

# 镁资源研究与开发述评之一—— 镁水泥的研究与盐湖的开发

王臣松

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘要** 简单概括了镁资源研究开发的状况, 评述镁水泥研究的主要理论成果。指出以镁水泥为途径开发盐湖资源的重要性。同时表述了镁水泥研究领域的最新动态, 指出当前镁水泥研究需要考虑的几个重大问题。

## 1 镁资源的一般状况

镁是盐湖资源中储量较大的一种, 也是地球上丰度高的元素之一, 在地球中占第八位<sup>[1]</sup>。地壳中有开采价值的固体镁矿并不多, 大多以可溶性镁盐赋存于海水或盐湖卤水中。就固体镁矿而言, 菱镁矿是镁的主要矿种。全世界菱镁矿( $MgCO_3$ )的总储量约 120 亿吨。其它如溢晶石( $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ ) 40 亿吨, 以及白云石, 滑石等。而对镁的液体矿来说, 仅死海中含有的镁即达 220 亿吨(以  $MgO$  计), 所以海洋与盐湖赋存着镁资源的绝大部分。

但是就目前镁资源的现状而言, 盐湖资源中镁的利用程度非常低<sup>[2]</sup>, 仅以镁化合物中应用量最大的氧化镁为例, 其中 3/4 来自菱镁矿, 余下的 1/4 中大部分是来自海水。位于我国柴达木盆地的青海钾肥厂, 以盐湖的晶间卤水为原料, 生产肥料级氯化钾, 一期工程设计生产能力为 20 万吨/年, 计划中的二期工程拟增加 80 万吨/年的生产能力, 以 20 万吨/年生产能力估计, 可副产近 200 万吨/年的水氯镁石( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), 赋存于盐田采收光卤石后的老卤和光卤石的分解母液中(一般可达 400 克/升), 如此大量的氯化镁的存在若不恰当的解决其利用或处理问题, 将最终影响钾肥生产的正常进行, 影响原有矿的结构而形成镁害。因此盐湖中镁资源的利用已成了盐湖资源综合开发必须解决的关键问题。镁水泥作为利用镁资源的有效途径, 被中外学者广泛关注, 投入大量人力物力以研究改善其传统性能, 产生了较为丰富的理论成果。

## 2 镁水泥研究的理论评述

1867 年, Sorel 等发现在体系  $MgO-MgCl_2-H_2O$  中形成的氧化镁是一种良好的胶粘材料, 后来人们称为 Sorel 水泥或镁水泥<sup>[3]</sup>。一百多年来, 由于镁水泥具有强度高, 硬化快, 有弹性, 表面光泽度好, 绝热, 隔音和制备工艺过程简单等特点, 并且有着丰富的资源和应用前景, 受到各国学者的广泛关注。近几十年对镁水泥进行了较为全面的理论研究, 取得了大量的科研成果, 为了总结经验, 促进这一研究深入进行, 针对镁水泥的研究状况作一简要的评述。

## 2·1 氧化镁的来源研究

镁水泥(Magnesium Oxychloride)是将 MgO 用氯化镁溶液调制的气硬性胶凝材料。氧化镁是镁水泥中的胶凝物质,镁水泥的主要成份,其配量一般可占 70%以上。因此廉价地解决氧化镁的来源问题,是镁水泥研究的首要问题。根据对以往研究的总结,氧化镁的来源可以归结为如下几个途径:

### 2·1·1 从菱镁矿生产氧化镁的研究

菱镁矿( $MgCO_3$ )是主要的含镁固体矿物,其中氧化镁的理论含量为 47.7%<sup>[4]</sup>。全世界菱镁矿的储量约 120 亿吨。由菱镁矿生产氧化镁,是将物理或化学方法处理的菱镁矿进行煅烧,其技术关键是选择使碳酸镁完全转化为氧化镁并保证氧化镁的化学特性达到实际应用所要求的标准等级的工艺条件。物理方法处理菱镁矿,研究最多和最经济的方法是浮选工艺,但在生产实践中为满足氧化镁的质量标准,必须采用联合的物理选矿法和光电分选法,重介质选矿法都得到工业生产上的应用。由于化学处理方法较为复杂,投资和成本都很高,因此只有碳酸法在大规模工业生产中较为理想<sup>[5]</sup>。

