

青海盐湖镁资源开发与利用研究进展

毕秋艳¹, 党力¹, 曹海莲^{2,3}, 高莉^{2,3}, 郭强^{2,3}, 柴克松³, 鲁云花^{4*}, 徐世爱^{1,3*}

(1. 青海大学化工学院, 青海 西宁 810016; 2. 青海大学机械工程学院, 青海 西宁 810016;

3. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237;

4. 重庆理工大学两江人工智能学院, 重庆 401135)

摘要:简要介绍了青海盐湖资源的分布、储量, 重点对青海盐湖镁资源的研究开发和利用现状进行了综述, 分析了其中存在的问题和关键技术瓶颈。在此基础上, 对未来青海盐湖镁资源的高值化利用和研究方向进行了展望, 并提出了相应的建议。

关键词:镁资源; 青海盐湖; 高值化利用; 研究方向

中图分类号: TQ132.2

文献标识码:

文章编号: 1008-858X(2022)01-0101-09

我国盐湖资源丰富, 是世界上盐湖最多的国家之一。据不完全统计, 全国已发现各类盐湖1500多个, 主要分布在青藏高原一带。青海盐湖主要为氯化物型和硫酸盐型, 是多矿种共存区。根据地矿部门提供的数据^[1], 青海盐湖已探明的矿产总储量为: 氯化钠 $3\,300 \times 10^8$ t、镁盐 65×10^8 t、氯化钾 10.4×10^8 t、氯化锂 0.19×10^8 t, 同时伴生硼、溴、碘、铷、铯等资源。丰富的钾资源储量为我国钾肥需求提供了有力保障。随着钾肥产业的发展, 每年有大量的镁老卤产生, 据统计每生产1 t氯化钾, 将产生8~10 t高镁老卤, 察尔汗盐湖地区钾肥企业每年排放的老卤折合成水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)约 $6\,000 \times 10^4$ t^[2]。大量的氯化镁副产物会被重新排放到盐湖中, 既造成了严重的资源浪费, 又对钾肥的可持续生产造成影响。因此, 如何合理利用镁资源, 采取有效的方法处理高镁卤水是一个迫在眉睫的问题, 盐湖镁资源的开发已成为实现盐湖资源高值化利用和服务地方经济的关键。

围绕盐湖镁资源的高值化利用, 国内外研究人员已开展了大量的基础和应用研究, 并取得了丰富的研究成果, 其中部分成果具有产业化前景, 甚至有一些已经开始了产业化生产。本文对盐湖镁资源的研究与开发利用现状进行了综述, 并对其中存在的问题进行了分析, 在此基础上对未来盐湖镁资源高值化利用的发展方向提出了建议。

1 青海盐湖镁资源开发和利用现状

1.1 金属镁

镁被誉为21世纪最具开发和应用潜力的绿色工程材料, 镁合金因其密度低、比强度高、阻尼性能好、抗电磁干扰能力强、易于回收等优点, 广泛应用于交通运输、航空航天、国防军工、3C电子等领域。目前, 金属镁冶炼的方法主要有硅热还原法和电解法。

硅热还原法是以硅铁为还原剂, 在高温真空

收稿日期: 2021-03-25; 修回日期: 2021-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(52063025, U20A20139); 青海省科技计划项目(2020-HZ-808, 2021-ZJ-939Q); 青海大学青年基金项目(2020-QGY-6); 青海省“昆仑英才·高端创新创业人才”项目; 重庆理工大学科研启动基金资助项目(2020ZDZ026)

作者简介: 毕秋艳(1985-), 女, 博士, 讲师, 主要从事盐湖资源开发利用研究和教学工作。Email: bqy1110@163.com。

通讯作者: 鲁云花(1992-), 女, 博士, 讲师, 主要从事盐湖资源开发利用研究和教学工作。Email: yunhualul@hotmail.com;

徐世爱(1966-), 男, 博士, 教授, 主要从事盐湖资源开发利用研究。Email: saxu@ecust.edu.cn。

条件下把氧化镁还原成金属镁。皮江法是硅热还原法中最具代表性的一种工艺,由于投资少、建设周期短、产品质量好等优点,成为我国最主要的金属镁冶炼工艺^[3]。但随着国家对企业节能减排的要求日益严格,皮江法冶炼污染大、能耗高的问题日益突显。

电解法的原理是电解熔融无水氯化镁,使其分解成金属镁和氯气。但是,水氯镁石脱水会生成含不同结晶水的氯化镁,其中碱式氯化镁会造成电解阴极钝化,增加槽渣量,降低电流效率。因此,水氯镁石脱水是制约电解法炼镁发展的瓶颈之一。目前的脱水工艺主要有,保护气氛脱水法、氨络合脱水法和复盐脱水法。国内研究较多的是氨络合脱水法和复盐脱水法,但尚未实现规模化生产。尽管氯化氢气氛保护脱水工艺对设备的耐腐蚀性要求高,但是产品质量好,生产过程自动化程度高,被认为是最先进的氯化镁脱水方法,已在挪威海德鲁公司实现工业化^[4-5]。青海地方企业引进此项目,但受高纯氯化镁制备、脱水、电解阳极国产化、电解设备耐氯腐蚀等关键技术影响^[6-7],该金属镁一体化项目未能顺利开展。

