

# 电石渣与老卤制备镁质胶凝材料级氧化镁的研究

索智录<sup>1\*</sup>, 董伟<sup>2</sup>

(1. 青海盐湖镁业有限公司纯碱厂, 青海 格尔木 816000;  
2. 青海汇信资产管理有限责任公司, 青海 格尔木 816000)

**摘要:** 利用老卤和电石渣反应合成氢氧化镁, 再经煅烧形成氧化镁, 达到将盐湖化工生产废弃物循环利用、减少盐湖废弃物直接排放的目的。根据试验室规模工艺研究结果, 完成了年产 500 t 氧化镁装置设计及中试。

**关键词:** 电石渣; 老卤; 氧化镁; 中试

中图分类号: TQ115

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)07-0229-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.041

## Study on preparation of cementitious material grade magnesia from carbide slag and bittern

SUO Zhi-lu<sup>1\*</sup>, DONG Wei<sup>2</sup>

(1. Soda Factory, Qinghai Salt Lake Magnesium Industry Co., Ltd., Golmud 816000, China;  
2. Qinghai Huixin Asset Management Co., Ltd., Golmud 816000, China)

**Abstract:** Bittern is taken to react with carbide slag to synthesize magnesium hydroxide that is calcined to form magnesium oxide, aiming to achieve the purpose of recycling the chemical production wastes in Salt Lake and reducing the direct discharge of Salt Lake wastes. According to the results of laboratory-scale process research, the design and pilot test of a magnesium oxide plant with an annual production capacity of 500 tons are completed.

**Key words:** carbide slag; bittern; magnesia; pilot test

青海盐湖镁资源丰富, 老卤是盐湖副产物, 电石渣是电石法 PVC 产生的废弃物。近几十年来, 人们对镁质胶凝材料的认知和理解在不断升华, 逐渐将菱镁材料改称镁质胶凝材料或镁水泥<sup>[1]</sup>。镁质胶凝材料制品是以轻烧氧化镁 ( $MgO$ )、氯化镁 ( $MgCl_2$ ) 或硫酸镁 ( $MgSO_4$ )、水 ( $H_2O$ ) 为基本化合物, 根据制品使用用途和形状要求, 加入填充改性材料, 经配方确定、搅拌、成型、养护等工艺, 最终制成成品。本文中主要研究了利用电石渣和老卤制备符合镁质胶凝所需的原料级氧化镁<sup>[2]</sup>, 实现循环经济综合利用。

## 1 中试装置设计

### 1.1 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。

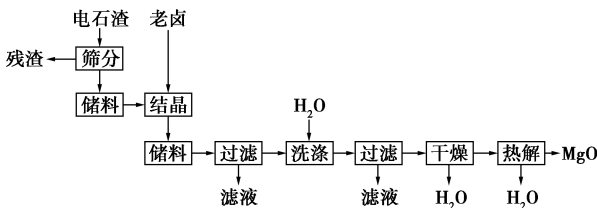


图 1 工艺流程

### 1.2 流程简述

将盐湖企业生产物料电石渣与盐田老卤分别置于灰乳罐和老卤罐中, 然后将灰乳罐中的电石渣转入弧形筛中, 滤掉其中杂质, 将筛下物料转入储料罐中搅拌均匀待用; 将筛下物料同盐田老卤一起注入结晶器中, 利用智能 pH 控制系统, 实时控制结晶器中 pH 稳定在设定数值, 以保证结晶器中反应的酸碱环境。

电石渣与盐田老卤在结晶器中进行化学反应, 生成中间产物氢氧化镁<sup>[3]</sup>, 该化学反应在结晶器中反应一段时间后, 转入下一级储料罐中, 在储料罐中搅拌均匀, 然后将储料罐中的物料打入隔膜板框压滤机中过滤, 过滤所得滤饼转移至洗涤罐中进行洗涤, 将洗涤后的物料再次打入隔膜板框压滤机中过滤, 收集滤饼进行化验分析, 各项指标合格后进行后续操作。

将检测合格的中间产品氢氧化镁滤饼进行干燥, 干燥过程在闪蒸干燥机中进行, 干燥后氢氧化镁由湿滤饼状态变为干粉状态, 然后将干燥好的物料收集起来, 转移至高温旋流干燥机中, 在高温状态下, 将中间产物氢氧化镁分解获得氧化镁, 待分解完

