

利用盐湖卤水制取氢氧化镁的技术探索

刘玉胜^{1,2}, 刘翠³, 马培华¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;

3. 天津师范大学 化学系, 天津 300074)

摘要:我国盐湖中蕴藏有丰富的有色金属资源, 在开发过程中, 对镁资源的利用不够, 造成资源浪费。探索生产氢氧化镁产品的可行性工艺, 合理开发盐湖镁资源, 实现盐湖资源的综合利用, 具有重大的意义。

关键词:盐湖资源; 氢氧化镁; 阻燃剂

中图分类号: TQ132.2 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2004)02-0051-05

我国有丰富的内陆盐湖资源, 含有大量的 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Li^{+} 等有色金属离子。以青海察尔汗盐湖为例, 氯化镁的总储量达 $30 \times 10^8 t$, 占全国镁资源的70%以上。长期以来, 我国对于盐湖的开发仅限于采盐和制造钾肥。近年来, 由于电子行业的发展, 对锂的需求量大增, 使得盐湖中提取锂等轻金属的产业发展迅速, 在提锂过程中, 大量的镁只能当作杂质来除掉。目前我国以盐湖为基础的化工产业中, 对于卤水中的其他资源——尤其是含量丰富的镁, 未加以利用, 造成了大量的资源流失; 另外, 海盐生产中产生的苦卤也含有大量的镁(主要以氯化镁和硫酸镁的形式存在)。这就造成了每年有大量的镁以废液的形式被排入盐湖或是海洋, 既浪费了资源, 又污染了环境。因此, 如何在实际生产中对镁资源进行有效的利用和开发, 有着重大的意义。

1 主要镁产品及其用途

我国是世界上生产镁化合物的主要国家之一, 但主要原料以固体镁矿如菱镁矿、白云石、

水镁石等为主。主要产品为氧化镁, 其次为氢氧化镁和金属镁等。镁产品的主要用途如下:

1.1 耐火材料

主要用于钢铁工业中的氧化镁衬砖。

1.2 苛性煅烧氧化镁

主要用于水处理、铸造业和化学上的应用。另外, 用在农业上可做牛的饲料, 用来防治因缺镁而产生的牧草性痉挛病(grass staggers); 在医药上可用作倾斜剂和抗酸剂。

1.3 熔融氧化镁

因熔融氧化镁电阻率高, 杂质含量少, 用于电炉和加热元件中的绝缘材料。其中电子级熔融氧化镁可用于水加热元件及普通的加热系统, 还可用于洗衣机和烹调器等的外壳上作电绝缘体。

1.4 纳米级超细氧化镁

所谓纳米级氧化镁, 就是粒径介于 $1nm \sim 100nm$ 之间的超细氧化镁颗粒, 有着特殊的光、

收稿日期: 2003-08-01

作者简介: 刘玉胜(1978-), 硕士研究生, 无机化学专业。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

热、电、力学和化学功能。可用于制造致密的陶瓷材料,还可用于塑料、橡胶等的填充剂以及各种电子材料和催化剂载体等。

1.5 超细氢氧化镁

超细氢氧化镁形貌规则、粒径均一、表面积小,是一种高性能、无污染的理想阻燃剂,在制备电线、电缆、家电等方面有着重要的应用。

1.6 金属镁

金属镁主要以水镁石脱水料电解法来生产。主要用于铝合金、压铸件的制造和生产,还可用于日化,在汽车工业和国防工业中也有着应用。

2 镁产品市场分析

除超细氢氧化镁和金属镁以外,上述产品都属技术含量少、附加值低的传统产品。其中氧化镁的需求量主要取决于钢铁工业的消耗,而近年来炼钢用电弧炉和碱式氧化炉已经取代了传统的平炉和酸性钢炉,水冷却侧壁和炉衬用的氧化镁—铬也被氧化镁—石墨所代替。使得耐火材料的寿命延长,消耗减少,对氧化镁的需求量也大幅度下降。因此氧化镁市场目前较为萧条。金属镁曾一度走俏,但近年来受国际市场的影响,价格浮动较大。另一方面,目前采用的生产镁的工艺方法主要为皮江法,能源消耗高,而且污染严重,不适合可持续发展。因此发展科技含量较高,污染小的新型镁产业就变得十分重要。综合目前各种镁系产品,只有阻燃型超细氢氧化镁,由于国际市场潜力巨大,无环境污染而被看好。随着工业的发展,塑料、合成橡胶、纤维等高分子材料在汽车、电子设备、家电制造、建材等领域得到了广泛的应用。氢氧化镁阻燃剂外观为粉末状白色固体,无毒性 and 腐蚀性,具有良好的阻燃效果,并且在使用中不会产生有害气体,具有其他阻燃剂所无法比拟的优势。还能中和燃烧过程中产生的酸性有害气体,可以说是一种新兴的绿色阻燃剂。与目前应用的氢氧化铝相比,稳定性高,消烟能力更强,前景看好。

