

# 青海盐湖资源综合利用

徐日瑶, 刘宏专, 刘荣义

(中南大学, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 着重介绍了青海盐湖无水氯化镁( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )的综合利用。从无水氯化镁中可开发的产品有金属镁、镁合金、多品种氧化镁、镁砂、高纯镁砂、轻质碳酸镁、多品种轻质氧化镁及镁水泥。根据青海盐湖的特点,探讨了生产上述产品,青海盐湖的无水氯化镁( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )按什么方法来生产是最佳方法的问题。

**关键词:** 青海盐湖资源; 综合利用; 生产方法

中图分类号: TD871 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2003)01-0031-10

## 0 前言

柴达木盆地是我国4大盆地之一,也是我国西部的一个资源富集区。柴达木盆地有盐湖75个,是世界上最大的盐湖分布地区之一,分布着以K、Mg、Na、B、Li 5大类为主体的盐类资源。柴达木盆地盐湖的钾盐和镁盐资源紧密共生,钾盐储量40.43亿吨,镁盐储量48.15亿吨,其中氯化镁盐储量31.43亿吨,硫酸镁储量16.73亿吨。在柴达木盆地西部的其他盐湖中,还有30亿吨氯化镁和硫酸镁资源<sup>[1]</sup>。因此对于柴达木资源的开发利用,是势在必行,是功

在当代,利在千秋的重大问题。

盐湖卤水在天然蒸发条件下,其析盐顺序为: $NaCl \rightarrow NaCl + KCl \rightarrow KCl + NaCl + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow NaCl + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,盐田法生产的水氯镁石矿的组成如表1所示:

表1 盐田法生产水氯镁石矿的组成

Table 1 Composition of bischofite manufactured by saltpan method

水氯镁石矿的组成/%				
$MgCl_2$	$SO_4^{2-}$	$B_2O_3$	碱金属氧化物	水不溶物
45.78	0.097	0.0062	0.82	0.094
43.58	1.77	0.030	0.62	0.105
43.36	0.055	0.002	0.74	0.140

晶间卤水的平均组成如表2所示:

表2 晶间卤水平均组成

Table 2 Average compositions of intercrystalline brines

地区	晶间卤水平均组成/g/L							平均矿化度, g/L
	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$	$HCO_3^-$	
察尔汉盐湖	71	29	12	1	202	6	0.3	350
别勒滩盐	25	64	23	0.5	240	7	0.1	350

对于青海湖的资源利用,由于钾光卤石已用于生产钾肥,年产量已达50~100万吨。部分天然钾光卤石经热溶结晶法生产人造光卤石,其组成如表3所示。经流化床脱水,再熔融

氯化脱水制取无水光卤石后用于电解制镁,年产金属镁量为5000吨。因此对青海盐湖资源的利用,这里只谈无水氯化镁的综合利用。

表 3 人造光卤石组成

Table 3 Composition of artificial carnallite

组成/%					
MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	H <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	B
32.27	23.74	5.6	38.55	0.25	2.9 × 10 <sup>-4</sup>

从水氯镁石中可开发的产品有金属镁、镁合金、多品种氧化镁及高纯镁砂、轻质碳酸镁及多品种轻质氧化镁和镁水泥等产品。根据青海盐湖的特点,探讨开发上述产品在青海省应采用哪一种工艺方法,才能使青海省获得较大的经济效益与社会效益问题。

## 1 从水氯镁石中制取金属镁的工艺方法

这里先了解一下国内外生产金属镁的现状。2001 年国外有 18 家镁厂,其中 4 家未投产。各国的产量为:美国 7.2 万吨,挪威与加拿大合建的 8.5 万吨,前苏联 3.7 万吨,以色列 3 万吨,法国 1.7 万吨,加拿大 0.8 万吨,巴西 0.8 万吨,赞比亚为 0.3 万吨,澳大利亚新建三个厂,产量为 25.7 万吨,英属哥伦比亚新建一个厂产量为 9 万吨,尚未投产。目前国外金属镁的产量为 18.8 万吨<sup>[1]</sup>。2001 年我国有 86 家镁厂,其产能为 31 万吨,产量为 21 万吨<sup>[2]</sup>。还有 30 多家镁厂处在新建阶段。2001 年我国出口的金属镁为 16.7 万吨。从国内外金属镁的生产情况表明,我国是产镁大国,金属镁的产量居世界第一。然而我国金属镁的生产方法完全依赖于能耗高、工艺落后、环保条件极差的硅热法炼镁(即皮江法炼镁),电解法炼镁目前仅青海民和镁厂,其它二家(内蒙、抚顺镁厂)已停产。在新世纪,金属镁是“时代金属”,是有色金属中的佼佼者,它的发展前途是极大的。然而青海盐湖水氯镁石炼镁应采用什么方法是值得考虑的问题。20 世纪美国大盐湖用 DOW 法炼镁,年产金属镁 13~15 万吨,成为世界炼镁的中心,大盐湖城成为一个名城。青海盐湖是世界上最大的盐湖分布地区,用水氯镁石炼镁,在新世纪应成为世界炼镁的中心,我国应成为具有最新技术的产镁大国。

