花逢林,姜宇轩,王圣然,等.无水氯化镁制备的研究进展[J].盐湖研究,2026,34(1):109-118.
Hua F L,Jiang Y X,Wang S R,et al. Recent advances in the preparation of anhydrous magnesium chloride [J]. Journal of Salt Lake Research,2026,34(1):109-118.
DOI:10.3724/j.yhyj.2025055
CSTR:32273.14.j.yhyj.2025055

无水氯化镁制备的研究进展

花逢林[1#],姜宇轩[2#],王圣然[2],袁群惠[2],李丹妮[2],王 超[2],廖竞远[2],谈宇清[2],王晓春[1],李生廷[1],谢圣坤[2],朱宇翔[2],严雄仲[1],黄均荣[2],游恒志[2*]

(1.青海盐湖工业股份有限公司,青海 格尔木 816099;
2.哈尔滨工业大学(深圳),医工学院,广东 深圳 518055)

摘要:无水氯化镁用途广泛,是电解法制备金属镁的基本原料。与目前行业内主要采用的皮江法制备金属镁相比,采用无水氯化镁通过电解法制备金属镁的路线具有能耗低、绿色环保、产品纯度高且重复性好等优点。现有的无水氯化镁规模化制备方法存在产线投资大、能耗高、氯化镁脱水不彻底等问题,导致高品质无水氯化镁的产能不足,严重制约了电解法制备金属镁的产能。目前无水氯化镁相关的制备研究主要集中于工业界,已有的无水氯化镁制备路线,可大致分为气体保护的加热脱水法、有机溶剂蒸馏与分子筛脱水法、复盐及络合物分解脱水法等。随着无水氯化镁研究的进一步发展,各类氯化镁脱水工艺都得到了实质性的进展,但依然存在许多难以解决的问题。总的来说,无水氯化镁作为重要的工业原料,在国内外都经历了技术研发及改进。随着清洁能源的发展和环保意识的增强,无水氯化镁的生产和应用将继续向更加可持续和高效的方向发展。

关键词:无水氯化镁;水氯镁石;金属镁;脱水;制备技术
中图分类号:TQ132.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1008-858X(2026)01-0109-10

我国镁资源储备丰富,位居世界前列。国内镁盐矿产资源种类多样,分布广泛,可主要划分为四大盐湖区,总储量达数十亿吨,占全球的22.5%[1,2]。作为目前工业应用的所有金属结构材料中最轻的一种,镁被广泛用于制造各种材料。镁的二元及多元合金,具有低密度、高强度、良好塑性以及优秀的力学性能等特点[3]。在制药、机械、化工、建材、食品加工、交通运输、农业、航空等多个领域均得到了广泛的应用,被誉为“21世纪的绿色工程材料”。

我国尽管有着如此优秀的资源条件,但受制于技术限制,当前的镁资源利用程度仍然较低。以青海察尔汗盐湖为例,在其资源开发中仍以生产钾肥为主,盐湖中丰富的镁资源未能得到充分利用。在大规模生产氯化钾的同时,作为副产品的氯化镁的产出也在不断增加[4,5],这给盐湖的开发利用带来了极大的挑战。目前,察尔汗盐湖主要是将氯化镁作为初级产品进行销售,年销量约为50万吨。然而,更多的镁资源并未被有效开发,未利用的氯化镁总量甚至可以达到3 000万吨,远超过主要产品氯化钾的生产规模。这些未利用的氯化镁通常被当作废液处理,通过管道排放回盐湖中,这种不平衡的开发策略不仅造成了巨大的资源浪费,还可能会影响盐湖中部分区域的浓度平衡,从而影响整个盐湖的资源品质,进而波及其他资源的开发。位于青海的察尔汗盐湖是我国最大的盐湖,其中的镁资源储量丰富并且拥有极高品质,便于开采。结合目前的数据,整个青海柴达木区域已探明的氯化镁储量有48.2亿吨,而察尔汗盐湖就占了其中的85%左右。尽管如此,盐湖镁资源的开发一直停滞不前,仍处于初期阶段,主要原因是相关研发投入不足。因此,开发新型技术以促进镁资源优势向经济优势转化是我国镁业的主要发展方向。

收稿日期:2025-06-04;**修回日期:**2025-07-11
基金项目:青海省揭榜挂帅项目-青海盐湖工业股份有限公司-连续流工艺甲酸镁途径制备无水氯化镁;国家自然科学基金项目(22302048,82204231);深圳市科技计划资助(JSGG20201103153807021,GXWD20220811173736002,KCXFZ20230731094904009,KJZD20240903100304007)
作者简介(#共同第一作者):花逢林(1992—),男,硕士,研发工程师,研究方向:盐湖资源综合利用。Email:hua_fenglin@163.com。
姜宇轩(2000—),男,研究方向:有机物的非均相催化合成。Email:j1186835907@163.com。
通信作者:游恒志(1990—),男,博士,教授,主要从事不对称催化与合成、非均相催化、AI+连续流动化学。Email:youhengzhi@hit.edu.cn。

我国提镁工业最初起步时，根据多种因素综合考虑，选择了皮江法作为最主要的提炼镁的方式。作为固态硅热还原法的典型代表，皮江法因其较低的成本在世界范围内得到了广泛的应用，该方法可分为横罐法和竖罐法两种工艺，全球粗镁产量中超过80%是通过此法生产的[6]。在我国，皮江法在粗镁冶炼中也占据了主导地位，但该工艺在硅热还原过程中会生成大量工业废渣，其主要成分为氧化钙、二氧化硅、氧化铁、氟化钙以及残余氧化镁，不仅增加了固废处置负担，也削弱了资源利用效率。相比之下，电解法的应用较少，主要原因在于原料准备过程复杂，并且在电解过程中处理大量氯气副产品需要巨额投资。作为电解法制备金属镁的原材料，无水氯化镁的生产也是一大难题，其前四个结晶水容易脱去，但是剩余两个结晶水的脱除则十分困难。如果采用氯化氢气氛保护下高温脱水，将会导致巨大的能耗和设备腐蚀。但是考虑到资源利用的长远规划，发展电解法炼镁已经成为必然趋势。

电解法和皮江法的具体数据对比如表1所示，其生产过程更加绿色环保，并且可实现极高程度的自动化。

表1 电解法与皮江法相关参数的对比[7-13]

Table 1 Comparison of key parameters for the electrolytic process versus the Pidgeon process[7-13]