同时,研究学者针对于电解法制备金属镁进行了大量的研究工作。刘洋^[8]以水氯镁石及其它含水氯化物(如 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等)为原料,合成无水高纯电解质熔盐,电解共沉积法制备了镁基合金。张无量^[9]将制钾肥后得到的 MgCl_2 苦卤水,除杂精制成 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 饱和溶液,采用分离装置将 Mg^{2+} 分离还原成镁,固液分离得到金属镁粉。孙顺平^[10]将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热脱水得到氯化镁低水化合物($\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$),亚硫酸氯作为脱水剂与 $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 反应生成无水氯化镁,再电解制备金属镁。王永芳^[11]以天然光卤石为原料,除杂脱水得到无水光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$),进一步电解制备金属镁。

突破制约电解镁行业的关键技术,对提高金属镁生产效率与质量,实施盐湖资源可持续发展,增强国际竞争优势具有积极意义。

1.2 硫酸镁

根据所含结晶水的多少,硫酸镁(MgSO_4)分无水 MgSO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。在制革、肥料、印染、泻

剂等方面有广泛的应用。 MgSO_4 的生产方法有硫酸法、高温盐溶浸法、震荡转化法、二氧化硫催化法、盐湖苦卤法和苦卤复晒法,其中的盐湖苦卤法和苦卤复晒法是利用盐湖卤水生产 MgSO_4 的主要方法。目前,利用盐湖卤水制备 MgSO_4 的研究相对较少,大部分处于实验室研究阶段^[12],并且相关的研究以山西运城及新疆罗布泊盐湖为主。国内利用盐湖老卤生产 MgSO_4 的厂家主要是山西的相关公司企业,年产能为 4×10^4 t。

相较于作为无机盐产品出售,利用青海盐湖卤水生产的 MgSO_4 更主要用作制备碳酸镁(MgCO_3)、氧化镁(MgO)及无氯钾肥的生产原料。同时, MgSO_4 的低温析出机理、晶体尺寸及形貌的控制手段还需进行深入研究。

1.3 氯化镁

氯化镁常温下主要以六水化合物为主,俗称水氯镁石,是重要的工业原料。由于青海独特的自然资源和气候条件,使得盐湖提取钾肥以后的老卤,经过简单的盐田自然蒸发,无需纯化处理就可以获得高纯度的、优质的水氯镁石。水氯镁石可作为生产 MgSO_4 等镁盐、镁水泥、融雪剂及复合肥料的基本原料;作为金属镁电解法工艺中的初级原料,经脱水后制备无水氯化镁,再通过电解无水氯化镁制备镁金属;也可制取低温复合相变储热材料^[13]。根据青海地区盐湖的特点,水氯镁石最主要的作用在于作为生产氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、氧化镁(MgO)、镁砂、镁水泥、镁基插层材料等具有较高附加值的镁基产品的原材料及电解制备金属镁,如能解决氯化镁脱水这一世界性难题,将大大促进“金属镁一体化”项目的顺利实施。

1.4 氢氧化镁

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为白色固体粉末,微观形貌包括无定形、花球状^[14]、六角片状^[15]、纤维状、棒状等。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有阻燃抑烟、环保无毒、吸附能力强、价格低廉等优点,被广泛用作聚合物复合材料的阻燃抑烟剂、烟气脱硫剂、废水处理剂、纸浆漂白剂及食品添加剂等。目前,青海地区已建成多条 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生产线,如 2013 年建成 10×10^4 t 高纯 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 项目,规划 PVC 一体化项目中包含

$14 \times 10^4 \text{ t Mg(OH)}_2$, 以及 $2 \times 10^4 \text{ t}$ 和 $1 \times 10^4 \text{ t Mg(OH)}_2$ 项目等。 Mg(OH)_2 的制备方法主要有沉淀法、热解—水合法^[16]。

1) 沉淀法

青海地区的 Mg(OH)_2 生产多采用沉淀法,其以提钾后的富镁卤水、水氯镁石或氯化镁产品作为镁源,以碱类作为沉淀剂,通过直接沉淀或水热反应得到不同形貌、尺寸的 Mg(OH)_2 产品。按照沉淀剂的种类,大致可以分为以下几类。

i. 灰乳法

将氧化钙消化或直接配制一定浓度的石灰乳,再与可溶性镁盐反应即可得到 Mg(OH)_2 产品^[17-18]。该方法优点是消石灰或生石灰成本低,产品有较大的利润空间。然而,石灰乳中通常含硫酸根、硅、铁、硼等离子,容易形成石膏等杂质,影响产品纯度。此外,该方法制得的 Mg(OH)_2 容易聚集生成胶体,不但吸附反应体系中的其它杂质离子,而且过滤性能不佳,滤饼含水率高,后期干燥的能耗较高。因此,该方法制得的产品只适用于对纯度要求不高的行业,如烟气脱硫剂、废水处理剂等。

ii. 氢氧化钠法

将氢氧化钠配制成一定浓度的溶液或者直接使用固体颗粒,均可与可溶性镁盐反应制备 Mg(OH)_2 产品。孙淑英^[14] 针对盐湖生产中废弃的水氯镁石,设计了一种连续式反应器,制备出分散性良好的球状 Mg(OH)_2 。该方法条件温和、操作简单,已应用于青海地方企业年产 $14 \times 10^4 \text{ t}$ 生产线中。宋雪雪^[15] 提出一种双柱沉淀—水热法制备 Mg(OH)_2 的新工艺,成功制备了粒径 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 和 $1 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ 的六角片状 Mg(OH)_2 。