### 2·1·2 从白云石矿生产氧化镁的研究

以白云石为原料,先将其煅烧,然后碳化煅烧物料浆使生产碳酸氢镁溶液,再进一步加工成氧化镁,自从此法 1841 年提出后,后经多次改进并深入研究,1952 年<sup>[6]</sup>,Haul 等人对白云石单晶热分解的 X 射线进行研究,并在不同恒定压  $CO_2$  压力下进行差热分析,利用失重法研究了各种温度及  $CO_2$  压力下白云石的热分解,最后发现白云石热分解通过二种途径完成:其一是二步法,即白云石分解为  $MgO$  及  $CaCO_3$ ,然后  $CaCO_3$  再进行分解;其二是一步法,即白云石直接分解成  $MgO$  和  $CaO$ 。王佩玲<sup>[7]</sup>等同志研究了白云石不同气氛条件下热分解行为,发现当采用  $CO_2$  气氛条件及空气中进行白云石的煅烧,其热分解行为由二步完成。在空气中煅烧白云石,提供一定的条件也可得到主要为  $MgO$  及  $CaCO_3$  的热分解产物<sup>[8,9]</sup>。

### 2·1·3 利用海水和盐湖卤水生产氧化镁的研究

理论上利用海水制取氧化镁的工艺颇为简单,但只有在最近 30 年才发展为一种生产氧化镁的方法,据估计,海水氧化镁生产能力,在八十年代中期约占当时总的生产能力 30%左右。

海水制氧化镁的基本原理是,用石灰或白云石灰作沉淀剂,使海水中的镁以氢氧化镁形式析出,再通过煅烧即可制得高纯度的氧化镁。利用海水制氧化镁最困难的技术问题,是要解决氢氧化镁稀料浆的固液分离和降低氢氧化镁与最终产品中硼的含量<sup>[10]</sup>。研究人员在此方面采取了一些有效的措施来加速氢氧化镁的沉降以及过滤速度。有关除去氢氧化镁中的杂质问题,采用一种加压碳化法,即将氢氧化镁转化成碳酸氢镁溶液,再将其加热或充气脱碳使溶液中的碳酸氢镁转化成水合碳酸镁或碱式碳酸镁,煅烧后成为氧化镁产品。

利用盐湖高氯化镁卤水制氧化镁的研究也得到各国学者的关注,经过几十年的深入研究可以概括为如下几种方法:喷雾煅烧热解法,即直接热解法。该法的主要工艺过程是:将氯化镁母液浓缩到 550 克/升,将其喷入直接用油或天然气燃烧的热解器中使热气旋转,当氯化镁溶液喷雾下降时捕获,干燥并分解成氧化镁和氯化氢。此法工艺较为简单,并不需要消耗任何辅助原料,但却要解决大量副产氯化氢的回收和利用问题。另一类方法是石灰法,此法的原理如

海水制氧化镁。因大量副产氯化钙,造成盐湖卤水的污染问题,因此无法加以工业化利用。碳氨法作为第三类利用盐湖卤水制取氧化镁的方法,有其自身的有利条件,国外在六十年代初期就开展了此种方法的探索研究<sup>[11]</sup>,我国也在七十年代中期做过类似的工作,该方法的原理是基于氯化镁溶液通过吸收氨与二氧化碳反应生成碳酸镁沉淀并副产氯化铵溶液。