项目	电解法	皮江法
原料及储量	氯化镁溶液，察尔汗盐湖氯化镁储量40.6亿吨	白云石($MgCO_3·CaCO_3$)，国内储量40多亿吨
原料中镁的实收率	96%	84%
综合能耗	约1～2吨标煤/吨镁	4.5吨标煤/吨镁
CO_2排放	≤10吨/吨镁	26-28吨/吨镁(不包含采矿及原料制备)
工业废渣	<0.06吨/吨镁(综合利用)	5.5吨/吨镁(废弃)
厂外运输量	1.6吨/吨镁	20吨/吨镁
劳动生产率	146吨/(人·年)	20吨/(人·年)
产品原镁的纯度	99.94%～99.97%(主要用于海绵钛、高品质镁合金生产)	99.90%～99.95%(主要用于铝合金、普通镁合金生产)
易受制约的关联产业	公司内PVC厂	炼焦行业和硅铁行业
副产品	Cl_2:2.9吨/吨镁(送往PVC厂)	还原渣(氧化钙、二氧化硅、氧化铁、氟化钙和残余氧化镁)

电解法制备金属镁工艺所需的无水氯化镁，主要由以下两类原料制得：一类是含$MgCl_2$的原料，如水氯镁石($MgCl_2·6H_2O$)、光卤石($KCl·MgCl_2·6H_2O$)，以及用盐酸把菱镁矿($MgCO_3$)转化而来的氯化镁溶液；另一类，是将水氯镁石($MgCl_2·6H_2O$)和菱镁矿($MgCO_3$)等煅烧而得到的MgO。我国盐湖镁资源储量巨大，在科技快速发展的同时，也带动了镁资源的开发，目前我国的金属镁产量已经位居世界前列。但是电解法的生产技术则依然处于落后的地位，尤其是无水氯化镁的制备方面，还需要我们投入极大的努力。如何通过水氯镁石脱水得到合格的无水氯化镁产品是目前镁工业发展的一大难题。

1 六水氯化镁的脱水过程

无水氯化镁是电解法制备金属镁的重要原料，通过对其在高温下进行电解熔融，得到金属镁产品。但是氯化镁的含水量会对电解过程产生极大影响，所以制得高纯度的无水氯化镁是电解法制备金属镁的关键。

水氯镁石($MgCl_2·6H_2O$)不能直接电解的原因有以下两点[14]，首先，镁单质属于活泼金属，Mg^{2+}的放电顺序在H^+之后，在含Mg^{2+}的稀溶液中通电，只会产生氢气和氯气。其次，水氯镁石受热脱水具体可分为四个阶段[15,16]，整个过程含有多个反应步骤，极为复杂。问题主要出现在第三和第四阶段，由于高温使部分水合氯化镁($MgCl_2·nH_2O$)发生水解，产生的主要水解产物为碱式氯化镁(Mg(OH)Cl)、氧化镁(MgO)以及一些组分和晶体形貌不规则的杂质，而氧化镁不仅会降低电流效率，还会腐蚀电极，从而对电解炼镁过程产生不利影响[17]。

六水氯化镁的分子结构和电子结构是其脱水过程的决定因素。研究人员按照量子化学的从头计算法，对水氯镁石的分子结构进行了优化计算，从结构化学的角度合理地解释了六水氯化镁脱水过程的实质。计算结果表明，水氯镁石中与镁原子相结合的6个水分子，可以分为三类：第一类两个水分子距离中心镁原子最远，以RHF/6-311 G*计算为例，R[O-Mg]键长分别为0.397 2 nm和0.383 9 nm，与镁原子的结合的库伦力最弱，在脱水过程中最容易与氯化镁分离；第二类水分子与中心镁原子的结合状态适中，R[O-Mg]键长分别为0.214 2 nm和0.215 2 nm；第三类两个水分子与中心镁原子距离最近，R[O-Mg]键长均为0.208 1 nm库伦力最大，在脱水过程中不易与镁原子分离[18,19]。

KELLEY等[20-22]对水氯镁石加热脱水和水解过

程的热力学进行了研究,总结了包括生成热、标准熵和热容的数据。相关研究表明六水氯化镁热解过程分四个阶段,前两步热分解过程失去4个结晶水,后两步热解过程中脱水和水解共存,可确定六水氯化镁加热脱水的机理如下[23-25]:

$$MgCl_2\cdot 6H_2O \xrightarrow{至180\,℃} MgCl_2\cdot 3H_2O+3H_2O\uparrow \quad (1)$$

$$MgCl_2\cdot 3H_2O \xrightarrow{至215\,℃} MgCl_2\cdot 2H_2O+H_2O\uparrow \quad (2)$$

$$MgCl_2\cdot 2H_2O \xrightarrow{至239\,℃} Mg(OH)Cl\cdot H_2O+HCl\uparrow \quad (3)$$

$$Mg(OH)Cl\cdot H_2O \xrightarrow{至260\,℃} Mg(OH)Cl+H_2O\uparrow \quad (4)$$

$$Mg(OH)Cl \xrightarrow{至460\,℃} MgO+HCl\uparrow \quad (5)$$

2　无水氯化镁制备工艺

近年来,如何对水氯镁石进行高效脱水从而得到无水氯化镁成为镁相关研究中的热点问题。目前,无水氯化镁的制备研究主要集中在工业领域。根据已公开的专利,无水氯化镁的制备方法大致可分为气体保护的加热脱水法、有机溶剂蒸馏与分子筛脱水法,以及复盐及络合物分解脱水法等。其中,复盐及络合物分解脱水法因其实用性而被广泛采用。

2.1　气体保护加热脱水法

在对水氯镁石($MgCl_2\cdot 6H_2O$)加热脱水的过程中,随着加热温度升高,会产生氧化镁和碱式氯化镁等副产物,影响所得的无水氯化镁产品的质量。为了抑制这些加热脱水的副产物,可以在氯气或氯化氢气体保护下进行加热脱水,这些保护气体可以防止水氯镁石发生水解产生碱式氯化镁或者氧化镁。这类方法一般会采用喷雾造粒[26],先在一定温度下对水氯镁石前四个结晶水进行脱除,再在高温下通入氯化氢气体进行保护,继续脱水从而得到无水氯化镁产品,保证副产物氧化镁的含量低于0.5%。此种方法可以回收尾气中的氯化氢气体循环使用,但是在脱水的过程中腐蚀较严重,如何处理脱水过程中使用的大量氯化氢气体也是面临的主要挑战。

1986年,PEACEY[27]报道了在氯气或者氯化氢气体的保护下对水氯镁石进行加热脱水是一种有效的方法,对于水解副产物的产生具有一定的抑制作用。作为一种早期的对水氯镁石进行加热脱水的尝试,氯气或者氯化氢气体的保护可以一定程度上使平衡右移,减少水解副产物的出现:

$$Mg(OH)Cl+HCl \longrightarrow MgCl_2+H_2O \quad (6)$$

$$Mg(OH)_2+2HCl \longrightarrow MgCl_2+2H_2O \quad (7)$$

但是氯化氢气体的引入会对设备造成较为严重的腐蚀,并且会大幅提高生产时的能耗,难以实现工业化应用。

1986年,KANNAN等[28]采用两段脱水对水氯镁石进行处理。第一阶段,将水合氯化镁与碳粉混合并喷雾干燥,形成细小颗粒。第二阶段,在氯气气氛下进行加热脱水。经过两步加热脱水,最终得到纯度为90%、含水量低于2%的无水氯化镁,符合电解法制备金属镁的要求。尽管该方法能生产高质量无水氯化镁,但由于引入碳粉,使产品杂质较多,电解原料消耗增加,影响效率和产品质量,因此难以广泛应用于工业化生产。

