

青海盐湖氯化镁资源开发

乌志明,李法强

(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘要: 青海盐湖中有丰富的氯化镁资源,由氯化镁可生产多种镁产品,特别是以青海盐湖卤水提钾老卤中的镁资源开发镁产品,既可获得经济效益,又可治理氯化镁老卤造成的危害与污染;开展高值镁产品的研究可为盐湖开发的纵深发展打基础。

关键词: 盐湖;氯化镁;综合利用

中图分类号: TQ 132. 2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2001)02-0061-05

青海镁资源丰富,储量和浓度都居四大湖区之冠,青海大规模开发镁产品有良好的物质基础和市场前景,更有充足的能源和可利用的独特自然条件。青海钾肥生产 1t 氯化钾约副产 8t~10t 氯化镁,每年未利用的氯化镁达数十万吨,随着氯化钾生产规模的不断扩大,产生的氯化镁老卤也不断增加,大量的氯化镁老卤直接排放不但造成资源浪费,也给环境带来不利影响。所以青海镁产品开发应该从提钾老卤中的氯化镁资源的综合利用开始,老卤中的镁浓度比井卤和油气田卤水及海水都高出几十倍,杂质也少得多,而且老卤的综合利用也已受到多方关注与重视。

1 利用氯化镁老卤生产大宗镁产品

大量老卤的综合利用,首先要考虑大宗镁产品的发展现状和市场前景,其次要考虑青海所具备的生产相关产品的条件及竞争优势。

1.1 金属镁的用途、销路及青海开发金属镁的优势

金属镁主要用于轻质合金,空间轨道上镁的用量比其它金属都多;镁大量用于国防军工,镁合金是享有盛誉的“国防金属”,如每枚大力神洲际导弹使用镁合金近 1t;镁合金还用于制造各种类型汽车的部件,随着汽车业的发展,镁需求将有新的提高。金

属镁的世界年生产能力 1988 年就已达 40×10^4 t,生产金属镁用人多,能耗高,有一定的环境污染,所以一些发达国家逐渐由自己生产改为从第三世界进口,这使青海镁产品获得了主要市场销路^[1]。

无水氯化镁是制造金属镁的优质原料,生产金属镁是尚处在研究开发阶段的老卤综合利用的主要出路之一,中科院青海盐湖所盐田工艺技术日趋成熟,能生产很纯的水氯镁石;青海盐湖盐田水氯镁石是世界上成本最低、质量最好、产量最大的炼镁原料,科技人员经过长期研究,发明了水氯镁石脱水新工艺,可抑制水合氯化镁的水解,制得高纯无水氯化镁^[2];而且青海民和镁厂是国内率先出口镁的企业,330kV 输电线路西进柴达木还将为电解制镁提供充足的电力,所以青海生产金属镁具备相当的实力和技术优势;世界镁的用量中 53.4% 用于铝合金^[1],镁的需求量与铝的发展关系较大,青海有规模很大的铝厂,又有具备合金制造技术的特钢厂,所以青海开发镁铝合金也具有相当优势。

1.2 青海开发硫酸镁的优势及农用硫酸镁市场前景

80 年代初统计,世界镁化合物销量中,硫酸镁仅次于氧化镁和氢氧化镁,占 5%~6%,其它都不足 1%,而且硫酸镁价格较高。国内硫酸镁主要由一些中小型企业或个体企业生产,有 30 余家生产单位,总

产量只有 18~20 万 t/a, 缺少年产两万吨以上的企业。而巨大的市场, 需要更大规模的硫酸镁生产厂家提供硫酸镁产品。青海开发硫酸镁潜力很大, 硫酸镁可成为老卤综合利用的一个出路。利用芒硝资源可把提钾老卤中的氯化镁转化成硫酸镁, Na^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} 四元体系相图和介稳相图都显示出硫酸镁有较大的相区, 利用天然相分离技术可得到质量很好的硫酸镁和氯化钠^[3,4]。位于柴达木盆地昆特依湖区与大浪滩地区之间的察汗斯拉图干盐湖, 其芒硝矿床估计储量可达几十亿吨^[3], 若以提钾后的氯化镁老卤和邻近察汗斯拉图干盐湖的芒硝资源建成大规模的硫酸镁与食盐联产厂, 可在综合利用老卤的同时提高经济效益。

