

# 青海盐湖水氯镁石利用技术现状\*

马广超, 狄跃忠, 彭建平, 王耀武, 冯乃祥

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:**我国青海盐湖资源丰富,但由于开发初期只注重提取氯化钾,副产的废卤水外排经日晒蒸发形成大量水氯镁石,镁资源浪费的同时对盐湖生态环境造成严重破坏,因此水氯镁石资源的综合利用问题亟待解决。文章介绍了利用盐湖水氯镁石制备金属镁、氧化镁和氢氧化镁的工艺技术现状及其存在的问题,并对盐湖水氯镁石利用技术的发展趋势进行分析与展望。

**关键词:**水氯镁石;金属镁;氧化镁;氢氧化镁

**中图分类号:**X756 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)03-0160-07

**DOI:**10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.03.025

## Utilization Technical Status of Bischofite in Qinghai Salt Lake

MA Guangchao, DI Yuezhong, PENG Jianping, WANG Yaowu, FENG Naixiang  
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Qinghai salt lake is rich in resources. However, due to the initial development only focused on the extraction of potassium chloride, a large amount of bischofite was generated from the discharged by-product of waste brine under the sun. It not only caused the waste of magnesium resources, but also did serious damage to the ecological environment of the salt lake. Therefore, the comprehensive utilization of bischofite resource needs to be solved urgently. The technology status and existing problems of the preparation of magnesium, magnesium oxide and magnesium hydroxide from the salt lake bischofite were introduced in this paper. Meanwhile, the development trend of the utilization technology of the bischofite in the salt lake was analyzed and forecasted.

**Key words:** bischofite; magnesium metal; magnesium oxide; magnesium hydroxide

## 引言

盐湖通常是指含盐量大于  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的湖泊,中国为多盐湖国家,已知盐湖 1 500 多个,主要集中在青海、西藏、新疆和内蒙古等地,尤其是青藏高原地区,盐湖资源十分丰富,是世界上盐湖的主要分布地区之一。盐湖中有大量的镁、锂、钾、铯、硼、碘等矿产资源,我国的盐湖企业对资源的开采大部分以粗放的方式,开发出的品种少,利用率低,许多的资源没有得到有效的利用。

青海柴达木盆地盐湖属于高氯镁型盐湖,盐湖卤水中蕴含着丰富的镁资源<sup>[1]</sup>。以青海察尔汗盐湖为例,察尔汗盐湖是我国最大的可溶性钾镁盐矿床。湖中蕴藏着极为丰富的钾、钠、镁、硼、锂、溴等自然资源<sup>[2]</sup>,总储量为 600 多亿 t,其中氯化钾表内储量为 5.4 亿 t,占全国已探明储量的 97%;氯化镁储量为 16.5 亿 t,占全国镁盐资源的 74%,均居全国首位。但目前仍然停留在以提取 KCl 为主的钾肥工业上,察尔汗盐湖地区是我国最大的钾肥工业生

\* 收稿日期:2019-03-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21878045)

作者简介:马广超(1993-),男,河北邢台人,硕士研究生,主要从事水氯镁石综合利用研究。

通信作者:狄跃忠(1983-),男,山西大同人,讲师,主要从事轻金属冶金及轻金属资源综合利用。

产基地,年产量已超过 500 万 t,占我国钾肥生产量和国产钾肥销售额 96%,然而每生产 1 t 的氯化钾肥就会产生 40 m<sup>3</sup> 的 MgCl<sub>2</sub> 卤水。早期就地排放,造成企业周围老卤泛滥,目前大多采用远距离排放方式排回盐湖,经日晒蒸发形成水氯镁石(MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)。随着氯化钾生产规模的不断扩大,上述处理方式导致副产的水氯镁石逐年增加,不仅造成镁资源的浪费,而且对盐湖自然生态平衡造成严重破坏并形成盐湖“镁害”<sup>[3]</sup>。

表 1 镁资源可开发矿床保有储量

Table 1 Reserves of mineral deposits that can be developed by magnesium resources