目前世界各国所使用的阻燃剂中,氢氧化铝占据绝大部分,传统的卤族阻燃剂的使用将进一步受限。鉴于氢氧化镁与其他类型阻燃剂相比,有着明显的优势,预计未来几年内,氢氧化镁的市场份额将会大幅度增长。而盐湖卤水中有着大量的镁资源,其含量约为钾的十几倍。以盐湖卤水中的镁为原料生产氢氧化镁,有着成本低、工艺简单等得天独厚的优势。不仅能带来良好的经济效益,而且解决了盐湖化工产业中镁的流失问题,既开发了资源,又避免了环境污染,是一种前景广阔产业。

3 主要工艺

3.1 目前国内外生产氢氧化镁的主要工艺方法

3.1.1 氢氧化钙法

利用氢氧化钙和含氯化镁的水溶液反应,生成氢氧化镁。该法优点是原料价廉易得,生产工艺简单。存在的主要缺点是产品杂质较多,不适合制备较高纯度的氢氧化镁,主要用于产品纯度要求不是很高的烟气脱硫、酸性废水中和等,如果能有效地控制和减少产品中的杂质,这种方法将有着良好的发展前景和应用价值。另外,据有关资料,现在有一种改良的氢氧化钙法,可以提高氢氧化镁的纯度,有着较好的应用前景。

3.1.2 氨法

利用氨水和含氯化镁的溶液反应,生成氢氧化镁。由于氨水的碱性弱,反应过程易于控制,产生的氢氧化镁纯度高、粒度分布较好,易于过滤。缺点是氨水的利用率较低,增加了生产成本,且容易造成环境污染。适用于医药、化学试剂以及电子级 $Mg(OH)_2$ 对纯度要求比较高的行业。

3.1.3 氢氧化钠法

用氢氧化钠溶液与含有氯化镁的溶液反应生成氢氧化镁沉淀。该法工艺较为简单,控制氢氧化钠的加入速度可以得到不同粒度分布的氢氧化镁沉淀,且产品的纯度较高,因而有较好的应用价值。

3.2 国内新近产生的几种方法

3.2.1 单纯氯化镁法

主要原理:

$$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{高温水解}} 2\text{HCl} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O} \uparrow$$

该工艺不用加其他任何辅助材料,直接用可溶性镁盐经煅烧制得氢氧化镁,工艺简单,原料的利用率较高。是一种生产氢氧化镁的新方法。

3.2.2 硫氢化钡法

用硫氢化钡与氯化镁溶液反应,制取氢氧化镁。

主要原理:

$$\text{MgCl}_2 + \text{Ba}(\text{SH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$$

该方法主要用于生产高纯氢氧化镁,产生的氢氧化镁纯度高、粒度均匀,产品质量较高。存在问题:形成氢氧化镁颗粒较小,过滤洗涤困难;另外,产生硫化氢和氯化钡均为有毒物质,可能会造成环境污染。

4 镁盐的生产现状

目前国际上的镁产品主要以镁砂为主,美国是镁砂的最大生产国,其次为日本。但近年来,我国的镁砂产业有了巨大的发展,在世界镁砂生产行业中的地位和影响力日益上升,我国已经成为世界上主要镁砂出口国之一;另外,我

国金属镁的产量已跃居世界第二,我国已经成为世界镁产业大国。

进入 20 世纪 90 年代,由于世界范围内镁砂产量大幅度增长,加上作为镁砂主要消费行业的钢铁产业对镁砂的需求量下降,国际市场镁砂价格持续走低,普通镁砂产业已无大的发展余地,美国、日本等国内的主要镁砂生产厂家有的甚至已经停产。因此,转变生产方向,研发技术含量和附加值相对较高的新型镁产品,例如氧化镁和超细活性氢氧化镁,已经成为世界镁盐产业的一个发展趋势。

我国的镁盐企业大部分规模较小,生产设备相对陈旧,形成不了规模生产,技术含量相对较低,在一定程度上制约了我国镁盐工业的发展。因此,扩大生产规模,提高产品的技术含量,已经成为我国镁盐产业的迫切要求。

5 可行性工艺研究

根据我国的盐湖产业的实际,从盐湖资源的综合利用出发,只有氢氧化钙法和氢氧化钠两种方法有好的实际应用价值。我们对这两种工业方法作了深入研究。

5.1 氢氧化钠法

主要反应式:

$$2\text{NaOH} + \text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NaCl}$$

主要工艺流程图:

从工艺流程简图可以看出,氢氧化钠法制

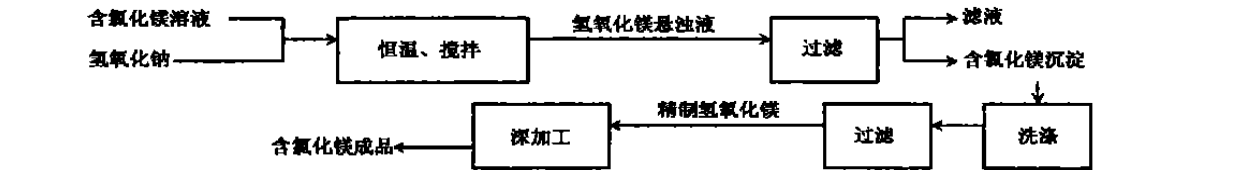


图 1 氢氧化钠法生产氢氧化镁工艺流程

Fig. 1 Technical flow chart for the production of magnesite hydroxide by the method of using sodium hydroxide

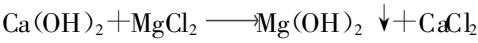
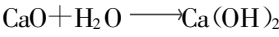
取氢氧化镁工艺操作简便,生产流程短且反应条件易于控制。另外,由于氢氧化钠的纯度比较高,因此在反应过程中不会引入其他的杂质,因而生产的氢氧化镁纯度也较高。需要注意的是,由于氢氧化钠碱性强,与氯化镁的反应速度快,易倾向于产生大量粒径极细的氢氧化镁小颗粒,使整个溶液呈现胶体状,造成过滤的困难,因此,控制氢氧化镁的加入速度和反应温度及溶液的 pH 值等反应条件是十分必要的。控制好氢氧化钠与溶液中氯化镁的反应速度,就

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

能得到理想粒径分布的粗制氢氧化镁，根据需要经过一定的深加工步骤，就能得到不同需要的氢氧化镁成品。

5.2 氢氧化钙法

主要反应式：



主要工艺流程图：

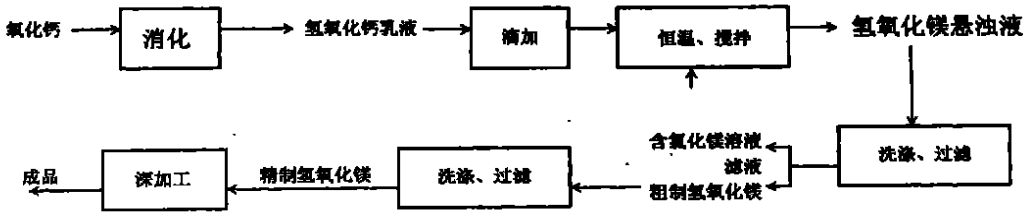


图 2 氢氧化钙法生产氢氧化镁工艺流程

Fig. 2 Technical flow chart for the production of magnesite hydroxide by the method of using calcium hydroxide

从工艺流程简图可以看出，该工艺流程操作也较为简单，与氢氧化钠法有相似之处。由于氧化钙市场价格较低，且易于购买，因此该工艺的成本相比氢氧化钠法和其他方法均有明显的优势。但由于氧化钙纯度不高，易含有许多重金属杂质，又由于市场上的氧化钙质量参差不齐，容易造成产生的氢氧化镁沉淀吸附或包含杂质，使制得的氢氧化镁纯度受到影响。另外，由于氢氧化钙乳液呈悬浊状态，氢氧化钙与氯化镁的反应速度较为缓慢，因此必须控制氢氧化钙乳液的加入速度，使氢氧化钙与氯化镁充分反应。否则，反应不充分，容易使产生的氢氧化镁沉淀中包含未反应的氢氧化钙杂质，既造成了原料的浪费，又降低了产品氢氧化镁的品质。

又由于市售氧化钙中可能含有的不溶性杂质比较多，反应过程中夹杂在氢氧化镁中，使得氢氧化镁的纯度受到很大的影响。采取措施：第一，采用纯度比较高的氧化钙。市售的氧化钙种类比较多，有的纯度不高，不适合作为反应物来使用；也有的纯度较高，在实际操作中应尽量采用纯度大于 98% 的氧化钙药品。第二，反应过程中氢氧化钙乳液的加入速度一定不能太快，以便于氢氧化钙能与溶液中的氯化镁充分反应，为此，反应中氢氧化钙乳液一般采取滴加的办法。在实际试验中我们研究发现，只要措施取得当，就能够提高产生的氢氧化镁的品

质，获得满意的产品。另外，在实验过程中，也未发现有关资料上说的难以过滤的问题，过滤速度也令人满意。

6 结 论

在实际实验中，用氢氧化钠法取得了令人满意的结果，不仅制得的氢氧化镁纯度较高，而且，由于反应过程中引入的钠离子为非杂质离子，因此也不会影响以后的反应进程，有利于盐湖卤水资源的综合利用，是一种较好的工艺方法。