氢氧化钠为强碱,加入的瞬间即可与镁离子结合形成大量晶核,进而生长得到粒径较小的 Mg(OH)_2 ,因此该方法适用于制备高纯超细产品^[19]。然而,生产过程中的团聚和凝胶化问题同样会导致产品难以过滤,干燥过程能耗较高。此外,氢氧化钠较高的成本及对设备的腐蚀都是该方法不可忽视的问题。

iii. 氨法

以氨法制备 Mg(OH)_2 的报道多见于 2000 年左右^[20-21],后期研究主要以实验室为主^[22]。尽管氨水或氨气与镁离子反应的成核速率均较为缓

慢,但可生成高纯度、易过滤的 Mg(OH)_2 产品,副产品氯化铵可用作肥料,无废渣排出。不过,大规模生产需要配套合成氨工厂,前期投资巨大,且氨的强挥发性,操作环境比较恶劣,环保问题突出。

iv. 氨—石灰联合法

该方法将氨法副产物氯化铵与石灰反应,通过蒸氨工艺回收大部分氨,兼具氨法和石灰法的优点,既可得到纯度高、粒径大的 Mg(OH)_2 产品,又通过循环利用,减少氨的损失,降低能耗^[23]。该方法可实现连续自动化生产,生产效率高。然而,对该法产生的大量氯化钙废液的处理也是不容忽视的。

2) 热解—水合法

采用热解—水合法制备 Mg(OH)_2 有少量报道,该方法可制得产品粒径 D_{50} 为 $2.8 \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ 的片状 Mg(OH)_2 或阻燃级 Mg(OH)_2 ^[24-25],只是氯化镁水溶液热解能耗高,水化制得的 Mg(OH)_2 容易形成凝胶,过滤困难;后期干燥能耗高,副产大量低浓度盐酸,难以在本地消解^[26]。

1.5 氧化镁

MgO 主要用于制备耐火材料、取向硅钢片、纸张生产的填充料、钢球磨光剂、树脂及橡胶的增强剂等。青海多家企业主要依托当地 Mg(OH)_2 煅烧制备生产 MgO 。 MgO 生产方法分为直接热解法和前驱体法。

1) 直接热解法

即在一定温度下使水氯镁石^[27-28] 或七水硫酸镁^[29] 逐步分解,最终得到 MgO 产品。

i. 水氯镁石热解

利用水氯镁石直接煅烧制备活性 MgO 得到的产品纯度较低,粒径分布较大。喷雾热解法制备 MgO ,可使氯化镁分解率在 99% 以上,产品的纯度较高,但是高温下产生腐蚀性气体,对设备的要求特别高^[27]。张海宝^[28] 提出以高频热等离子体为高温热源、强化水氯镁石热解过程的新方法,可得到粒径在 $10 \sim 60 \text{ nm}$ 的 MgO 产品。

ii. 七水硫酸镁热解

青海地方企业和中国科学院所属单位共同开发了以 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料,天然气、煤气等为还原剂,采用低温还原—流化床热解技术生产出纯度 98% 以上的 MgO 产品。

2) 前驱体法

前驱体法是以氯化镁或其它形式的盐湖镁产品为原料,采用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、碳酸镁等前驱体制备 MgO 。

i. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 前驱体法

前文述及的青海地区所制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 均可作为制备 MgO 的前驱体。该方法所制备的中间产物过滤性好, MgO 产品粒径小且均匀^[30-32]。

ii. 碳酸镁前驱体法

徐徽等^[33]研究了碳酸氢铵—氨水热解法制备轻质 MgO 的工艺条件。任宏瑞^[34]、董碧岚^[35]均采用碳酸钠为沉淀剂、水氯镁石为镁源,分别沉淀或结晶得到三水和五水碳酸镁,经煅烧得到 MgO 产品。王素平^[36]以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为原料,制备碱式碳酸镁和三水碳酸镁前驱体,煅烧后得到片状及晶须状 MgO 。

1.6 镁水泥

镁水泥是一种气硬性镁质胶凝材料,包括氯氧镁水泥(MOC)^[37]、硫氧镁水泥(MOS)^[38]和碱式硫酸镁水泥(BMSC)^[39]。1867 年法国 Sorel 发明了 MOC,轻烧 MgO 与 MgCl_2 溶液组成 $\text{MgO} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 三元胶凝体系,水化反应产物主要为碱式氯化镁。与普通硅酸盐水泥类似,MOC 水泥凝结养护硬化后变成坚硬固体,可用作墙体、防火门、抢险救灾和修补工程^[40]。2014 年,利用盐湖工业废料 MgCl_2 与轻烧 MgO 为原料,青海省内第一条 MOC 水泥中试生产线在西宁市湟源县建成,MOC 水泥成本仅为普通硅酸盐水泥的 1/3,为青海省规模化生产镁水泥奠定了产业发展基础。