### 1.1 美国铅公司的炼镁方法<sup>[3,4]</sup>

美国铅公司的炼镁方法是将含 Mg 0.7% 的盐湖卤水,日光自然蒸发成含 Mg 7.5% 的卤水,再加热浓缩成含 Mg 10.8% 的浓卤,在喷雾塔中喷雾脱水成 MgCl<sub>2</sub> 82.1%, MgO < 5%, H<sub>2</sub>O < 5% 的脱水料,再进行熔融氯化脱水成为含 MgCl<sub>2</sub> 91.61% 的无水氯化镁,采用三元系电解质,在 11~12 万安培的上插阳极有隔板电解槽中,于 720 °C 温度下电解炼镁,电流效率可达 85%,吨镁能耗为 1.4~1.5 万度。2001 年其运营成本为 2 068 美元/吨,相当于 1.71 万元/吨(人民币)。这个方法可适用于青海盐湖卤水氯镁石的炼镁,但能耗太高,运营成本太高,因此这个方法不是最佳的方法,从电解法炼镁来说,不应是我国发展的方向。其工艺流程如图 1 所示。

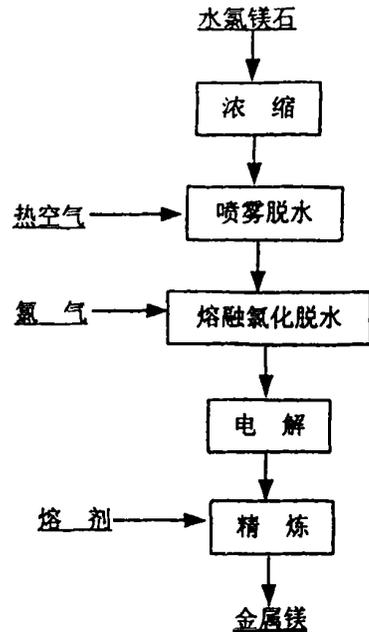


图 1 美国铅公司炼镁工艺

Fig. 1 Process flow for smelting magnesium of American Lead Corporation

1.2 美国 DOW 化学公司的炼镁方法<sup>[3][4]</sup>

美国 DOW 化学公司的炼镁方法是将浓缩的卤水, 在多层床内脱水成低水氯化镁( $MgCl_2 \cdot 1.5H_2O$ ), 然后在 9~11.5 万安培的 DOW 电解槽中, 采用 20%  $MgCl_2$ , 20%  $CaCl_2$ , 60%  $NaCl$  三元系电解质, 于 700~720 °C 温度下进行电解, 电流效率为 75%~78%, 吨镁能耗为 1.8~1.85 万度。由于脱水料中水份含量高, 不仅电流效率低, 渣量多, 阳极消耗快, 而且环保条件也较差。DOW 化学公司镁厂, 近几年来被热带风暴摧毁, 目前处在停产阶段。这个生产方法, 不适用于我国青海盐湖卤水氯化镁石炼镁。其工艺流程如图 2 所示。

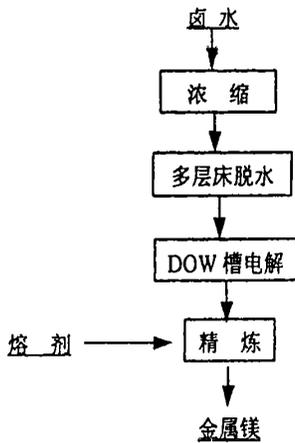


图 2 DOW 公司炼镁工艺

Fig. 2 Process flow for smelting magnesium of DOW Corporation

1.3 挪威希得罗波斯格龙镁厂的炼镁方法<sup>[3][4]</sup>

挪威波斯格龙镁厂的炼镁方法, 是将卤水首先在喷雾塔中脱去 2 个分子的水, 形成  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ , 再用热空气进行干燥成  $MgCl_2 \cdot 2.3H_2O$ , 再在 3 级沸腾炉中在 HCl 气氛的保护下脱水成  $MgCl_2 > 95\%$ ,  $H_2O < 0.4\%$ ,  $MgO < 0.2\%$  的固体  $MgCl_2$ , 然后在 25~30 万安培的无隔板电解槽中, 于 720~740 °C 温度下电解, 电流效率为 87%~90%, 吨镁能耗为 1.3 万度。2001 年运

营成本为 1 628 美元/吨, 折人民币 13 450 元/吨, 按此法脱水后 HCl 尾气回收较困难, 环保条件差, 管理严格, 20 世纪 80 年代此法较为先进, 可用于青海水氯镁石炼镁, 其工艺流程如图 3 所示。

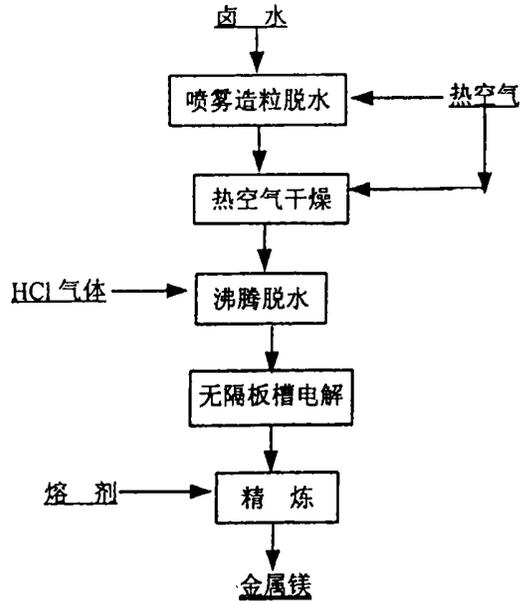


图 3 挪威 HCl 气氛下脱水炼镁工艺

Fig. 3 Norwegian dehydration process flow for smelting magnesium in an HCl atmosphere

