实现六水氯化镁脱水得四水氯化镁，温度控制在 120℃以上到 150℃实现四水氯化镁脱水得含有 1.5-2.0 个结晶水的氯化镁；第二微波加热器的温度控制在 150-350℃实现含有 1.5-2.0 个结晶水的氯化镁脱水得无水氯化镁  $MgCl_2$ ；在第二微波加热器内加入脱水剂，脱水剂量为含有 1.5-2.0 个结晶水的氯化镁重量的 1-10%；第二微波加热器内加入氯气抑制水解。

2、根据权利要求 1 所述的微波能制取无水氯化镁生产工艺，其特征在于：脱水剂为不定形碳、活性碳、木炭、炭黑、焦炭或石墨。

3、根据权利要求 1 所述的微波能制取无水氯化镁生产工艺，其特征在于：氯气加入量为覆盖二水氯化镁物料表面积用量。

4、根据权利要求 1 所述的微波能制取无水氯化镁生产工艺，其特征在于：第一微波加热器根据温度控制范围采用两级或三级输送物料方式。

5、根据权利要求1所述的微波能制取无水氯化镁生产工艺，其特征在于：第一微波加热器配置水蒸汽排出装置。

6、根据权利要求1所述的微波能制取无水氯化镁生产工艺，其特征在于：第二微波加热器配置氯气、脱水剂加入装置和水、空气排出装置及氯气回收装置。

## 微波能制取无水氯化镁生产工艺

### 所属技术领域

本发明涉及生产工艺，具体涉及微波能制取无水氯化镁生产工艺。

### 背景技术

无水氯化镁  $MgCl_2$  是电解制备金属镁不可缺少的原料。近十年来，由于传统工业应用领域和新技术领域对金属镁的需求不断增加，如西方金属镁的用量每年约以 5% 的速度增长，使以水氯镁石  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  制取高纯度无水氯化镁  $MgCl_2$  成为多年来世界各国努力研究的课题。

目前无水氯化镁的制备工艺包括生产与开发研究大致分为：

- 1、在氯化氢  $HCl$  和氯气  $Cl_2$  气氛下脱水。即在一定温度下反应体系内维持适当的氯化氢或氯气浓度就能避免六水合氯化镁或水氯镁石在加热脱除其中结晶水时产生水解或使水解降低至最低程度。由于氯化氢气氛需要高温  $400^\circ C$  左右，能耗大且高温操作下设备腐蚀严重，更不利的是高温下易发生水解和副反应。氯气气氛下反应温度相对要低一些，工艺操作控制和环保

仍需完善。

2、复盐法工艺。将水合氯化镁  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  同氯化钾或氯化铵反应制成复盐结构的钾或铵光卤石再进行加热脱除其中结晶水。由于光卤石中氯化镁的活性比水合氯化镁活性小，脱水过程中水解明显减少，提高了无水氯化镁的质量，但存在相对物流量大，能耗高，电解过程中生产工艺无法连续以及回收率不高等问题。

3、氨络合脱水法。此工艺是国内外重点开发的途径。此技术采用醇取代结晶水与氯化镁形成络合物，脱除结晶水后经氨化形成六氨合物  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ，经  $450^\circ\text{C}$  温度煅烧得到无水氯化镁。操作条件相对温和，氯化镁产率高，产品中水解物含量低，氨和有机溶剂用量低，反应结晶粒度大，易过滤，有利于实现工业化。

微波加热技术在化工、冶金领域的应用近二十年来取得很大发展。将此用来制备无水氯化镁同样能获得很好的效果。与传统加热方式相比，微波辐射加热对生产效率和产品质量，节约能源，改善劳动及生产条件等方面具有明显优势。微波辐射的内部加热，快速加热，选择性加热，加热装置的可控制性，高频振动无搅拌装置等特性在湿法冶金领域具有广阔前景。

## 发明内容

本发明的目的在于：提供一种微波能制取无水氯化镁生产工艺，采用微波加热脱除水氯镁石  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中结晶水并抑制

水解物产生，降低制备无水氯化镁的能耗和辅助材料的消耗，提高生产效率及生产装置利用率。

本发明的技术解决方案是：该工艺分二部分实施，首先在第一微波加热器内实现由六水氯化镁到含有 1.5-2.0 个结晶水的氯化镁；然后在第二微波加热器内实现脱除剩余结晶水制得无水氯化镁。

六水合氯化镁或水氯镁石  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  由输送设备送至第一微波辐射加热器内，输送设备由非金属材料制成，微波辐射加热能量穿透直接作用在极性分子材料上，如其中结晶水加热反应过程为： $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$ ， $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$ ，即在加热过程中使六水合氯化镁分步形成四水氯化镁  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和二水氯化镁  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