地区	氯化镁/万 t	硫酸镁/万 t
察尔汗	249 799.9	
马海	26 843.5	4 356.1
大柴旦	1 780.4	1 668.9
小柴旦	45.5	
西台吉乃尔	20 923.3	
东台吉乃尔	6 283.9	
昆特依	24 673.4	34 922.4
大浪潭	57 842	117 120.9

据分析,提钾后的废老卤经日晒蒸发产出的六水氯化镁含量达到 96% 以上,为高纯度结晶状的六水氯化镁。因此,实现优质足量水氯镁石资源的低成本、高效率的综合利用是亟待解决的关键问题。目前水氯镁石的利用途径主要为:一将水氯镁石脱水经熔盐电解法冶炼金属镁,二将水氯镁石经高温热解或化学反应制备氢氧化镁/氧化镁等。以下对利用盐湖氯化镁石制备金属镁、氢氧化镁及氧化镁的工艺方法进行介绍与评述。

## 1 水氯镁石制备金属镁

熔盐电解法制备金属镁是工业冶炼金属镁的传统方法之一,其工艺流程如图 1 所示,其原料为无水

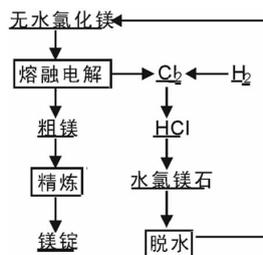


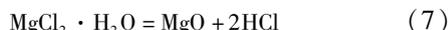
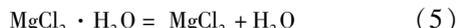
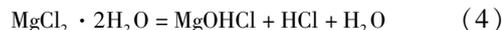
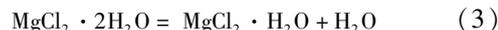
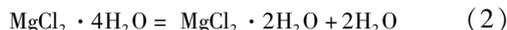
图 1 熔盐电解制备金属镁

Fig. 1 Preparation of magnesium metal by molten salt electrolysis

氯化镁。因此,利用盐湖氯化镁石制备金属镁的关键步骤是首先将其脱水制备成无水氯化镁。水氯镁石的脱水存在许多技术性难题,如脱水率低、对设备的耐腐蚀性要求较高、副产物氧化镁含量高、废气和废液排放量大等,根据脱水方法的不同可分为:气体保护法、复盐法、氨络合法等。

### 1.1 气体保护法

经研究表明:在无保护气的情况下,直接对水氯镁石进行高温脱水实验时,会有较多的氧化镁生成<sup>[4]</sup>,在水氯镁石逐渐脱水的过程中<sup>[5]</sup>,当温度升高至 117 ~ 160 °C 时,水氯镁石首先脱去 2 个 H<sub>2</sub>O 形成四水氯化镁,继续升温至 190 °C 时又脱去 2 个 H<sub>2</sub>O 形成二水氯化镁,进一步升温到 240 °C 时得到一水氯化镁,当温度达到 520 °C 时得到无水氯化镁。然而,当二水氯化镁脱水时就开始存在副反应,因此水氯镁石的完全脱水难度开始增大,为了达到电解镁工艺对原料的高要求,必须有效地抑制脱水过程中副反应的发生。



由上可见,如果直接进行加热脱水会得到大量的氧化镁,气体保护法是在 Cl<sub>2</sub> 或 HCl 环境中对水氯镁石进行加热脱水,可有效抑制脱水过程中的水解和氧化镁的生成,即促使上式的(6)~(8)向逆反应方向进行。气体保护法可分为气体保护下流态脱水法和气体保护下熔融脱水法。

流态脱水法指在热气流下脱水形成低水氯化镁,再通入保护气,在流动状态下进一步脱水为无水氯化镁。马培华<sup>[6,7]</sup>利用水氯镁石采用两段法进行脱水,第一段用高温空气流化态脱水生成 MgCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,第二段采用在氯化氢氛围内脱水制备成无水氯化镁,其含量在 94% ~ 96% 之间。陈瑜<sup>[8]</sup>以察尔汗盐湖氯化镁石为原料,通入微量氯气为保护气,采用微波辐射脱水。该法反应时间短、能耗低、可实现自动化,但须进行中试验证。

