

卤水资源开发利用技术述评(续完)

李海民, 程怀德, 张全有

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 总结并讨论了国内外从卤水中提取钾、镁、锂、硼、溴等资源的分离提取技术, 并对其技术的应用范围、优缺点及技术发展趋势进行了述评。

关键词: 盐湖资源; 综合利用; 分离提取技术

中图分类号: TD871.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2004)01-0062-11

20 世纪末 21 世纪初, 我国相关科研部门的科研人员对罗布泊盐湖钾资源的开发技术进行了大量的研究, 在此过程中, 中科院青海盐湖研究所的科研人员, 于 1997 年首先提出了从罗布泊盐湖卤水中分离提取钾盐的工艺, 并于 1998 年底完成了“罗布泊盐湖晶间卤水夏季天然蒸发分离提取钾混盐试验”, 1999 年底完成了“天然蒸发所得钾混盐矿浮选法加工制取硫酸钾工艺小试”, 2001 年完成了 500 吨规模中试, 中试取得了较好的结果。2002 年 12 月完成了 2.5 万吨规模施工图设计, 准备在青海东台吉乃尔盐湖实现其产业化。该类工艺代表了国外和国内从硫酸盐型盐湖中制取硫酸钾的技术发展方向。该类工艺的特点是: 工艺能耗较低, 对物料的适应能力较强。缺点是: 工艺产品硫酸钾粒度较细, 需二次造粒处理, 若直接施用于农业, 产品的溶失损失较大; 其次, 该工艺需较大的盐田进行卤水蒸发浓缩析盐, 盐田建设投资较大, 且建厂受气候和地理环境的限制。

2001 年初, 中国知识产权局公布了化工部连云港设计研究院申请的“利用硫酸盐型盐湖资源生产硫酸钾”的两项专利。其中 CN1318515A (专利名: 一种硫酸盐型含钾卤水制取硫酸钾的方法) 专利所述, 从“硫酸盐型盐湖卤水生产硫酸

钾”的方法与青海盐湖所研发的方法相似, 其不同点在于流程中相关工序的流程不同; 其次, 浮选工序所用浮选药剂的品种不同。此外, 化工部连云港设计研究院申请的第二项专利 CN1281822A 所述的方法与青海盐湖研究所研究的方法截然不同。CN1281822A 专利所述从“硫酸盐型盐湖卤水中生产硫酸钾”的方法, 其原则工艺流程如图 12 所示。

该法的工艺原理为: 利用 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} \setminus \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系和 $\text{K}^+、\text{Mg}^{2+} \setminus \text{Cl}^-、\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系相图, 将硫酸盐型盐湖含钾卤水滩晒制得含一定量氯化钠的粗钾镁混盐矿, 将粗钾镁混盐矿磨碎、磨细到一定粒度, 用饱和卤水调浆, 采用反浮选工艺, 将其中的氯化钠除去, 制得精制的钾镁硫酸盐混矿。精制钾镁硫酸盐混矿与氯化钾和水在常温下反应, 得到软钾镁矾料浆, 该料浆经固液分离, 固相软钾镁矾再和氯化钾、水反应制得硫酸钾料浆, 固液分离、固相干燥得硫酸钾产品。和正浮选软钾镁矾制硫酸钾工艺相比, 该工艺制取吨产品硫酸钾, 氯化钾消耗量较高, 生产成本较大, 并且原料矿中的泥沙等杂质不易除去, 所以工业生产中较少采用该工艺生产硫酸钾。但如果采用一定的除泥沙技术配合, 该工艺的发展

收稿日期: 2002-10-11
作者简介: 李海民(1965-), 男, 研究员。

潜力很大, 可以与正浮选法制取硫酸钾在成本和质量上相媲美。

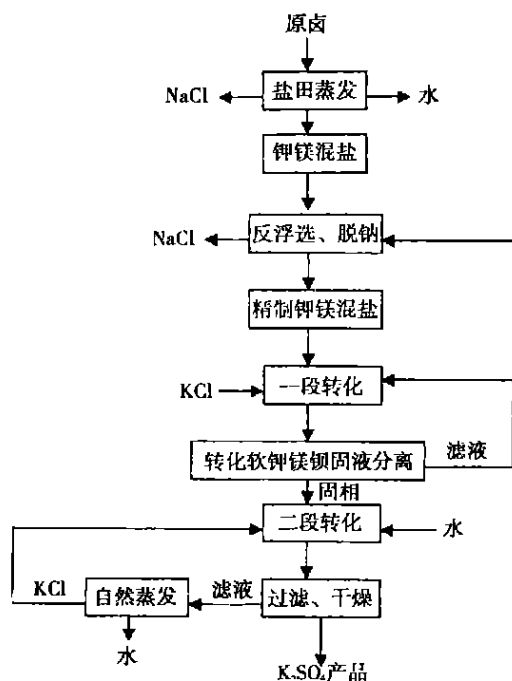


图 12 利用硫酸盐型盐湖卤水反浮选法制取硫酸钾原则流程

Fig. 12 Schematic flowchart for production of potassium sulfate from sulfate-type salt lake brines by the reverse flotation method

3.2 国内盐湖卤水锂资源综合利用技术及存在的问题

我国的含锂卤水主要分布在青海柴达木盆地、西藏的扎布耶盐湖。这两个地方卤水中已探明的锂资源储量占全国锂资源总量的 87%。但我国锂盐的生产仍然以锂辉石为主, 盐湖卤水提锂尚无工业化装置。青海柴达木盆地的含锂盐湖卤水由于其镁锂比较高, 增加了盐湖提锂的难度。针对镁锂比较高的盐湖含锂卤水, 目前正进行研究和已通过百吨级碳酸锂生产技术鉴定的技术有: 1) 煅烧法卤水提锂工艺; 2) 碳化法提锂工艺; 3) 萃取法提锂工艺等一些技术。此外, 中科院青海盐湖研究所近年来开发出一种新的从高镁锂比盐湖中提取碳酸锂的技术, 该技术在 2000 年底已通过由青海省科技厅主持的年产 100 吨碳酸锂的中试技术鉴定, 准备

在 2003 年左右在青海东台吉乃尔盐湖进行年产 3 000 吨碳酸锂工业化生产试验。西藏的扎布耶盐湖按盐湖相化学分类属碳酸盐型盐湖, 湖水中镁锂比较低, 据资料报道该湖卤水经盐田逐步浓缩, 能在盐田中得到含碳酸锂 80% 左右的盐田碳酸锂矿。据该项目负责人郑绵平院士介绍, 中国地质科学院盐湖研究中心准备和甘肃白银的地方部门合作, 在白银建立盐田碳酸锂矿提纯加工中心。由于盐湖卤水水化学类型和盐湖卤水中镁锂比值的不同, 从这两类盐湖中提取碳酸锂的技术有较大的差别, 硫酸盐型盐湖和氯化物型盐湖湖水的镁锂比较高, 卤水提锂技术难度加大, 青海柴达木盆地的含锂盐湖卤水就是此类, 相对来讲西藏的扎布耶盐湖卤水的提锂技术相对比较简单。