解决好了杂质的问题，氢氧化钙法不失为一种好的工艺方法，有着良好的发展前景，较之氢氧化钠法，有着明显的成本优势，但其在反应过程中会引入钙杂质离子，除去钙离子的过程会引起溶液中有用轻金属离子的损失，使其收率降低，不利于盐湖卤水资源的综合利用，在实际操作中，还应当加以注意。

这两种工艺方法各有特点，在实际应用中，可以根据自身条件，选择应用。

7 展 望

我国的盐湖镁资源极其丰富，利用其中的镁来生产氢氧化镁，实现盐湖资源的综合利用，有着重大的现实意义。从国际市场上又传来好

的消息, 欧盟将取消对我国镁产品的反倾销税, 这对于我国的镁盐工业将是一个巨大的鼓舞。可以预计, 未来中国的镁盐出口将会大幅度增加。以盐湖镁资源生产氢氧化镁, 有着良好的发展前景。

参考文献:

[1] 天津化工研究院, 等. 无机盐工业手册[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社. 1994.

[2] 向兰, 吴会军, 金永成, 王金福. 阻燃型氢氧化镁的制备评述[J]. 海湖盐与化工. 2001, 30(5): 1-4.

[3] 梁星虹. 地下卤水综合利用技术和市场分析[J]. 海湖盐与化工. 2000, (1): 31-33.

[4] 汪贵元. 察尔汗盐湖镁资源及开发利用[J]. 无机盐工业. 2002 34(2): 37-38.

[5] 方裕勋, 等. 卤水—白云石法氢氧化镁沉淀过程试验和研究[J]. 无机盐工业. 1998, 30(2): 9-11.

[6] 郭如新. 氢氧化镁阻燃剂现状及发展前景[J]. 海湖盐与化工. 1996 25(3): 39-42.

[7] 郭如新. 氢氧化镁阻燃剂生产中的应用[J]. 海湖盐与化工. 1997 26(1): 5-10.

[8] 高善民, 等. 市场前景广阔的阻燃剂—氢氧化镁[J]. 化工进展. 2001, (8): 56-59.

[9] 白朝洪. 用氯化镁生产氢氧化镁和氯化镁的方法[J]. 无

机盐工业. 2002, 34(6): 22-23.

[10] 张喜荣. 分解法制取氢氧化镁新工艺的研究[J]. 无机盐工业. 2002 34(4): 31-35.

[11] 胡庆福, 等. 白云石氨化法制取氢氧化镁新工艺研究[J]. 化工矿物与加工. 2002, (2): 4-6.

[12] 张宝全. 柴达木盆地盐湖镁盐工业的发展及对策[J]. 海湖盐与化工. 2001, (3): 17-21.

[13] Boryta. Method for removing magnesium from brine to yield lithium carbonate[P]. US patent: 6143260.

[14] Skubla; Pavol, Bezak, et al. Magnesium hydroxide and process for production thereof[P]. US patent: 5476642.

[15] Berisko, Daniel W., Babu, Manyam. High—purity magnesium hydroxide and process for its production[P]. US patent: 6214313.

[16] BRASCH, ANDREA, et al. Process for the preparation of high—purity magnesium hydroxide and magnesium oxide from magnesium alkoxides[P]. US patent: 20020015677.

[17] Nakaya, Kenichi, Tanaka, Kunio. Magnesium hydroxide and process for its production[P]. US patent: 4695445.

[18] 向兰, 等. 试论我国西部盐湖镁资源的高度利用对策[A]. 2002 年镁盐年会资料[C]. 2002(2): 57-63.

[19] 徐丽君, 周仲怀. 苦卤综合利用技术的研究与开发[J]. 海湖盐与化工. 2001, 30(4): 5.

[20] 夏树屏, 宋明礼. 青海察尔汗盐湖的综合利用[J]. 海湖盐与化工. 1991, 20(2): 26-30.

Study on the Production of Magnesium Hydroxide
Using Brines from Salt Lakes

LIU Yu-sheng^{1, 2}, LIU Cui³, MA Pei-hua¹

- (1. Qinghai Institute of Salt Lakes, CAS, Xining 810008, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;
3. Chemistry Department of Tianjin Normal University, Tianjin 300074, China)

Abstract: Nonferrous metal resource is abundant in our country, While in the course of exploiting the salt lakes, the magnesium was neglected, which lead to the waste of brine resources. It is of signality to achieve the integrative utilization of salt lake resource by develeping feasible technincs to prduce magnesium hydroxide.

Key words: Salt lakes resource; Magnesium hydroxide; Flame retardant