国内菱镁矿储量 20 亿吨, 可开采的储量约 10 亿吨。菱镁矿轻烧后, 用硫酸溶解结晶可得硫酸镁, 生产工艺简单, 所以众多小厂以此法生产硫酸镁^[5]。虽然中国菱镁矿的储量居世界之冠, 且矿石品位较高, 但菱镁矿主要用于生产价值更高的氧化镁, 何况菱镁矿是有国界的, 若要始终保有中国菱镁矿的竞争优势应该限制开采。用菱镁矿生产硫酸镁要动用大量的原材料如硫酸和煅烧菱镁矿, 要以付出高成本、高消耗及较严重的污染为代价。而青海盐湖资源生产硫酸镁可以依靠自然能处理卤水, 利用较大的昼夜温差, 廉价地得到硫酸镁; 且盐湖资源生产硫酸镁是资源综合利用和环境综合治理。

土壤缺硫镁已为世界农学界和化肥界所公认, 硫镁肥是一种高效含硫含镁肥料, 在所有情况下硫镁肥都适用, 据联合国粮农组织 1987~1989 年统计资料, 农作物生产所带走的镁 (以 MgO 计) 亚洲达 4.16×10^6 t/a, 这给亚洲的镁资源大国——中国提供了无限商机, 中国也已开始向马来西亚、菲律宾、印尼等国家出口硫酸镁^[6]。国内硫酸镁年产 18~20 万吨左右, 约 2/3 出口 (如 1999 年出口 12×10^4 t 硫酸镁), 相对巨大的亚洲市场和国内丰富的资源, 近年的出口量还远远不够。业内人士估计, 国内土地约需硫酸镁 50×10^4 t/a, 但国产硫酸镁除了出口, 还要满足食品、医药、化工、轻工、纺织等传统领域的需求, 用于农肥的不足两万吨。随着化肥方面产学研一体化的推进, 国内盐化厂与化肥界科研单位及用肥大户已开始合作, 将推动旨在“按需供给”的测土施肥工作进一步发展, 必将逐步把国内硫酸镁的土地需求变成市场需求, 所以农用硫酸镁的国内市场前景也很好。美国肥料业有生产装置的工厂中, 82% 有固体掺混装置, 相当多的厂家还有其它混合装置; 85.

1% 的掺混肥料厂提供测土施肥服务^[7]。进入 WTO 后, 青海钾肥将参与国际竞争, 可与中科院西北高原生物研究所联合提供测土施肥服务, 拓宽市场, 如为西部主要城市的蔬菜基地提供优质复混肥; 为盐碱地、荒漠土地及退化草地等高原生态恢复提供专用肥。提钾时以老卤镁资源生产硫酸镁, 工艺简单, 原料便宜; 硫酸镁又易与其它化肥生成复盐成为复合肥, 为生产适销高效复合肥提供方便; 而且硫酸镁可为氯化钾转产硫酸钾和钾镁肥提供原料。

1.3 氢氧化镁的市场前景及开发氢氧化镁的优势

随着环境问题被举世关注, 被称为“绿色安全中和剂”的氢氧化镁产量迅速提高。近年日本用于烟气脱硫的氢氧化镁数量急剧增长, 每年氢氧化镁料浆消耗量在 70~80 万吨左右, 主要用于烟气脱硫, 在日本镁质物料脱硫迅速普及完善, 并成为主流工艺; 美国从 1990 年到 1998 年的 9 年中氢氧化镁产量都在 30 万吨以上, 成为美国产量最高的镁化学品, 其中酸性废水处理、重金属脱硫和烟气脱硫三项占总耗量的 60%, 此外约有 5% 的氢氧化镁用于阻燃剂方面, 约 20% 用于制取其它镁化学品^[8,9]。