MgSO_4 代替 MgCl_2 制备的 $\text{MgO} - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 三元胶凝体系称为 MOS,与 MOC 最大区别是胶凝体系的酸根不同,MOS 解决了制约 MOC 行业发展的吸潮返卤、耐水性差等弊端。吴成友等^[38]在研究磷酸和磷酸盐对 MOS 性能影响时发现一个新的亚硫酸盐相 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (517 相),呈针状,不溶于水,高机械强度。这种以轻烧 MgO 、 MgSO_4 为主要原料,通过外加剂技术得到的新型镁质胶凝材料称为 BMSC。BMSC 的抗水、抗盐、护筋性能优于 MOS 和 MOC,不易吸潮反卤,可替代建筑保温材料领域的 MOC,但价格高于 MOC。

2 镁资源开发的未来趋势和方向

近年来,国外高附加值、功能化的镁系产品的开发与制造发展较快,然而我国的盐湖镁资源开发较晚,目前尚未形成规模化卤水镁资源开发模式。因此,合理利用镁资源制备高性能、高附加值的镁基功能性材料,例如制备高纯镁砂、镁基插层材料、高品质 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及无水碳酸镁等,是镁资源的可持续性开发与利用的重要导向标,同时也是降低盐湖卤水中的镁锂比、降低锂资源开发难度的重要方式,对促进盐湖资源向规模化、可持续化和产业化发展,提升我国填料工业在国际市场上的竞争力有深远的意义。

2.1 高纯镁砂

高纯镁砂是一种制备耐火材料的优质原料,指 MgO 质量分数大于 99% (国内为 98%),密度大于 3.40 g/cm 的烧结镁砂,具有良好的耐高温、耐腐蚀性及保温特性,广泛应用于钢铁、冶金、建材、国防、医疗等领域。高纯镁砂以含镁化合物为原料,制得轻烧 MgO 后经电熔或重烧获得高纯镁砂,或者直接煅烧/热解得到高纯镁砂。主要有菱镁矿法和卤水法两类制备高纯镁砂的方式,以下重点介绍卤水法制备高纯镁砂。

1) 卤水沉淀法制备高纯镁砂

通过向卤水中加入沉淀剂,经洗涤和化学精制等方法除去杂质离子后得到高纯镁砂。根据沉淀剂的不同,分为纯碱法、碳铵法、石灰法和氨法等。谢焱^[41]采用纯碱法,选用椰壳活性炭为添加剂制备得到了纯度高于 98.5% 的烧结镁砂。研究发现在制样的过程中,纳米 MgO 的加入可以提高镁砂的体积密度,降低气孔率。李陇岗^[42]以青海察尔汗盐湖 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,利用氨法制备了 MgO 质量分数 >99.5%、密度为 3.55 g/cm³ 的高纯镁砂,开发出反向加料和料浆部分回返的新工艺。

2) 卤水直接热解法制备高纯镁砂

Aman 法是 Aman 在 20 世纪 50 年代开发的利用 MgCl_2 水合物直接热解生产高纯 MgO 的工艺^[43]。该工艺具有操作简单、工艺流程短、分解时间短、烧结性能好、无需酸预处理等优点。但过

程能耗较高,喷雾热解中生成的氯化氢气体对设备腐蚀严重,粉尘捕集难度大,环境污染较为严重。

陈侠等^[44]在 Aman 法基础上进行改进,卤水原料经真空蒸发、结晶等过程除去杂质后经喷雾脱水生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,经动态热解、洗涤、干燥、煅烧后获得高纯镁砂。该法已实现工业化,制得了纯度达 99.0% 的镁砂产品。

此外,还有以盐湖卤水热解轻烧 MgO 为原料,经电弧炉制备高纯镁砂的电熔法^[45]等。

制备出性能优越的高纯镁砂,关键在于提高 MgO 的结晶度及减少其杂质含量,特别是硼含量,其生成的低熔点杂质相,会严重影响镁砂的工作性能。由青海当地盐湖卤水氯镁石制取高纯镁砂的生产技术,解决了国内盐湖镁资源开发生产高纯镁砂多项关键性技术难题,其在低成本开发高纯镁砂方面具有巨大潜力。

2.2 镁基插层材料

通常将具有插层结构并具备特定功能的插层化合物称之为插层材料,所谓镁基插层材料即材料中的一种金属离子为 Mg^{2+} 。最常见的插层材料为水滑石类插层材料,其为层状双/三金属氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)。LDHs 具有较大的比表面积、优良的结构记忆效应、酸碱双功能性及层间离子可交换特性,广泛应用于医药、水处理、功能材料,如热稳定剂、缓蚀剂、紫外阻隔剂等领域。研究者围绕利用青海盐湖卤水中的氯化镁为镁源制备镁基插层材料做了大量的研究。其中,王敏^[46]、邓小川^[47-48]、段雪^[49]等进行了系统性的研究。该方法最大的优势在于获得镁基插层材料的同时,降低卤水中的镁锂比(由最初的 20.02 下降至 0.85)^[48],这为解决高镁锂比盐湖卤水中的镁锂分离难题提供了新思路。