2014年,孙顺平等[29]报道了一种两步脱水制备无水氯化镁的方法,其中包括物理升温脱水和化学反应脱水两个阶段。首先,在氯化氢气体保护下,通过缓慢升温将氯化镁高水合物脱水为低水化合物,温度范围为100~300 ℃。然后,将低水化合物与$SOCl_2$反应,生成高纯度的无水氯化镁。该方法在初步脱水阶段控制温度较低,避免了氯化镁的水解并降低了能耗。在化学反应脱水过程中,使用硫、氯和副产物SO_2反应生成脱水剂$SOCl_2$,副产物SO_2和HCl均为气态,易于分离,且可以循环利用于升温脱水和化学反应脱水两个步骤之中。该工艺原料广泛、成本低,经济效益良好。

2017年,韩继龙等[30]将水氯镁石与氯化铵混合,进行干燥脱水,最终通过氯化氢气体保护,在250 ℃下恒温保持2 h得到无水氯化镁产品。该过程中,氯化铵分解产生的氨气和氯化氢气体分别通过与水合氯化镁的水分子进行置换反应,以及抑制氯化镁的水解反应,促进脱水。该方法操作简单、成本低,并能高效制备无水氯化镁,适合用作电解法生产金属镁的原料。同时,可回收分解产生的氨气和氯化氢气体合成氯化铵。2025年,LI等[31]发现添加无水氯化铝或氯化铵可显著降低水氯镁石的脱水能垒,使脱水温度有效降低,同时使氯化镁的水解反应受到抑制,在真空环境下分别于25 ℃和80 ℃生成无水氯化镁;其中,水氯镁石与无水氯化铝研磨混合物的拉曼光谱(2 800~3 600 cm^{-1}水分子振动区)与六水合氯化铝高度相似,而与六水合氯化镁截然不同,证明无水氯化铝在室温下即可夺取水氯镁石中的配位水分子。铝离子或铵根离子与水分子间的相互作

用,加之氯离子对水分子的取代效应,共同促进了无水氯化镁的高效制备。值得注意的是,该脱水过程中仍会产生氧化镁等杂质,这表明环境因素仍是影响脱水过程的关键。

2022年,都永生等[32]首先将水氯镁石进行初步脱水得到二水氯化镁,再将其置于回转窑中,在氯化氢气体保护下进行进一步脱水。脱水过程分为三个阶段从180 ℃到300 ℃(图1)。此方法采用的回转窑为碳钢,内衬选用碳化硅、高铝砖等无机耐火材料,可显著削弱氯化氢高温脱水过程中的腐蚀难题。其次,整条线工艺环节少、操作简单,不再依赖流化床、吸附-解析塔等复杂单元,从而减轻设备投资与维护负担。然而,本方法中需要窑内HCl的体积分数大于80%,需在线分析与变频引风机实时调节,一旦浓度波动,将会直接影响产品品质,并且尾气干燥与吸水剂消耗也会增加一定的额外成本。

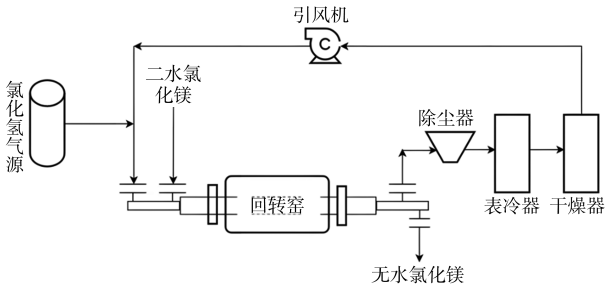


图1 回转窑气体保护的制备装置[32]

Fig. 1 Gas-protected rotary kiln preparation unit[32]

2024年,KIRICHENKO等[33]提出并验证了一条“两步脱水+HCl气体吹扫熔融盐”的工艺路线,该方法将水氯镁石($MgCl_2·6H_2O$)和光卤石($KCl·MgCl_2·6H_2O$)经由第一步加热脱水形成对应的二水化合物;其次,将上述熔融态盐通入氯化氢混合气体,从而转化为低水分、低碱度的无水氯化镁熔体。本方法的创新点在于利用“氯-空气-甲烷”燃烧原位制得的高浓度HCl作为脱水阶段的氯化剂,既避免了传统Cl_2/还原剂体系效率低、腐蚀强的问题,又显著降低了单位氯耗(40 kg $Cl·t^{-1}$ $MgCl_2$)。此外,通过在熔盐体系中加入NaCl和KCl,将氯化镁在熔盐体系中的热力学活度(a($MgCl_2$))降至0.03~0.18,使$MgCl_2$的水解热力学驱动力和动力学速率同步削弱,从根源上抑制了MgO的生成,最终使熔体MgO的质量分数低于0.5%。之所以能取得上述成效,核心机理在于HCl的高分压(17%)与对流-鼓泡增强了气-液传质,使$MgOHCl→MgCl_2$的转化受吸收控制;其次,低a($MgCl_2$)熔体降低了水解平衡常数,同时所有熔融盐的温度保持在554 °C以下,避免了Mg(OH)Cl热裂解导致生成二次MgO悬浮。这些结果为大规模制备高纯无水氯化镁提供了可行且经济的工艺范式。

2.2 有机溶剂蒸馏与分子筛脱水法

有机溶剂蒸馏与分子筛脱水法主要是利用高沸点的有机溶剂与水氯镁石($MgCl_2·6H_2O$)共沸蒸馏,对水氯镁石进行深度脱水,从而得到所需的无水氯化镁产品。或者是利用有机溶剂与水氯镁石形成稳定的络合物,在后续的过程中此络合物会被完全取代从而形成氯化镁络合物沉淀,保证氯化镁在脱水时不发生水解反应。有机溶剂蒸馏与分子筛脱水法研究至今,仍存在不少的问题,主要是有机溶剂的引入,形成镁的有机盐等导致所得的无水氯化镁产品质量较差,其中的含碳量和氧化镁超标。但是这些研究为无水氯化镁的制备提供了丰富的创新思路和相关的理论基础,并对于其他无水氯化镁的制备方法尤其是复盐及络合物分解脱水法作出了前瞻性的研究。