随着我国环境保护力度的逐渐加大, 氢氧化镁在烟气脱硫、重金属脱硫及废水处理方面应该有较大的市场。中国煤炭资源丰富, 是燃煤大国, 火电厂和一些钢铁、铜锌等重金属冶炼企业的含硫烟气对环境污染很严重。“三废”治理是制约我国无机盐发展的关键。国家有关部门要求所有工业污染物到 2000 年全部达标排放, 不能达标排放的企业要坚决关停并转。特别是中国四大无机盐产地都在中西部, 相关开发工业对氢氧化镁等相关产品会有较大需求。如重庆酸雨闻名世界, 兰州、西安、太原、呼和浩特、包头等其它西部城市污染也都较严重。青海盐湖镁产品若供应这些中西部用户, 比海水镁产品并无运价劣势, 所以青海镁资源开发应利用西部大开发的有利时机, 借鉴国内外的成熟工艺, 开发适销氢氧化镁产品, 占领中西部这些即将到来的潜在市场。

1.4 氧化镁的市场前景及开发氧化镁的优势

氧化镁是用量最大的镁化合物产品, 西方国家的氧化镁 60% 左右由海水、卤水或盐水制得, 这表明随着盐湖开发技术的进步, 卤水制氧化镁应该有一席之地。日本宇部公司海水高纯镁砂 40 年代就已

达 45 万吨。众所周知,氧化镁主要作为耐火材料用于炼钢等重金属工业,由于其作为炉衬材料的优良性能,国外几十年前就已得到大规模发展,高纯度仍是目前的首要发展方向。日本生产的海水镁砂纯度可达约 99.5%,最高可达 99.9%。我国氧化镁生产以菱镁矿为原料的占 90% 以上,但是从国情看,利用单一的物理法从矿石中大量生产 98% 以上的高纯镁砂,特别是 $\geq 99\%$ 的超高纯镁砂难度较大,而从卤水中生产高纯和超高纯镁砂显然要容易得多;直接煅烧菱镁矿难以生产镁系功能材料,而利用卤水则可生产多种镁系功能材料;卤水中的镁离子浓度远高于海水,资源量又大,并直接与苦卤化学资源综合利用结合起来,故根据我国实际情况应以发展卤水镁砂为主^[10]。

偏远的青海盐湖产品若要与交通便利的东北菱镁矿产品竞争,应该利用卤水产品优势,占领国内基本上是空白的高纯镁砂市场;另外,因为高纯镁砂主要用做金属冶炼工业的耐火材料,而四大无机盐基地都在中西部地区,随着西部开发的全面展开,相关资源开发将不断改进工艺和设备,并不断扩大规模和品种,必然需要大量镁砂。所以青海可面向中西部相关企业开发生产氧化镁,将运价这一不利因素降到最小。

2 利用氯化镁老卤生产高值镁产品

中国镁系产品一直处于低水平发展阶段,而国外从 20 世纪 80 年代以来镁系产品的研制和生产已进入高精尖的材料科学领域。进入 WTO 后,中国必须参与国际竞争。青海镁资源的开发,若想生存和发展,必须逐步赶超国际厂家。所以深层次的盐湖镁资源开发应着重于产品的高值化和精细化,满足现代化工业和科学技术的发展对新型材料和新化工产品的更高要求。从青海盐湖老卤中已能得到质量很好的氯化镁和硫酸镁等基础原料,相关产品的精制和深加工及镁系功能材料研究也都具备一定基础,并取得了一些成果。

晶须出现后,形成了以晶须为增强剂的复合材料,人们把用纤维或晶须做为增强剂的材料称之为复合材料,无机晶须材料作为复合材料中的一种特殊组分,是晶体各向异性生长的产物。无机晶须材料具有优良的耐高温、高热、耐腐蚀性能及良好的机械强度、电绝缘性、高强度、高弹性模量、高硬度等特性。晶须可用于绝热材料、电绝缘材料、催化剂载体、

过滤材料、吸附材料以及复合材料的组分。晶须不仅在材料强度上表现出有极大的增强效果,还可以成数量级地提高材料的断裂功,这意味着复合材料已经不是原来那么脆了^[11]。镁水泥是“七五”重点课题,中科院青海盐湖研究所在镁水泥方面做了大量工作,如开发的镁水泥泡沫材料具有强度高、容重轻、导热系数小、耐火防腐等特性,是一种很好的保温、隔热、吸声材料^[12]。要大规模生产镁水泥保温、隔热材料,主要决定于成本的进一步降低;镁水泥作为吸声材料其主要缺陷是容易脆落、掉屑,而专利 JP58130150 和 JP58130156 提出,用 153MOS 晶须可作水泥轻质材料的增强剂,所以晶须材料的开发有可能为镁水泥材料的改进与完善提供助力。

