

柴达木盐湖镁资源综合利用 与发展我国镁业的对策

庞全世, 李 权

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:柴达木盐湖镁资源综合利用问题是影响我国盐湖资源开发可持续发展的主要问题之一。利用镁资源可开发的高技术产品有高纯镁砂、金属镁及其制品、其它镁化合物系列等。水氯镁石脱水、提高全流程的技术装备水平、不断延长金属镁下游产品链是实现以金属镁为产品的开发项目经济最大化的必由之路。

关键词:柴达木; 镁资源; 综合利用

中图分类号:TQ132.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1008—858X(2002)04—0056—07

1 青海盐湖资源开发现状与综合利用途径

随着国家实施西部大开发, 西部地区的资源优势将逐步转变为经济优势。青海省是我国的资源大省, 柴达木盆地是我国四大内陆盆地之一, 其自然资源十分丰富, 是一个集盐湖、石油、天然气、有色金属和非金属等各种矿产资源的盆地。其盐湖中蕴藏着丰富的钾、镁、锂、硼等盐类资源, 潜在经济价值极大。开发利用这些资源对于西部地区经济发展、社会稳定和满足国家对钾、锂、镁、硼等的需求具有重要的现实意义。西部地区自然生态条件脆弱, 一定要本着可持续发展原则搞好盐湖资源开发。在发展盐湖钾肥工业的同时, 要高度重视和解决共生资源的综合利用问题^[1]。

从20世纪70年代开始, 国家就对盐湖钾资源进行了较大规模的开发, 矿区目前已建成多个规模不等的选矿厂进行钾肥生产, 年产量在50万吨左右, 70万吨/年的钾肥二期工程也正在积极建设之中。钾肥工业的发展虽然为青

海经济发展及全国农业的生产起到了促进作用, 但由于每提取一吨氯化钾就有8~11吨的氯化镁排回盐湖, 导致了盐湖中镁盐的局部富集, 成为盐湖开发过程中的“镁害”^[2]。其结果是一方面造成了盐湖资源的浪费, 另一方面造成了提钾成本的逐年增加。如何解决“镁害”已成为盐湖资源综合利用开发的“瓶颈”, 因此, 在现阶段加强镁资源开发利用不仅关系到盐湖共生资源的开发, 也影响着青海盐湖产业的可持续发展。

青海察尔汗盐湖的镁资源因其品位高、储量大、有害杂质含量低、易于开采, 就炼镁或其它以氯化镁为原料的产品开发来说, 在世界范围内也是绝无仅有的。其它国家如美国、挪威、日本等采用氯化镁炼镁或进行其它镁盐产品开发的工艺均是由较低浓度的氯化镁溶液蒸发浓缩制得, 加拿大魁北克 Becancour 更是用盐酸浸出从中国运去的菱镁矿而制得。因此综合利用察尔汗地区生产钾肥副产的老卤进行镁生产或其它以氯化镁为原料的产品开发在世界范围内将具有得天独厚的资源优势。

综合世界上以氯化镁为资源的产品开发历

史及青海盐湖镁资源状况, 笔者认为在青海察尔汗地区完全有理由建成世界上品种最全、质量最优、综合规模最大的以氯化镁为原料的产品开发基地。实现这一目标, 尽管目前尚有许多工作要做, 但近年来国内相关官、产、学、研、用许多单位围绕这一目标紧锣密鼓地开展工作, 察尔汗地区的工业也初具规模。随着中国加入 WTO 和经济全球化进程的加快, 可以断言, 实现这一目标也并非遥遥无期。需要指出的是科学技术的发展也要遵循其自身的发展规律, 因此在一段时期内, 允许我们暂时没有最有效的综合利用开发手段, 但并不意味着我们可以没有科学合理的开发思路。