挪威波斯格龙镁厂的另一炼镁方法, 是卤水与轻烧  $MgO$  混合制团, 再在 1000 °C 温度下进行氯化, 获得  $MgCl_2$  熔体, 再在 4.5 万安培的有隔板电解槽中电解制镁。2001 年此法的运营成本为 1 870 美元/吨, 折人民币 1.544 万元/吨。此法卤水用量少, 不适用于青海水氯镁石炼镁。其工艺流程如图 4 所示。

1.4 合成铵光卤石脱水炼镁的方法<sup>[3][4]</sup>

此法是我国 20 世纪 80 年代的研究成果, 在浙江宁波盐场建厂生产金属镁。水氯镁石与氯化铵按  $n(MgCl_2) : n(NH_4Cl) = 1 : 1$  配料合成铵光卤石( $MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot mH_2O$ ), 其组成的质量分数为:  $MgCl_2$  20.6%,  $NH_4Cl$  11.9%,  $H_2O$  67.3%, 将铵光卤石液一次喷雾脱水, 二次氯化脱水, 其反应为:



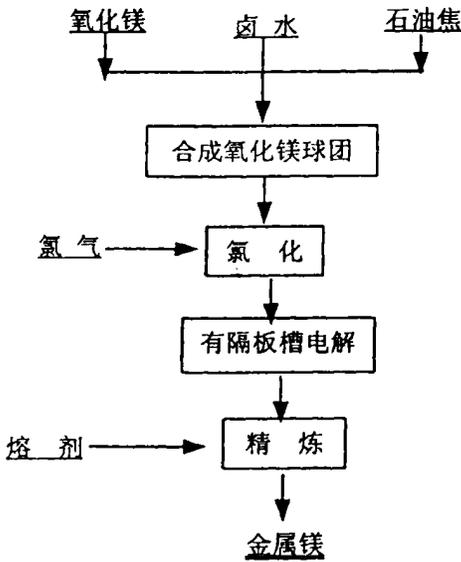


图 4 挪威波斯格龙镁厂的另一炼镁工艺  
Fig. 4 Magnesium smelting process of Norwegian Bøgeron magnesium plant

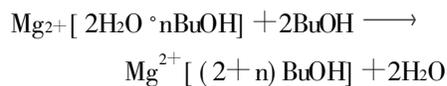
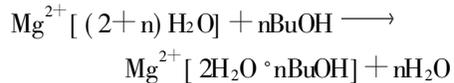
基础熔剂组成的质量分数为:  $MgCl_2$  78% ~ 85%,  $NaCl$  4.5%,  $KCl$  5.5% ~ 5.7%,  $CaCl_2$  0.5% ~ 0.6%,  $MgO$  2.5% ~ 3.0%。脱氨后获 83% ~ 87%  $MgCl_2$  熔体 ( $MgO$  1.9% ~ 2.0%,  $NaCl$  8% ~ 7%,  $KCl$  5% ~ 6%,  $CaCl_2$  0.3 ~ 0.4%) 在有隔板镁电解槽中进行电解, 电流效率为 90%, 其工艺流程如图 5 所示。

此法如果能与青海盐湖卤水氯镁石用  $NH_3$  法沉镁生产高纯镁砂的生产工艺组成一个联合工艺流程, 非常适用于青海盐湖卤水氯镁石的炼镁。用  $NH_3$  法沉镁生产高纯镁砂副产的  $NH_4Cl$ , 可作为铵光卤石炼镁的原料, 生产一吨镁砂, 副产  $NH_4Cl$  为 2.66 吨, 用铵光卤石炼镁, 生产一吨金属镁需  $NH_4Cl$  为 2.4 吨, 这样可使  $NH_4Cl$  达到产销平衡, 对组织生产有利。

### 1.5 水氯镁石用溶剂络合脱水或用溶剂络合、用 $NH_3$ 螯合脱水制取无水氯化镁的电解制镁方法<sup>[5]</sup>

#### 1.5.1 水氯镁石溶剂络合脱水、电解制镁法

水氯镁石用溶剂络合脱水的原理是(溶剂用  $BuOH$  表示):



脱水条件是当  $n(MgCl_2) : n(H_2O) = 1:6$ ;  $n(MgCl_2) : n(BuOH) = 1:3$  时, 水氯镁石中的水可脱去 69%;  $n(MgCl_2) : n(BuOH) = 1:7$  时, 水氯镁石中的水可脱去 89%;  $n(MgCl_2) : n(BuOH) = 1:12$  时, 水氯镁石中的水可脱去 97.3%。

用蒸馏法于 124 °C 时脱除  $BuOH$ , 可获得  $MgCl_2$  95%,  $MgO < 2.0\%$ ,  $H_2O < 3\%$  的脱水料, 再电解制镁。其工艺流程如图 6 所示。

#### 1.5.2 水氯镁石溶剂络合脱水, 用 $NH_3$ 螯合脱水的电解制镁法

溶剂络合脱水的原理与上述方法一样。此法是在水氯镁石用溶剂络合脱水的同时, 再喷入  $NH_3$ , 形成  $MgCl_2 \cdot BuOH \cdot 6NH_3$ 。  $n(MgCl_2) : n(H_2O) = 1:6$ ;  $n(MgCl_2) : n(BuOH) = 1:3 \sim 3.5$ ;