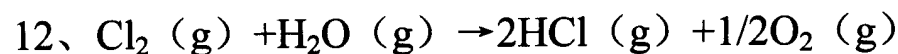
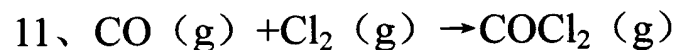
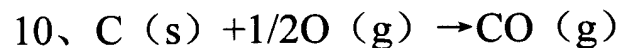
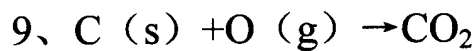
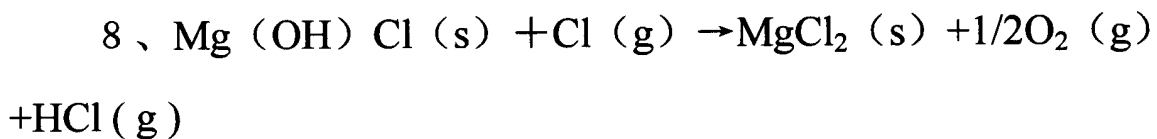
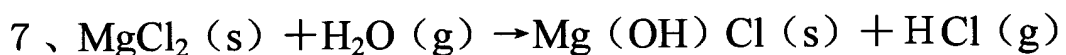
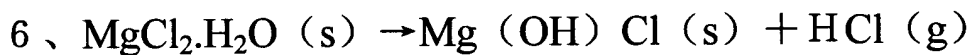
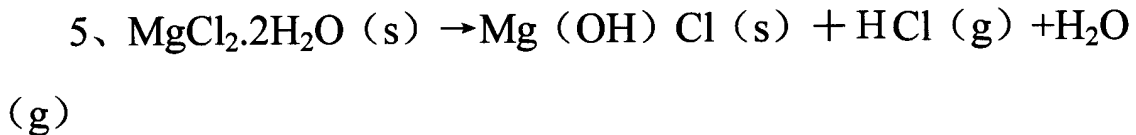
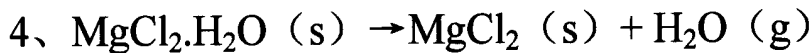
由测温仪将加热温度分段控制在 80-120℃，120℃ 以上到 150℃，随即产生二水氯化镁物料，基本无水解物产生。

被加热物料在微波加热辐射场下物料厚度一定时，不会产生温度梯度，加热方向于水分子逸出方向一致，可显著提高加热效率和减少加热时间及节省能耗。

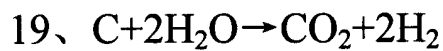
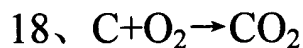
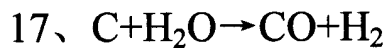
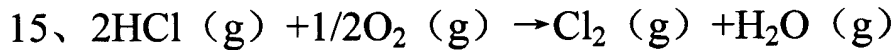
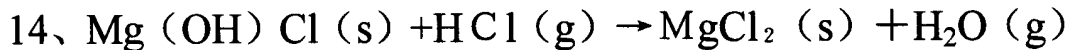
二水氯化镁形成后，将其送入第二微波加热器，加入脱水剂并均匀搅拌，脱水剂按二水氯化镁物料重量的 1%-10% 添加，此微波辐射加热器相对密闭，通入覆盖物料表面积用量的氯气形成与空气相对隔绝的保护气氛，脱除全部结晶水过程，温度控制在 150-350℃ 范围。

由于脱水剂的加入，使得对微波辐射响应能力已弱的物料  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  吸收微波热能的能力迅速增加，使得物料  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中的两个结晶水随着温度提高与脱水剂产生反应而被迅速脱除。加入氯气一方面是在物料周围形成保护气氛，二是一旦有水解物产生则使其在脱水剂所形成的一氧化碳和氯气的共同作用下还原。

最终形成无水氯化镁的反应过程为：



(g) +CO<sub>2</sub> (g)



除以上反应过程外，还有与上述相关的多种副反应产生。

微波谐振腔中物料根据温度控制范围可采用两级或三级输送，第一微波加热器配置水蒸汽排出装置，第二微波加热器配置氯气脱水剂加入装置以及水、空气排出装置和氯气回收装置。

脱水剂可以是不定形碳、活性碳、木炭、碳黑、焦炭或石墨。

本发明具有以下优点：1、脱水温度低，速度高，时间短，对物料可进行选择性加热，节热显著，提高生产效率，连续作业，降低成本。2、工艺设备加工简单，维护操作方便，实现工业化生产。

## 附图说明

图1为本发明的工艺流程图

## 具体实施方式

实施例1：

1、将200克六水氯化镁  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  置于微波加热器内，

敞口容器并搅拌,控温 100℃,排气机工作,脱去两个结晶水后,形成四水氯化镁  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;然后将温度加升至 150℃,形成两水氯化镁  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,此过程时间为 5 分钟。