青海盐湖镁资源的综合利用应以市场为资源配置的优先条件, 同时考虑到钾肥二期投产后每年将有上千万吨的水氯镁石返回湖中, 因此要坚持保护和合理利用相结合的原则, 不能走“单打一”的开发道路, 也绝不可能在初期就实现遍地开花。只能是在实现重点突破的基础上通过产业链的不断延伸、产品的不断升级实现滚动发展。具体说来, 应坚持走镁砂(特别是高纯镁砂)系列、金属镁产品系列、其它镁化合物系列开发并举的原则。本文重点就如何利用盐湖镁资源, 发展我国镁工业——即金属镁系列的产品开发谈些看法。

2 盐湖氯化镁石脱水炼镁是提升我国镁工业水平的最有效工艺

自镁工业化生产以来有近百年的历史, 在其发展历程中值得提及的重大事件: 一是早期被人们称为战略金属的镁正是由于战争才使其得以发展, 一战期间美国于 1916 年建立了著名的道屋(DOW)镁厂, 标志着大规模工业化镁生产的开始; 二是自 1914 年加拿大多伦多大学教授皮江(L·M·Pidgeon)成功研制了以硅铁还原煅白(白云石煅烧后产品 $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$)制取镁的方法——皮江法炼镁近八十年后, 在改革开放的中国使该法得以进一步完善和发展。进入二十世纪九十年代后中国皮江法的发展打破了曾经平衡了半个世纪的世界镁的格局, 制造成本

的大幅度降低使多年来业内人士公认的和其姊妹金属——铝的价格关系(根据工艺复杂性、能耗、应用等诸多因素, 镁、铝价格比一直维持在 1.5~2.1:1 的水平)失去了意义, 其结果是:

(1) 十年间, 我国镁工业年均增长 43.4%, 创造了世界镁生产的一个奇迹, 中国镁从占世界产量份额的二十分之一一跃居为二分之一, 从排名第七跃居为排名第一;

(2) 美国、欧盟相继反倾销, 分别课税 108% 和 74%, 使我国的经济利益严重受损;

(3) 世界著名的一些镁企业相继退出原镁生产的历史舞台(包括最著名的 DOW), 也陆续建设了一些能源、资源配置更加合理, 更具有国际竞争力的优势企业;

(4) 国外许多企业将目光盯在了如何利用中国廉价的金属镁开发高技术含量、高附加值的高纯镁合金及下游产品上来, 因此中国镁的国际合作化进程明显加快。

目前, 世界上炼镁有二种方法, 电解法和硅热还原法。电解法是将含 MgCl_2 的原料提纯成无水氯化镁或将含 Mg 原料转化成无水氯化镁, 在熔融状态下电解出金属镁。电解法按原料和制备无水氯化镁的方法不同分类, 有菱镁矿氯化电解法、氧化镁成球氯化电解法、卤水脱水电解法、光卤石脱水电解法。硅热还原法是用硅铁还原煅白制取金属镁。硅热还原法按还原炉形式分类, 有半连续法和皮江法。电解法是国际上生产镁的主要方法, 国外 80% 的镁是电解法生产的, 中国主要采用皮江法。世界典型镁企业主要概况见表 1。

世界原镁生产的激烈竞争, 其实质是成本的竞争。目前我国皮江法炼镁的成本是世界上最低的, 其低廉的成本主要依赖于低廉的劳动力和能源价格(主要集中在山西、河南、宁夏等煤价便宜的地区)。长远考虑, 由于能源价格、劳动力价格、环境保护等诸多因素, 皮江法炼镁的成本将会略有上升。未来若干年内, 国际镁的优势成本为 1250~1350USD/吨。

利用盐湖镁资源炼镁的可利用的工艺有光卤石脱水电解炼镁和水氯镁石脱水电解炼镁两种, 表 2 对两种工业进行比较。

表 1 世界典型镁企业主要概况^[3]