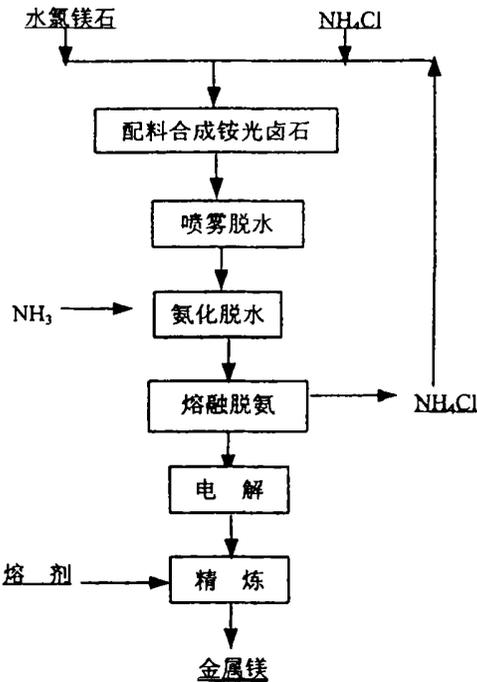
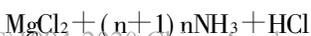


图 5 铵光卤石生产金属镁工艺流程  
Fig. 5 Ammonium-carnallite manufacturing process flow

然后在基础熔剂中进行熔融脱氨, 其反应为:



$n(\text{MgCl}_2) : n(\text{NH}_3) = 1 : 6$ , 其反应为:



再蒸馏除去溶剂, 溶剂的沸点为  $124^\circ\text{C}$ , 其反应为:



再在  $300 \sim 400^\circ\text{C}$  温度下脱氨, 其反应如下, 获得的无水氯化镁, 其组成为:

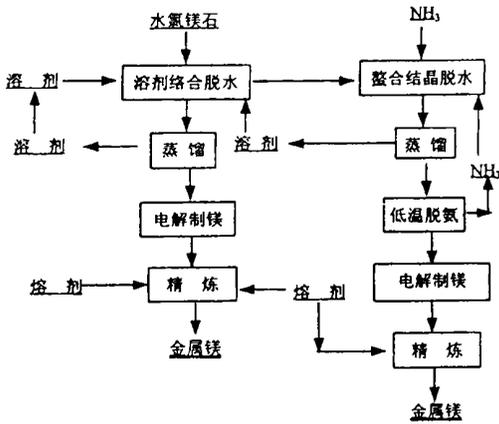


图 6 水氯镁石用溶剂、 $\text{NH}_3$  整合脱水炼镁工艺  
Fig. 6 Dehydration process of bischofite by means of solvent-ammonia complexation of solvent-ammonia complexation



$\text{MgCl}_2 99\%$ ,  $\text{MgO} < 0.1\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 0.1\%$ , 然后在  $25 \sim 30$  万安培的无隔板电解槽中电解, 电流效率可达  $90\%$  以上, 电耗为  $1.1$  万度/吨。澳大利亚镁业公司和澳大利亚 Crest 镁厂就是用上述方法建了 2 个镁厂 ( $9.7$  万吨/年,  $9.5$  万吨/年), 他们所用的方法是将从中国进口的菱镁矿用  $\text{HCl}$  溶液溶解成  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 然后用甘醇络合脱水, 再喷  $\text{NH}_3$  整合成  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ , 在  $400 \sim 450^\circ\text{C}$  温度下脱氨, 获得含  $\text{MgCl}_2 99\%$ ,  $\text{MgO} < 0.09\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 0.09\%$  的无水固体氯化镁, 在电流强度为  $9 \sim 17$  万度的 Alcan 电解槽中电解, 实现了低温脱水, 低能耗电解, 其运营成本为  $1403$  美元/吨, 折人民币  $1.16$  万元/吨。

水氯镁石用溶剂络合再用  $\text{NH}_3$  整合结晶脱水制取无水氯化镁再电解制镁, 这个工艺不仅成本低, 而且无三废, 环保条件好, 如果能与

水氯镁石生产高纯镁砂组成一个联合工艺 (即钾肥厂排出的老卤  $\rightarrow$  生产金属镁  $\rightarrow$  生产高纯镁砂) 则是最佳的工艺方法, 最适合于我国青海水氯镁石的综合利用。我国在  $70 \sim 80$  年代已第一次失去了水氯镁石在  $\text{HCl}$  气氛下保护脱水生产无水氯化镁电解制镁的先进工艺的机会, 现在千万不能再第二次失去水氯镁石在溶剂络合, 用  $\text{NH}_3$  整合脱水生产无水氯化镁电解制镁的先进工艺的机会, 用这个方法炼镁, 它是关系到新世纪我国镁工业的前途与命运的大问题。

## 2 以金属镁为原料制取各种品牌的镁合金

由于金属镁的密度比铝还轻  $1/3$ , 用金属镁熔炼成镁合金, 合金的高温强度大, 而且高温耐腐蚀性能也较好。金属镁与金属铝、锰、锌、铍可形成如下几种品牌的镁合金:

(1) AZ 系列镁合金——是由  $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}$  4 种金属元素熔炼而获得镁合金, 各种金属元素的质量分数为  $\text{Al } 8.5\% \sim 9.5\%$ ,  $\text{Mn } 0.17\% \sim 0.19\%$ ,  $\text{Zn } 0.45\% \sim 0.9\%$ ,  $\text{Mg}$  为余量。目前国内外需求的品牌为 AZ91D、AZ91E、AZ91HP、AZ31、AZ63 等。这种合金主要用于汽车工业, 作为汽车上的零部件。一辆轿车镁合金的用量为  $85 \sim 113\text{kg}$ , 日本及我国大众汽车公司桑塔纳轿车就是用这种合金来生产汽车上用的零部件, 其需求量较大。