1986年,KAWASE等[34]选择乙醇作为溶剂与水氯镁石共沸蒸馏,进行深度脱水后将蒸馏得到的无水氯化镁的乙醇溶液回流到原溶剂中,再对氯化镁溶液进行干燥,从而得到合格的无水氯化镁产品。作为早期通过有机溶剂对水氯镁石进行脱水的尝试,该方法操作简单,成本较低,但是所得无水氯化镁产品脱水不够彻底,水解后会产生一定量的氧化镁副产品,从而影响电解时制备金属镁的效率。但是该方法的尝试为后续的研究拓展了一定的思路,在复盐及络合物分解脱水法中常用到有机溶剂作为脱水的前置步骤。

1992年,BELCHETZ等[35]先将水氯镁石在饱和脂肪醇中进行溶解,然后对溶液进行蒸馏,脱除溶液中的水分,最后再脱除有机溶剂,得到无水氯化镁产品,其中蒸馏溶液过程中的温度在180 ℃左右。这种方法的主要难点在于醇溶剂的脱除,其需要较高的温度,有可能会导致醇的裂解从而产生杂质,影响无水氯化镁产品的质量。脱醇的温度甚至可达450 ℃左右,也会提升方案的成本,影响方案的可行性。所以该方法得到的无水氯化镁产品含杂质较多,在通过电解法制备金属镁的时候会导致产品质量的降低,难以真正在工业上大规模地使用。

2005年,周宁波等[36]首先盐湖卤水与氯化铵溶

液反应得到铵光卤石($NH_4Cl·MgCl_2·nH_2O$),然后将其放置于160 ℃烘箱中热空气脱水4 h制成低水铵光卤石($MgCl_2·NH_4Cl·nH_2O$, n = 0.5 ~ 1)。后续选择甲醇作为有机溶剂,将低水铵光卤石与氨气反应,得到氨合氯化镁。反应完成后,将沉淀过滤、洗涤、干燥得氨合氯化镁($MgCl_2·yNH_3$)。最后,在780 ℃下煅烧氨合氯化镁,获得无水氯化镁产品。该方法采用甲醇与氯化镁形成稳定络合物,同时避免了水的引入和氯化镁的水解和分解反应,从而提高了制备过程的稳定性和无水氯化镁的产率。

2011年,李新义等[37]提出了以有机溶剂蒸馏为基础连续通入氯化氢气体蒸干得到无水氯化镁的方法。氯化镁主要来自氢氧化镁和氯化氢的反应,在反应得到氯化镁的同时也将其溶解于无水乙醇当中并形成络合物$C_2H_5OH·6MgCl_2$。后续采用蒸馏的方法对溶液进行处理得到无水氯化镁,由于溶液中氯化氢的存在,络合物的水解会得到一定程度的抑制(图2)。这种方法通过蒸馏去除水分,得到无水氯化镁,但进一步蒸馏可能导致有机溶剂和氯化镁分解,导致产品含有碳和氧化镁,存在一定的质量问题。

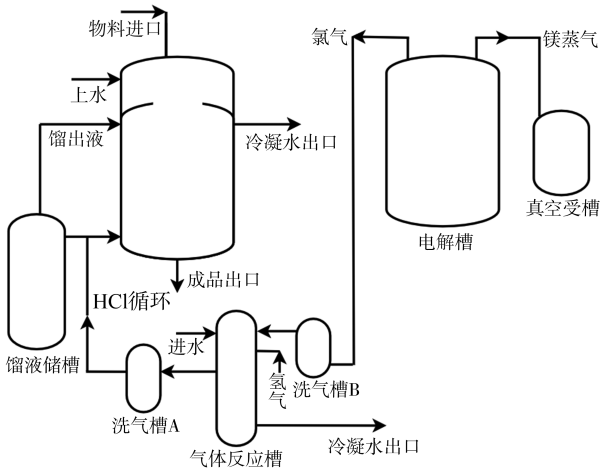


图2　有机溶剂蒸馏制备无水氯化镁的技术路线[37]

Fig. 2　Process flow for the production of anhydrous magnesium chloride via organic-solvent distillation method[37]

2.3　复盐及络合物分解脱水法

复盐及络合物分解脱水法是目前研究最多也是比较成熟的无水氯化镁制备方法,通过水氯镁石($MgCl_2·6H_2O$)与氯化钾或氯化铵等其他材料进行反应得到钾光卤石($KCl·MgCl_2·6H_2O$)、铵光卤石($NH_4Cl·MgCl_2·nH_2O$),然后对这些氯化镁的复盐进行脱水并脱除过量的氯化钾或氯化铵,最终得到合格的无水氯化镁产品。此类工艺通过形成氯化镁的复盐或络合物再进行脱水,可以适用于大批量的工业化生产,但是目前依然存在效率过低,能耗及成本过高等问题,制约着无水氯化镁的生产。

2003年,徐日瑶和刘宏专[38]首先将水氯镁石与有机溶剂络合,形成$MgCl_2·n$BuOH复合物,反应温度为100 ~ 120 ℃。然后,将其与氨气反应,得到络合物$MgCl_2·n$BuOH·$6NH_3$。通过蒸馏去除BuOH,得到$MgCl_2·6NH_3$络合物,最后在低于300 ℃时脱氨,得到无水氯化镁(图3)。该方法工艺简单、环境污染小,制得的无水氯化镁含水量低,符合电解法制备金属镁要求。然而,氨气在高温下易与空气混合发生爆炸,存在较高的安全风险,因此不适合大规模工业化生产。

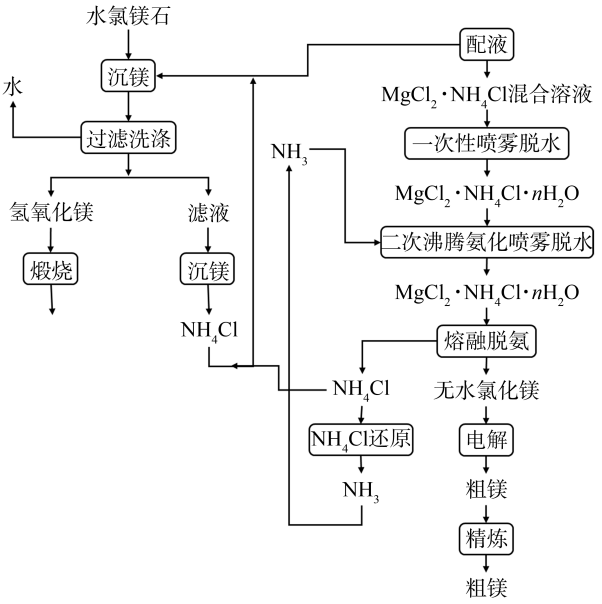


图3　镁砂生产与铵光卤石炼镁工艺流程[38]

Fig. 3　Process flows for magnesia production and magnesium extraction from ammonium carnallite[38]