煅烧法卤水提锂工艺: 该技术由中国成都理工学院液态矿研究室杨建元等学者于 1996 年左右提出并完成室内小型试验 (实验所用卤水镁锂比 ≈ 10)。该技术的主要物理化学原理是: $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 LiCl 在高温煅烧时分解温度的不同, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 $97 \sim 550^\circ\text{C}$ 脱水, 在 550°C 以上分解成氧化镁和氯化氢气体, 在此条件下氯化锂不分解。因此煅烧后的烧结物经浸取, 锂盐进入溶液, 氧化镁则留于残渣中, 从而达到镁锂分离的目的, 浸取液再经过净化、蒸发、沉淀就可得到 99% 的碳酸锂产品。工艺过程中, 只要控制好卤水煅烧时的升温速度和煅烧温度, 据试验资料锂的回收率可达到 95%。

该工艺蒸发量大, 由于工艺中采用了蒸发和焙烧等两条高耗能的工序, 工艺能耗较高; 此外该工艺中由于水氯镁石的高温焙烧产生了含湿的氯化氢气体, 设备的腐蚀也相当严重, 采用此工艺方法提锂生产成本相对较高, 并且有诸多缺点, 不利于大规模工业化生产。

碳化法提锂工艺: 本技术在 1991 年左右, 由成都地质学院针对川 25 井富钾卤水综合利用提锂项目提出。技术的主要工艺原理: 控制含锂卤水碳酸根离子的浓度和 pH 值, 就可利用碳化的方法除去卤水中的钙和镁离子, 从而实现钙、镁和锂的有效分离。根据上述化学原理利用碳化法从卤水中提取碳酸锂的原则工艺流程如图 13。

从有关的报道看,该技术只完成了实验室小试,到目前为止未见工业化或半工业化报道。

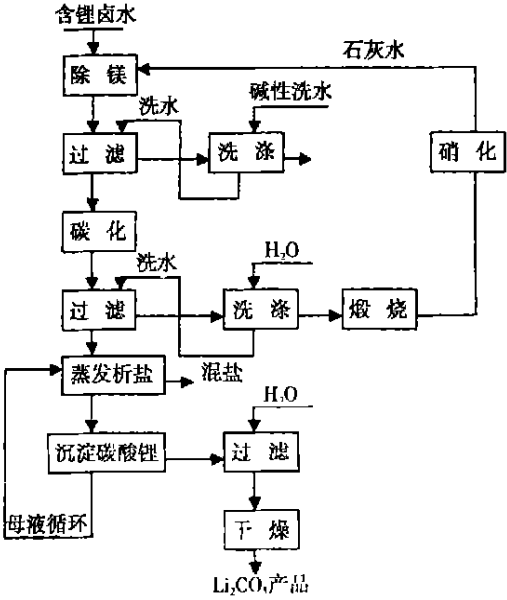


图 13 碳化法从卤水中提取碳酸锂的原则工艺流程

Fig. 13 Schematic flowchart for production of Lithium carbonate from brines by the carbonation method

从该工艺的小试结果和工艺流程来看,该工艺流程简单,易于实现工业化、连续化,应进一步进行产业化研究。

萃取法提锂工艺:针对柴达木盆地锂资源的特点,20 世纪 90 年代初,中科院青海盐湖研究所提出萃取法从高镁锂比盐湖卤水中提取氯化锂的技术,并进行了年产 50 吨氯化锂中试。实验结果表明,利用 TBP 溶剂体系从高镁锂比盐湖中可以较好的实现氯化锂与氯化镁的分离,锂的总收率可达 98% 以上,产品氯化锂纯度 98.5% 左右,该方法获国家发明专利,具有工业化推广价值。氯化锂再和碳酸钠反应可得到碳酸锂产品。该法的工艺特点:适合从高镁锂比盐湖卤水中提取氯化锂,氯化锂二次转化再得到碳酸锂,工艺可行,具有进一步研究开发价值。缺点是:工艺流程较长,萃取工艺中设备腐蚀较大,对设备的材质要求较高。除上述提锂工艺外,2001 年,台湾人黄天际在青海的察尔汗盐湖成立了青海稀有缘锂业有限公司,采用俄罗斯技术,以察尔汗盐湖老卤为原料提取

碳酸锂。采用的工艺类似于吸附法提锂技术,该技术的大致情况不很清楚,未见半工业化报道。

3.3 国内盐湖卤水镁资源综合利用技术及存在的问题

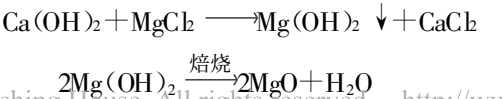
世界上含镁的主要矿种有:菱镁矿 ($MgCO_3$),总储量约为 120 亿吨;溢晶石 ($CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$) 40 亿吨,其次地球上含镁的主要矿物就是海水和盐湖卤水。

我国盐湖镁资源丰富,仅青海的柴达木盆地镁盐的储量就达 27 亿吨。对于钾肥生产而言,盐田光卤石采收后的老卤及光卤石分解后的母液都含有大量的氯化镁,如不适当的解决其利用或处理问题,都将会影响钾肥的正常生产,产生镁害。因此,镁资源的开发利用是盐湖钾肥生产和资源综合利用的瓶颈。

镁化合物是重要的化学工业品,他们有多种多样的用途。在镁的各种制品中,消耗量最大的就是耐火材料级氧化镁,其次是氢氧化镁、氯化镁、无水氯化镁等镁盐产品。下面将它们在国内的生产技术论述如下:

氧化镁:由于我国菱镁矿资源丰富,长期以来冶金工业部门主要立足于从菱镁矿中生产镁砂,并主要以生产低档(低纯度)的镁砂为主。近年来从菱镁矿中得到的镁砂的质量提高了,但高纯度(95% MgO)的产品仍不占主导地位。从我国的实际情况来看,利用单一的物理法从矿石中大量生产高纯镁砂,特别是 > 99% 的超高纯镁砂还有较大的难度。而从海水、卤水中生产高纯和超高纯镁砂比从菱镁矿中生产高纯镁砂有较多的优点,海水、卤水中含有的杂质较少,原料除杂工序比从菱镁矿中制取高纯镁砂较为容易,菱镁矿中杂质含量较多,单纯的用物理方法除去较高、较多的杂质,在技术上难度较大,生产成本较高。从海卤水和盐湖卤水中生产镁砂的方法主要有四种:1)石灰乳法;2)氨法;3)碳铵纯碱法;4)碳化法。