(2) AM 系列镁合金——是由  $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Be}$  5 种金属元素熔炼获得的镁合金, 各种金属元素的质量分数为:  $\text{Al } 5.6\% \sim 6.4\%$ ,  $\text{Mn } 0.2\% \sim 0.5\%$ ,  $\text{Zn } 0.20\%$ ,  $\text{Be } 0.0005\% \sim 0.0015\%$ ,  $\text{Mg}$  为余量。目前国内外需求的品牌为 AM50A、AM60B、AM60HP 等, 这种合金主要用于汽车工业, 美国、德国就是用这种合金生产汽车上的零部件, 其需求量较大。

(3) AE 系列镁合金——是由  $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Be}$  5 种金属元素熔炼获得的镁合金, 各种金属元素的质量分数为:  $\text{Al } 3.74\%$ ,  $\text{Mn } 0.22\%$ ,  $\text{Zn } 0.003\%$ ,  $\text{Be } 0.0007\%$ ,  $\text{Mg}$  为余量。目前国内外需求的品牌为 AE43、AE42、AE42HP 等, 这种新型镁合金高温强度大, 高温耐腐蚀性能好, 主要

用于航天工业。

(4) 镁牺牲阳极合金——高纯镁牺牲阳极合金是由 Mg、Al、Mn 3 种金属元素熔炼而获得的镁合金, 各种金属元素的质量分数为: Al < 0.01%, Mn 0.50% ~ 1.30%, Mg 为余量。这种合金主要用于油气管道的阴极保护。高纯镁牺牲阳极合金的开路电位可达  $-1.72 \sim -1.82\text{V}$ , 电流效率 > 50%, 镁牺牲阳极合金也可以由 AZ63、AZ61 合金制得, 其开路电位为  $-1.57 \sim -1.62\text{V}$ , 电流效率为 50%。镁牺牲阳极合金作为阴极保护<sup>[9]</sup>, 它用于国内城市  $\Phi 200\text{mm}$  燃气管、 $\Phi 400\text{mm}$  输水管的需求量 3.5 万吨/年(相当于 8 亿元/年)。(1) 我国塔里木、柴达木、陕甘宁、四川掘起的 4 座国家大气田, 一期工程投资 1 200 亿元, 总投资 1 463 亿元来输送天然气, 主管道西起新疆塔里木的轮南油气田, 向东贯穿 9 个省市到上海浦东, 全长 4 167km 的天然气管道需阴极保护, 其需求量较大;(2) 用于石化行业的储罐每年需 7 万吨, 相当于 15 亿元/年;(3) 用于造船行业, 每年需 1.5 万吨, 相当于 3 亿元/年;(4) 用于过江管道、海底电线每年需 0.5 万吨, 相当于 1 亿元/年;(5) 美国每年需进口 5 万吨镁牺牲阳极合金, 整个国际市场每年需进口 8 万吨, 因此镁牺牲阳极合金, 国内外市场的需求量是极大的<sup>[9]</sup>。

生产镁合金及镁牺牲阳极的技术关键是原材料(镁、铝、锰、锌)及熔炼合金时熔剂的质量, 我国出产的特级与一级镁(Mg 99.95% ~ 99.96%, Fe < 0.004%, Si < 0.005%, Ni < 0.0007), 一级、二级铝、DJ99.7 电解锰, 0 号锌都可以作为熔炼合金的金属元素。我国炼镁用的 2 # 钙熔剂不符合熔炼合金用的熔剂, 需用  $n\text{MgCl}_2$ ;  $n(\text{KCl}) = 1; 1$ ,  $\text{MgCl}_2 > 45\%$ ,  $\text{KCl} > 37\%$  的熔剂作为熔炼镁合金的熔剂; 其次是控制好熔炼合金的技术条件, 防止合金中氧化物的夹杂, 那么所生产的合金都能达到质量要求。

(5) 镁——稀土合金, 由各种稀土 Y、Ce、La、Nd、Pr、Sm、Dy 熔炼的各种镁——稀土合金, 在宇航工业上的用途越来越大, 是值得开发的, 尤其是 Mg—Y 稀土镁合金。

(6) 镁基复合材料——镁合金基复合材料是新开发的产品, 以颗粒形碳化硅做加强相, 主

要效果是提高了弹性模量, 与没有增强相的镁合金相比, 弹性模量高了 40%, 而其密度只有  $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。镁合金基复合材料较普通镁合金具有更好的耐磨性和较低的热膨胀系数。例如镁基合金锻压金属基复材料 Melram 072 是一种新研制的管状合金, 比同等铝管材料轻 18%, 同时保持了应用的强度与韧性, 这种镁合金基复材料是高新技术产品, 必须开发。

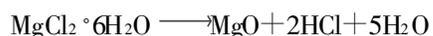
目前我国仅 20 家镁厂生产镁合金, 产能为 8 万吨, 产量为 4.3 万吨, 其中镁合金棒材为 285 吨, 挤压材与铸件为 717 吨, 板带材为 20 ~ 30 吨。我国各种镁合金的型材与数量极少, 应加速开发。

### 3 从水氯镁石生产氧化镁及高纯镁砂的方法

从水氯镁石生产氧化镁及高纯镁砂的方法有 3 种, 即水氯镁石热解法, 石灰浆液中和法及用  $\text{NH}_3$  沉镁法, 可获得  $\text{MgO}$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 经  $800^\circ\text{C}$  温度下煅烧获得活性  $\text{MgO}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  温度下煅烧获得冶金  $\text{MgO}$ ,  $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$  温度煅烧获死烧  $\text{MgO}$  (即镁砂), 在  $2750^\circ\text{C}$  下电熔后, 获电熔镁砂, 各种  $\text{MgO}$  有各种用途, 镁砂(高纯镁砂)用于耐火材料工业及高级耐火材料。

