

死海溴镁资源开发利用现状

郭如新

(天津碱厂,天津 300450)

摘要:对以色列和约旦死海中溴镁资源的开发综合利用进行了解述。包括死海卤水组成,资源储量,溴及其衍生物的镁化学制品生产现状。

关键词:溴;镁;死海;以色列;约旦

中图分类号:P578.32

文献标识码:A

文章编号:1008—858X(2005)04—0061—06

0 前言

死海是位于以色列和约旦境内的内陆湖泊,是世界上最低的水域,处于东非 Rift 裂谷北部。气候干燥,年平均降雨量为 50 mm,年蒸发量为 1 700 mm。死海海水中除耐盐菌藻外,无任何植物生长,是世界上最咸的内陆海域。

死海海水含盐量高于 34%,这高于里海的 29%和美国大盐湖的 27%。在可溶性盐类中主要是氯化镁、氯化钠、氯化钾和溴化镁。与一般海水比较钾、镁和溴的含量分别高出 20.32 和 80 倍。在阴离子中溴的含量仅次于氯。死海中盐类总量估计在 430×10^8 t 以上,其中氯化镁 230×10^8 t,溴化镁 9.75×10^8 t,是世界上含溴量最高的液体原料资源。

鉴于死海的神奇及其潜在的巨大经济价值逐渐引起世人的广泛关注。1993 年据 Nissenbaum 估算,按目前需求水平计算,死海资源可供全世界使用 100 个世纪,2002 年 Wisniak 对以色列和约旦两国近年来利用死海资源在溴、镁、钾及其制品的研发和生产方面的发展现状做了描述,并展望了其在工业上的潜在价值。本文根据近期文献对以色列和约旦两国利用死海资源

在溴、镁及其系列产品研发生产现状做一简要综述。

1 组成与资源储量

1.1 组成

1781 年法国人 Lavoisier 首次测定了死海海水的化学组成。1817 年 Gay-Lussac 进一步验证了这一工作。1970 年以色列 Weizman 科学研究所的 Nissenbaum 对从 1778 到 1930 年间发表的所有文献进行了归纳研究,不同研究者所得结果略有出入。现将死海化学元素平均组成和物质成份分别列入表 1、2 中。

表 1 死海化学元素平均组成^[1]

Table 1 Average contents of elements in the Dead Sea water			
元素	含量/(mg/L)	元素	含量/(mg/L)
Na	34,940	Cl	208,020
K	7,560	Br	5,920
Rb	60	SO ₄	540
Ca	15,800	HCO ₃	240
Mg	41,960		
		合计	315,400

表 2 死海海水化学组成(g/L)
Table 2 Chemical composition of the Dead Sea water, in g/L

	Macquer (1781)	Marcet (1807)	Klaporth (1809)	Gay-Lussac (1811)	Gmelin (1827)	DSW
MgCl ₂	102	101	113	153	118	148
CaCl ₂	83	38	54	40	31	41
NaCl	63	107	78	70	71	74
KCl	—	—	—	—	17	12
MgBr ₂	—	—	—	—	4	5
总含盐量	248	246	245	263	241	280
密 度	1.241	1.211	1.245	1.228	1.211	1.233

* Dead Sea Works Ltd. 近期数据

1.2 资源储量

据 2002 年 Wisniak^[2]提供的资料,死海海水矿物质含量和资源储量见表 3。其中氯化镁 230×10⁸ t,溴化物 9.75×10⁸ t。

表 3 死海海水组分和资源储量

Table 3 Reserves of the components in the Dead Sea water

组分	含量/(g/L)	储量/(10 ⁸ t)
MgCl ₂	190.2	230
NaCl	91.8	126.5
CaCl ₂	52.4	61.2
KCl	15.9	20.5
Br	5	9.75

2 溴资源开发^[2-3]