收稿日期: 2023-09-24; 修回日期: 2024-05-06

作者简介: 索智录 (1982-), 男, 学士, 高级工程师, 主要从事盐湖循环经济制纯碱的研究, 通讯联系人, suozhilu@163.com。

毕后,检测物料中氧化镁的活性,检测达标后收集氧化镁物料,整个流程结束。

## 2 中试试验

### 2.1 原料组成

电石渣来自青海盐湖镁业公司 PVC 生产装置,以料浆形式输送。电石渣原料组成见表 1。

表 1 电石渣原料组成(质量分数) %

样品编号	总 Ca(OH) <sub>2</sub>	活性 Ca(OH) <sub>2</sub>	酸不溶物	液固比
Ydsz-1	86.07	54.84	1.43	5.26:1
Ydsz-2	83.26	59.23	2.29	
Ydsz-3	88.04	60.45	2.05	
Ydsz-4	86.79	56.86	2.534	
Ydsz-5	85.57	58.00	4.63	
平均	85.95	57.88	2.59	5.26:1

老卤原料来自氯化镁盐田入口,组成见表 2。

表 2 老卤组成(质量分数) %

样品编号	MgCl <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
Llu-1	33.68	0.07	65.64
Llu-2	31.79	0.07	67.49
Llu-3	32.50	0.08	66.91
Llu-4	31.37	0.11	68.02
平均	32.34	0.09	67.02

### 2.2 电石渣原料筛分试验结果

中试装置选择弧形筛(MS-1型)作为筛分设备。筛面面积 1.14 m<sup>2</sup>,筛网孔径 75 μm。筛分后组成见表 3。

表 3 筛分电石渣组成(质量分数) %

样品编号	总 Ca(OH) <sub>2</sub>	活性 Ca(OH) <sub>2</sub>	酸不溶物	液固比
Xdsz-1	91.11	72.71	0.49	6.25:1
Xdsz-2	91.70	77.67	0.64	7.14:1
Xdsz-3	91.61	80.62	0.39	7.14:1
Xdsz-4	91.46	71.23	0.28	
平均	91.47	75.56	0.45	

由表 3 可见,电石渣经筛分后,活性 Ca<sup>2+</sup> 占总 Ca<sup>2+</sup> 比例为 80%,与原料相比提高了 5%,提高电石渣样品中有效物质氢氧化钙的含量,可以确保产品氧化镁的纯度<sup>[4]</sup>。

本中试创新性选用弧形筛作为电石渣料浆湿筛设备,通过试验可以看出,弧形筛作为电石渣原料筛分设备,筛分效果好,运行稳定。

### 2.3 结晶器合成氢氧化镁试验结果

合成氢氧化镁的粒径对氢氧化镁料浆过滤性能

具有明显影响<sup>[5]</sup>。工艺试验采用连续式反应结晶器作为氢氧化镁合成仪器,得到的氢氧化镁粒径优于间歇反应氢氧化镁粒径。中间试验装置根据工艺试验结晶器结构和运行数据,首次采用连续结晶器作为电石渣和老卤合成氢氧化镁设备,设计、加工了容积为 3.8 m<sup>3</sup> 连续反应结晶器,作为电石渣和老卤反应的生成氢氧化镁设备。

筛分后的细电石渣由储槽已固定量泵入结晶器;稀释后老卤由储槽通过智能 pH 控制系统调节流量,结晶器固相和母液样品分析结果见表 4、表 5。

表 4 结晶器储槽固相组成(质量分数) %

样品编号	总 Ca <sup>2+</sup>	活性 Ca <sup>2+</sup>	酸不溶物	液固比
Jg-1	15.91	2.34	4.63	
Jg-2	19.03	2.70	4.28	
Jg-3	15.63	2.60	4.93	
Jg-4	17.02	2.47	4.16	
Jg-5	20.11	2.41	3.94	
平均	17.54	2.50	4.39	

表 5 结晶器储槽母液组成(质量分数) %

样品编号	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
Jy-1	0.30	3.31	7.46	2.36
Jy-2	0.29	3.30	7.41	2.36
Jy-3	0.23	3.25	6.95	2.21
Jy-4	0.23	3.31	7.04	2.22
Jy-5	0.28	3.31	7.11	2.18
平均	0.27	3.30	7.19	2.27