#### 3.1 水氯镁石用热解法生产高纯镁砂<sup>[3, 4]</sup>

将含 43% ~ 45% 的水氯镁石直接喷入流化床中, 在  $380 \sim 480^\circ\text{C}$  的热空气中进行热解, 其反应如下:



可获得  $\text{MgO} \geq 99\%$ , 体积密度  $\geq 3.4\text{g}/\text{cm}^3$  的  $\text{MgO}$ , 热解率 > 98%, 将热解所得的  $\text{MgO}$ , 经洗涤过滤, 在  $1000^\circ\text{C}$  以上的温度下煅烧, 可获高纯镁砂。盐湖水氯镁石, 如果按此法生产  $\text{MgO}$ , 必须妥善解决 HCl 尾气(即含水低浓度 HCl 气体)及低浓度稀酸的回收与利用, 否则对环境污染, 设备腐蚀及厂房结构的腐蚀破坏较严重, 而低浓度 HCl 尾气及稀酸很难处理。其工艺流程如图 7 所示。

#### 3.2 水氯镁石用石灰浆液中和法生产 $\text{MgO}$ 或高纯镁砂<sup>[3, 4]</sup>

将在  $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$  温度下煅烧石灰石获得

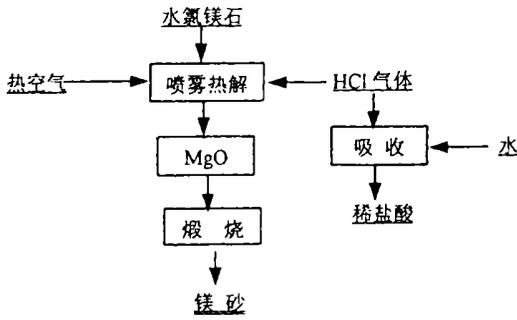
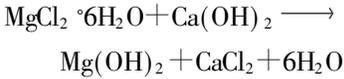


图 7 热解法生产高纯镁砂工艺

Fig. 7 Pyrolysis process for the production of high-purity magnesite clinker

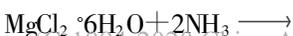
的石灰 (CaO), 用水消化, 获得  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浆液与 43%~45%  $\text{MgCl}_2$  溶液作用, 获得  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆液, 其反应如下:



经洗涤过滤获  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 然后在 1000 °C 以上的温度下煅烧获  $\text{MgO}$  或镁砂, 用此法生产  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  时,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆液的 pH 值控制范围很窄 (pH=10.5), 控制不好  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  浆液是浊化浆液,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  很难沉降, 添加聚丙烯酰胺絮凝剂也很难改善  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的沉降性能。用此法生产镁砂, 生产 1 吨镁砂, 副产 2.76 吨  $\text{CaCl}_2$ 。如果青海盐湖水氯镁石用此法生产镁砂, 那么副产的  $\text{CaCl}_2$  溶液在青海盐湖无法排放, 强行排入盐湖, 势必破坏盐湖的资源结构与盐湖的生态平衡, 如果把  $\text{CaCl}_2$  溶液蒸发结晶成固体  $\text{CaCl}_2$ , 那么将造成新的废物堆场, 这也是不行的。因此青海盐湖水氯镁石不能按此法来生产高纯镁砂。事实上, 用石灰中和法生产的镁砂, 镁砂质量为  $\text{MgO} < 95\%$ , 体积密度  $< 3.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 。其工艺流程如图 8 所示。

### 3.3 水氯镁石用 $\text{NH}_3$ 法沉镁生产高纯镁砂<sup>[3]-[4]</sup>

将含  $\text{MgCl}_2$  43%~45% (或  $\text{MgCl}_2$  250~350g/L) 的水氯镁石 (或老卤) 与液氨在温度 65~80 °C, 压力 147kPa 时, 加入晶种进行沉镁, 其反应为:



沉镁效率可达 80%~85%, 氨转化率可达 80%, 所获  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的沉降过滤性能较好,  $\text{MgO}$  含量可达 99% 以上, 体积密度  $> 3.4 \text{g}/\text{cm}^3$ , 生产 1 吨镁砂副产  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.66 吨, 副产的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  可作为化肥、化工原料, 最好用于与水氯镁石合成铵光卤石炼镁, 生产 1 吨金属镁需  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2.4 吨, 这样可使  $\text{NH}_4\text{Cl}$  达到产销平衡。用  $\text{NH}_3$  法沉镁, 无三废, 无环保治理, 环境条件好。其工艺流程如图 9 所示。

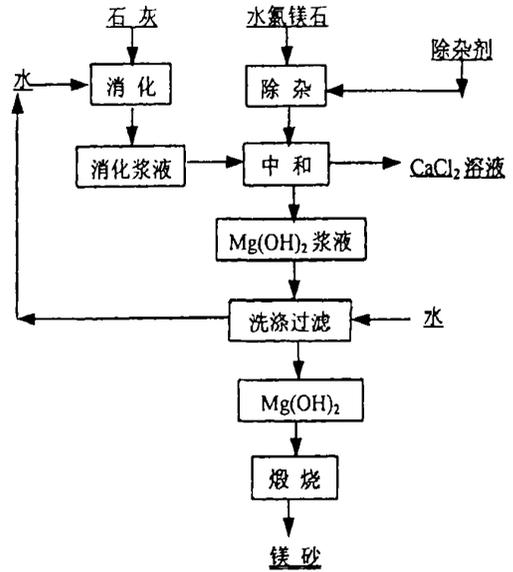


图 8 石灰中和法生产镁砂工艺

Fig. 8 Production process of magnesite clinker by the lime neutralization method

用氨法沉镁获得的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 经煅烧后获得的  $\text{MgO}$  是高纯  $\text{MgO}$  (或高纯镁砂)。在用  $\text{NH}_3$  沉镁时, 添加某种物质作晶种核心, 可生产超细  $\text{MgO}$ 、磁性氧化镁及空气  $\text{MgO}$ 。