## 2·2 镁水泥的形成过程,组成、性质、结构的研究

### 2·2·1 镁水泥 MgO—MgCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 三元体系相的研究

为了弄清镁水泥形成过程相变动力学和微观结构,从而更有效地提高镁水泥制作的工艺水平和产品质量,各国学者广泛开展了镁水泥水盐体系的物理化学分析研究。在几十年的研究中最典型的当推 Bury<sup>[12]</sup>等的研究成果,他克服了胶凝现象,用湿渣法获得了平衡相图,并指出平衡相中只有一个三元化合物 3·1·8。Sorrell 等人在此基础上用合成法,采用 X—射线分析鉴定物相,获得了体系相图的轮廓线,相图中有很大一片胶凝区和液相区,发现除三元化合物 3·1·8 相外,还有一种 5·1·8 三元化合物,并指出 5·1·8 是镁水泥的基质相。在上述两种三元化合物相中,3·1·8 较 5·1·8 更稳定,5·1·8 可向 3·1·8 转化,1980 年 Sorrell 对上述发现作了进一步的补充。在我国张逢星等人 1988 年重新研究了镁水泥体系 Mg—MgCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 在 15 和 35℃ 的相平衡,研究结果证实了 Bury 体系只有一个新化合物的结论。并指出 Sorrell 的相图应为一种非平衡态相图。说明 Bury 或他得到的都是体系平衡相关系,最后概括说,平衡态相图偏离镁水泥形成的实际过程,而 Sorrell 的工作与镁水泥的形成过程更接近。唐宗薰等研究了 MgO—MgCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 体系 15℃ 时相转化,指出 5·1·8 的生成及其稳定性与复体组成的 MgO/MgCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 摩尔比有关,由于镁水泥在实际使用中很难保证体系处于平衡状态,所以,Sorrell 的非平衡相图对镁水泥的配制具有一定的指导意义<sup>[13]</sup>。夏树屏等人研究了温度、MgO 和 MgCl<sub>2</sub> 的浓度对 MgO—MgCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O 体系中形成 5·1·8 和 3·1·8 结晶过程的影响,给出了结晶路线,并推算出相 5 的结晶动力学速率方程。

### 2·2·2 镁水泥形成机制及相转化的研究

经过以上的大量研究工作后,研究结果表明,在室温时,镁水泥强度相主要是相 5 和相 3,但在较高温度时,镁水泥的主要相是 9Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 2Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 等。但两相都不稳定,在低温会发生转化。夏树屏等人<sup>[14,15]</sup>在 Begb 的氯化镁络离子聚合而成的结论基础上,通过平衡相图,结晶动力学,热效应,固化过程中物相的组成和电子显微镜图像的综合研究,对镁水泥形成初期、中期和后期的形成机制进行了系统的研究,认为在形成初期 MgO 与 MgCl<sub>2</sub> 水溶液接触,MgO 先水化成 Mg(OH)<sub>2</sub>,Mg(OH)<sub>2</sub> 溶于水中,在 Mg<sup>2+</sup>,Cl<sup>-</sup>,H<sub>2</sub>O 分子存在下,加速 Mg(OH)<sub>2</sub> 解离为 Mg<sup>2+</sup> 和 OH<sup>-</sup>。同时溶液形成浓度梯度的非平衡状态,分别生成 5·1·8 和 3·1·8 结晶,通过溶解络合方式,经扩散,蒸发和结晶的综合物理化学作用后,形成针状交错网络结构。研究表明,相 5 和相 3 在镁水泥体系中并不能长期稳定存在,受大气中 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 气的作用,转化成新相 2MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,因此中期主要相有相 5,相 3 和 2MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,而在后期经相转化后,主要相包括相 5,相 3,2MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,4MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 和 MgCO<sub>3</sub>。

## 2·3 镁水泥的应用研究<sup>[16]</sup>

关于镁水泥的应用研究,近几十年主要集中在改善镁水泥的抗水性能和镁水泥产品的生产研究以及镁水泥制品类型的研究等方面。

在改善镁水泥抗水性的研究中,大多采用添加材料的方法来改善其抗水性能。而用于添加材料的物质,包括工业废渣、有机高分子类化合物、简单的无机盐和酸类物质。添加剂有单一物质,也有复合物,但都未从根本上解决镁水泥抗水性能差的问题。

对于镁水泥产品的生产研究,目前国际上有三个动向值得注意。第一是碳酸镁型水泥制品的生产日益占有优势;第二是镁水泥复合材料的发展;第三是干型镁水泥的出现。前两者可能是为彻底解决传统镁水泥抗水性的问题采取的变通方法。干型镁水泥的出现,预示着大规模生产镁水泥的可能。第一个动向主要以  $MgO$  为基料。第二个动向则需其它品种水泥的帮助,因而降低了镁水泥利用盐湖镁资源的优势。因此目前应该特别关注干型镁水泥的研究。

在镁水泥制品开发研究中也取得了一定的进展。目前镁水泥绝大部分用作建材,在国内,大量开发的镁水泥制品有镁质琉璃瓦、彩色镁质琉璃瓦。国外还报道过用镁水泥生产高档装饰板、隔热板、浴缸等。国内也曾进行过铁路路枕和坑道支架制品研制,但还未见大量上市。

