



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101224902 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200810010336. 0

(22) 申请日 2008. 01. 30

(73) 专利权人 大连海事大学

地址 116026 辽宁省大连市凌海路 1 号

专利权人 辽宁佳益五金矿产有限公司

(72) 发明人 徐久军 王建力 杜吉胜

(74) 专利代理机构 大连八方知识产权代理有限公司 21226

代理人 卫茂才

(51) Int. Cl.

C01F 5/20(2006. 01)

审查员 尹力

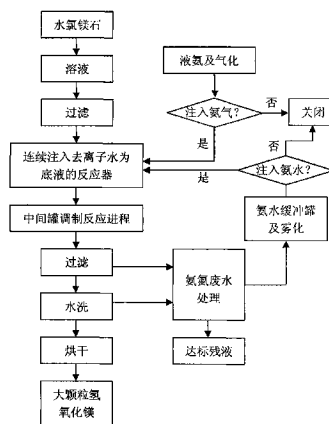
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

液氨-氨水双联沉淀高纯氢氧化镁的方法

(57) 摘要

液氨-氨水双联沉淀高纯氢氧化镁的方法涉及一种以水氯镁石为原料、以氨和氨水为沉淀剂连续生产高纯氢氧化镁的方法,经处理后的水氯镁石配制成0.5mol/L~4.5mol/L溶液,反应初期沉淀剂由氨气提供,然后沉淀剂由反应产物氯化铵分解回收的氨水提供,氨气补充余量,反应过程连续进行,也可间断进行。可以获得粒度在10微米~100微米之间、纯度在99%~99.999%之间的氢氧化镁。产物氯化铵采用加碱分解、真空射流吸氨回收氨气、制备氨水并循环利用。本发明产品颗粒大、纯度高、规格多、成本低、设备利用率高、工艺可靠性和稳定性高、一次投资少、无环境污染。



1. 液氨-氨水双联沉淀高纯氢氧化镁的方法,以水氯镁石为原料制备氢氧化镁,是对经过处理的水氯镁石配置成 0.5mol/L ~ 4.5mol/L 的溶液,先后采用氨和氨水为沉淀剂制备高纯氢氧化镁的方法,其特征在于:

(1) 把水氯镁石加入到去离子水或者蒸馏水或者达到饮用标准的自来水中,在室温至 90°C 搅拌,直到固体全部溶解,过滤得到浓度为 0.5mol/L ~ 4.5mol/L 的氯化镁溶液;

(2) 在反应器中加入反应器额定容积 5% ~ 50% 的蒸馏水或者去离子水或者达到饮用标准的自来水做底液,把反应底液加热到室温至 90°C,并维持反应器内的液体温度在 ±10°C 之内变化;

(3) 把配制好的氯化镁溶液注入到反应器中,每小时注入总流量控制在反应器底液总量的 0.1 ~ 8 倍;

(4) 在注入氯化镁溶液之前 30 分钟至之后 30 分钟之间,按照  $MgCl_2 : NH_3$  计量比为 1 : 1 ~ 1 : 2.5,开始加入氨气;

(5) 在初期反应获得的滤液中加入碱并进行蒸氨,采用射流泵负压吸氨,制备氨水;然后采用氨水代替氨气做沉淀剂,氨气补充余量,实现氨的循环利用;生产过程可连续、可断续,控制方便;

(6) 反应开始后,氯化镁和氨气或者氨水的注入方式有三种:24 小时工作制连续注入反应器、定时间断通入、氨气和氨水交替加入,反应器内的含氢氧化镁颗粒的液体被放出,使液面维持在反应器额定容量的 30% ~ 100%;

(7) 在反应器和过滤器之间设置具有搅拌、加热和保温功能的中间罐调节反应进程,含氢氧化镁颗粒的液体被排入中间罐,搅拌、保温 30min ~ 90min 后,排入冷却罐、水洗罐,过滤、干燥获得产品。

## 液氨 - 氨水双联沉淀高纯氢氧化镁的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于冶金、无机非金属材料、化工技术领域。

### 背景技术

[0002] 目前,国外采用卤水或海水为原料,以石灰乳为沉淀剂制备氢氧化镁,国内有采用氨法制备氢氧化镁,但这些研究工作或者不能实现连续生产,或者产品的纯度无法达到本技术的标准。本技术产品氢氧化镁颗粒大、纯度高、生产过程的连续与断续可随机控制,迄今尚未见具有同类技术特征的相关文献报道。

[0003] 现将常用的采用水氯镁石为原料制备氢氧化镁的工艺归纳如下:

[0004] (1) 石灰卤水法

[0005] 以  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  为原料,与石灰乳反应,生成  $Mg(OH)_2$  沉淀。