Table 1 General information of the world's typical magnesium enterprises

企 业 名 称	规模 (kt)	工 艺	成本(USD/t)	备 注
美国 Magcorp	41	卤水浓缩、脱水、电解	2068	
挪威 Norsk Hydro	40	氯化镁氯化氢气氛脱水、电解	1870	
加拿大 Becancour	45	菱镁矿浸出氯化镁氯化氢脱水、电解	1628	
以色列 Dead Sea	27.5	光卤石脱水、电解	1780	
加拿大 Magnola	63	蛇纹石浸出氯化镁、电解	1630	
澳大利亚镁业公司	97 *	菱镁矿浸出氯化镁低温溶剂脱水电解	1403	
南澳大利亚镁项目	65 *	菱镁矿浸出、DOW 电解技术	1565	
澳大利亚 Crest	95 *	菱镁矿浸出氯化镁脱水 Alcan 电解技术	1430	
中国皮江法	200	煅烧白云石硅铁燃煤(气)还原	1200~1350	

注：带 * 号的为新建即将投产企业，其余规模为 2000 年水平；中国皮江法为众多企业的总产能。

表 2 两种不同原料炼镁的工艺比较

Table 2 Comparision of two processes for the production of magnesium from two different resources

工艺流程	水氯镁石脱水电解	钾光卤石脱水电解	备 注
原料	MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgCl ₂ ·KCl·6H ₂ O+NaCl	
理论含镁量(%)	11.96	8.23	均未计算附着水
吨镁实际消耗量(t)	10.50	17.25	
原料单价(元/吨)	50~80	70~360	为盐湖地区平均报价 ^[4]
吨镁原料成本(元)	682.5	3708.75	按报价的平均值计算
副产物	Cl ₂	Cl ₂ +废电解质	
综合利用效果	好	存在和钾肥工业争钾的问题	废电解质尚需利用
工艺成熟程度	国内尚在研制中	在国内外均属成熟工艺	

从上表可见，利用水氯镁石炼镁是最经济的，与钾光卤石脱水电解工艺相比，仅吨镁原料费就相差 3026.25 元，尽管钾光卤石脱水电解工艺每吨镁产生的 4.3 吨废电解质可以补偿一部分原料费的差异，但其前提是废电解质必需合理有效利用，才有可能具备经济价值。同时应当指出的是和水氯镁石脱水炼镁相比，由于光卤石炼镁物料流量大，单位产能的设备投资也大，由于在脱水炉、电解槽等关键设备物料流量加大，影响到炉、槽的使用寿命，加大了制造费用。

两种原料炼镁的能耗水平也有较大差距。按国际一般水平讨论，对相同槽型，光卤石电解电流效率比氯化镁电解电流效率至少低 5 个百分点，按槽电流 120kA，槽电压 6V 计，仅此一项光卤石流程比氯化镁流程吨镁电耗高出 973kWh。光卤石流程比氯化镁流程能耗高是显而易见的。当以脱水光卤石为原料电解时，随着 MgCl₂ 的消耗，KCl、NaCl 便在槽内富集，为使电解制度正常运行，必须定期不断地将废电解质排出槽外(工业上称为排废电解质)，为获得较

高的镁收率, 这种操作一般在加料之前进行。当原料(低钠光卤石)中 NaCl 含量为 6%, 废电解质中氯化镁浓度为 5% 时, 通常废电解质的量为吨镁 4.3 吨。所排的废电解质为 700℃ 的高温熔体, 其成分一般为: MgCl₂ 5~7%, NaCl 16~22%, KCl 65~75%, 待冷却到室温后进行破碎、粉磨并进入下一工序。700℃ 高温废电解质冷却放出的热量实际上是在电解和前面工序由电热或利用其它能源加热转换而来的。图 1 所示为工业废电解质差示扫描热分析曲线, 根据对钾光卤石炼镁工业废电解质的差示扫描热分析曲线可计算出废电解质从 700℃ 冷却到常温(20℃)时所损失的热。