2013年,张志敏等[39]首先对水氯镁石进行初步脱水,与氯化铵按适当摩尔比混合,并在顶部加氧化铝覆盖。将混合物在700 ℃下保持1 h,去除过量氯化铵,得到高纯无水氯化镁。脱水铵光卤石的形成有助于减少水解倾向,而氧化铝覆盖剂能抑制氯化铵分解。反应机理如下所示:

$$NH_4Cl + MgCl_2·nH_2O == NH_4Cl·MgCl_2·nH_2O \quad (0 < n \leqslant 4) \tag{8}$$

$$NH_4Cl·MgCl_2·nH_2O == NH_4Cl·MgCl_2 + nH_2O \quad (0 < n \leqslant 4) \tag{9}$$

$$NH_4Cl·MgCl_2 == NH_3 + HCl + MgCl_2 \tag{10}$$

该方法制得的无水氯化镁纯度高，副产物氧化镁含量低于0.02%。然而，该工艺虽然产率和纯度较高，但能耗较高且效率较低，仅适用于小规模生产，且存在较大的改进空间。

2019年，张志敏等[40]通过固态反应，混合氯化物在300 ℃以下形成的脱水氯化铵抑制水解反应，防止生成氧化镁；在400 ℃以上形成的$KMgCl_3$和$K_3NaMgCl_6$，可进一步保护无水氯化镁。最终得到的无水氯化镁熔盐中$MgO/MgCl_2$的比值为0.016 wt%。该熔盐被用作电解液，通过电化学共沉积法制备Mg-Al和Mg-Zn合金（图4）。该方法工艺简便，所得产品含水量和氧化镁副产物符合要求，但仍有提升空间，尤其是在后续处理及与现有电解法的兼容性方面。

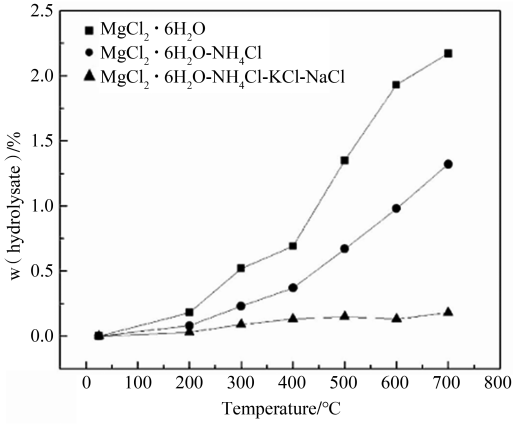


图4 不同体系的水解过程[40]

Fig. 4 Hydrolysis in different composite systems[40]

盐酸苯胺络合盐法制备得到无水氯化镁也是研究较多的一个领域。2006年，吴玉龙等[41]报道了一种采用盐酸苯胺与水氯镁石制备无水氯化镁的方法。该方案的第一步是得到盐酸苯胺-六水氯化镁复盐，这种复盐是通过水氯镁石和盐酸苯胺的反应得来的，然后对其进行喷雾干燥处理。在得到复盐之后，先在180 ℃进一步简单地干燥，将结晶水脱除。然后继续升温到320 ℃左右脱除盐酸苯胺，从而得到无水氯化镁。该方法工艺简单适合工业放大。然而产品质量不够稳定，氧化镁副产物含量较高，仍需改进提高。

2011年，胡湖生等[42]先将盐酸与苯胺液体按1∶1混匀，再按一定比例加入水氯镁石，在氮气氛围以5～10 ℃/min速度升温，当达到300 ℃时，脱除绝大部分的水分。继续升温至所需温度（400 ℃以下），热解脱除苯胺盐酸盐，得到无水氯化镁产品。脱出的苯胺盐酸盐气体被冷凝收集，再用作脱水剂。通过控制苯胺盐酸盐与水氯镁石的摩尔比以及热解的温度和时间，可以降低所得无水氯化镁产品的含水量。结合其他方法比如氯化氢气体保护，可以进一步得到更高品质的无水氯化镁产品。采用苯胺盐酸盐（$C_6H_5NH_2·HCl$）作脱水剂的复盐脱水法可缓解设备腐蚀问题，脱水较易进行，并且其生产成本也低于其他复盐制备无水氯化镁的方法。但是在脱水过程中，主要是装置会受盐酸腐蚀，限制生产无水氯化镁的产量。

2012年，杨金鑫等[43]在其流化床脱水制无水氯化镁的工艺基础上进一步进行了完善，尤其针对热解所需要的颗粒进行了研究，六水氯化镁-盐酸苯胺复盐的TG-DTG图（热重分析）见图5。该工艺将水氯镁石与盐酸苯胺按适当比例加入反应器，在180～190 ℃下混合形成络合盐熔融溶液，并通过均匀液滴喷射技术制备复合盐颗粒。热分解过程中，最佳条件为300 ℃下脱水0.5 h，350 ℃下脱除盐酸苯胺1 h。最终得到的无水氯化镁产品中盐酸苯胺含量小于0.12%，含水量小于0.68%。该方法操作时间大大缩短，但未考虑废气回收，难以直接应用于工业生产。

因其较为温和的工艺条件，氨络合法也是目前研究较多的一种无水氯化镁的制备方法，此种方法得到的产品质量较高，重复性好，易于工业化生产。2010年，闫岩等[44]提出了以菱镁矿为原料通过氨络合法制备无水氯化镁的方法。首先，将菱镁矿煅烧成活性氧化镁，然后在乙二醇溶剂中与氯化铵进行反应。反应得到氯化镁之后通入氨气与氯化镁进行络合得到六氨氯化镁，由于引入了氨气，这一步骤中氨气的含水量会直接影响无水氯化镁的纯度，因此必须保持氨气严格干燥。反应后，$MgCl_2·6NH_3$晶体

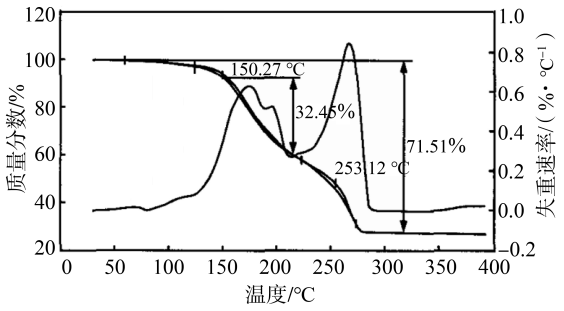


图5 六水氯化镁-盐酸苯胺复盐的TG-DTG图[43]

Fig. 5 TG-DTG curves of the $MgCl_2·6H_2O$-aniline hydrochloride double salt[43]

经过洗涤、风干,并在297 ℃加热脱去氨分子,最终得到可用于电解法制备金属镁的无水氯化镁(图6)。这一方法能够实现常压、中低温条件下直接由矿石制得高纯无水氯化镁,兼顾安全性、环境友好和放大潜力。然而,为维持高纯度与晶体质量,工艺对温度和浓度控制要求较高,并需配套氨气回收及低温结晶设施。