由表 4、表 5 可见,结晶器液相、固相组成稳定,尤其是液相组成,波动很小,结晶器运行平稳。结晶器生产能力考查结果见表 6。

表 6 结晶器生产能力

运行时间/ min	物料量/ t	实测产能/ (t·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup> )	设计产能/ (t·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-3</sup> )
22	813.9	0.589	
35	232.5	0.510	
45	1917.2	1.133	
51	734.1	0.490	
15	1193.7	0.720	
35	1303.3	0.792	
33.83	1032.4	0.706	0.72

由表 6 可见,结晶器容积 3.8 m<sup>3</sup>,设计产能 0.72 t/(h·m<sup>3</sup>),试验结果表明,结晶器达到设计产

能。由于试验过程中上料泵阀门没有完全开启,实际产能大于试验测定值。

## 2.4 氢氧化镁粒度分布分析结果

对结晶器合成的氢氧化镁晶体粒度分布测定结果见图2。

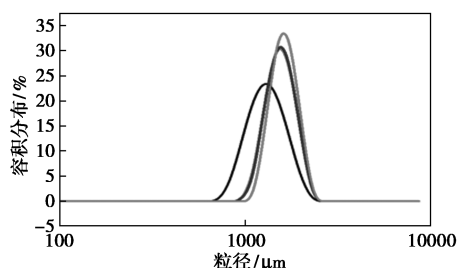


图2 氢氧化镁晶体粒度分布

由图2可知结晶器合成氢氧化镁平均粒径为3.73 μm。结晶器合成氢氧化镁D50为2.91 μm,结晶器对氢氧化镁晶体生长具有明显作用。选择连续结晶器合成氢氧化镁能够获得粒径较大的氢氧化镁。粒径较大的氢氧化镁对于后续过滤具有一定好处<sup>[6]</sup>。因此,选择连续结晶器作为电石渣、老卤合成氢氧化镁反应器选型合理。

## 2.5 pH智能控制系统试验结果

工艺试验结果表明,原料加入比例对氢氧化镁固相组成具有较大影响。pH可以表征反应物浓度和比例<sup>[7]</sup>。反应物浓度越低,体系过饱和度越低,对晶体生长越有利,可以获得粒径较大的氢氧化镁晶体<sup>[7]</sup>。Mg<sup>2+</sup>保持过量5%~8%,可以确保氢氧化镁固相中不含未反应的Ca(OH)<sub>2</sub>,降低游离钙的含量,提高氢氧化镁固相的纯度。

根据以上结论,自主开发了用于电石渣和老卤合成氢氧化镁过程控制的pH智能控制系统。原理如图3所示。

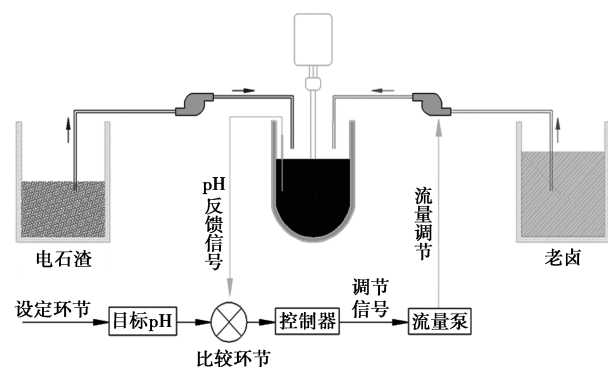


图3 pH智能控制系统图

pH智能控制系统通过调节老卤供料泵频率调节老卤进入结晶器流量,控制pH。试验过程中体系

pH波动小于0.05,满足pH控制精度。如图4所示。

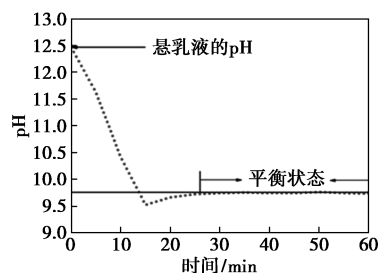


图4 结晶器pH变化

结晶器液相组成如表7,可以看出,结晶器母液Mg<sup>2+</sup>含量在0.26%左右保持稳定。均方差小,说明数据稳定向好,离散度低。在维持Mg<sup>2+</sup>较高收率的前提下,确保氢氧化镁固相中不含活性Ca(OH)<sub>2</sub>。作为镁质胶凝材料用氧化镁,标准要求其中活性Ca必须小于1.5%。