石灰乳法:该技术的主要化学原理是:



用该法制取氧化镁的主要原料为:盐卤水、氯镁石和石灰。产品原料易得,但要制出符合要求的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 难度较大。如果卤水直接与石灰乳起反应,则生成很细的胶状沉淀,沉降速度较慢,胶状沉淀带下杂质较多(主要是钙、硼),为下一步 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的提纯带来很多困难。因此,在卤水和石灰乳进行反应前,应提前分别对石灰乳和氯化镁卤水进行精制,精制后的两种原料再按一定的顺序进行反应,沉淀出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 经过滤、洗涤、煅烧即可得到高纯的氧化镁。根据煅烧温度的不同可得到不同用途的高纯镁砂。通常在 $700\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右煅烧生成的氧化镁化学活性较好,能较快地溶入稀酸中,在冷水中能迅速水化生成氢氧化镁,产品密度相对较小,视比容较大,很容易吸收空气中的二氧化碳和水变成碱式碳酸镁,叫做化学活性氧化镁或煅烧氧化镁。在 $1\,000\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右煅烧生成的氧化镁化学活性较低,在室温下只与强酸反应,叫死烧或烧结氧化镁,由电弧在 $2\,750\text{ }^\circ\text{C}$ 以上熔融生成的氧化镁,成为坚硬的固体,叫熔融氧化镁,能耐酸碱。该法的主要优点是:原料易得。主要缺点是:石灰沉淀存在沉淀、过滤、洗涤较困难的问题;其次,本法工艺流程较为复杂,主要是石灰乳除钙降硼工序繁琐。但该工艺在国内外已用于工业化生产。

氨法:利用氨或氨水与卤水反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的方法称之为氨法。由于氢氧化铵为弱碱,在 Mg^{2+} 离子浓度较高的卤水中用氨法较为合适。该法的特点是生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀结晶度高,沉淀速度较快,易于过滤和洗涤,过滤后的乳液净化处理较其它方法复杂,所得产品的纯度较其它方法略低,本法所得 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 母液还可继续利用,或经浓缩后制取N、K、Mg复合肥。从技术和工艺上来说明显优于石灰乳法。其主要缺点是:原料成本高于石灰乳法;其次,镁的收率低于石灰乳法,但所得产品纯度高于石灰乳法,生产流程比较简单。

碳酸纯碱法:利用碳酸氢铵(或碳酸钠)与卤水作用生成碳酸镁,然后碳酸镁煅烧也可得到高纯镁砂。该法的主要优点是工艺简单,生产流程较上述两种方法都短,产品的纯度和氨

法所得产品纯度相当。但产品的生产成本较上述两种方法都高,一般不宜单独采用,应配合其它方法联和使用,以提高镁的收率。

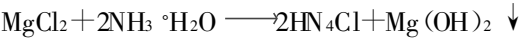
碳化法:碳化法就是在高镁离子浓度的卤水中通入 CO_2 ,在一定的条件下生成碳酸镁的方法。碳酸镁经纯化、轻烧、重烧加工成氧化镁的方法。在 CO_2 储量或供应充分的地区可采用上述工艺与盐、碱、镁联产,以降低生产成本,一般不予单独采用。

从所述的高纯镁砂的生产方法来看,利用石灰乳法从海水和卤水中生产高纯镁砂,已有几十年的历史,技术和工艺较为成熟,其它技术和工艺虽各有特点,但尚未见工业化报道,在技术和工艺上尚需进一步提高,在条件具备的情况下,应大力发展氨法制取高纯镁砂的技术。

氢氧化镁:氢氧化镁有许多不同的用途,不同用途的氢氧化镁,因对产品的要求不同,其生产方法各有不同。具已有资料报道,氢氧化镁主要用于以下五个方面:1)含酸工业废水的处理;2)工业废水中重金属离子的脱除;3)烟道气脱硫;4)印染水脱色;5)阻燃剂。氢氧化镁在前四个方面的用途占其总用途的70%,阻燃剂用氢氧化镁只占总用途的10%,但在此方向上的应用潜力巨大。前四种用途所用的氢氧化镁在国外主要为浆状,对产品的纯度要求不高,下面主要对作为阻燃剂用的氢氧化镁的生产技术作以阐述。阻燃剂用氢氧化镁的生产方法主要有三种:1)石灰乳法;2)氨法;3)氢氧化钠法。在生产阻燃剂用氢氧化镁的过程中先用上述方法制取高纯氢氧化镁,得到的高纯氢氧化镁在进行水热处理、表面改性处理就可得到阻燃剂型氢氧化镁。

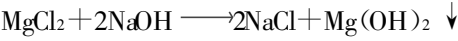
石灰乳法:前已述及,氢氧化钙价廉易得,故该法有较高的工业应用价值,由于产品粒度小(通常低于 $0.5\mu\text{m}$),聚附倾向大,极难过滤,易吸附硅、镁、钙、铁等杂质离子,只适于对纯度要求不太高的行业使用,如烟道气脱硫、废水中和等,制备高纯度氢氧化镁一般不用此法,但该方法生产的浆状氢氧化镁在环保行业中的用途极广,有较大的发展潜力。

氨法:以卤水或氯化镁为原料,以氨水作沉淀剂进行反应:



此法所得的氢氧化镁产品纯度较高,适用于制备高纯镁砂。在制备氢氧化镁阻燃剂产品上,所得氢氧化镁产物的粒径分布较宽,同时收率偏低,并且由于氨水的强挥发性,操作环境比较恶劣,存在收率和环保问题。该法虽存在上述问题,但能得到纯度较高的氢氧化镁产品,并且所得产品母液能循环利用。用该法制取高纯氢氧化镁,须在氢氧化镁的沉降条件、水化处理技术、镁离子收率及生产车间的操作环境等问题上进一步加强研究。该法是很有前途的方法,适合于高镁卤水制取阻燃用氢氧化镁产品。

氢氧化钠法:以卤水或氯化镁为原料,与氢氧化钠反应制得氢氧化镁:



该工艺操作简单,产物的形貌、结构、粒径及纯度均易于控制,附加值较大,适于制备高纯微细产品。由于氢氧化钠是强碱,采用该法时如果条件不当会使生成的氢氧化镁粒径偏小,给产物性能控制及过滤带来困难,故对不同原料,须严格控制其合成条件。该法在以盐湖卤水为原料制取高纯阻燃用氢氧化镁产品中具有一定优势,与氨法相比,也存在一定问题,该法的母液回收不如氨法容易,母液的后处理工序存在一定问题。

表 1 不同方法制备的氢氧化镁煅烧后比表面积比较
Table 1 Comparison of the specific surface area of magnesium hydroxide prepared by different method