此外,以上研究成果还可以提高卤水中硼资源的有效利用。吕亮等^[50]以青海富硼富锂卤水为原料,制备获得了具有高效抑烟阻燃性能的硼酸根插层的 $\text{MgAl}-\text{B}$ LDHs 材料。王敏等^[46]研制出了一种利用高镁锂比盐湖卤水制备镁基插层功能材料联产硼酸的工艺,为低成本生产镁基功能材料及高值化利用镁硼资源提供了研究思路。段雪等^[49]在以盐湖卤水为镁源制取镁基插层材

料方面取得了新进展,并尝试了相关研究成果的产业化。2020 年与青海当地企业联合,设立了利用青海盐湖镁资源生产镁基插层结构功能材料(年产 2000 t)的生产线,计划 2021 年正式投产。尽管如此,镁基插层材料的主体层板、层间客体结构与材料性能的构效关系、层间距的可控调节、插层纳米复合材料的制备以及适用于青海盐湖的先进镁基插层材料的制备技术等问题仍需要进行深入研究。

2.3 高品质氢氧化镁

青海地区的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 开发与生产已有 20 余年历史,但目前绝大多数产品还只是普通型 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,且不同企业的产品种类高度雷同,缺少高品质、高附加值的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产品。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 最大的用途即作为聚合物基体的阻燃剂,但其较低的阻燃效率、易团聚且相容性差等问题大大限制了其更广泛的应用。因此,针对不同基体,开发出阻燃效率高、相容性佳的改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 势在必行。兰生杰^[51]采用不同类型的硅烷偶联剂对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行改性,得到了不同硅烷偶联剂与阻燃剂性能之间的构效关系,为下一步高品质 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 材料的开发提供了参考。

特异的形貌赋予 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 更高的价值,如纤维状或棒状的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在聚合物复合材料的增强增韧等方面表现出更好的效果。不同形貌及尺寸的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的比表面积和吸附效果的差异也非常大。因此,针对不同领域的具体应用要求,开发低成本、高纯度、比表面积各异的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产品是未来的主要研究方向。

2.4 无水碳酸镁

无水碳酸镁,即正碳酸镁,其晶体结构中不含结晶水,分子式为 MgCO_3 。碳酸镁是近年来受到很大关注的一种无机盐,目前在售的碳酸镁主要是水合碳酸镁或者碱式碳酸镁,而非无水碳酸镁。无水碳酸镁可代替碱式碳酸镁和水合碳酸镁添加到塑料、橡胶、陶瓷以及日用品中,具有阻燃、补强和抗磨等作用。最重要的是无水碳酸镁可在 300~500℃ 之间分解,分解过程单位反应吸热量高(约 864 J/g),同时其分解可产生大量 CO_2 和 MgO , CO_2 能有效稀释氧气及可燃性气体,而分解

产生的活性 MgO 可覆盖在材料上,能阻隔热/质传递,因此无水碳酸镁可作为各种聚合物材料的阻燃抑烟添加剂,也可用于制备防火隔热材料等。

无水碳酸镁主要来自天然菱镁矿,但是由菱镁矿生产出的无水碳酸镁品质不高,含有较多杂质,所以附加值较低,缺乏竞争优势。近 10 年来,国内外关于无水碳酸镁合成的报道较多,但仍然没有实现大规模工业化生产。这主要是由于常温常压下, Mg^{2+} 极易和水分子或者 OH^- 结合生成含水的碳酸镁,因此目前报道的制备无水碳酸镁的方法通常是在高温高压条件下进行的,制备方法主要分为^[52-53], 1) 碳化法,主要是将 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 或 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等分散在反应介质(水或有机溶剂)中,持续通入 CO_2 ,在一定碳化压力下,于 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 反应一定时间制得无水碳酸镁;2) 水热沉淀法,采用的碳源多为 CO_2 和可溶性碳酸盐(碳酸钠,碳酸铵,碳酸氢铵等)或尿素和六亚甲基四胺;采用的镁源有工业可溶性镁盐(氯化镁,硫酸镁,乙酸镁)、盐湖卤水、含镁矿石浸取母液等,在 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 下反应 12 h 以上可制得无水碳酸镁。

显然,开发一种工艺简单、成本低廉的无水碳酸镁的规模化制备方法,对于无水碳酸镁的大规

模应用具有重要意义。特别是,如果能利用盐湖副产物高镁卤水为起始原料,制备出高品质的无水碳酸镁,对于盐湖资源的高值化利用意义重大,也能使盐湖资源更好地服务地方经济。本课题组在无水碳酸镁的制备和应用方面做了一系列基础研究。1) 开发了一种简单高效的水热法制备无水碳酸镁。利用抗坏血酸为碳源,氯化镁/硫酸镁为镁源,不添加任何表面活性剂,在 180°C 水热条件下,反应 2 ~ 3 h 制备出形貌多样、粒径均一的无水碳酸镁,如图 1 所示^[54]。2) 利用尿素为碳源,氯化镁/硫酸镁为镁源,在 180°C 水热条件下,制备出分散性良好的球状、立方体状无水碳酸镁。本课题组报道的方法大大提高了反应效率,缩短了反应时间(仅需 2 ~ 3 h),为大规模制备无水碳酸镁提供了可能,同时研究了无水碳酸镁的表面性质及其对聚氯乙烯的抑烟阻燃性能。3) 利用盐湖老卤和尿素为原料,制备出粒径在 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 左右、分散性良好的无水碳酸镁,目前无水碳酸镁产率达到 67% 左右,如图 2 所示^[55]。但是,在利用盐湖老卤制备无水碳酸镁过程中,如何进一步提高反应效率,简化反应流程,制备出尺寸均一、形貌多样、分散性良好的无水碳酸镁粉体仍需继续深入研究。