20 世纪 20 年代初期,德国驻土耳其商务官员向德国工业界提出死海北部建设溴厂的建议,这项建议是根据当时对汽油抗爆剂——二溴乙烷的急剧增长,进而导致对溴的需求剧增的背景下提出的。1924 年美国通用汽车公司与德国钾盐公司(该公司在 Zechestein 设有溴生产装置)研究磋商,探讨利用死海卤水生产溴的可能性。到了 1931 年巴勒斯坦钾盐公司(Palestine Potash Co)成立,并在 Ramat Ashlag 的 Kalia 地方建立了一座小型溴厂,二战期间已具有一定规模。随着钾盐工业的发展,溴含量高达 11~12g/L 的提钾后母液大量增加,从而为制溴工业提供了大量的原料资源。1952 年夏季巴勒斯坦钾盐公司与以色列政府共同组建死

海工业公司(Dead Sea Works Ltd.)。1957 年底 Sdom(又称 Sodom)兴建了大型装置,1976 年进一步扩充,到 1991 年已成为世界上单厂溴产量最大的生产厂家,产量超过 13×10⁴ t。目前,在死海溴集团公司(Dead Sea Bromine Group-DSBG)名下,包括与荷兰、日本和中国在内的全资企业,溴及其制品的总生产能力已突破 25×10⁴ t居世界第二位,以色列 DSBG 历年溴产量见表 4。^[4-5]

表 4 以色列 DSBG 历年溴产量(万 t)

Table 4 Annual bromine output of DSBG, Israel, in 10,000 tpa

年份	产量	年份	产量
1976	2.31	1998	18.50
1980	4.86	1999	18.91
1986	10.50	2000	21.00
1990	13.50	2001	20.60
1996	16.00	2002	20.60
1997	18.00		

DSBG 的生产厂分设两处,单体溴在 Sdom,无机和有机溴化合物则在 Ramat Hovav。后者产品生产范围包括阻燃剂、农用化学品、杀生剂、石油工业用完井液、无机工业化学品以及有机中间体等。

目前,DSBG 所生产的溴及其无机、有机产品总数多达 90 多个品种和不同的规格型号,其中阻燃剂 30 多种,无机工业化学品 14 种,杀生剂 17 种,有机中间体 14 种,完井液 8 种和农用化学品 7 种。在阻燃剂方面,一些主要品种和

近期开发品种以及应用领域列入表 5。

无机工业化学品有溴化铵(压实型、粉状和液体 3 种);溴化钙(95%, 52%液体 2 种), 目前生产能力为 8.0×10^4 t/a;溴化锌(密度 2.7);溴酸钠、溴酸钾、氢溴酸、溴酸钾——碳酸镁复合物(2 种)等。

表 5 DSBG 溴系阻燃剂主要品种及应用领域
Table 5 Bromine flame retardant series of DSBG and their application fields

名 称	牌 号	特征与用途
四溴双酸 A	FR-1524	印刷电路板, ABS
八溴联苯醚	FR-1208	ABS
十溴联苯醚	FR-1210	各种工程塑料
八溴醚	FR-720	PP
六溴环十二烷	FR-1206HT	聚苯乙烯, XPS
三溴苯酚	FR-613	印刷电路板
八溴三甲基酚萘	FR-1808	尼龙 6, 66, ABS, PP
溴化环氧树脂	F-2016	耐紫外 ABS
溴化环氧树脂	F-2400	耐紫外 PBT, 尼龙 6, 66
溴化环氧树脂	F-3020	耐紫外 HIPS
三溴新戊醇	FR-513	聚氨酯泡沫塑料, 专利产品
广谱溴系阻燃剂*	SaFRon-5000	用于多种高聚物
广谱溴系阻燃剂*	SaFRon-5201	用于多种高聚物
广谱溴系阻燃剂*	SaFRon-5262	用于多种高聚物