镁盐种类	沉淀剂种类	氧化镁比表面积/(m ² /g)
Mg(NO ₃) ₂	NH ₄ OH	72.1
MgCl ₂	NH ₄ OH	20.8
MgSO ₄	NH ₄ OH	146.8
Mg(COOCH ₃) ₂	NH ₄ OH	39.7
Mg(NO ₃) ₂	NaOH	122.7

从上表所列数据可以看出:以氯化镁作原料,以氨水作沉淀剂所得到的氧化镁具有最小的比表面积,氨法制取高纯氢氧化镁阻燃剂具有较好的发展前景。

制备阻燃剂氢氧化镁通常需要经过三个阶段:常温合成(<100℃),水热处理(100~373℃),表面改性。上述三种方法只完成了常温合成氢

氧化镁的第一步,在得到高纯氢氧化镁后就需要对其进行水热处理。水热处理是以水为溶剂,在一定温度(介于水的沸点和超临界温度之间,即 100~373℃和压力 0.1~22MPa)下进行化学反应的方法。在高温高压水溶液中,分子运动加剧导致反应速度提高,同时物质的溶解度加大,因此许多在常温常压难以进行的反应均可在水热条件下得以实现。由于氢氧化镁晶体表面极性,产生晶体表面力吸附溶液中的水或其它粒子,一般常温下制备的Mg(OH)₂结晶性能和过滤性能均不理想,采用水热处理后上述性能可大为改善。水热处理使吸附在晶体表面上的水分化合,从而破坏吸附在晶面上的液体层,减少吸附层对晶体长大的阻力,以促使其生成晶粒大、比表面积小的具有特殊晶型的氢氧化镁。

常温合成的氢氧化镁往往呈絮状或胶体沉淀,难以过滤和洗涤,为此人们探索了不少方法来制备大粒径、易过滤的产物。据报道,采用加入过量氨水的方法从氯化镁溶液中沉淀氢氧化镁,或采用卤水—氨连续沉淀工艺,通过维持较低的过饱和度和一定的晶种量可形成晶粒较大的氢氧化镁,得到过滤性能良好的产物;对常温合成的氢氧化镁进行陈化处理,或在制备过程中加入聚丙烯酰胺絮凝剂,也可明显改善氢氧化镁的沉降特性。但上述方法仅能在一定程度上改善氢氧化镁的性能,离阻燃剂的要求还相差甚远。故通常需将常温合成的氢氧化镁进行水热改性,在特定的高温高压水溶液中使氢氧化镁进行结构重组,通过溶解和再结晶过程改变晶体的结构和形貌,但至今为止在此方面的详细报道不多,限制了该项技术的工业应用。为此,我国学者以常温合成的氢氧化镁为原料,探讨了不同水热介质对氢氧化镁形貌、结构及比表面积的影响,并对溶剂的作用机理进行了初步探讨,得到了一些有益结果。

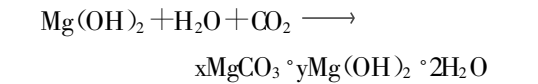
表 2 显示了经 H₂O、MgCl₂、NH₄Cl、NH₄OH 和 NaOH 水热体系处理后,氢氧化镁的二次粒径由 14.6μm 下降至 7.2μm 以下,说明颗粒的分散状态经水热改性后得到了明显改观,其中尤以 NaOH 体系的水热处理效果最为显著。一般氢氧化镁水热处理温度在 150~200℃,压力 <1MPa。

表 2 水热溶剂与产物二次粒径的关系(μm)

Table 2 Relation of the hydrothermal solvents with the secondary diameters

水热溶剂	二次(团聚) 平均粒径 μm
无	14.6
H ₂ O	—
MgCl ₂	5.8
NH ₄ Cl	4.5
NH ₄ OH	7.2
NaOH	2.6

常规方法合成的氢氧化镁经水热处理后,可明显改善颗粒的结构和性能,得到分散性较好的产物。溶剂组成对氢氧化镁的水热改性过程影响显著,采用 H₂O、MgCl₂、NH₄Cl 和 NH₄OH 等水热溶剂虽可在一定程度上改善氢氧化镁的形貌和团聚状态,但效果不甚明显;而 NaOH 水热溶液则可改变氢氧化镁晶体的生长方向,促进[001]面的发育,抑制[101]极性面的生长,使生成的氢氧化镁晶体结构更稳定,由此制得高分散的氢氧化镁产物。热力学计算初步表明,氢氧化镁的结构重排可能与 NaOH 水热体系中的 OH⁻ 含量高、Mg²⁺ 含量低的液相环境有关。用上述方法得到的氢氧化镁还具有亲水疏油的缺点,这个缺点使其在高聚物中难以均匀分散。当氢氧化镁阻燃剂添加到聚合物材料中时,由于相容性和加工流动性较差,影响聚合物材料的加工性能和机械性能,这主要由于以下几个方面造成的:(1)氢氧化镁是一种极性很强的无机化合物,其晶体在(101)方向有微观内应变,晶体表面带有正电荷,具亲水性,晶粒趋向于二次凝聚。这样即使在氢氧化镁被干燥后,晶体内也存在着不可忽视的水分。同时,氢氧化镁与聚合材料的界面产生空隙,导致分散性很差;(2)氢氧化镁与聚合材料的热膨胀系数不同,在加工成型时,其热胀冷缩导致两相界面处易形成微细裂纹;(3)氢氧化镁阻燃剂与聚合材料在成型加工后制得的产品,长时间放置在潮湿的空气中,会发生如下反应:



使制品表面“起霜”,发生白斑或者失去光泽。解决上述氢氧化镁阻燃剂的缺陷,主要采

用改善氢氧化镁的表面性能,是氢氧化镁阻燃剂应用的关键。

表面改性处理的方法:

氢氧化镁的表面处理方法有两种,分别为干法和湿法。偶联剂大多耐水性差,只能在惰性有机溶剂中溶解稀释使用,一般采用干法。将偶联剂用适量的惰性溶剂稀释后,喷淋于氢氧化镁粉末上,在低速捏合机中,室温下搅拌混合,时间为 20~30 分钟,均匀后升高温度,70~90℃时,在较高搅拌速度(要求大于 500 转/分)下进行改性处理和活性处理,时间为 30~60 分钟,或者在室温下搅拌 2~3 小时,以保证偶联效果。偶联剂用溶剂稀释十分重要,它能保证偶联剂均匀地分散在氢氧化镁粉末表面。一般惰性溶剂用量与偶联剂用量的比为 3~10:1。惰性溶剂可选择甲苯、二甲苯或石油醚。阴离子表面活性剂在水中稳定性很好,一般均选用湿法。将氢氧化镁与一定量的阴离子表面活性剂和适量的去离子水,依次加入反应器中,温度控制在 50~80℃,充分搅拌,反应 2~3 小时,完毕后,过滤、洗涤,最后在 110±5℃下干燥,制得阻燃剂氢氧化镁。