用氨法沉镁, 不仅可生产高纯  $\text{MgO}$ , 而且  $\text{MgO}$  高纯镁砂的成本可小于 3000 元/吨。

## 4 从水氯镁石生产轻质碳酸镁或轻质氧化镁的方法

采用  $\text{CO}_2$ , 氨气碳化水氯镁石溶液或用碳酸氢氨或碳酸钠与水氯镁石溶液作用都可以得到  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$  的混合物, 这种产品在 120 °C 温度下干燥

即为轻质碳酸镁 (即  $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ )。将这种产品再在  $700 \sim 750^\circ\text{C}$  温度下轻烧, 可以获得活性较大的轻质氧化镁, 也可以烧为镁砂。其工艺流程如图 10 所示。水氯镁石

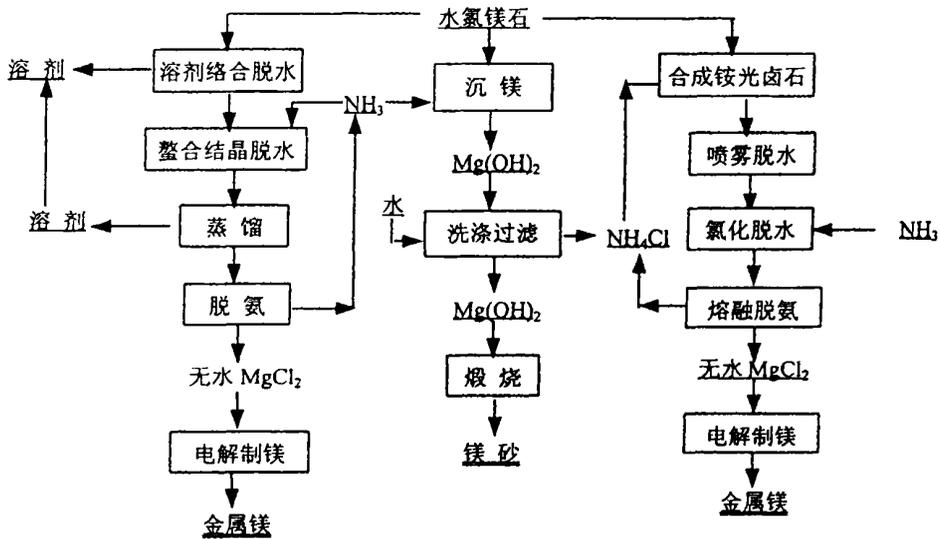


图 9  $\text{NH}_3$  法沉镁生产高纯镁砂与生产金属镁联合工艺

Fig. 9 Combination process for the production of high-purity magnesite clinker and magnesium metal by the ammonia precipitation method

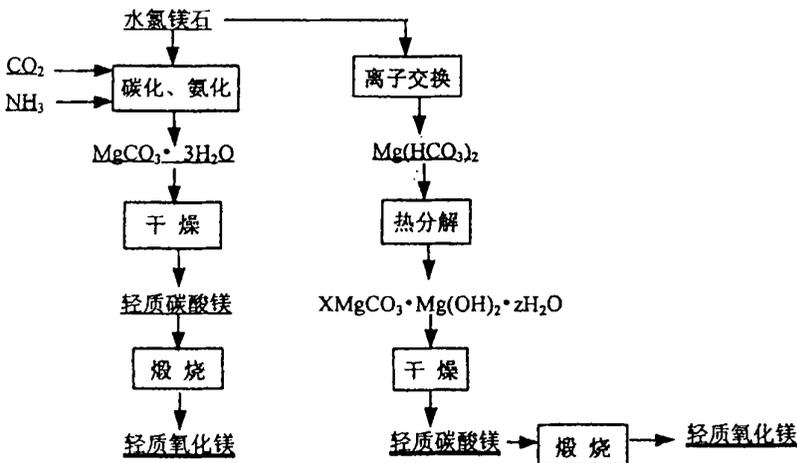


图 10 用碳化、氨化法或离子交换法生产轻质碳酸镁和轻质氧化镁

Fig. 10 Production process of light magnesium carbonate and light magnesia by means of carbonization, ammonification or ion exchange method

也可以通过离子交换树脂变成  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  在  $90 \sim 98^\circ\text{C}$  温度下分解成  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 碳酸镁在  $120^\circ\text{C}$  温度下干燥为轻质碳酸镁。在  $750^\circ\text{C}$  温度下煅烧为轻质氧化镁或轻质活性氧化镁, 在  $1000^\circ\text{C}$  以上煅烧为镁

砂。

目前我国从白云石矿中生产的轻质碳酸镁或轻质氧化镁, 远销美国(美国消费方宝剑量最大), 其次是西欧、非洲、中东、日本及东南亚一带。普通轻质碳酸镁售价  $3000 \sim 3400$  元/吨,