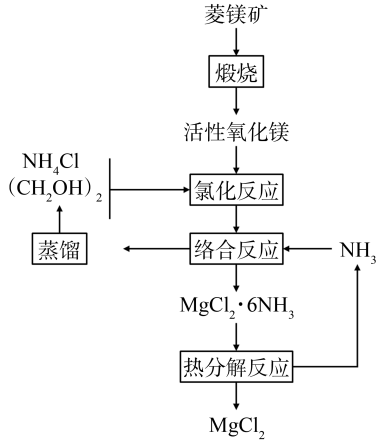


图6　氨络合法工艺流程示意图[44]

Fig. 6　Schematic flow diagram of the ammonia-complexation process[44]

2020年,谢建明等[45]以水氯镁石和氯化铵作为原料,对两种原料混合后在80~85 ℃的条件下加热1 h再进行搅拌,后续通过降温让材料进行结晶。完成上述步骤后利用过滤的方式得到氯化镁氨化合物。对于氯化镁氨化合物先进行简单的脱水,其温度范围约160 ℃。初步脱水完成后再次进行加热,同时通入氨气对氯化镁氨化合物中的水分进行置换,经加热至750 ℃分解即可获得粒径2 μm的无水氯化镁产品。然而,该方案中反应温度过高或过低都会提高MgO含量,需严格控温控时。此外,最终分解阶段需在约750 ℃惰性气氛下煅烧,能耗较高。

2.4　石墨烯脱水法

2025年,LI等[46]发现了"石墨烯助剂"对$MgCl_2\cdot 6H_2O$热裂解路径的重构作用。加入25%质量比的石墨烯后,在仅仅140 ℃时即可生成$MgCl_2\cdot H_2O$,而无石墨烯的样品在202.7 ℃仅能生成$MgCl_2\cdot 2H_2O$,这意味着石墨烯能够整体降低反应温度与能耗。这一效应源于石墨烯的π-电子云与Mg^{2+}离子产生"阳离子-π"相互作用,整体吸热由2.02 kJ·g^{-1}降至1.39 kJ·g^{-1},同时其高导热二维网络和纳米分散效应将放热峰前移至约220 ℃,使MgOHCl生成量由质量损失16.0%降至3.1%,这意味着氯化镁的含量提升。DFT计算给出的能垒排序为ΔE_{MgOHCl}(分解)>$\Delta E_{MgCl_2\cdot 4H_2O}$(水解)>$\Delta E_{MgCl_2\cdot 6H_2O}$(脱水),精确匹配了实验结果的DSC/TG曲线。基于这一结果,作者绘制了能垒图,阐明"非共价相互作用"与"快速热传导"协同调控反应速率与选择性。虽然作者验证了石墨烯可以降低脱水温度、抑制水解、显著提高无水$MgCl_2$的生成比例。然而,即使在270 °C真空条件下仍未能够完全脱去最后一分子结晶水,但这为探索新的脱水技术提供了新的机理参考。

2.5　其他无水氯化镁的制备途径

2021年,ZHANG等[47]以固态NH_4Cl为氯化剂,通过调控原料床层的高径比(H/D),构建了"固-固反应+ HCl/NH_3原位气-固反应"耦合的氯化路线,实现了将MgO连续转化为w(MgO)/w($MgCl_2$)小于0.1 wt%的高纯无水氯化镁,并实现了在同一装置顶部直接电解获得电流效率94.7%、电耗9 107 ± 97 kWh·t^{-1}的Mg9980级金属镁。在该方法中,其大于2.43的H/D限制了NH_4Cl的分解与逸出速率,使氯化时间延长且HCl/NH_3能够持续覆盖产物。这不仅能补充气相氯化通道,又能够稀释O_2/H_2O分压,并且加速$MgCl_2$生成并实时置换水分。此外,氯化后生成的微量MgO能够自行形成致密壳层,协同高径比所产生的长扩散路径,共同抑制400~700 °C区间的水解,将保持MgO的质量分数控制在0.06 wt%。该方法为连续、清洁、高效制备无水氯化镁以及金属镁提供了新的工艺范式。

2021年,李生廷等[48]利用NH_4Cl与$Mg(OH)_2$摩尔比1.98~2.5的预混与$NH_3\cdot HCl$的原位共冷凝包覆,建立了致密氯化铵壳层,从而提高固相接触几率。其次,在随后的200~300 °C条件下通过固-固氯化生成$MgCl_2\cdot nH_2O$。其中HCl气体占比大于5 vol%且NH_3/HCl的摩尔比大于1,这使得反应器保持弱碱性与高氯分压,转而在300~450 °C下促使水合氯化镁脱除结晶水而避免水解。最后于450~700 °C的条件下完成最终脱水;同时将分段加热尾气直接回送冷凝塔,实现NH_3/HCl闭路循环与余热回收,显著降低腐蚀和外排。上述"包覆-分段-循环"逐级推进,既简化流程又提升产物纯度,为低成本、低污染制取电解级无水氯化镁提供了可放大范式。

2023年,谈宇清等[49]首先将铵光卤石和甲酸铵

制备得到二水甲酸镁和氯化铵，分离后的二水甲酸镁经喷雾干燥得到粒径约 5 ~ 20 μm 的无水甲酸镁多孔粉体，再在 150 ~ 400 °C 和 0.2 ~ 2 MPa 下的可旋转密闭反应釜内通入 HCl/Cl_2 混合气进行氯化，凭借骨架孔道与持续翻动-均热设计将 $MgCl_2$ 的转化率推升至 99.3% 以上。这同时绕开了传统氢氧化镁-盐水体系多步脱水的高能耗瓶颈。随后，反应产物于 714 ~ 720 °C 熔融澄清，借密度差实现未反应固体与副产物的原位分离，使最终无水 $MgCl_2$ 的含水量降至“微水”级，可直接满足熔盐电解金属镁的原盐要求。该研究发现混合氯化气体 HCl/Cl_2 的使用非常重要，单独使用其中一种气体时，甲酸镁的转化率非常低。这可能与固体表面吸附或“气-固”反应导致表面结构变化从而引发反应界面的频繁更新，从而实现了对无水氯化镁制备效率与质量的同步提升。此外，该方法的中间体甲酸铵和副产物氯化铵纯度优异，可直接对外销售；氯气的使用使得其产生的氯化氢可循环使用，显著降低了成本。