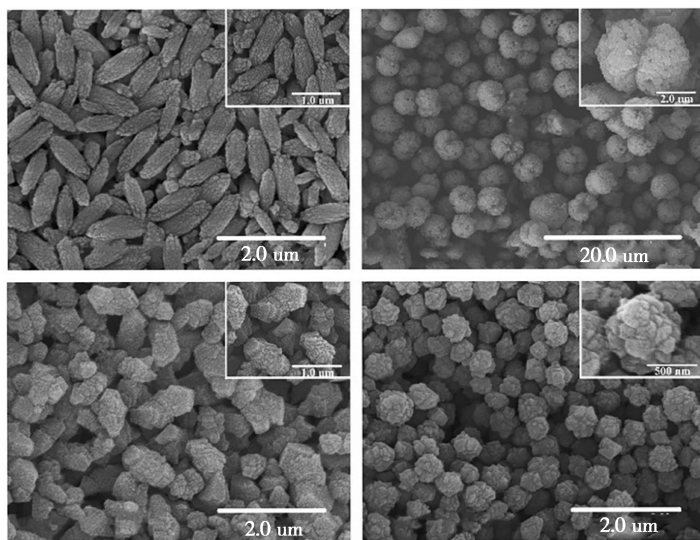


图 1 不同形貌的无水 MgCO_3 的扫描电子显微镜结果图

Fig. 1 SEM results of different morphologic anhydrous MgCO_3

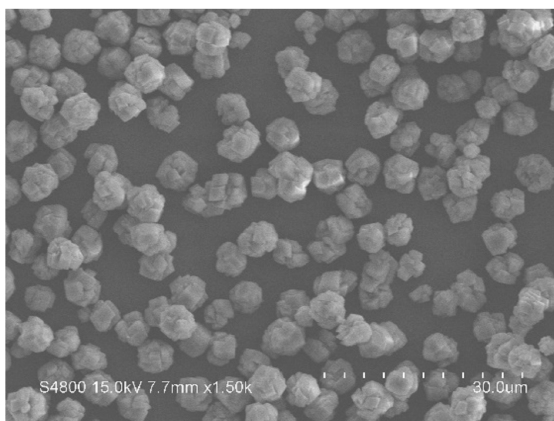


图2 利用盐湖老卤制备的无水 MgCO_3 的扫描电子显微镜结果图

Fig. 2 SEM results of anhydrous MgCO_3 prepared by salt lake brine

2.5 其它镁基功能材料

利用盐湖卤水制备的其它镁基功能材料,如碱式硫酸镁晶须(MOSw)^[56]、(碱式)硼酸镁晶须、复合型融雪剂^[57]等也在不断开发和研究中。其中,MOSw作为一种典型的无机镁盐晶须,化学组成为 $x\text{MgSO}_4 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 。最常见的MOSw制备方法是硫酸镁加碱水热反应法。本课题组在前期工作中对MOSw的表面改性^[58]及其对聚合物基体的增强、阻燃方面^[59-60]进行了系统性探索,相关研究结果表明MOSw不仅能够起到增强、增韧聚合物的作用,而且表现出优异的阻燃性能;采用月桂酸、有机磷酸酯等改性可以有针对性地改善复合材料的性能。

3 结 论

青海盐湖具有丰富的镁资源,具有巨大的潜在经济价值。目前青海盐湖镁资源的开发利用主要集中在氢氧化镁、氧化镁等产品上,且存在产品品质不高、工艺技术不够先进、附加值低等缺陷,远没有发挥出青海镁资源的优势,对地方经济的贡献度有待进一步提升。虽然不少企业都开发出了基于盐湖镁资源的氢氧化镁产品,但是普遍存在颗粒形状不规则、平均粒径大且粒径分布宽等缺陷,与国外的同类产品相差甚远,缺乏竞争力。未来青海盐湖镁资源的开发利用,应将重点放在新型镁基功能材料,如镁基插层材料、无水碳酸

镁、高纯镁砂等方面,以提高镁产品的经济价值。应进一步加强基础研究,特别是重点研究氢氧化镁结晶过程的动力学和热力学,探明影响氢氧化镁晶体生长的各种因素,从而实现氢氧化镁形貌和尺寸的可控制备,开发出高品质氢氧化镁产品。此外,应加大对高纯氯化镁、高纯硫酸镁的研究和开发力度,以扩大青海盐湖镁资源在医药、催化、有机合成、食品以及保健品等高附加值领域的应用。

参考文献:

- [1] 吴蝉. 青海盐湖锂资源合理开发刍议[J]. 青海科技, 2017, 24(4): 25-31.
- [2] 徐徽. 从世界纯碱发展历史谈青海盐湖镁资源开发技术路线与镁产业发展前景[C]// 巩义: 2018年镁化合物行业年会暨行业发展论坛论文集, 2018, 90-99.
- [3] 梁冬梅. 皮江法炼镁还原炉节能技术的现状与发展[J]. 有色冶金节能, 2018, (5): 15-19.
- [4] 刘瑜. 探究金属镁生产技术现状及发展[J]. 山西冶金, 2014, (3): 5-7.
- [5] 王芹, 郭亚飞, 王士强, 等. 水氯镁石脱水技术的研究进展[J]. 无机盐工业, 2011, 43(4): 6-10.
- [6] 强晓超, 韩永福, 李旗帅. 浅谈关于电解镁实验中存在的问题及对策[J]. 世界有色金属, 2018, (15): 278-280.
- [7] 刘明, 朱毅, 刘国建, 等. 大型电解槽用石墨阳极生产工艺试验研究[J]. 炭素技术, 2019, 2(38): 62-64.
- [8] 刘洋. 由水氯镁石直接合成熔盐电解制备镁合金[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [9] 张无量. 一种制备金属镁粉的方法: 中国, 102586810A[P]. 2012-07-18.
- [10] 孙顺平, 赵兵, 张猛, 等. 一种金属镁的制备方法: 中国,

- 105386082[P]. 2015-11-06.
- [11] 王永芳. 天然光卤石脱水电解法生产金属镁工艺研究[J]. 化工管理, 2017, (14): 35-37.
- [12] 李刚. 利用盐湖卤水制取七水硫酸镁的研究[J]. 盐湖盐与化工, 2000, 29(3): 27-29.
- [13] 刘立平. 海卤水中镁盐行业发展现状及趋势分析[C]//海东: 2020年镁化合物行业年会暨专家工作会议论文集, 2020, 31-35.
- [14] 孙淑英, 宋兴福, 张登科, 等. 废弃水氯镁石反应结晶制备高纯氢氧化镁[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12F): 298-300.
- [15] 宋雪雪, 李丽娟, 姬连敏, 等. 纳米及微米级六角片状氢氧化镁的制备[J]. 盐湖研究, 2018, 26(2): 66-74, 80.
- [16] 邓信忠. 水氯镁石电沉积制备氢氧化镁及其改性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
- [17] 韩海波, 赵华, 刘润静, 等. 卤水-石灰乳法制备纳米氢氧化镁新工艺研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(2): 31-32+42.
- [18] 石瑾, 赵有璟, 王敏. 石灰法制备氢氧化镁工艺研究[J]. 无机盐工业, 2017, 40(9): 45-47.
- [19] 刘凯, 梁渠, 庞莎莎, 等. 高镁锂比盐湖卤水中锂镁沉淀法的分离研究[J]. 化学试剂, 2017, 39(5): 534-538.
- [20] 孙庆国, 肖学英, 宋明礼, 等. 高分散氢氧化镁的制备[J]. 盐湖研究, 1999, 7(2): 35-42.
- [21] 邓新荣. 盐湖氯化镁石制取超细阻燃性氢氧化镁的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
- [22] 宋雪雪, 李丽娟, 刘志启, 等. 氨气法制备氢氧化镁工艺研究[J]. 化学工程, 2014, 42(6): 74-78.
- [23] 吴礼定, 曾波. 钾肥副产镁资源制备氢氧化镁的生产技术[J]. 盐业与化工, 2012, 41(6): 26-30.
- [24] 印万忠, 李红梅. 盐湖氧化镁制备氢氧化镁的研究[J]. 金属矿山, 2007, 7: 36-39+56.
- [25] 张珍. 盐湖煅烧镁渣锂镁分离及新型氢氧化镁阻燃剂的研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2009.
- [26] 陈侠, 王利莎, 陈丽芳, 等. 氧化镁水合制备氢氧化镁研究[J]. 盐业与化工, 2012, 41(3): 7-10.
- [27] 都永生, 孙庆国, 火焱, 等. 氯化镁喷雾热解制备氧化镁的研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(4): 13-14+25.
- [28] 张海宝, 曹腾飞, 程易. 高频热等离子体热解水氯镁石沉积氧化镁薄膜[J]. 化工学报, 2014, 65(10): 4191-4195.
- [29] 马玉文, 冯雅丽, 李浩然. 天然气还原热解硫酸镁制备高纯氧化镁[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(1): 85-90.
- [30] 刘卫平. 盐湖镁资源制备高纯轻质氧化镁工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [31] 徐日瑶, 刘荣义, 马雅琳. 青海盐湖氯化镁石脱水、电解制镁及高纯氧化镁生产联合工艺[J]. 轻金属, 2002, (3): 46-49.
- [32] 郭光远. 盐湖氯化镁石制取高纯氧化镁工艺研究[J]. 盐湖盐与化工, 2005, 34(3): 12-13, 16.
- [33] 徐徽, 苏元智, 李新海, 等. 盐湖氯化镁石制取轻质氧化镁的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1776-1781.
- [34] 任宏瑞, 陈镇, 党杰, 等. 轻烧氧化镁及其前驱体的制备[J]. 盐业与化工, 2012, 41(9): 18-22, 27.
- [35] 董碧岚. 水氯镁石纯碱反应结晶-煅烧制备高纯氧化镁过程研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [36] 王素平. 高活性氧化镁的制备与吸附性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [37] 马慧, 关博文, 王永维, 等. 氯氧镁水泥胶凝材料的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(15): 103-107.
- [38] Chengyou Wu, Hongfa Yu, Huifang Zhang, Jinmei Dong, Jing Wen, Yongshan Tan. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement[J]. Materials and Structures, 2015, 48(4): 907-917.
- [39] 吴成友, 邢赛南, 张吾渝, 等. 碱式硫酸镁水泥水化规律研究[J]. 功能材料, 2016, 47(11): 120-124.
- [40] 高莉, 阮士旺, 周壮, 等. 菱镁保温板的防水性能研究[J]. 消防科学与技术, 2016, 35(5): 607-608.
- [41] 谢垚. 用六水氯化镁制备高纯镁砂工艺[J]. 化工进展, 2014, 33(3): 714-718.
- [42] 李陇岗. 青海盐湖氯化镁石制备高纯镁砂研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2005.
- [43] Aman J J. Improvements in or relating to the thermal decomposition of certain chlorides and sulphates: GB793700A[P]. 1958-04-23.
- [44] 陈侠, 陈丽芳. 用六水氯化镁工业化生产高纯氧化镁的新工艺[J]. 盐业与化工, 2008, 37(3): 13-16.
- [45] 谢祥. 盐湖卤水热解氧化镁制备高纯电熔镁砂的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [46] 王敏, 王怀有, 赵有璟, 等. 一种利用高镁锂比盐湖卤水制备镁基水滑石联产硼酸的方法: 中国. CN105217644A[P]. 2016-1-6.
- [47] 樊发英, 邓小川, 唐志雷, 等. 镁基水滑石的应用及制备研究进展[J]. 盐湖研究, 2020, 28(3): 18-27.
- [48] 张毅. 镁基水滑石紫外阻隔材料的制备及在聚丙烯中的应用[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2019.
- [49] 北京化工大学: 我校“2000吨镁基插层结构功能材料”产业化项目落地青海省[DB/OL]. [2020-05-14]. <https://hdtz.buct.edu.cn/2020/0514/c2460a126321/pagem.htm>.
- [50] 吕亮, 李建光, 王玉林, 等. 一种盐湖卤水中硼资源的利用方法: 中国. CN111362285A[P]. 2020-7-3.
- [51] 兰生杰. 氢氧化镁表面改性机理及其在EVA中的应用研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2017.
- [52] 李俊强, 叶俊伟, 李鑫, 等. 单分散微平行六面体无水碳酸镁的简易合成方法[J]. 中国粉体技术, 2008, 14: 155-158.
- [53] 梁文, 胡志明, 李和平. 一种在高温高压下制备无水碳酸镁的方法: 中国. 201610466785.0[P]. 2016-08-23.
- [54] Lu Y H, Zhao C Y, Khanal S, et al. Controllable synthesis of hierarchical nanostructured anhydrous MgCO_3 and its effect on