表面改性处理剂的选择及其用量:[110] 表面改性处理剂种类很多,并均有各自的特点。不同的处理剂适用不同的聚合材料,必须根据处理剂的适用范围,特效功能和所添加的基材,来确定使用哪一种表面改性处理剂。硅烷偶联剂是一类具有特殊结构的低分子有机硅化合物,对改善聚合材料的强度和耐热性的效果较为突出,可用来处理纤维状或其它纵横比较大的填料。表 3 列出了几种常用的硅烷偶联剂。钛酸酯偶联剂能赋予聚合材料较好的综合性能,即加工温度下良好的流动性和使用温度下兼具高的强度和韧性,其中对改善抗冲击性能较为显著。一般处理氢氧化镁的均为单烷氧基钛酸酯,常见的使用种类和适用范围见表 4。有关人员比较了钛酸酯偶联剂中几种偶联剂的降粘效果,发现对氢氧化镁用于聚苯乙烯中有以下顺序:TC-10>TC-2>TC-114

阴离子表面活性剂价格较低,对改善氢氧化镁的表面活极性十分有效。表 5 列出几种常用的品种和使用范围。

表 3 处理氢氧化镁用部分硅烷偶联剂

Table 3 Some silane coupling agents for the treatment of magnesium hydroxide

型号	名称	结构式	适用的聚合材料
A151	乙烯基三乙氧基硅烷	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	PP, PE
I 74	γ -甲基丙烯酸丙酯基三甲氧基硅烷	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	PC, PP, PE, PVC, PA
A-1100	γ -氨丙基三乙氧基硅烷	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	PVC, PP, PS, PC,
A-1120	N- β 氨乙基- γ -氨丙基三乙氧基硅烷	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	PE, PMMA
x-12-53	ω 乙烷基三(特-丁基过氧化)硅烷	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}]_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	PP, PE, PC, PVC, PA
y-5986	联酰胺硅烷		PP, PE, PA
y-9072	改性胺硅烷 SiOR'''_3		PP, PA, PBT

表 4 处理氢氧化镁用的几种常用钛酸酯偶联剂

Table 4 Common organic titanate coupling agents for treating magnesium hydroxide

型号	名称	适用聚合材料
TC-101	(TIS) 异丙基三异十八酞钛酸酯	PP, PS
TC-109	异丙基三(十二烷基苯磺酰基)钛酸酯	PP, PE, ABS, PS
TC-2 (TTOP-12)	异丙基三(磷酸二辛酯)钛酸酯	LDPE, 软 PVC
TC-301	四异丙基二(亚磷酸二辛酯)钛酸酯	HDPE, PS
TC-114	异丙基三(焦磷酸二辛酯)钛酸酯	硬 PVC, PS

表 5 处理氢氧化镁的阴离子表面活性剂

Table 5 Anionic surfactants for the treatment of magnesium hydroxide

名称与结构式	适宜的聚合材料
硬脂酸钠 RCOONa	PP, PE
油酸钠 RCOONa	PE, PP, PVC
十二烷基苯磺酸钠	PU, PP
二十二烷酸钠	
$\text{R}''' \text{COONa}$	ABS, PP, PE, PVC
褐煤酸钠	ABS, 尼龙

表面改性处理剂的最佳用量: 根据表面改性剂的作用机理, 对氢氧化镁表面处理的改性剂最佳用量可由下式导出

表面改性剂的最佳用量(g)=
$$\frac{\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ 用量}(\text{g}) \times \text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ 比表面积}(\text{m}^2/\text{g})}{\text{表面改性剂最小包覆面积}(\text{m}^2/\text{g})}$$

大量研究实验表明, 氢氧化镁的表面改性剂的用量有一个最佳值。用量太少, 氢氧化镁粉体表面不能被表面改性剂完全包覆; 用量过大, 多余的表面活性剂只是分散在有机相中起稀释作用, 不对氢氧化镁起改性作用, 并且还会降低氢氧化镁与聚合材料之间的粘接力和剪切作用力, 导致氢氧化镁分散性变差, 使复合材料的性能下降。

一般表面改性剂的实际最佳用量要略高于理论最佳用量, 这是因为实际处理时有部分改性剂损失和加工成型时有少量改性剂会从氢氧化镁颗粒表面脱落。

伴随氢氧化镁阻燃剂的深入研究和和使用范围的扩大, 人们发现氢氧化镁的超细化和表面处理直接影响原有材料的力学性能和阻燃性能。因此今后氢氧化镁阻燃剂发展的趋势应向着以下几个方向拓展: 1) 氢氧化镁的制备方法, 如何简化海水卤块制备工艺; 2) 超细氢氧化镁, 当氢氧化镁的添加量增加时, 为了更好的发挥阻燃效果及减少对力学性能的影响, 氢氧化镁超细化是必不可少的; 3) 表面处理的氢氧化镁, 合适的表面活性剂及最佳用量, 针对不同的材料选择合适的表面活性剂, 提高氢氧化镁与高分子聚合物的相容性; 4) 积极开展复合阻燃剂的研究, 选择其它阻燃剂与氢氧化镁相配合, 有效地提高阻燃性能。如超细氢氧化镁与含磷阻燃剂加入到聚烯烃中可得到无卤电缆涂料。

水氯镁石脱水: 我国中南矿业学院、贵阳铝镁设计院、汕头电化厂等单位于 20 世纪 70 年代对含水氯化镁在氯化氢保护气氛下脱水过程及氯化氢的回收进行过实验研究和扩大试验。脱水过程先在多膛炉中进行, 得到 $(\text{MgCl}_2 \cdot 1.5 \sim$

2H₂O),此过程脱水温度不高(<250℃),不需要保护气以防止水氯镁石分解。然后脱水料再在沸腾炉中于HCl保护气氛下彻底脱水。所得产品MgO及H₂O含量均低于0.5%。当时技术上的最大问题是HCl循环系统中排气机的泄漏。目前该方法未见进一步研究进展的报道。现在,我国对氯化镁脱水的研究只限于实验室阶段,尚未见工业化报道。我国现在对氯化镁脱水方法有以下几种:两段脱水法、有机溶剂脱水法和氯化镁复盐脱水法。这几种方法基本上是对国外正在使用的无水氯化镁生产技术或正在研究的氯化镁脱水技术的消化,在技术创新上并无突破。

含水氯化镁脱水方法中,氯化镁在保护气氛下脱水法从产品质量、环境保护和过程控制等方面来看都是最先进的脱水方法。氯气熔融氯化脱水是较简单易行、产品质量能符合要求的脱水方法。含镁物料用盐酸浸出制取含镁卤水时,氯化氢熔融氯化脱水是非常合理的脱水方法。由于氯化铵、有机溶剂和氨的危害性相对氯气和氯化氢来说更小,若脱水过程中它们的利用率、镁的回收率能达到较高水平,以及产品含MgO低,铵光卤石脱水和络合脱水不失为好的脱水方法。

