

# 镁生产中尾渣和尾气的综合利用

Мильграм 等

光卤石氯化器的未经利用的尾矿是镁工业生产的副产品，其成分为： $\text{MgO}$   $28 \pm 5\%$ ， $\text{MgCl}_2$   $29 \pm 2\%$ ， $\text{KCl}$   $26 \pm 2\%$ ， $\text{NaCl}$   $5.4\% \sim 1\%$ ，不溶于水的杂质达  $16\%$ ；CKH 炉（盐-碱 加热器）的尾矿成分为： $\text{MgO}$   $35 \pm 5\%$ ， $\text{MgCl}_2$   $28 \pm 3\%$ ， $\text{KCl}$   $27\% \sim 3\%$ ， $\text{NaCl}$   $5 \pm 1\%$ ，不溶于水的杂质达  $2\%$ ；镁电解槽尾矿的成分为： $\text{MgO}$   $17 \pm 1\%$ ， $\text{MgCl}_2$   $6.3 \pm 1\%$ ， $\text{KCl}$   $48 \pm 7\%$ ， $\text{NaCl}$   $14 \pm 4\%$ ， $\text{CaCl}_2$   $2.2 \pm 0.5\%$ ， $\text{Mg}$ （包体） $1.7 \pm 0.6\%$ ，不溶于水的杂质达  $7.5\%$ （资料取自钛研究所“桦树林”分所）。

目前，在工业上没有采取有效措施来消除这些严重影响环境生态平衡的尾矿，镁的损耗也很大。因此，为了将镁生产过程中的尾矿转变为原料，这些尾矿的利用是一个迫切问题。

在该生产中除了固体尾矿外，还分解出含量不超过  $10 \text{ 克/米}^3$  的氯化氢气体。因为尾气是酸性的，而固体尾矿是碱性的，就有对其综合利用的实际可能性。不过这样一来，氯化氢气体的净化程度不能低于  $99\%$ ，否则，净化气体便达不到卫生标准，而为其达到完全净化的程度，则需要额外的设备。为了获得脱水光卤石——生产镁的原料，氯化镁碱液应达最高浓度，以便在其脱水过程中降低材料的能量消耗。在工业规模上采用综合加工镁尾矿流程，使有可能加工生产中的主要尾矿，并大大降低镁的损耗。

我们研究出一种在固体镁尾矿中（当加水时）通过连续作用装置中的三相化学吸着作用从尾矿中回收氯化氢的方法。尾气通过吸着剂层，该层是破碎了的和从粉尘中分离出来的镁生产中的尾矿。把水喷成细雾状到蒸气状，以流程所必需的量通向气流，该流由于颗粒表面上聚集化学吸着物（ $\text{MgCl}_2$ ）而迅速减缓直至完全停止。水溶解氯化氢的化学吸着物  $\text{MgCl}_2$  并把它从颗粒表面上除去，因而化学吸着剂部分的活力又恢复了。水的配量特点是，水过量或不足，对流程的进行都有同样不良的影响。当水过量时，吸着剂颗粒表面上溶解的气体分子很难渗滤过较厚的液体层（ $\text{HCl}$  在液相中的渗滤系数比气相中约低 4 个数量级）。此外，这还导致最终产物——氯化镁碱液中  $\text{MgCl}_2$  浓度降低。当水不足时，便不能保证从吸着剂表面迅速除去固体化学吸着物。

对氯化氢三相化学吸着作用流程的实验室研究，是在镁生产的固体尾矿——镁电解槽、光卤石氯化器、CKH 炉（盐-碱 加热器）的尾矿上进行的，其粒级为  $3\text{—}10$  毫米，吸着剂层厚为  $0.17$  米。

如表 1 中所见，在该流程中，气体速度的提高，大大增加了氯化氢的吸收强度。然而，提高气体速度不可能是无限制的，因为从测定值开始， $\text{HCl}$  分子逸出增多，氯化氢气体的净化率则降低。

当增大气体中氯化氢的浓度时，反应强度亦增大，然而，因为实际尾气中其浓度很少超过  $10 \text{ 克/米}^3$ ，故本研究是在上表内的  $\text{HCl}$  浓度下进行的。