* 近期开发的品种

有机工业化学品和中间体有溴甲烷、溴乙烷、溴辛烷、溴氯甲烷和二溴乙烯等。

杀生剂包括 Biobrom C-103、Biobrom C-103L、Halobrom、Halobrom T、Halogene G 和 Halogene T, 其中 Halobrom 为溴氯二甲基海因(BCDMH)。

农用化学品有不同规格的溴甲烷(50%, 67%, 98%) 以及 Basamid-Dazomet、Telodrip 和 Telopic。

石油完井液有溴化钙(95%, 含 52%的液体卤水)、溴化钠(粒状 98%, 粉状 98%, 液体)、溴化锌、溴化锌—溴化钙卤水等。

约旦利用死海资源开发溴系产品是最近几年的事情, 1998 年 5 月约旦阿拉伯钾盐公司, 约旦死海工业公司与美国 Albemarle 公司共同签署了有关在约旦 Safi 建立世界规模的溴制品合资企业的谅解备忘录, 并组建约旦溴公司

(Jordan Bromine CO.-JBC) 总投资 1.5×10^8 美元, 计划在 3~5 年内在约旦建立起比较完整配套的溴系产品生产综合企业, 主要项目有: 溴素 5×10^4 t/a, 溴化钙 3×10^4 t/a, 四溴双酚 A 阻燃剂, 一期 1.25×10^4 t/a, 二期扩增至 3.75×10^4 t/a, 溴化钠, 氢溴酸(能力不清); 另有与之配套的氯气 3×10^4 t/a, 氢氧化钾 4.5×10^4 t/a。由加拿大 Agra Monenco 公司承担工程设计和装置建设。

3 镁资源开发^{[6-8][14]}

死海资源的开发利用, 无论是以色列还是约旦均从氯化钾、盐的提取开始, 进而溴及其加工产品, 以色列镁资源的开发始于上个世纪 70 年代, 是由死海方镁石公司的建立开始的, 约旦从死海提取镁资源则是近几年的事情。

以色列有 6 家公司生产氧化镁、氢氧化镁、氯化镁和金属镁, 能力分别为 10.9×10^4 t/a, $>1.2\times 10^4$ t/a, 10.0×10^4 t/a 和 5.5×10^4 t/a。约旦有两家公司已形成的生产能力分别为 $>5.0\times 10^4$ t/a, 1.0×10^4 t/a(氢氧化镁+轻烧氧化镁)和 25×10^4 t/a。详见表 6。

方镁石公司采用来自 Sdom 提取光卤石以后的高浓度母液, 含氯化镁 460~550g/L, 通过管线输运到 Mishor Rotem 的厂区, 在 Aman 热解炉中于 800℃ 条件下热解制得粗氧化镁, 粗制氧化镁经洗涤除去可溶性杂质后, 经水合制得氢氧化镁, 将氢氧化镁在 1 800~2 000℃ 条件下燃烧制得高纯氯化镁。副产盐酸用管线输运至 Rotem-Amfert 用于生产磷酸。

Aman 热解炉由 Joseph Aman 所发明, 从研发到应用经历了许多曲折, 直到 1967 年方过关。如今, 在以色列称之为 Aman Reactor 的热解炉已采用近 30 年, 并有 3 套大型设备在运行, 每年可提供 10×10^4 t 高纯度耐火级氧化镁。