3 展 望

随着无水氯化镁研究的进一步发展，各类氯化镁脱水工艺都得到了实质性的进展，然而，各种工艺在实际应用中仍面临诸多亟待解决的问题和技术瓶颈。例如，气体保护高温脱水法虽然工艺简单，可以在氯化氢气氛下将六水氯化镁直接脱水至 MgO 含量低于 0.5% 的产品，但必须在较高温度下操作，流程耗能巨大，而且高浓度氯化氢对设备的腐蚀极为严重，难以长期连续运行，方案的可行性较差。有机溶剂共沸蒸馏及分子筛法引入了醇类等有机物，虽然思路新颖，但普遍存在产品质量不佳的问题。在脱水的同时容易产生焦炭等杂质，影响无水氯化镁产品的质量，达不到电解用原料要求。氯化镁复盐及络合物分解脱水法虽然相对而言脱水效果较好，但整体流程涉及多步反应和高温煅烧，能耗依然偏高、效率偏低，产品成本居高不下，尚未实现真正的低耗高效。其中某些变体工艺还需要处理危险或腐蚀性的试剂，如高温无水氨气、苯胺盐酸盐等，加大了工业操作的安全管理难度，因此实际可行性仍然存在问题。例如，氨络合法要求严格干燥的大量氨气，稍有不慎就可能与空气混合发生爆炸，而苯胺络合脱水法在脱水过程中虽减轻了对设备的直接腐蚀，但挥发的盐酸和有机胺仍会造成二次腐蚀和毒性危害。此外，这些工艺普遍涉及副产物或助剂的循环利用问题。若不能高效回收循环，不仅原料消耗和处理成本高，而且尾气废液排放处理难度大。这些因素导致当前各工艺路线距离大规模工业化应用仍有一定差距，需要针对性改进提高。

面向未来，为实现高效、低能耗制备高纯无水氯化镁的目标，需从基础研究和工艺创新两个层面协同发力。在基础研究方面，应深入探究六水氯化镁脱水-水解的反应机理和关键影响因素，阐明最后几分子结晶水难以脱除的本质原因。基于更深刻的机制理解，可以开发出新的脱水途径，例如引入特殊添加剂或介质来改变脱水动力学和抑制副反应。例如，石墨烯的引入能够大大降低六水氯化镁的脱水和分解能垒。这提示我们可以在脱水助剂方面深入探索，如功能性氯化物、离子液体、纳米材料等，通过与六水氯化镁形成络合作用或非共价相互作用，实现对脱水路径的调控。对于工艺开发，过程强化和热能集成是重要方向：优化反应器设计（如利用流化床、回转窑等加强传热传质）以提高脱水速率，并通过余热回收和多级串联将能耗降至更低。而对于工业企业而言，应综合权衡各路线的成熟度和可行性，特别关注如何在放大后依然保持产品中 MgO 等杂质含量在极低水平，以及如何降低单位产品的热耗和电耗。近期的新工艺探索为此提供了可借鉴的思路，例如通过向熔盐体系中加入 NaCl 和 KCl 等降低 $MgCl_2$ 活度，从热力学和动力学两方面根本抑制水解，成功将产品中的 MgO 质量分数控制在 0.5% 以下。这些创新表明，通过工艺集成与协同优化，传统制备路线的效率和纯度瓶颈是有望突破的。因此，未来企业应密切跟踪此类技术进展，积极参与产学研合作，在试验基地逐步验证工艺的可靠性和经济性。一旦某路线在技术上和环境、安全方面实现全面可控，便可加快建设规模化生产装置，推动镁冶炼由高耗低效的皮江法向清洁高效的电解法转型升级。通过持续的研发投入和工艺改进，高品质无水氯化镁的规模化制备有望在不久的将来成为现实，为金属镁工业的可持续发展提供坚实保障。

参考文献

[1] 陈颖林，吕丹桂，陈洪江. 青海盐湖镁资源的综合利用[J]. 浙江化工，2011，42(6)：21-23.