表 1 对固体镁尾矿中 HCl 三相化学吸着过程的研究

吸着剂	气体的虚拟速度, 米/秒	气体含水量, 克/米 <sup>3</sup>	HCl 的初始浓度, 克/米 <sup>3</sup>	HCl 的最终浓度, 克/米 <sup>3</sup>	反应强度, HCl 的克 分子量/厘米 <sup>2</sup> ·10 <sup>7</sup>	气体净化效率, %	通过流中的 MgCl <sub>2</sub> 浓度, %	吸着剂层的水力阻力, Па
镁电解槽的尾矿	0.3	50	7.18	0.03	4.32	99.6	23.0	250
	0.3	90	6.95	0	4.15	100.0	17.7	250
	0.5	50	7.20	0.13	7.09	98.2	24.2	850
	0.5	90	6.97	0.03	7.03	99.6	21.5	850
光卤石氯化器的尾矿	0.3	18	9.04	3.77	2.21	58.3	—	—
	0.3	50	7.18	0.01	3.12	99.8	31.1	310
	0.3	90	6.95	0.02	3.02	99.7	29.8	310
	0.4	90	7.80	0	4.11	100.0	29.4	1100
	0.5	90	6.97	0.38	4.79	94.6	29.7	1900
CKH 炉的尾矿	0.4	70	7.24	0.05	4.64	99.4	23.1	1100
	0.4	90	7.37	0	4.75	100.0	22.7	1300
	0.5	90	7.25	0.06	5.79	99.2	—	1700

进行了关于温度对该过程影响的研究试验。活化能的计算值为 740 卡/克分子。活化能的低值使有理由推测：反应是在扩散区进行的。它说明了这样一个事实，即该反应的速度与温度的关系不大。

气体含水量对反应有极大影响（表 1）。当气体速度不大时，气体含水量亦不高；但当其接近最佳速度时，含水量的降低使氯化氢的逸出量增加。

所研究的镁尾矿的类型，因其中所含物质的比率而相互有别。与电解槽的尾矿不同，光卤石氯化器及 CKH 炉尾矿中不含金属镁，其中镁的氧化物含量较高。因此，在利用这些尾矿时可获得浓缩流。其中较高的镁的氯化物含量导致局部胶结物的形成，在镁的氧化物和氯化物相互作用下，或多或少形成了氯原子处于端部的长链（—Mg—O—Mg—），从而难以恢复吸着剂的活性表面，并使吸着剂层的水力阻力扩大到 2000 Па。

对在氯化氢三相化学吸着作用反应中综合利用固体镁尾矿的可能性进行了研究。所获得混合物的化学吸着特性与某些镁尾矿的特性相似。但是，由于电解槽含金属镁的尾矿的存在预防了氧化镁胶结物的形成，因此，混合物的使用简化了反应的进程。

分析三相化学吸着作用反应中获得的流体表明，除 MgCl<sub>2</sub> 外（见表 1），溶液中含有：KCl 0.5—0.2%，NaCl 0.3—0.2%，HCl 8—4%，半氧化物 1.5—1.0%。

在全苏钛科学研究与设计所“白桦林”分所的试验车间里，当电解槽和光卤石氯化器尾矿（粒级 20—10 毫米）中气体虚拟速度为 0.3 米/秒时，在等值直径为 0.28 米、气体净化效率为 108 米<sup>3</sup>/小时装置的扩大样机上，试验了镁尾矿（当加水时）氯化氢的三相化学吸着过程。试验结果列入表 2 中。HCl 气体的净化率达 99%，误差 ±0.25%。试验结果表明，氯化氢吸收过程的强度随速度的增大而增加，但氯化氢气体的净化率有些降低。随着含水量增至 90—120 克/升，过程的效率提高了。这样，扩大试验肯定了试验室试验的结果。

**表 2 在等值直径 0.28 米装置中镁尾矿上试验 HCl 的三相化学吸着作用的方法**

吸着剂	气体虚拟速度， 米/秒	气体容积速度， 米 <sup>3</sup> /小时	气体含水量， 克/米 <sup>3</sup>	气相成分， HCl 浓度， 克/米 <sup>3</sup>		MgCl <sub>2</sub> 的浓度， 流体中 %	HCl 气体净化效率， %	吸着剂层的水力阻力 (厚度 0.17 米)，Pa
				进 入	排 出			
光卤石氯化器尾矿	0.2	72	50	6.12	0.3	—	99.5	—
	0.2	72	90	6.12	0.4	26.0	99.4	240
	0.2	72	120	6.12	0	24.3	100.0	510
	0.3	108	90	6.12	0.12	—	98	550
电解槽尾矿	0.2	72	90	6.12	0.1	—	98.4	120
	0.3	108	50	6.12	0.05	—	99.2	250
	0.3	108	90	6.12	0.06	18.0	99	240
	0.3	108	120	6.12	0	—	100	250

通过等值直径为 0.28 米、气体净化效率为 108 米<sup>3</sup>/小时（在气体速度为 0.3 米/秒条件下）扩大装置中的三相化学吸着作用，对综合利用尾气和尾矿方法的试验表明，气体净化的强度和效率（99% 以上）都很高，并有可能获得浓缩氯化镁碱液（达 26%）。

建议在“白桦林”钛-镁联合企业安装加工镁尾矿的工业设备并对其进行试验。

刘吉成译自《Комплексное использование минерального сырья》，1980, №10, 50—53  
王维勇校