出口价为 570.312 美元/吨, 折人民币 4 693.7 元/吨, 医用或食用轻质碳酸镁出口到美国为 6 000 元/吨(产品质量含  $\text{SO}_4^{2-} < 0.04\%$ ,  $\text{MgO}$  41%~43%)。2000~2001 年我国出口轻质碳酸镁为 2 083.891 吨, 从国外进口的优质轻质碳酸镁的价格为 1 588.691 美元/吨, 折人民币 13 074.93 元/吨, 2000 年我国进口 788.510 吨。轻质氧化镁国内外的需求量较大, 轻质氧化镁售价(国内定价)为 12 000~15 000 元/吨( $\text{MgO}$  95%),  $\text{MgO}$  含量大于 97%, 其价格为 18 000 元/吨。

## 5 从水氯镁石中生产镁水泥的方法<sup>[7]</sup>

用轻烧氧化镁与水氯镁石作用, 生成胶凝

物, 在空气中硬化后称镁水泥。其生产方法是用活性  $\text{MgO}$  溶解在  $\text{MgCl}_2$  溶液中(即水氯镁石溶液,  $\text{MgCl}_2$  溶液的浓度为 23%~28%), 在形成的介稳体系中, 利用相互转化可以制备  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  与  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  结构的水泥。生产时  $\text{MgCl}_2$  水溶液的浓度控制在 23%~28%, 按  $n(\text{MgO}) : n(\text{MgCl}_2) = 3:1 \sim 5:1$  进行配料。 $\text{MgCl}_2$  溶液的浓度控制在 23%~28% 是为了获得  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  相, 含  $\text{H}_2\text{O}$  多, 形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  量多, 含  $\text{MgCl}_2$  多, 会形成  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 不利于保持镁水泥的物理性。

为了提高镁水泥制件的耐水性和机械强度, 可以向水泥料中添加 Tw、Tc、Td、Te 系列的添加剂, 其组成如表 4 表示(Tw 为专利未列入表中)<sup>[8]</sup>。

表 4 T 系列添加剂的元素组成

Table 4 Composition of the T-series additives

添加剂	组成/ %					
	P	Fe	Mg	Si	Al	Ca
Tc	8.34	10.45	2.62	11.92	1.31	3.95
Td	10.49	9.83	2.09	4.54	2.31	6.89
Te	6.27	14.12	2.46	4.17	1.88	5.14

向镁水泥料中加入添加剂, 可以改善镁水泥的性能, 对扩大镁水泥的应用范围有重要意义。用青海盐湖水氯镁石作为镁水泥的原料, 来开发镁水泥, 是当前青海盐湖水氯镁石资源的大宗用途。

## 6 结 论

1. 青海盐湖水氯镁石采用溶剂络合脱水或用溶剂络合、用  $\text{NH}_3$  螯合结晶脱水制取无水氯化镁在无隔板镁电解槽中电解制镁, 应是最佳方法, 脱水料的质量可达  $\text{MgCl}_2 > 99\%$ ,  $\text{MgO} < 0.1\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 0.1\%$ , 可实现低温脱水, 低能耗电解, 电流效率可达 90%, 电耗为 1.1 万度/吨, 运营成本为 1 403 美元/吨, 折人民币 1.16 万元/吨;

2. 以金属镁为原料可生产 AZ、AM、AE 系列的镁合金, 镁牺牲阳极合金, 镁基复合材料及

镁——稀土合金, 其前途极大;

3. 水氯镁石用  $\text{NH}_3$  法沉镁可生产高纯镁砂, 其质量  $\text{MgO} > 99\%$ , 体积密度  $\geq 3.4\text{g}/\text{cm}^3$ , 它比热解法、石灰中和法生产镁砂好, 热解法、石灰法生产镁砂的工艺不适用于青海盐湖, 而  $\text{NH}_3$  法沉镁是青海盐湖水氯镁石生产高纯镁砂的最佳方法;

4. 青海水氯镁石可用  $\text{CO}_2$ 、氨气碳化法生产轻质碳酸镁与轻质氧化镁, 可获得较大的经济效益与社会效益, 其前途极大;

5. 从水氯镁石中可开发  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  与  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  结构的镁水泥, 是当前青海盐湖水氯镁石资源的大宗用途。

## 参考文献:

- [1] 王玉辉. 柴达木镁资源的开发现状与前景[A]. 2001 年全国镁行业年会论文集[C]. 2001.
- [2] 韩薇. 2000 年中国镁工业进展与展望[A]. 2001 年全国镁行业年会资料[C]. 2001.

- [3] 徐日瑶. 镁冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- [4] 徐日瑶. 有色金属提取冶金手册——镁[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [5] 徐日瑶. 青海盐湖水氯镁石脱水、电解制镁及高纯镁砂生产联合工艺[A]. 2001 年全国镁行业年会论文集[C]. 2001.
- [6] 湖北环保研究所. 调查报告[R]. 1999.
- [7] 夏树屏, 等. 镁水泥形成机制和相转化过程的研究[A]. 镁水泥论文专辑[C]. 1990.
- [8] 李积才, 等. 添加剂对镁水泥凝固热效应的影响[A]. 镁水泥论文专辑[C]. 1990.

## Comprehensive Utilization of the Resources in Qinghai Salt Lakes

Xu Ri-yao, Liu Hong-zhuan, Liu Rong-yi  
(Zhongnan University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** This paper mainly discusses the comprehensive utilization of bischofite in Qinghai salt lakes. From bischofite a series of products can be developed, including magnesium metal, magnesium alloys, various sorts of magnesia, magnesite clinker, high-purity magnesite clinker, light magnesium carbonate, various sorts of light magnesia and magnesium cement. Based on the characteristics of Qinghai salt lakes, the author describes the best processes for the manufacturing of these products.

**Key words:** Qinghai salt lake resources; Comprehensive utilization; Production method