3.4 国内盐湖卤水溴资源综合利用技术及存在的问题

从卤水中提溴的工艺主要有:水蒸气蒸馏法、空气吹出法、离子交换法和溶剂萃取法四种。水蒸气蒸馏法是最早用于工业的提溴技术,仅适于含溴较高的卤水提溴。空气吹出法是现在最成熟的最普遍采用的提溴工艺,可以从低浓度的含溴卤水(海水)中生产溴,其产量占溴总产量的85%以上,它需要庞大的设备投资,且能耗高、需要集中建厂,对较为分散的含溴卤水资源的利用是不利的。溶剂萃取法具有设备小、投资少、操作简单灵活的特点,因而一直受到人们的重视,各国制溴工作者已对它进行了长期的研究,就其技术来讲是成熟的,但至今未用到工业上,究其原因有两个:一是难以找到一个性能优良、价格便宜、来源广泛、毒性较

小的萃取剂;二是对低浓度卤水萃取率低、且萃取剂随卤水带失严重,对高浓度卤水溶液中其它盐类的干扰大。离子交换树脂法是上世纪60年代提出来的方法,它克服了空气吹出法的不足,同时又具有溶剂萃取法的优点,适合于含溴较低的原料液,是一项很有发展前途的提溴技术,尤其是离子交换法直接提取溴化物产品,具有投资少、易操作、流程短的特点,此工艺的研究有重要意义。

水蒸气蒸馏法提溴工艺:

水蒸气蒸馏法提溴是我国目前制溴的主要方法之一,该法对原料的含溴量要求较高,水蒸气的消耗量与溴含量有很大的关系。原料溴含量越高,蒸汽的消耗量就越低,成本相应就较低。如用含溴为6~7g/L的卤水,蒸汽消耗量30~35吨/吨溴,用溴含量2.5~3g/L的卤水,蒸汽的耗量80吨/吨溴。因此使用此方法制溴对原料含溴量的要求一般在5~24g/L之间,溴含量低于此含量范围的卤水采用其它的方法提取。此法的主要工艺原理是:

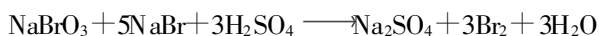


原则工艺流程见图14。该法引入的蒸汽中的水对海盐工业氯化镁的生产有不利影响。

空气吹出法:空气吹出法提溴工艺是以海水或其它含溴量低的卤水为原料的提溴方法,该法原料来源丰富,同时该法的设备也不复杂,容易实现自动化为大规模生产提供了有利条件。该法的基本原理与水蒸气蒸馏法提溴工艺的原理相同,所不同的是,水蒸气蒸馏法提溴,溴离子在被氯氧化成溴素后是被水蒸汽吹出。而空气吹出法提溴,是在溴离子被氯氧化成溴素后被空气吹出,吹出的含溴空气用碱液吸收其中的溴,生成溴化物和溴酸盐。反应式:



吸收液再用酸化化为



该工艺原则工艺流程见图15。

该法适用与溴含量较低的卤水制溴(2~4g/L),含溴量超过此范围宜用水蒸气蒸馏法提溴。

离子交换法:离子交换法所用的树脂多为强碱性阴离子树脂,这些树脂多以苯乙烯与二

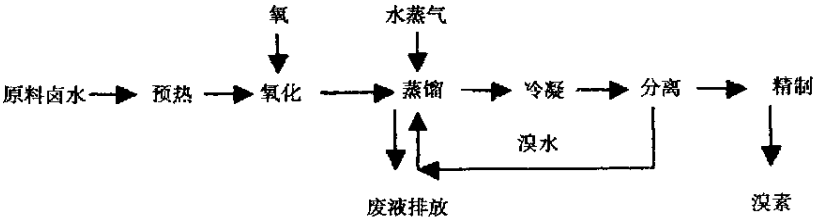


图 14 水蒸气蒸馏法工艺流程

Fig. 14 Process flow of the vapour distillation method

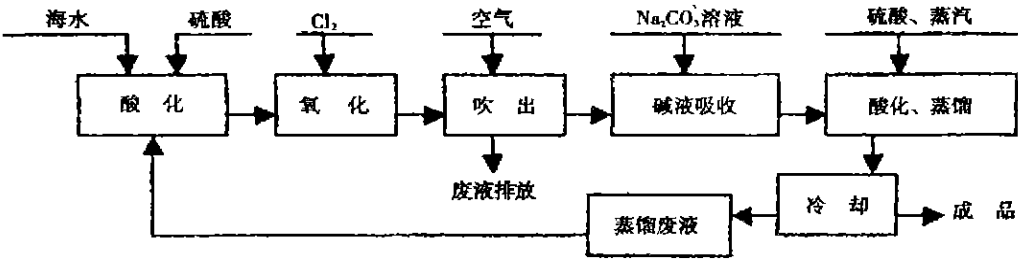


图 15 空气吹出法提溴工艺流程

Fig. 15 Process flow for extracting bromine by the air blow-out method

乙烯基苯的共聚物为基体，其活性基团多为三甲基胺、吡啶或羟乙基二甲基胺等。早期的提溴工作，主要是针对现有的各种商品树脂交换吸附溴的性能的测试，从中筛选出性能优良的提溴树脂。如美国的 Amerlite IRA-400, Dowex-1, Pemutis-1, 英国的 Deacidite FF 和法国的 Duolite-A-42 等树脂提溴效果较好，提溴交换容量可达到 6.23 当量溴/当量树脂。溴的回收率一般在 85%~95% 之间。前苏联也报道过用 AB-17 树脂提取盐水中的溴，其回收率最高可接近 100%，国内树脂提溴研究工作始于上世纪 60 年代末，1967 年天津制盐工业研究所进行了国产 717 树脂海水提溴的研究，此后的十多年里，他们先后对树脂的使用寿命、上柱及洗脱等作了系统研究，1986 年在小试、扩试和模拟试验等工作上获得了成功。717 树脂从含溴 2.5g/L 和 0.25g/L 的卤水中富集溴，溴的总收率分别为 85% 和 75%，树脂的使用寿命，对高浓度卤水可达 200 次以上，对低浓度卤水可达 1200 次以上。上世纪 70 年代初、中期，中国科学院青海盐湖研究所和南开大学联合系统考察了现有各种商用树脂的提溴性能、使用寿命等情况后，并未从中获得满意的树脂，为此他们