[0006]  $MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2 \downarrow$

[0007] 该工艺要求原料含镁浓度低,同时原料中不能含有硫酸盐(将形成石膏一同析出),要求石灰的活性和纯度很高;生成的  $Mg(OH)_2$  聚附倾向大,容易生成胶体,极难过滤及洗涤,易吸附硅、钙、铁等杂质离子,产品颗粒小,还有氢氧化镁滤饼含水率高,干燥能耗大,设备产能低,干燥后需要破碎,实际生产成本高。目前公开的文献中产品纯度均在 98% 以下。

[0008] (2) 氢氧化钠法

[0009] 以水氯镁石为原料,使之与氢氧化钠反应,生成氢氧化镁沉淀,反应方程如下:

[0010]  $MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + Mg(OH)_2 \downarrow$

[0011] 该工艺以氢氧化钠为沉淀剂,易带入钠离子杂质,同时以氢氧化钠为沉淀剂,成本很高,生成的氢氧化镁形成胶体沉淀,粒径较细,过滤性能非常差,滤饼含水率高,干燥能耗大,设备产能低,实际生产成本高。再者,氢氧化钠沉镁易生成碱式氯化镁沉淀,不易得到纯的氢氧化镁沉淀。

[0012] (3) 氨法

[0013] 以卤水或水氯镁石为原料,以氨作沉淀剂进行反应生成氢氧化镁沉淀,反应方程如下:

[0014]  $MgCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 2NH_4Cl + Mg(OH)_2 \downarrow$

[0015] 氨法沉镁是生产氢氧化镁的重要方法之一,该工艺以氨为沉淀剂,未引入新的杂质,故产品中杂质含量低,易得到高纯氢氧化镁。但是目前工艺生成的氢氧化镁为胶状沉淀,颗粒细微(小于 5 微米),难以过滤及洗涤,滤饼含水率在高,且反应前原料仍需进行除硼预处理。卤水和氨均需稀释,物料运行量大,设备产能低,生产成本高。反应体系中游离氨浓度高,易造成环境污染。有高纯氢氧化镁制备工艺的报道,但是其生产工艺为间歇式,即生产工艺为“配置反应底液——加热底液——注入高浓度氯化镁溶液和氨气——达到一定容量后停止注入过程——过滤”,每批次产品需要不断重复以上过程。

## 发明内容

[0016] 本发明的目的就是提供一种低成本、低消耗、高可靠、高环保地制备大颗粒、高纯度氢氧化镁，并实现氨的循环利用的液氨 - 氨水双联沉淀高纯氢氧化镁的方法。

[0017] 本发明的技术解决方案是，采用处理过的水氯镁石原料配置浓度为 0.5mol/L ~ 4.5mol/L 的氯化镁溶液，采用氨气沉镁法制备高纯氢氧化镁，其特征在于：

[0018] (1) 把水氯镁石加入到去离子水或者蒸馏水中，在室温至 90℃ 搅拌，直到固体全部溶解，得到浓度为 0.5mol/L ~ 4.5mol/L 的氯化镁溶液。

[0019] (2) 在反应器中加入反应器额定容积 5% ~ 50% 的蒸馏水或者去离子水做底液，把反应底液加热到室温至 90℃，并维持反应器内的溶液温度在 ±10℃ 之内变化。

[0020] (3) 把配制好的氯化镁溶液注入到反应器中，每小时注入总流量控制在反应器底液总量的 0.5 ~ 5 倍。

[0021] (4) 在注入氯化镁溶液之前 30 分钟至之后 30 分钟之间，按照  $MgCl_2 : NH_3$  计量比为 1 : 1 ~ 1 : 2.5 加入液氨蒸发得到的氨气。

[0022] (5) 在初期反应获得的滤液中加入碱并进行蒸氨，采用射流泵负压吸氨，制备氨水。然后采用氨水代替氨气做沉淀剂，氨气补充余量，实现氨的循环利用。生产过程可连续、可断续，控制方便。

[0023] (6) 反应开始后，氯化镁和氨气或者氨水可以 24 小时工作制连续注入反应器，也可以定时断续通入，也可以氨气和氨水交替加入；反应器内的含氢氧化镁颗粒的液体被放出，使液面维持在反应器额定容量的 30% ~ 100%。

[0024] (7) 在反应器和过滤器之间设置具有搅拌、加热和保温功能的中间罐调节反应进程，含氢氧化镁颗粒的液体被排入中间罐，搅拌、保温 30min ~ 90min 后，排入冷却罐、水洗罐，过滤、干燥获得产品。

[0025] 本发明的有益效果是，

[0026] (1) 反应原料浓度为 0.5mol/L ~ 4.5mol/L 的氯化镁溶液，氨水 - 氨气循环利用，有机地兼顾了节能、节水、生产过程物流量小和氢氧化镁制品纯度高、环保等多方面要求；