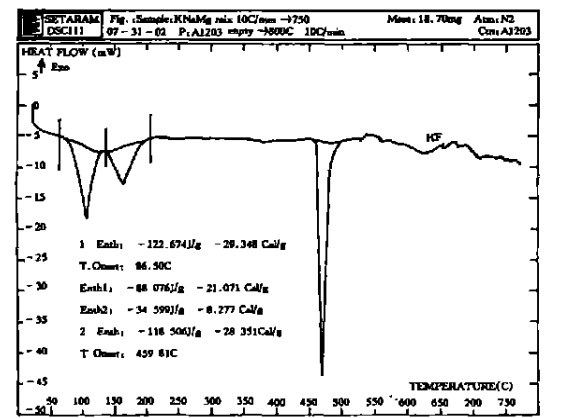


图 1 工业废电解质差示扫描热分析曲线
Fig.1 DTA graph for the industrial waste electrolyte

由上图可见, 对 MgCl₂-KCl-NaCl 三元系的工业废电解质从 20℃ 加热到 700℃ 时各阶段的热扫描曲线非常接近理论值。加热过程分三段, 混合盐的熔度范围为: 459~485℃。只是由于废电解质在破碎、制样、称量等过程中有水解现象, 因此, 在 1 区有明显的两个吸热峰, 为使计算更具有意义, 在实际计算时将此吸热峰略去不计。

从 20℃ 加热到 700℃ 时总的吸热 Q 为 1 区(不含相变吸热峰)、2 区(含相变吸热峰)和 3 区面积之和。即 $Q=Q_1+Q_2+Q_3$ 。对 Q_1 和 Q_3 分别用作图法计算则得结果分别为: $Q_1=810\text{J/g}$, $Q_3=482\text{J/g}$, 由图查得 $Q_2=118.8\text{J/g}$, 则 $Q=Q_1+Q_2+Q_3=810+118.5+482=1410.5\text{J/g}$ 。每生产 1 吨镁需排出废电解质 4.3 吨, 则计算

出每吨镁产生的废电解质释放的热量为: $4.3\times 10^6\times 1410.5=6065.15\times 10^6\text{J}=1684.76\text{kWh}$ 。

可见, 仅由于吨镁原料消耗大, 利用光卤石炼镁比利用氯化镁炼镁吨镁能耗高出 1684.76kWh。此能耗差异仅为物料吸热的理论值, 若考虑能源利用效率后至少还会成倍增加。利用两种原料炼镁的差异由此可见一斑。

发展水氯镁石炼镁当前的瓶颈是如何采用高效、节能的技术实现水氯镁石的低成本深度脱水, 生产出适宜于电解要求的无水氯化镁。国际上率先实现这一目标的是 Norsk Hydro 公司, 采用氯化氢气氛保护工艺, 经二段脱水后生产出含量为 $\text{MgCl}_2\geq 95\%$ 、 $\text{MgO}\leq 0.2\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}\leq 0.4\%$ 的无水氯化镁颗粒料, 供大容量无隔板电解槽电解。当前已工业化应用的主要脱水方法有: 挪威 Norsk Hydro 的 HCl 气氛保护二段沸腾彻底脱水; 美国 Magcorp 的卤水喷雾造粒脱水、二次熔融氯化脱水; 澳大利亚 AMC 的低温溶剂除水、氨喷淋、低温脱氨工艺; 加拿大 Magnola 的和氯化钾合成钾光卤石后二段脱水。

围绕水氯镁石脱水, 近半个世纪以来, 国内相关的许多单位做了大量研究与探索工作, 其中有些已经取得重大进展。在脱水产品质量满足现代镁电解技术要求的基础上, 究竟采用何种方法主要看其工艺的可实现性和其生产成本。在现有的镁价格前提下, 无水氯化镁的价格低于 1500 元/吨是可行的。进入 20 世纪 90 年代后, 由于中国热法炼镁的技术进步和发展, 使国际镁的价格有较大幅度的下跌, 因此水氯镁石脱水的无水氯化镁成本应不高于 1000 元/吨。