[2] 青海省科学技术厅高新技术及产业化处. 盐湖资源综合利用

金属镁一体化项目及其发展前景展望[J]. 青海科技,2010,1(1):9-12.
[3] QI M F,KAN Y L,ZHOU B,*et al*. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical properties of rheo-molded AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals,2016,69:673-682.
[4] HOU X H,ZHENG M P. An insight on future development approaches of salt lake magnesium resources: From the current situation of China's magnesium industry[J]. Acta Geologica Sinica,2014,88:335-336.
[5] BI S F,CUI X M. The exploitation and comprehensive utilization of magnesium resources in salt lakes of China[J]. Acta Geologica Sinica,2014,88:294-295.
[6] 梁文玉,孙晓林,李凤善,等. 金属镁冶炼工艺研究进展[J]. 中国有色冶金,2020,49(4):36-44,53.
[7] 陕西省生态环境厅. 陕西省2020年生态环境统计年报[R]. 西安:陕西省生态环境厅,2021.
[8] 韩继龙,孙庆国. 金属镁生产工艺进展[J]. 过程工程学报,2008,8(4):789-795.
[9] 朱广东,乔升. 皮江法炼镁对环境的影响及对应措[N].[2018-10-24].http://cindmin.com/news_15894.html.
[10] SIMONE E. Carbon footprint of magnesium production and its use in transport applications[R]. Cleveland:IMA,2020.
[11] 刘腾云,叶秀深,刘海宁,等. 以不完全脱水氯化镁电解制备稀土镁合金的相关技术问题[J]. 盐湖研究,2008,16(3):33-39.
[12] 工业和信息化部. 镁行业规范条件[S]. 北京:工业和信息化部,2020:1-8
[13] 朱广东,张卫星. 一种金属镁冶炼渣的处理方法:CN103030312B[P]. 2013.
[14] 宋兴福,刘够生,于建国,等. 一水氯化镁热分解进程中的理论化学研究[J]. 海湖盐与化工,2001,30(2):3-6.
[15] REN H R,CHEN Z,WU Y L,*et al*. Thermal characterization and kinetic analysis of nesquehonite,hydromagnesite,and brucite,using TG-DTG and DSC techniques[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2014,115:1949-1960.
[16] MIRONYUK I F ,GUN'KO V M,POVAZHNYAK M O,*et al*. Magnesia formed on calcination of $Mg(OH)_2$ prepared from natural bischofite[J]. Applied Surface Science,2006,252:4071-4082.
[17] NI Q Y,WU Y L,YANG M D,*et al*. TG-FTIR analysis of thermal degradation of bischofite's crystals with aniline hydrochloride[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2011,31:1747-1751.
[18] 陈荣,田忆凯. 高纯度无水氯化镁生产工艺综述[J]. 江苏化工,2001,29(6):30-32.
[19] 刘够生,宋兴福,于建国,等. 六水氯化镁分子与电子结构的理论化学研究[J]. 计算机与应用化学,2002,22(7):509-511.
[20] KELLEY K K. Energy requirement and equilibria in the dehydration,hydrolysis and decomposition of magnesium chloride[M]. University of Michigan Library,1945.
[21] 陈新民,张平民,叶大陆,等. 氯化镁水合物热分解的综合研究[J]. 中南大学学报(自然科学版),1979,1:15-26.
[22] 陈新民,张平民,叶大陆,等. HCl-H_2O-惰性气体气氛下$MgCl_2$-MgO的相图及其应用[J]. 中南矿冶学院学报,1980,1:1-7.
[23] 黄小芳,吴玉龙,杨明德,等. 水氯镁石的热解机理从动力学[J]. 过程工程学报,2006,6(5):729-733.
[24] 吴玉龙,黄小芳,杨明德,等. 复盐法制备无水氯化镁的热解机理及动力学研究[J]. 无机化学学报,2007,23(1):149-154.
[25] 刘积灵,张玉坤. 无水氯化镁的制备技术及发展趋势[J]. 无机盐工业,2007,39(8):10-12.
[26] LU Q,SONG X F,YU J G,*et al*. Method of preparing anhydrous magnesium chloride:CN1333183[P]. 2002.
[27] PEACEY J G,KENNEDY M W. Preparation of anhydrous magnesium chloride-containing melts from hydrated magnesium chloride:US5565080[P]. 1986.
[28] KANNAN G N R,RAJAGOPALA K. Process for the preparation of magnesium chloride for use as an electrolyte in electrolytic production of magnesium metal:US4563339[P]. 1986.
[29] 孙顺平,赵兵,张猛,等.一种无水氯化镁的制备方法:CN104556156B[P]. 2014.
[30] 韩继龙,都永生,等.一种无水氯化镁的制备方法:CN107500319A[P]. 2017.
[31] LI K X,DONG M Z,LI H,*et al*. Significant reduction in the dehydration temperature of magnesium chloride hexahydrate through the addition of $AlCl_3$ and NH_4Cl[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2025,708:136019.
[32] 都永生,孙庆国,张志宏,等. 一种制备无水氯化镁的方法及系统:CN115676859[P]. 2002.
[33] PRUTTSKOV D,KRIVORUCHKO N,KIRICHENKO A. Improving the dehydration technology of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$[J]. JOM,2024,76:6589-6599.
[34] KAWASE S,UMAGOE O. Production of anhydrous magnesium chloride:JP63162527[P]. 1988.
[35] ZHANG D,AZAKAMI T,YAZAWA A,*et al*. Utilization of alcohols for the dehydration of magnesium chloride[J]. Canadian Metallurgical Quarterly,1992,31(3):189-194.
[36] 周宁波,陈白珍,何新快,等. 有机溶剂法无水氯化镁的制备与表征[J]. 无机化学学报,2005,21(2):286-290.
[37] 李新义,司崇殿,陈万东,等. 高纯无水氯化镁的制备及制镁工艺[J]. 化学工业与工程,2011,28(5):37-40.
[38] 徐日瑶,刘宏专. 盐湖水氯镁石制取金属镁及高纯镁砂的生产技术[J]. 盐湖研究,2003,11(2):46-50.
[39] ZHANG Z M,LU X C,PAN F,*et al*. Preparation of anhydrous magnesium chloride from magnesium chloride hexahydrate[J]. Metallurgical and Materials Transactions B,2013,44(2):354-358.
[40] ZHANG Z M,LU X C. Preparation process of magnesium alloys by complex salt dehydration-electrochemical codeposition[J]. Materials and Manufacturing Processes,2019,34(6):591-597.
[41] 吴玉龙,杨明德,党杰,等. 一种利用水氯镁石脱水制备无水氯化镁的方法:CN1944261A[P]. 2006.
[42] 胡湖生,杨明德,吴玉龙,等. 水氯镁石复盐法脱水工艺[J]. 有色金属(冶炼部分),2011(7):17-21+38.
[43] 杨金鑫,党杰,吴玉龙,等. 流化床脱水制无水氯化镁工艺研究[J]. 盐业与化工,2012,41(4):10-15.
[44] 闫岩,卢旭晨,王体壮,等. 氨络合法制备无水氯化镁工艺[J]. 过程工程学报,2010,10(6):1143-1147.
[45] 谢建明. 基于氯化镁氨法脱水制备无水氯化镁工艺的研究

［J］. 粘接，2021，45(1)：50-53，57.
［46］LI K Q，ZHANG H F，DONG M Z，*et al*. Acceleration of the pyrolysis of magnesium chloride hexahydrate by graphene［J］. Journal of Solid State Chemistry，2025，346：125287.
［47］ZHANG Z M，LU X C，YAN Y. A novel pathway for the preparation of Mg metal from magnesia［J］. Journal of Magnesium and Alloys，2022，10(10)：2847-2856.
［48］李生廷，张勇，马珍，等. 一种制备无水氯化镁的方法和工艺［P］. 2022，CN113479917B.
［49］谈宇清. 一种无水氯化镁的制备方法：CN116282095A［P］. 2023.

Recent Advances in the Preparation of Anhydrous Magnesium Chloride

HUA Fenglin[1#], JIANG Yuxuan[2#], WANG Shengran[2], YUAN Qunhui[2], LI Danni[2], WANG Chao[2], LIAO Jingyuan[2], TAN Yuqing[2], WANG Xiaochun[1], LI Shengting[1], XIE Shengkun[2], ZHU Yuxiang[2], YAN Xiongzhong[1], HUANG Junrong[2], YOU Hengzhi[2*]

(1. *Qinghai Salt Lake Industry Co., Ltd.*, *Golmud*, 816099, *China*; 2. *School of Biomedical Engineering*, *Harbin Institute of Technology* (*Shenzhen*), *Shenzhen*, 518055, *China*)

Abstract: Anhydrous magnesium chloride ($MgCl_2$) is widely used and serves as the fundamental feedstock for producing metallic magnesium via electrolytic routes. Compared with the Pidgeon process—currently the dominant industrial method—electrolytic magnesium production based on high-purity anhydrous $MgCl_2$ offers lower energy consumption, greater environmental sustainability, and higher product purity with excellent reproducibility. However, existing large-scale preparation methods for anhydrous $MgCl_2$ suffer from high capital investment, elevated energy demand, and incomplete dehydration, resulting in insufficient capacity of high-quality $MgCl_2$ and thus limiting the scale-up of electrolytic magnesium production. Present research on anhydrous $MgCl_2$ preparation is chiefly industrial and can be broadly classified into three categories: (i) gas-protected thermal dehydration, (ii) organic-solvent distillation combined with molecular-sieve drying, and (iii) decomposition-dehydration of double salts or coordination compounds. Although each route has made substantive progress, significant technical challenges remain—particularly in achieving complete dehydration while minimizing cost and environmental impact. Overall, as an indispensable industrial raw material, anhydrous $MgCl_2$ has undergone continuous technological development both domestically and internationally. Driven by the growth of clean energy technologies and rising environmental awareness, its production and application are expected to evolve toward more sustainable and efficient processes.

Key words: Anhydrous magnesium chloride; Bischofite; Metallic magnesium; Dehydration; Preparation technology