[0027] (2) 仅仅在反应前加入晶种，反应后无需外加晶种，进一步提高了产率，简化了工艺工程，提高了工艺可靠性；

[0028] (3) 反应开始后反应器内的沉镁反应过程可 24 小时工作制连续运行，实现不间断生产，反应器利用率高、单位容积产能高、大大简化工艺过程，降低劳动强度，工艺可靠性比间歇式反应器大大提高。无需反复更换、加热底液，节能明显。沉镁反应也可以断续进行，反应过程灵活，易于控制。氨气和氨水可以根据需要的形式任意组合，工艺过程控制方便。

[0029] (4) 设置中间罐，把反应器内的氯化镁和氨的反应产物及其残余物混合液体注入中间罐调节反应进程，既可以最大限度地优化反应进程，又可以充分发挥反应器的功能。

[0030] (5) 可获得粒度在 10 微米 ~ 100 微米、纯度在 99% ~ 99.999% 的氢氧化镁。

[0031] (6) 尾液氨氮处理及氨循环利用，无环境污染。

[0032] (7) 本发明产品颗粒大、纯度高、规格多、成本低、效率高、一次投资少。

## 附图说明

[0033] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进一步说明。

[0034] 图 1 是本发明的流程图。

### 具体实施方式

[0035] (1) 配制浓度为 1mol/L 的氯化镁溶液：

[0036] 把水氯镁石加入到去离子水中，在室温下搅拌，直到全部溶解，配制出浓度为 1mol/L 的氯化镁溶液；采用离心过滤机过滤溶液除杂；

[0037] (2) 注入反应底液

[0038] 在有效容积为 30 升的反应器内注入 15 升去离子水做底液，加入 100g 晶种，加热到 85℃并保温，温度波动范围小于  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ；

[0039] (3) 注入氨气

[0040] 以 90L/min 的流量连续注入氨气。在反应初期氨气由液氨提供，反应启动后，氨由尾气处理产生的氨水提供，液氨补充余量；

[0041] (4) 注入氯化镁溶液

[0042] 在氨气开始注入 10 分钟后，把浓度为 1mol/L 的氯化镁溶液以每小时 40 升的流量连续注入到反应器中，沉镁反应开始。

[0043] (5) 产物排出

[0044] 反应开始后，经液面处的溢流口连续放出反应器内的混合液体至中间灌；

[0045] (6) 中间罐中的液体陈化 50 分钟后排入滤器过滤并清洗、干燥。

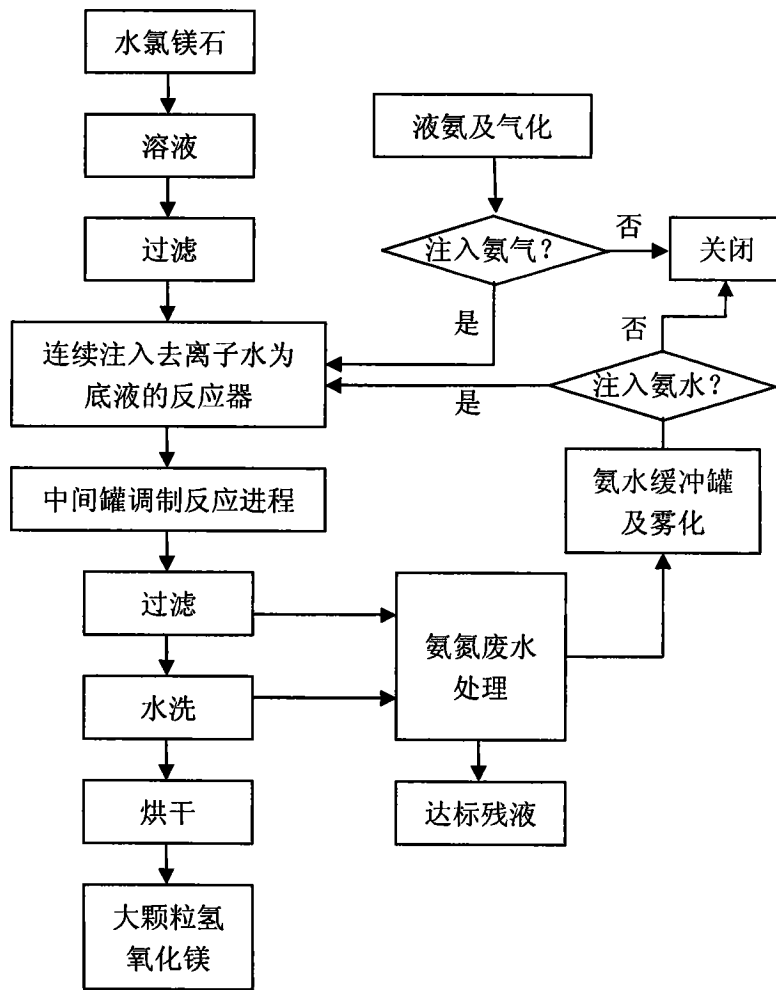


图 1