3 全面提高镁工艺技术装备水平是最大限度地将资源优势转化为经济优势的必然要求

近年来, 国际上一些著名镁生产企业纷纷退出其原镁生产。同时又有一些新的原镁生产项目相继建设, 预计仅 2003—2004 年的新增能力将达 347kt。新建设的镁项目一般具有以下特点: (1) 尽可能实现矿产、能源、技术、市场等资源的最优配置, 以期在国际范围内具有较大

的成本竞争优势;(2)生产规模在 50~100kt/a 之间,考虑市场介入等因素,分期建设;(3)一些项目由业主和汽车制造厂等用户联合建设,旨在占有稳定的市场份额。如德国大众持有以色列 Dead Sea Works 镁项目 35% 的股份;美国 Ford 为澳大利亚(AMC)提供贷款并签署了为期 10 年的 45kt/a 镁合金压铸件的供货合同等;(4)除进行原镁生产外,这些新建项目均建设了高纯合金、压铸件、牺牲阳极等高技术高附加值的产品^[5]。

青海省在西部开发专项《柴达木天然气

——盐湖资源利用基地规划》中安排了一期 5 万吨镁合金项目,为将该项目建设成世界上最具有成本优势的项目,除了采取水氯镁石炼镁流程外,在流程的其它环节也要十分重视先进技术的集成。惟有将优异的资源与先进的技术整合才能打造出非凡的竞争力。

如新建项目应采用大容量智能模糊控制无隔板电解槽技术(或双极槽技术)、连续精炼技术、先进镁合金熔炼技术、环境保护新技术等。表 3 对照了传统技术与新技术的一些主要指标。

表 3 部分工序传统技术与新技术对照表

Table 3 Comparison of ths new technology with the conventional technology for part of the process

项 目		传 统 技 术	新 技 术	备 注
电 解	槽型	120kA I·G·槽、无隔板槽	300~450kA 超大容量无隔板槽(双极槽)	年节能 150×10 ⁶ kWh
	直流电耗(kWh/t-Mg)	15000	12000	
	炉型	1 吨坩埚炉	50~100 吨连续电炉	
精炼	操作模式	间歇式	连续操作	年节能 20×10 ⁶ kWh, 减少镁损失 750 吨
	精炼电耗(kWh/t-Mg)	600	200	
	烧损(kg/t-Mg)	30	15	
合金技术	合金工艺	普通防护与冶炼工艺	特殊保护与多级移液技术	附加值相差 20~100%
	产品质量	只生产粗系列合金	生产高纯系列合金	
环境保护	污水处理工艺	化学中和、沉降	化学技术、生物技术	西部地区加强环保意义重大
	排放标准	工业排放标准	饮用水标准	

近年来,国家有关部门和青海省委、省人民政府加快了青海盐湖资源综合利用的步伐,国家科技部和青海省科技厅就水氯镁石炼镁和该产业链下游的重大技术问题已先后向全国招标。通过官、产、学、研、用的有效衔接,国内不少单位围绕这些课题正在积极开展工作,相信这些重大的技术难题不久将得到突破并为实现产业化提供强有力的技术保障。加入 WTO 也为今后镁产业的国际合作带来了机遇。

4 镁合金其下游产品的开发是提升我国镁产业技术水平的重要手段

镁合金作为 21 世纪最令人瞩目的绿色环保工程金属材料,其发展是人类社会发展的必然要求。金属镁近年来广泛用于汽车、电子壳体、钢铁脱硫、阴极防护等行业,越来越引起人们的重视。随着中国原镁生产的发展,国外加强了和我国在镁应用领域的合作,已有十余家企业在国内合资(或独自)建设镁合金、镁合金

压铸厂。最典型的是挪威 Norsk Hydro 公司在西安建设的镁合金厂, 该厂利用 Hydro 技术, 以中国廉价的原镁为原料, 生产用于汽车部件、电子壳体的高纯镁基合金 (5000t/a) 和用于阴极保护的镁牺牲阳极 (400t/a), 以供日、韩、台湾及东南亚等国家和地区, 2002 年年初投产就吸