2、将二水氯化镁移至带有进出气口的封闭微波加热器内,加入此时物料重量的 5.0%脱水剂活性炭,通入覆盖物料表面积的氯气,充分搅拌后将温度加热至 230℃,此时间过程为 5 分钟,得可供电解的无水氯化镁,其中氧化镁  $\text{MgO} < 0.5\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} < 0.3\%$ 。

#### 实施例 2:

1、将 500 克六水氯化镁投入带有刮板搅拌、输送的微波加热器内,用微波加热至 100℃,排气机同时工作,温度提高至 150℃,5 分钟后得二水氯化镁  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2、将二水氯化镁送至带有搅拌的管状微波加热器内,分别加入此时物料重量的 4.5%的脱水剂木炭和 20ml 氯气,微波加热至 240℃,10 分钟后得到可供电解的无水氯化镁,其含量为  $\text{MgO} < 0.5\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} < 0.2\%$ 。

#### 实施例 3:

1、将 500 克六水氯化镁投入带有搅拌的半圆微波加热器中,用微波加热至 100℃,排气机同时工作,温度提高至 150℃,5 分钟后得二水氯化镁。

2、二水氯化镁送至带有搅拌的管式微波加热器内,分别加入此时物料重量的 4.5%的炭和 20ml 氯气,10 分钟后得无水氯化镁,氧化镁含量  $< 0.4\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} < 0.2\%$ 。

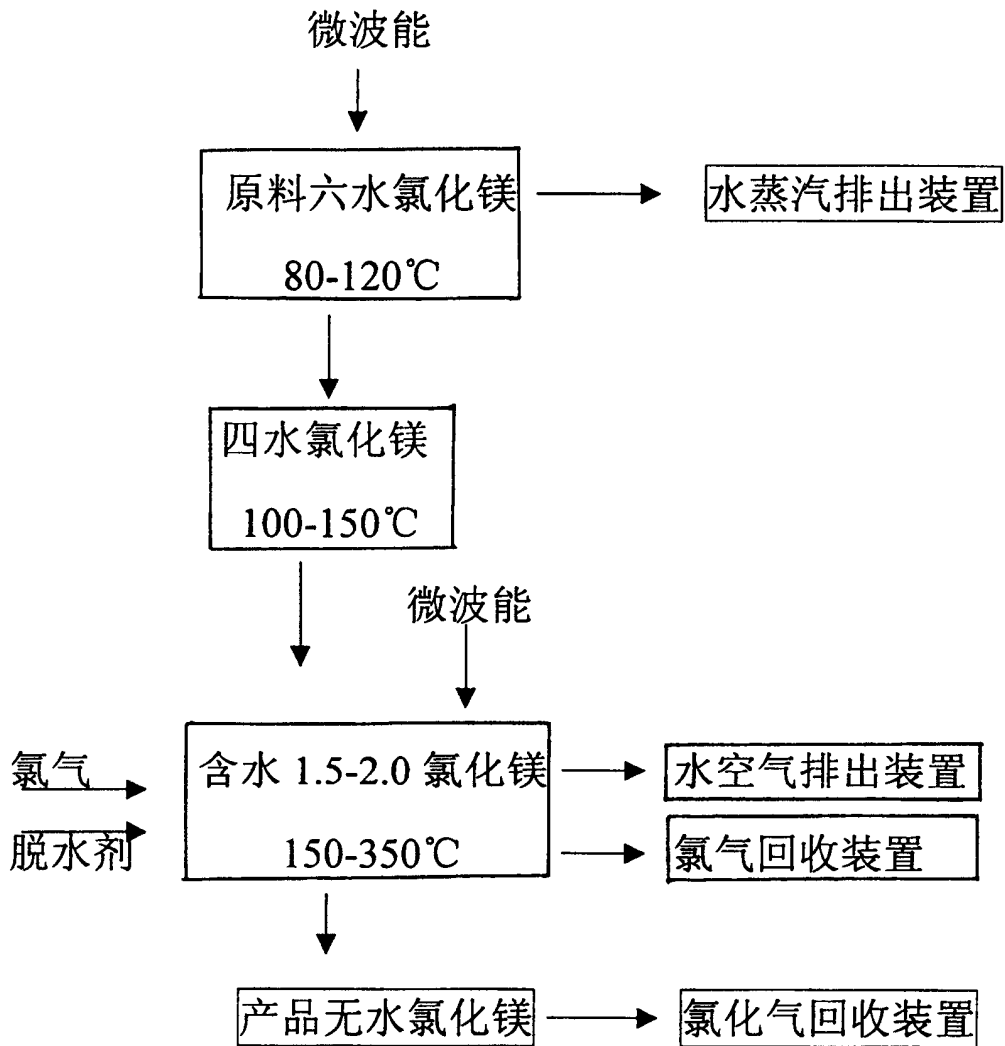


图 1