以综合利用氯化镁老卤得到的硫酸镁和氢氧化镁为原料,利用 MOS 晶须材料研究成果^[13],可合成 MOS 晶须。提高 MOS 晶须材料质量的关键取决于氢氧化镁的质量和性状。因为氢氧化镁一般呈凝胶状,具有一定的粘度,粘度的加大妨碍体系涡流的产生,晶须将在结晶粒子供给十分困难的情况下生成。虽然搅拌可加速传质,但过度的搅拌容易使 MOS 晶须折断,从而使 MOS 晶须长度减小,所以氢氧化镁的性状对 MOS 晶须的质量影响很大。通过 MOS 晶须可得氧化镁晶须,所以氢氧化镁的性状又将影响氧化镁晶须的质量。

纳米粒子的表面积大,活性中心多,吸附能力强,所以纳米材料在催化、化学反应、塑性形变、磁性、烧结和超导等诸方面具有一般材料所不能比拟的优异性能。因而纳米材料受到世界各国的极大关注,也成为中国新世纪材料发展的重点领域。有研究表明,用我们合成 MOS 晶须的装置,以水氯镁石等廉价原料,在相对很温和的条件下即可制得纳米氧化镁。通过晶须材料和纳米材料可实现盐湖镁资源的高值开发。我们正在不断完善 MOS 晶须和氧化镁晶须制备及其表征工作;并着手镁系纳米材料的研究。

西部四川、青海、新疆等地有众多的油气资源,如柴达木盆地是四大油气田之一,在西部大开发中将兴建一批有机工业,这将为青海盐湖镁盐工业开拓出更多的崭新领域——有机工业用催化剂和产品补强剂以及阻燃剂等。柴达木盆地油气资源和盐湖资源开发过程中应该在一些交叉领域进行科研合作与攻关。因为材料科学的生命力首先是所制得材料的性能能满足实际应用的需要,其次是性能的高稳定性,最后是制作的低成本^[11]。MOS 晶须和氧化镁

晶须及镁系纳米材料性能稳定,制备成本较低,关键是能否实际应用。如日本公开特许公报平 1-257126指出,以 MOS晶须作为增强剂可改善聚丙烯树脂的各种性能,其顺利实现的关键在于二者的混合。MgO作为一种固体碱适当掺质改性可广泛用作有机催化剂,催化剂的效果及品种必须通过有机实验工艺检验才能不断改进和完善。若能研制成相应的补强剂和催化剂,对盐湖开发和油气资源开发都有益。

3 其它

以提钾老卤为原料,可制成安全性较高、效果较好的防尘剂和融冰雪剂。由于氯化镁的吸湿性较强,保水性较大,能加速土壤的结合且能强化结合力,所以可用从盐田晒制的水氯镁石做防尘剂。撒入防尘剂可使土质保持适当的湿度,防止尘沙飞扬。由于近年沙尘暴的频繁发生和一些城市在风季沙尘满天飞的现象,以氯化镁老卤做防尘剂会有一定市场;防尘剂还可用于运动场等室外设施。随着公路和高速公路的迅速发展及劳动用工费用的提高,逢大雪天,发动大量人力清除道路积雪已经非常不可取,在远离居住区的路段尤其如此。用氯化镁老卤直接晒制的水氯镁石可用作道路融冰雪剂,但处理积雪时单位面积用量太大,而老卤经我们处理能得到片状低水合氯化镁,有更大的溶解热,融冰雪时预期能降低单位面积用量。所以可用氯化镁老卤生产防尘剂和融冰雪剂。世界上许多盐湖也生产此类产品,如死海就生产化冰剂。

中国海洋镁系产品是一个非常薄弱的环节,主要生产低档镁产品,国内海盐镁开发在技术和市场占有率方面对刚起步的盐湖镁开发构不成威胁。许

多海盐产品有内陆盐湖不可比拟的交通优势,但青海镁资源开发若注意邻近中西部地区的需求,生产相关产品,可避开运价这一不利之处。青海盐湖提取钾、硼、锂时,必须综合利用共生的大量氯化镁老卤,青海镁开发有能源和资源品位及政策优势,这是青海老卤镁资源开发的竞争基础。

参考文献:

- [1] 颜福光. 镁资源的利用和开发 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2000, (2): 22-23.
- [2] 马培华. 中国盐湖资源的开发利用与科技问题 [J]. 地球科学进展, 2000, (4): 365-375.
- [3] 张彭熹, 张保珍, 唐渊, 等. 中国盐湖自然资源及其开发利用 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 310.
- [4] 李刚. 利用盐湖卤水制取七水硫酸镁的研究 [J]. 海湖盐与化工, 2000, (3): 27-28.
- [5] 梁国兴, 朱国才, 池汝安. 镁盐生产现状及发展方向 [J]. 国外金属矿选矿, 1999, (6): 7-9.
- [6] 郭如新, 沈世才. 硫镁肥的过去、现在和将来 [J]. 海湖盐与化工, 2000, (1): 19-22.
- [7] 陈靖宇. 对我国复合肥料生产发展趋势的展望 [J]. 化肥工业, 2000, (1): 17-20.
- [8] 郭如新. 氢氧化镁应用近期进展 [J]. 海湖盐与化工, 1998, (5): 39-44.
- [9] 郭如新. 美国氢氧化镁生产现状及应用前景 [J]. 海湖盐与化工, 2000, (3): 35-38.
- [10] 徐丽君, 于廷芳, 于银亭, 等. 关于我国海水 (含卤水) 镁砂的研究与开发 [J]. 海湖盐与化工, 1999, (1): 16-20.
- [11] 郭景坤. 从复合材料到多相材料 [J]. 材料研究学报, 2000, (2): 123-126.
- [12] 肖学英, 孙庆国, 宋明礼, 等. 镁水泥泡沫材料 [J]. 盐湖研究, 1999, (4): 39-42.
- [13] Peihua Ma, Zhongqing Wei, Guang Xu, et al. Dehydration and desulfuration of maganesium oxysulfate whisker [J]. Journal of materials science letters, 2000, (19): 257-258.

Development of Magnesium Chloride Resources in Salt Lakes of Qinghai

WU Zhi-min, LI Fa-qing

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract The abundant magnesium chloride resources in salt lakes of Qinghai can be developed into many products, especially those in mother liquids after extraction of potassium can be used to achieve economic benefit and eliminate contamination caused to resources. Study on high-value products of magnesium can provide a basis for in-depth salt lake development.

Key words Salt Lake; Magnesium chloride; Comprehensive utilization

《化工科技》征订、征稿、发布广告启事

《化工科技》是国内外公开发行的国家级化工领域技术类期刊,国家级火炬计划项目《中国期刊网》全文收录期刊,已被国际学术界公认的权威检索性期刊 EI CA SCI 所收录。

《化工科技》主要报道全国化工领域重大科研成果和技术改造成果。重点报道化工企业急需的易于工业化的科研成果和对生产具有普遍指导意义的技术改造成果,对国家、省、市级的自然科学基金资助项目、国家教委博士后基金资助项目和各种科技攻关项目以及各种获奖项目优先报道。

《化工科技》还将以较大篇幅发布化工产品、化工设备、化工仪表、技术转让和人才供求广告。

《化工科技》是由中国石油天然气总公司主管,中油吉林石化公司主办的期刊,发行覆盖面广,遍及全国 30 个省、市、自治区的化工企业、科研院所、大专院校及省市级图书馆。

本刊为双月刊,邮发代号: 12-13,全年订价 80 元,可随时通过编辑部或在当地邮局订阅。联系地址: 132021 吉林市遵义东路 27 号《化工科技》编辑部;电话: (0432) 3973377;传真: (0432) 3977065;电子信箱: hgkjer@ sina.com

。 简讯。

《盐湖研究》入选中国科技论文统计来源期刊

在上级各有关部门的支持下,《盐湖研究》自创刊以来,得到了广大盐湖科技工作者的关注和热情帮助,期刊学术水平等有了长足的进步。自 2001 年起,《盐湖研究》已作为国内重要期刊,被国家科技部列入“中国科技论文统计来源期刊”。

我们将继续努力提高《盐湖研究》的水平和质量,为发展我国的盐湖科技事业多做贡献,更好地为广大盐湖科技工作者服务。竭诚欢迎广大读者和作者多提宝贵意见,欢迎赐稿。

《盐湖研究》编辑部