引了众多的用户。以能源密集、劳动力密集为主要特点的中国镁生产支持了世界镁材料工业的发展。以牺牲资源、能源为代价换取局部的发展在短期尚有可取之处, 但长远考虑, 中国镁工业不仅在镁产业链的上游要有所作为, 更主要要在全产业链均衡发展。

表 4 国外在中国已建(在建、拟建)的部分镁合金厂

Table 4 Some magnesium alloy factories building, built or to be built by overseas companies			
国外公司	规模(t/a)	地区	备 注
挪威 Norsk •Hydro	5 000	西安	已投产
日本大阪特种合金厂、丰田 Tsusho	10 000	南京	
美国 Rossborough	10 000	山西	
日本 Kirzoko 公司	2 000	宁夏	扩产后的规模

从盐湖水氯镁石到压铸件, 具有理想的产业链, 涉及资源利用、化工、冶金、材料、加工等行业。沿该产业链不断开发可保持资源综合利用的经济最大化和经济增长的可持续性, 其产品对相关产业的发展提供了良好的材料基础。产业链的核心技术主要有: 无水氯化镁的制取、先进的大容量镁电解技术、高品质镁合金提取技术、压铸成型技术等。按等金属量估算, 其产品附加值为盐湖水氯镁石: 镁合金: 镁合金压铸件=1:50:500。

由于镁生产技术的发展使其生产成本有了较大的变化, 镁价的降低更是刺激了镁应用的发展。镁应用的前进难于估量, 镁应用的高速发展时期尚未到来, 目前在汽车、3C 产品等电子行业的应用仅是镁应用领域被广泛拓宽的前奏, 作为绿色环保工程金属材料, 许多行业的铝、钢、工程塑料等都有被新型镁材料替代的可能, 很难设想将来在哪个领域不使用镁。未来二、三十年将是镁应用快速发展的主要时期。

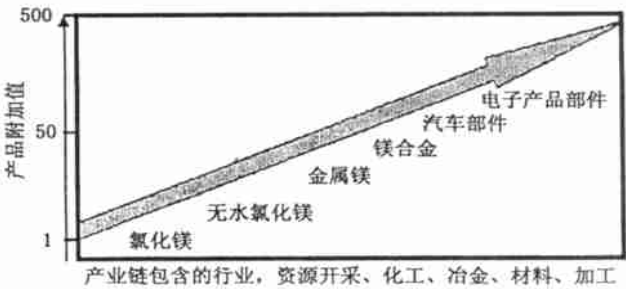


图 2 氯化镁到镁制品: 不断延长的产品链

Fig.2 From magnesium chloride to magnesium products;continuously extended product links

参考文献:

[1] 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).

[2] 徐日瑶. 青海盐湖氯镁石脱水、电解制镁及高纯氧化镁生产联合工艺[C]. 2001 年全国镁行业年会论文集(1).

[3] 韩薇. 2000 年中国镁工业进展与展望(续)[J]. 中国镁业, 2001, (6): 2-7.

[4] 中国化工信息, 2002, (23), (24), (25), (26).

[5] R. P. Pawlek, R. “Bob” Brown. World Primary and Secondary Magnesium Review [J]. LIGHT METAL AGE, 2001, 59(7, 8): 50-57.

Strategic Study on the Comprehensive Utilization of Magnesium in the Chaidam Salt Lakes and the Development of China’s Magnesium Industry

PANG Quan-shi, LI Quan

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

Abstract: The comprehensive utilization of magnesium in the chaidam salt lakes is a matter that effecting the sustainable development of China’s salt lake resources. Magnesium resources, we can make high-purity mag- nesia, magnesium metal and it’s products, as well as other magnesium compounds. The development of bischof- ite dehydration, the promotion of the facilities for the whole process and the extending of the product chains for maganesium are necessary ways for the economical maximization of magnesium resources.

Key words: Chaidam; Bischofite; Comprehensive