根据现有树脂的特点，经过多年试验，最后采用聚苯乙烯、异丁烯共聚，成功地试制出了大孔 8 号新型提溴专用树脂，经多次试验表明该树脂具有抗氧化性强、抗有机污染、使用强度高、寿命长、交换速度快等优点。传统的提溴工艺是用还原剂如：SO₂、Na₂SO₃ 等，将吸附在树脂上的溴还原后，再用高浓度的再生液洗脱，这种淋洗下来的含溴液含有多种盐类，要制取溴还须先将 Br⁻ 用 Cl⁻ 氧化后，在用蒸馏法蒸出。这样大大降低了离子交换树脂提溴的优点，使工艺变得长而复杂。为了简化树脂提溴的工艺程序，美国专利 US3098716、3101250 提出了用水蒸气热解分离富集到树脂上的溴的措施，后来井川一成等对吸附在季胺盐性强碱性阴离子树脂上的溴，通入蒸汽进行蒸馏分离试验，发现蒸汽温度对溴的热解效率有很大的影响，当温度不足 60℃ 时，溴从树脂上分离不完全，当温度过高时，溴的解吸速度和解吸率都较理想，但树脂寿命降低。因为有 Cl⁻ 交换在树脂上，要得到合格的溴，还须用蒸馏法分离其中的 Cl₂，因此，水蒸气蒸馏热解工艺并无多大优越之处。

溶剂萃取法提溴：基本原理是根据溴在有机溶剂中的溶解度较在水中的溶解度大，将氧

化后的卤水与有机溶剂混合, 溴素进入有机溶剂与水进行分离并得到富集。该法的主要研究方向是寻找一种对 Br^- 和 Cl^- 能进行有效分离的萃取剂, 萃取溴后的负载有机相再用无机氯化物溶液反萃使有机相再生, 反萃后的水相再用氯化氢蒸汽吹出。该法的适用范围为海水及类似海水的溴含量较低的物料, 一般来讲该法适于与制取溴系列有机衍生物的有机化工产业进行联产, 如以色列的死海工程公司就是如此。该法的优缺点及目前的状态前已述及, 在此不再赘述。

3.5 国内盐湖卤水硼资源综合利用技术及存在的问题

我国已评价的硼矿有 50 余处, 其中青海有 10 处, 均为盐湖硼矿, 其总储量约占全国总储量的 30% (以 B_2O_3) 计。青海的察尔汗盐湖除有大量的钾、镁盐之外, 还有 B_2O_3 600 余万吨, 该湖别勒滩段的晶间卤水是青海盐湖集团二期工程主要的开采对象, 有 C1+C2 级 B_2O_3 储量 329 万吨, 晶间卤水中一般 B_2O_3 的含量在 0.3 ~ 1.5g/L。构成了盐湖硼资源聚宝盆, 有较大的工业开发价值。中国硼矿储藏集中, 辽宁的硼储量占全国总储量的 64%, 主要以固矿为主, 青海的柴达木盆地硼储量占全国总储量的 30%, 其余的 10% 富存在西藏的盐湖卤水和固体矿山之中。我国目前主要以用辽宁和西藏的固体硼矿制取硼酸及其系列产品, 由于技术及经济原因, 从盐湖卤水中大规模的生产硼酸的产业尚属空白, 随着固体硼资源的日益枯竭, 由此研究从盐湖卤水中提取硼酸及其系列产品的课题就变得日益迫切。目前, 从卤水中提硼的方法有: 酸化沉淀法, 浮选法, 离子交换法, 溶剂

萃取法等。其中有些技术如酸化沉淀法、浮选法、萃取法在国外已应用于工业性生产, 而在国内尚处于研究阶段。

酸化沉淀法: 该技术的主要工艺原理是利用硼酸在一定的酸性溶液中、在较低的温度下, 具有较低溶解度的化学原理, 加酸调节含硼物料的酸度, 使含硼物料中的硼生成硼酸从溶液中沉淀下来的一种方法, 通常物料中所含 B_2O_3 的浓度达到 2% ~ 3% 时, 便可使用这种方法从卤水中提硼。该法对硼的提取率较低一般在 50% ~ 60% 之间, 提取硼酸后的母液一般含硼 (B_2O_3) 在 0.5% 左右, 还须用其他的方法对其进行进一步的提取, 该法适用于含硼量较高的原料卤水。酸化法提硼的原则工艺流程见图 16。

浮选法提硼: 我国四川自贡张家坝盐化工厂利用井卤制盐后的母液浮选法回收其中的硼酸, 该法要求制盐后母液含硼量 (H_3BO_3) 在 8% ~ 5% 之间。该法可用于从混合硼酸盐矿物中分离出硼酸, 分离出的硼酸纯度较低, 一般在 70% ~ 90% 之间, 精矿需进一步的精制。虽然该法在国内外已属成熟技术, 但所用浮选剂对硼酸和其他盐类的选择性不是太强, 对该法的主要研究方向应放在浮选所用浮选剂的选择上。

离子交换法提硼: 离子交换法提硼是各国科学家们研究的一个课题, 其目的是从海水或其它含硼量低的海湖水中直接提取硼。采用对硼有选择性的交换能力强的树脂, 从卤水中把硼交换和富集起来, 与卤水中其它的物质分离, 再用稀酸从树脂上把硼洗脱下来, 得到含硼量较高的硼酸溶液, 经蒸发、冷却洁净、过滤分离、干燥就可得到硼酸产品。