方镁石公司的 Aman 热解法是世界上仅有的三套装置中最大的一套, 其余两套分别安装在斯洛伐克和奥地利, 目前仍在运营中, 在德国东部的一套装置已经关闭。

约旦 Safi 厂已经建成的氧化镁装置与 A-

man 法不同。Safi 厂采用优质的石灰石,矿山在 Qattana,距厂区仅 90 km。将石灰石煅烧,然后制成石灰乳,再与脱硼后的卤水反应生成氢氧

化镁沉淀,然后用压块机将氢氧化镁进行脱水,使其含水量降至 35%左右,最后在高温下燃烧制得烧结氧化镁。

表 6 从死海生产镁化学制品的厂家

Table 6 Manufacturers for the production of magnesium chemicals from Dead Sea

厂家名称	地址	产品	产能×10 ⁴ t/a	备注
以色列				
死海方镁石公司(DSP)	MishorRotem	氧化镁	9.5	死烧品用于耐火材料(70%),其余 30%为轻烧品用于橡胶制药。
	MishorRotem	氢氧化镁	0.3	食品添加剂,药用抗酸剂。
死海工厂(DSW)	Sdom	氧化镁	不清	
	Sdom	氯化镁	10.0	
死海溴集团(DSBG)	Sdom	氢氧化镁	0.3	用于阻燃剂
	Sdom	氧化镁	不清	
死海阻燃剂(DS MFR)	Mishor Rotem	氢氧化镁	0.6	用于阻燃剂
TDF(Tateho)	Mishor Rotem	氧化镁	1.4	电熔级与日本 Tateho 合资
死海金属镁(DSM)		金属镁	5.5	与德国大众汽车合资
约旦				
约旦氧化镁(Jomag)	Safi	氯化镁	5.0	耐火级
	Safi	特粒 MgO	1.0	轻烧级
		氢氧化镁		环保级
约旦死海工业(Jodico)	Safi	氯化镁	20.0	除冰雪、除尘、工业用
		六水盐		
约旦氧化镁(Jomag)	Safi	氯化镁	5.0	

方镁石公司是以色列最大的耐火级氧化镁生产厂家,所生产的氯化镁产品规格和实测数据见表 7。TDF 公司电熔级见表 7。约旦 Jomag

公司耐火级规格见表 8。2001 年死海化工产品总产量见表 9。

表 7 方镁石耐火级、TDF 电熔级氧化镁规格

Table 7 Specifications of the DSP fire-resistant grade and the TDF electrocast grade magnesium oxides

产品规格	方镁石公司		TDF 公司			
	CF 耐火级		TD-X 电熔级		TD-Z 电熔级	
	规格值	实测值	规格值	实测值	规格值	实测值
MgO/%	≥99.00	99.30	≥99.20	99.40	≥99.10	99.30
CaO/%	≤0.80	0.60	≤0.65	0.55	≤0.70	0.55
SiO ₂ /%	≤0.05	0.03	≤0.06	0.02	≤0.08	0.03
Fe ₂ O ₃ /%	≤0.07	0.04	≤0.07	0.04	≤0.08	0.05
Al ₂ O ₃ /%	≤0.05	0.03	≤0.05	0.02	≤0.08	0.03
B ₂ O ₃ /ppm	≤50	0	≤30	10	≤30	10
密度/(g/mL)	≥3.42	3.43—3.45	≥ 3.52	3.55	≥ 3.50	3.53
粒径/ μ m	70—90	—	—	—	—	—
标准粒径/mm	—	—	—	—	3—5	3—5

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w

有关死海的历史及其资源开发利用更为详细的早期和近期资料可参阅文献^[9-13]。

表 8 约旦 Jomag 耐火级氧化镁规格
Table 8 Specifications of the Jordanian Jomag fire-resistant grade magnesium oxides

产品规格	规格值
MgO/%	97~98
CaO/%	1.2~1.8
SiO ₂ /%	<0.3
CaO/SiO ₂	>3.0
R ₂ O ₃ /%	<0.2
B ₂ O ₃ /%	<0.01
粒径/ μm	120
密度/(g/mL)	>3.43

表 9 2001 年死海化工产品产量(10^4 t/a)
Table 9 Output of the chemical products from Dead Sea in 2001, in 10,000 tpa

产品	以色列产量	约旦产量
氯化钾	300.0	180.0
氯化钠	50.0	30.0
溴	25.0	5.0 *
氧化镁	10.0	6.0 *
氯化镁	0.1	
盐酸	1.0	
金属镁	3.5	