表7 结晶器出口母液组成(质量分数) %

样品编号	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>
Jey-1	0.30	2.98	7.02	2.28
Jey-2	0.27	3.55	7.56	2.36
Jey-3	0.27	3.50	7.52	2.35
Jey-4	0.24	3.33	7.02	2.17
Jey-5	0.21	3.36	7.70	2.67
平均	0.26	3.34	7.36	2.37
均方差	0.0411	0.220	0.270	0.154

## 2.6 粗氢氧化镁隔膜板框压滤机试验结果

隔膜式压滤机是滤板与滤布之间加装了一层弹性膜的压滤机。使用过程中,当入料结束,可将高压流体或气体介质注入隔膜板中,这时整张隔膜就会鼓起压迫滤饼,进而实现滤饼的进一步脱水,相比传统的厢式压滤机,滤饼含固率最高可提高2倍以上,滤饼母液夹带减少,在提高粗氢氧化镁纯度,减少洗水用量的同时,干燥成本大大降低。压滤分离后液相、固相组成见表8、表9。

表8 粗氢氧化镁隔膜板框压滤机滤液组成(质量分数) %

样品编号	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	液固比
Cy-1	0.51	3.17	7.70	4.2:1
Cy-2	0.44	3.05	8.05	
Cy-3	0.25	3.22	7.00	
Cy-4	0.24	3.31	7.05	
Cy-5	0.38	3.21	7.52	
平均	0.32	3.19	7.46	

表 9 粗氢氧化镁隔膜板框压滤机滤饼组成(质量分数) %

样品编号	总 Mg <sup>2+</sup>	总 Ca <sup>2+</sup>	水溶 Cl <sup>-</sup>	水分
Cg-1	17.40	2.09	4.30	44.29
Cg-2	14.82	2.08	5.43	42.60
Cg-3	16.07	2.36	3.13	48.30
Cg-4	17.15	0.70	4.17	46.30
Cg-5	20.79	0.73	4.03	40.95
平均	17.25	1.59	4.21	44.49

由表 9 可见,粗氢氧化镁滤饼组成波动小,含水率 44.49%。过滤母液几乎完全清澈透明,经检测不溶物微量,过滤效果好。母液夹带减少,能够降低粗氢氧化镁可溶性杂质含量,减少洗水用量。

### 2.7 洗涤试验结果

如表 10 可见,洗涤后氢氧化镁滤饼可溶性杂质(Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>)小于 1%,粗氢氧化镁料浆选用隔膜式板框压滤机滤饼含水率小于 40%,能够大幅降低干燥过程能耗,提高干燥设备产能,确保经干燥分解后得到的氧化镁产品符合相关标准。

表 10 洗涤后滤饼可溶性杂质分析(质量分数) %

样品编号	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>
Jy-1	0.03	0.31	0.83
Jy-2	0.03	0.40	0.81
Jy-3	0.02	0.24	0.53
Jy-4	0.04	0.31	0.73
Jy-5	0.04	0.33	0.39
平均	0.03	0.32	0.66

### 2.8 氢氧化镁干燥过程试验结果

根据精制氢氧化镁滤饼的性质,选用旋转闪蒸干燥机为干燥设备。干燥装置为旋转闪蒸干燥机,适用于滤饼状、膏糊状、稀泥浆状物料的烘干。热空气由入口管以切线方向进入干燥室底部的环隙,并螺旋状上升,同时,物料由加料器定量加入塔内,并与热空气进行充分热交换,较大较湿的物料在搅拌器作用下被机械破碎,湿含量较低及颗粒度较小的物料随旋转气流一并上升,输送至分离器进行气固分离,成品收集,而尾气则经布袋除尘器收尘后排空。试验选用工业规模标准型号 XSG20 型,干燥塔直径 200 mm,高度 2 500 mm,标准蒸发水量 13~20 kg/h。