### 3 利用盐湖镁资源进行镁水泥研究的几个问题

由于镁水泥所表现的特殊性能,预示着其应用的广泛前景,因此也受到各国学者的关注。笔者在查阅大量镁水泥研究文献的基础上,进行了系统的分析,发现以盐湖镁资源为基础的镁水泥研究缺乏连续性。从研究的基本着眼点看,只是为研制镁水泥而研制镁水泥,没有考虑实际的资源情况。以氧化镁的来源为例,其基本途径仍是锻烧白云石的方法。可以设想,如果以锻烧白云石作为  $MgO$  来源的工业基础,仅以配量等于 30% 的水氯镁石作为镁水泥的拌和剂,若每年消耗掉 200 万吨的水氯镁石,需建年产近千万吨、开采量在 700—800 万吨的大型白云石矿山。无论白云石资源情况怎样,都是不现实的。所以在研究镁水泥的同时,应该首先考虑盐湖资源的综合利用问题,把氧化镁来源的基点立足在水氯镁石的开发研究上。

另外关于镁水泥的产品形式问题,前面在理论评述中已主要强调了干型镁水泥的方向。这是由我们自己的条件决定的,若将年产 200 万吨的水氯镁石全部作为镁水泥原料,按传统方法水泥厂和制品厂合二为一,又是原料加工,又是制品加工,工艺必然十分繁杂,因此研究干型镁水泥必然成为我们的方向。制造干型镁水泥近年国外已有报道,其方法实质是先将苛性  $MgO$  经水化反应制成氢氧化镁,干燥的氢氧化镁按一定比例与  $MgCl_2$  混合即得干型镁水泥。此干型镁水泥调水硬化后抗弯强度达 93 公斤/cm<sup>2</sup>,抗压强度达 390 公斤/cm<sup>2</sup>。

最后是镁水泥制品的问题,镁水泥所具有的优良的抗盐卤能力并没有引起足够的重视。有关研究表明,经过加入抗水添加剂后的镁水泥,具有抵抗各种浓度盐卤的能力,这样我们就可考虑开发出新的抗盐卤的镁水泥制品,广泛应用于盐场、海边等区域。

## 参 考 文 献

- [1] Van Nostrand Reinhold Company, Scientific Encyclopedia, 6th ed. ,1983,1797.
- [2]“盐湖化学与化工现状及对策”专题组,盐湖研究,1994,2(4):71.
- [3]C. A. Sorrell, C. R. Armstrong, J. A. m. Ceram. Soc. ,1976,59(1-2),51.
- [4] Van Nostrand Reinhold Company, Encyclopedia of Marine Resources, 1969,368.
- [5] Daniel Lea, Magnesium Extraction Process Today, Light Metal, 1982,4(1):29.
- [6] Haul, R. A. W. and Heyetek, H. , Am. Mineralogiet, 1952,37,166.
- [7] 王佩玲等, 镁水泥物化基础及特征文集, 1990,20.
- [8] 满元康, 无机盐工业, 1987,4(4):17.
- [9] J. H. Cantenford, mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 1985,(2):57.
- [10] Bartul Petric et al, I. E. C. Process Des. and Dev. 1980,(4):329.
- [11] D. Barba et al, Desalination, 1980,33(4):241.
- [12] C. R. Bury et al, J. Chem. Soc. ,1932,2008.
- [13] 唐宗薰等, 镁水泥物化基础及特征文集, 1990,30.
- [14] 夏树屏, 镁水泥物化基础及特征文集, 1990,49.
- [15] Renu Mathur et al, Indian J. of Technology, 1990,28(5):159.
- [16] 童义平, 盐湖研究, 1996,4(1):68.

# **A Review on Development of Basic and Practical Research on Magnesium Resources I :A study on the Magnesium Oxychloride Cement and A Development on Salt Lake Resources**

Wang Chensong

*(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, 810008)*

## **Abstract**

This paper give a description of the general conditions of the development on salt lake resources. The theory outcome of the magnesium oxychloride cement researches is reviewed. It is important that the magnesium oxychloride cement is the development way of the salt lake resources, pointing out any new development in the field and any weighty problems of the magnesium oxychloride cement.

**Keywords:** Magnesium oxychloride cement, Salt lake resources, Development.