* 建设中。

4 结束语

以色列经过 70 多年的工作,在死海钾镁溴资源开发利用方面已具相当规模。在 Sdom 建立了庞大的日晒盐田基地和世界上规模最大的溴生产装置。在 Mishor Rotem 建立了品种繁多的溴产品生产基地和多种镁化学制品生产装置。在 Beer Sheva 设有实力雄厚的研发中心。从而使其溴镁产品特别是溴产品在全球市场中占有举足轻重的地位。

约旦在开发死海溴镁资源方面虽起步较晚,但它与美国 Albemarle 公司合作并引进了该公司的先进技术,具有规模大、品种多、高起点高技术含量的特点,是这一领域中的后起之秀。国内有丰富的盐湖资源,沿海地区盐化工生产也多涉及溴镁资源的开发利用,关注死海地区有关这一领域的进展,对我国同类产品的生产和研发会有借鉴作用。

参考文献:

[1] Anon·Exploiting Dead Sea potash[J]·Phosphorus & Potassium 1996, (202);26—33.

[2] Wisniak, J· The Dead Sea-A live pool of chemicals[J]·Indian Journal of Chemical Technology, 2002, 9(1); 79—87.

[3] Wisniak, J· The history of bromine from discovery to commodity [J]·India Journal of Chemical Technology, 2002, (3); 263—271.

[4] Lyday, P· A· “Bromine” in U·S· Geological Survey Minerals Yearbook—2001[M]· 2001. 14. 1—14. 10.

[5] Harben, P· Bromine[J]· Mining Engineering, 2001, 53(6); 24—26.

[6] Kendal, T· Fertilizers bear fruit[J]· Industrial Minerals, 2000, (11); 51—52.

[7] Harris, P· Caustic magnesias [J]· Industrial Minerals, 2002, (8); 25—37.

[8] Kandianis, F and Kandianis, V· High purity dead burned magnesias [J]· Industrial Minerals, 2002, (10); 40—45.

[9] Koichiro, Kubo Kenat, J· and Zisner, T· The history of Dead Sea and its salts industry[J]· 日本海水学会志, 1966, 20(1); 7—19.

[10] Kenat, J· The history of Dead Sea and its salts industry [A]· 2nd Symposium on salt [C]· Cleveland Cleveland; Ohio USA, 1965.

[11] Marcus, Y· Dead Sea Brines; Natural highly concentrated salt solution in Ionic Liquid [M]· 1981.

[12] Niemi, T· et al· the Dead sea; The lake and its setting [M]· Qxford university press, 1996.

[13] 胡昌亚· 死海自然盐的神奇 [M]· 台湾青春出版社· 1996.

[14] O· Driscoll, M· Back to basics [J]· Industrial Minerals, 2003, (11); 30—42.

Current State of the Development and Utilization of Bromine
and Magnesium Resources in Dead Sea

GUO Ru-xin

(*Tianjin Soda Works, Tianjin 300450, China*)

Abstract :The paper presents a review on the development and comprehensive utilization of bromine and magnesium resources in Dead Sea at Israel and Jordan. It covers the composition of brine, the mineral reserves, as well as the current state of the production of bromine, its derivatives and magnesium chemicals.

Key words :Bromine; Magnesium; Dead Sea; Israel; Jordan

(上接第 60 页)

Comparison of the Methods for Microanalysis of Boron

YANG Hai-yun, LI Hai-min, MENG Rui-ying

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

Abstract :This paper described briefly a few methods for microanalysis of boron, and compared the advantages and disadvantages of them. In particular, it emphasized that when boron was measured with methylene amine H, we must pay particular attention to some problems.

Key words :Boron; Microanalysis

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993 年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部已完成 2000 年—2003 年《盐湖研究》的合订本装订工作。合订本共计 3 册,每册仅收取工本费 90 元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971—6301683。