干燥后的氢氧化镁组成见表 11。干燥氢氧化镁含水率 3%,符合分解过程要求。干燥后物料 MgO 含量大于 65%,酸不溶物含量小于 1%,水溶性

Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup> 杂质含量小于 1%。

表 11 干燥氢氧化镁组成表(质量分数) %

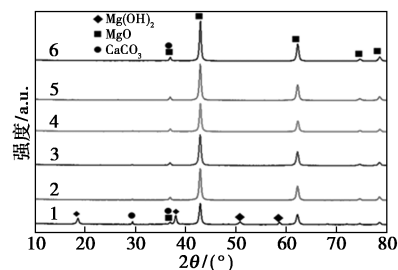
总 Mg <sup>2+</sup>	水溶 Cl <sup>-</sup>	总 Ca <sup>2+</sup>	酸 Cl <sup>-</sup>	水溶 Ca <sup>2+</sup>
34.91	0.95	2.10	1.10	0.29
35.11	0.90	1.63	1.14	0.36
35.69	0.80	1.39	0.76	0.34
35.10	0.70	2.02	0.92	0.39
35.68	0.80	1.39	1.10	0.31
平均 35.96	0.83	1.71	1.00	0.34

### 2.9 氢氧化镁分解试验结果

氢氧化镁晶体理论分解温度 372℃,干燥后氢氧化镁经过超过 380℃ 焙烧,即可获得氧化镁<sup>[8]</sup>。工艺试验结果表明,以电石渣和老卤为原料合成的氢氧化镁经焙烧获得的氧化镁活性最高值为 78%。

合成的氢氧化镁粒度小,D50 为 25 μm,因此中试选用高温旋流干燥机作为氢氧化镁分解装置。高温旋流干燥机利用天然气提供热量,温度可以达到几百甚至上千摄氏度,以此可以将氢氧化镁煅烧成氧化镁。高速热气流带着固体颗粒,从分解塔底部沿切线方向进入最下层干燥室,热气流与颗粒在室中高速回旋,离心力使气固分开,颗粒随着角动量减小,随气流进入上一干燥室,气体与颗粒重复第一干燥室运行过程,颗粒滞留时间长,使不同粒径的颗粒都能得到充分的热解。

对不同分解温度静态分解得到的产品 XRD 如图 5 所示,煅烧时间 30 min,煅烧温度分别为 450、500、550、600、650、700℃。煅烧后样品 XRD 图谱可以看出,除了 450℃ 煅烧以后,样品中出现少量未分解的氢氧化镁,在其余温度下煅烧,XRD 图谱中未检测到氢氧化镁,说明氢氧化镁全部分解。



1—450℃;2—500℃;3—550℃;4—600℃;5—650℃;6—700℃

图 5 产品 XRD 图谱

如图 6 所示,氧化镁产品在不同煅烧温度下的 SEM 图。从图中可以看出,煅烧温度对氧化镁产品的相貌几乎没有影响,在该试验条件下得到的氧化镁产品粒径均小于 1 μm。

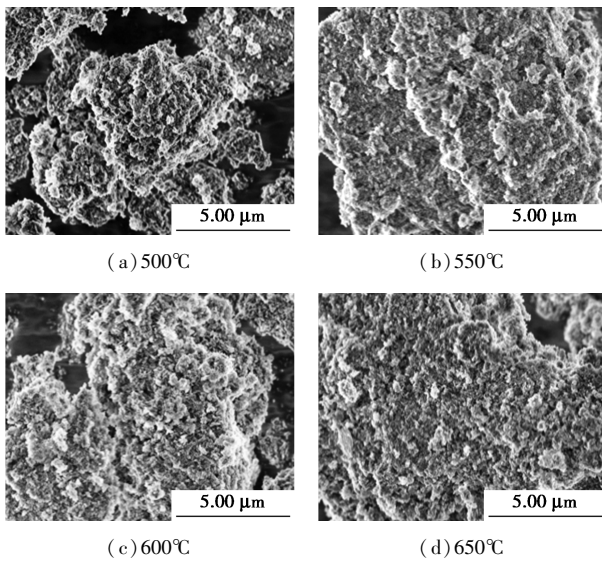


图6 氧化镁产品在不同煅烧温度下的SEM图

煅烧以后氧化镁产品的活性分别为65.71%、81.25%、86.98%、87.72%、86.83%、88.51%。可以看出,活性与温度的关系,在一定的温度范围随着煅烧温度的升高,样品活性在增加。样品活性随温度升高而增加的主要原因是,随着温度升高,样品中微量碳酸钙分解所导致。在450℃煅烧以后,氧化镁产品的活性较低,主要原因是在该温度下,氢氧化镁未完全分解,使得产品氧化镁中还有未分解的氢氧化镁,因此产品的活性较低。这一结果与XRD分析结果相吻合。