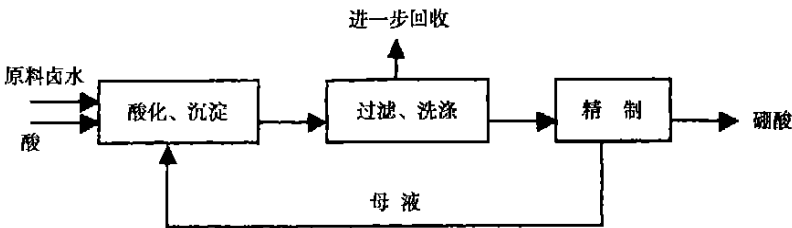


图 16 酸化法提硼工艺流程

Fig. 16 Process flow for extracting boron by the acidification method

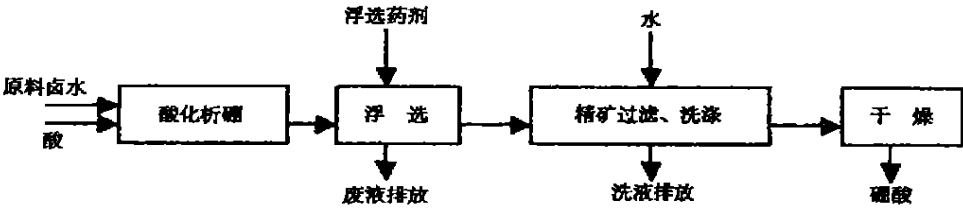


图 17 浮选法提硼工艺流程
Fig. 17 Process flow for extracting boron by the flotation method

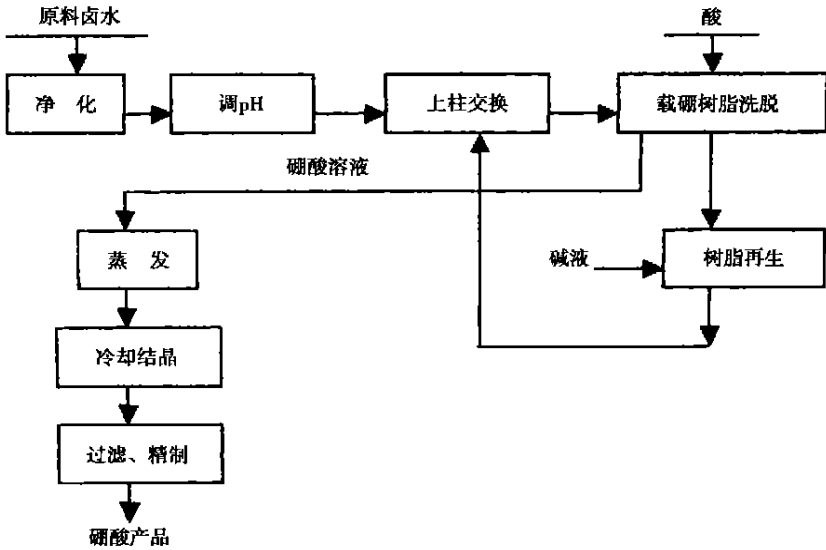


图 18 离子交换法提硼工艺流程
Fig. 18 Process flow for extracting boron by the ion-exchange method

该技术较成熟, 硼的回收率可达 90% 以上, 但该法树脂洗脱的含硼液硼酸含量较低, 一般在 3~5g/L(H_3BO_3)左右, 蒸发此负硼母液制取硼酸蒸发量较大, 此外, 该法在反复洗脱再生过程中, 树脂的消耗量较大, 故在工业中一般不予采用, 只用于实验室内进行小规模硼酸分离。该法的研究方向也应着重放在高效、高容量、低损耗交换树脂的研制上, 从而降低树脂法提硼的生产成本, 以便使其能应用于大规模的产业化生产上。

溶剂萃取法提硼: 近年来国内外对溶剂萃取法从卤水中提取硼酸的研究较多, 目前美国的凯尔马基化学品公司就利用该法从卤水中直接提取硼酸, 据说成本较低, 但萃取剂严格保密。萃取法提硼的主要工艺原理: 利用萃取剂和硼酸能形成一种复合型中间产物的特性将卤

水中的硼酸从水相溶入有机相从而实现硼酸与卤水的分离。负载有机相经过反萃脱除负载的硼酸再生循环使用。使用该法从低硼的卤水提取硼酸较树脂交换法有较多的优点: 1) 该法对硼酸的提取率较高(树脂法提取率一般在 70%~90%, 萃取法提取率在 90%~99%); 2) 该法较树脂法对原料含硼量的要求较低, 硼酸收率较高。树脂法提硼对原料含硼量的要求在 2~7g/L, 吸附流出液中 B 的含量在 0.05g/L, 吸附洗脱液硼酸的含量一般在 2%~3% (H_3BO_3 25~30g/L) 之间, 硼在吸附过程中的富集倍数在 1~2 之间, 蒸发此洗脱液制取硼酸需蒸发大量的水。而萃取法对含硼原料液硼含量的要求一般在 2~7g/L 即可, 反萃载硼水相的硼酸含量可达 3%~5% (相当 H_3BO_3 50g/L), 硼的富集倍数可达 2 倍以上, 萃余液中硼酸的(下转 56 页)

学出版社, 2001.

[2] 李小明, 张希明. 塔克拉玛干沙漠南缘绿洲生态系统 [J]. 干旱区研究, 1995, 12: 10—16

[3] 贾宝全. 新疆生态用水量的初步估算[J]. 生态学报 2000 20(2): 35—48.

[4] 贾宝全. 干旱区生态用水的概念和分类: 以新疆为例 [J]. 干旱区地理 1998, 21(2): 26—30.

[5] 石伟, 王光谦. 黄河下游生态需水量及其估算[J]. 地理学报 2002, 57(5).

[6] 王芳, 梁瑞驹, 杨小柳, 陈敏建. 中国西北地区生态需水研究(1)——干旱半干旱地区生态需水理论分析[J]. 自然资源学报, 2002, 17(1): 1—7.

[7] 中华人民共和国水利部. 2001 年中国水资源公报[N]. 人民日报, 2002, 09, 23.

[8] 杨永春, 李吉均, 等. 石羊河下游民勤绿洲变化的人文机制研究[J]. 地理研究, 2002, 21(4): 450—458.

The Aggregate Supply and Demand Model
of Water Resources in Oasis Development

YANG Hai-zhen, MA Hai-zhou, SHA Zhan-jiang, CAO Guang-chao, OU Li-yie
(Qinghai Institute of Salt lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: This paper builds a aggregate supply and demand model of water resources in oasis development based on the main factor—water resources, affecting the development of the oasis. This may explain the problems of the development situations of different oasis existing in the valley top, middle and downstream oasis in the same inland river of the northwest arid area of China.

Key words: Oasis; Water resources; Model

(上接第 72 页)含量在 0.3g/L 左右, 与吸附流出液中硼酸的含量相当; 3)萃取法操作一般来讲比吸附法可靠性强、萃取剂可反复使用。萃取法和吸附法都适用于从高镁卤水中分离提取硼酸, 萃取法提取硼酸与吸附法相比具有更高的操作可靠性, 可获得含硼酸较高的反萃水相, 这对蒸发、酸析硼酸较为有利, 蒸发量较少, 可降低硼酸的制造成本。该法的研究方向主要是寻找毒性小、萃取选择性更高的萃取剂。

4 结 语

世界盐湖卤水中赋存了大量的无机盐类资源, 其中最具有工业开发价值的盐类为: 钾盐、镁盐、锂盐、硼酸盐和溴素。文章主要论述了上述几种盐类国内外已工业化的开发技术及技术发展趋势, 这些技术和技术发展趋势对我国盐化工行业的科技工作者和生产技术人员具有一定的参考价值。(参考文献略)

Evaluation of the Technologies of Comprehensive Utilization
and Exploitation Brine Resources

LI Hai-min, CHEN Huai-de, ZHANG Quan-you
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The technologies for extracting salt resources such as potassium, magnesium, lithium, boron, bromine, and so on, from salt lakes all over the world are described and discussed. the application scopes, the defects, the advantages and development trends of the technologies are evaluated.

Key words: Salt lakes resource; Comprehensive utilization; Exploitation; Technologies extracting