- mechanical and thermal properties of PVC composites [J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2020, 135, 105926.
- [55] Zhao C Y, Lu Y H, Zhao X H, *et al.* Synthesis of MgCO_3 particles with different morphologies and their effects on the mechanical properties of rigid polyvinyl chloride composites [J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, 60 (3): 316 – 326.
- [56] 唐志雷, 卿彬菊, 樊发英, 等. 盐湖提锂副产氢氧化镁制备碱式硫酸镁晶须 [J]. 盐湖研究, 2017, 25 (4): 64 – 71.
- [57] 曾忠民, 刘志启, 李丽娟, 等. 盐湖氯化镁融雪剂融冰效果的研究 [J]. 盐湖研究, 2016, 24 (4): 54 – 58.
- [58] Dang L, Nai X, Zhu D, *et al.* Study on the mechanism of surface modification of magnesium oxysulfate whisker [J]. Applied Surface Science, 2014, 317: 325 – 331.
- [59] Dang L, Nai X, Liu X, *et al.* Crystallization, mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene composites reinforced by magnesium oxysulfate whisker [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35 (5): 659 – 671.
- [60] Dang L, Tang D, Du X, *et al.* Synergistic effects of magnesium oxysulfate whisker and multiwalled carbon nanotube on flame retardancy, smoke suppression, and thermal properties of polypropylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137 (40): 49210.

Development and Utilization of Magnesium Resources in Qinghai Salt Lakes

BI Qiu-yan¹, DANG Li¹, CAO Hai-lian^{2,3}, GAO Li^{2,3}, GUO Qiang^{2,3},
CHAI Ke-song³, LU Yun-hua^{4*}, XU Shi-ai^{1,3*}

(1. School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining, 810016, China;

2. College of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining, 810016, China; 3. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237, China;

4. School of Artificial Intelligence, Chongqing University of Technology, Chongqing, 401135, China)

Abstract: In this review, the distribution and mineral reserves of Qinghai salt lakes are briefly introduced. And the research, development and utilization of magnesium resources in Qinghai salt lakes are summarized. The problems and key technical bottlenecks in magnesium resource utilization are analyzed. Based on this, the future trends in high value utilization and research of magnesium resources in Qinghai salt lakes are prospected, and the corresponding suggestions are put forward.

Key words: Magnesium resource; Qinghai salt lakes; High value utilization; Research orientation