由表12可以看出,在分解时间相同条件下,该中试得到的氧化镁活性平均值超过85%,酸不溶物含量小于1%,游离 $\text{Ca}^{2+}$ 微量,水溶性 $\text{Ca}^{2+}$ 小于1%,达到标准要求。

表12 氧化镁组成(质量分数) %

MgO	总 $\text{Ca}^{2+}$	水溶 $\text{Ca}^{2+}$	活性 $\text{Ca}^{2+}$	酸不溶物	水溶 $\text{Cl}^-$
85.29	1.85	0.32	85.36	0.78	1.04
84.84	2.32	0.35	84.90	0.87	0.95
85.82	2.32	0.72	86.83	0.84	1.14
84.41	2.32	0.75	85.87	0.99	1.14
87.39	1.61	0.91	88.52		0.71
均85.86	2.14	0.72	86.63	0.85	1.14

### 3 消耗定额及成本估算

根据试验过程得到的各工序设备物料量,以及动力设备功率、分解天然气消耗,计算了氧化镁产品物料平衡及消耗定额。对主要生产成进行了测算,结果见表13、表14。

表13 镁质胶凝材料用氧化镁消耗定额

项目	电石渣原液/ $\text{m}^3$	老卤/ $\text{m}^3$	水/ $\text{m}^3$	电/ $\text{kW}$	天然气/ $\text{m}^3$	絮凝剂/ $\text{kg}$
消耗定额	13.8	7.5	22.7	328	137.8	0.55

表14 原材料成本估算 元

项目	电石渣原液	老卤	水	电	天然气	絮凝剂
用量	13.8	7.5	22.7	328.0	137.8	0.55
单价	0	0	3.5	0.57	3.2	8500
金额	0	0	79.4	186.9	441.1	4.7
合计	712.1					

### 4 结论

(1)察尔汗盐湖老卤硫酸根含量约为0.5%,与电石渣反应后,形成的 $\text{CaSO}_4$ 很少,对氧化镁质量基本不造成影响,因此用老卤直接替代水氯镁石作为原料是可行的。

(2)原料电石渣经筛分后活性氢氧化钙含量提高5%,活性氢氧化钙与全部氢氧化钙比提高5%,筛分过程能明显提高电石渣的纯度。

(3)洗涤过程主要是使粗氢氧化镁滤饼分散在洗水中。试验过程中观察到这一过程耗时较长。规模化生产装置洗涤槽加装折流板,强化传质过程,会缩短洗涤时间。

(4)试验结果表明,课题开发的pH智能试验控制系统适用于电石渣和老卤合成氢氧化镁过程控制。

(5)氧化镁产品符合《菱镁制品用轻烧氧化镁》执行标准(WBT 1019—2002)。

(6)由原材料成本表可以看出,以电石渣和老卤为原料生产镁质胶凝材料用氧化镁,天然气在生产成本中占较大比重,生产成本受制于天然气价格。

### 参考文献

- [1] 宋彭生,李武,孙柏,等.盐湖资源开发利用进展[J].无机化学学报,2011,27(5):801-815.
- [2] 王健康,张志宏,王婧,等.电石渣和氯化镁制备氢氧化镁过程中的动力学[J].化工进展,2017,36(8):2854-2858.
- [3] 李阳,姜丽娜,李洪玲,等.利用电石渣和氯化镁制氢氧化镁工艺研究[J].无机盐工业,2011,43(9):55-56.
- [4] 王欣荣.浅谈电石渣的综合利用[J].中国氯碱,2003,(8):36-39.
- [5] 宋长友,崔江丽,罗胜铁,等.石灰-卤水法制备高纯氢氧化镁的研究[J].化学工程师,2010,(5):66-67.
- [6] 张月琴,叶旭初,张林进.改进石灰卤水法制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [J].南京工业大学学报:自然科学版,2008,30(6):54-58.
- [7] 李波,王树轩,李宁,等.氯化镁-石灰乳法制高纯氧化镁中试工艺条件研究[J].无机盐工业,2013,45(8):24-26.
- [8] 侯殿保,李海民.水氯镁石-石灰乳沉淀法制备氢氧化镁工艺优化[J].盐湖研究,2008,16(2):45-49. ■