1978年挪威的海德鲁公司就是采用HCl保护气氛下高温加热制备的无水氯化镁<sup>[9]</sup>,将含有33%的氯化镁卤水作为原料分别在三个流化床内脱水至含有4.2、1个结晶水,流化床的反应温度分别为180、250、330℃,第一、二个流化床以惰性气体为流化气体,第三个流化床通入氯化氢气体,微量水则在714~820℃的热空气与氯化氢保护气氛下除去,得到的固体氯化镁达到95%以上,有害杂质H<sub>2</sub>O<0.4%,MgO<0.2%,他们采用耐腐蚀性材料和自动化设备成为先进的制备无水氯化镁的国家。2008年,青海盐湖集团引进海德鲁公司的该脱水技术<sup>[10]</sup>,为我国利用水氯镁石制备高纯金属镁提供了良好的条件。经过多年建设,青海盐湖镁业公司的金属镁一体化项目已经试车成功,其核心技术、设备全套引进,实现青海盐湖水氯镁石脱水,电解制备金属镁工艺。2017年1月,青海盐湖金属镁一体化项目实现重大突破,生产出纯度高达99.96%的纯镁锭。

熔融脱水法采用三级沸腾炉脱水得到低水氯化镁,然后进行熔融氯化脱水。美国、加拿大成功实现熔融氯化脱水,脱水过程得到简化,但是过程水解较严重,具有局限性,环境污染严重。

## 1.2 复盐法

复盐法是将氯化铵、氯化钾或胺类(乙二胺、三乙胺、苯胺等)与氯化镁水溶液混合发生反应制成复盐,再经过加热脱水制备成无水氯化镁复盐。可分为光卤石复盐法、铵光卤石复盐法和胺类复盐法。

光卤石法是将水氯镁石与KCl制得钾光卤石KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O再进行脱水,这样可抑制水解反应,提高脱水效率。刘文东<sup>[11]</sup>、部燕茹<sup>[12]</sup>等都进行了大量试验。

铵光卤石复盐法是将氯化铵加入到氯化镁溶液中,利用NH<sub>4</sub>Cl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O三元体系结晶出铵光卤石NH<sub>4</sub>Cl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,对其进行加热脱水脱铵制得无水氯化镁。Zhimin Zhang等<sup>[13]</sup>先以水氯镁石和氯化铵制备铵光卤石,在150℃脱水一段时间后,将脱水后的铵光卤石(NH<sub>4</sub>Cl·MgCl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)放入坩埚中,上层放置氧化铝覆盖剂,煅烧后即可得高纯度无水氯化镁。

胺类复盐法是将胺类的盐酸盐与水氯镁石反应制成复盐,再加热依次脱去结晶水和盐酸盐得到无水氯化镁。杨金鑫<sup>[14]</sup>用自制造粒机以水氯镁石和

苯胺盐酸盐(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>·HCl)加热熔融混合制球,再经高温脱水、脱苯胺盐酸盐,制备得到含水量低于0.5%、苯胺盐酸盐低于0.1%、氯化镁含量达到96%的无水氯化镁。

Wu Yulong<sup>[15]</sup>等制得的六水氯化镁-盐酸苯胺复盐,获得了氧化镁含量低于0.5%、氯化镁含量达到99.5%的无水氯化镁。但是目前复盐法没有在工业中得到应用,没有形成完整的镁冶炼工艺。

## 1.3 氨络合法

采用氨络合法(AMC法)制备无水氯化镁工艺,是先将水氯镁石加入到有机溶剂中进行常压或负压蒸馏,将其含水量降低到5%以下,得到含氯化镁有机溶剂,此时氯化镁与溶剂形成络合物,再通入氨气,整合得到MgCl<sub>2</sub>·6NH<sub>3</sub>,然后经高温脱氨得到无水氯化镁。

周桓等<sup>[16]</sup>先将氯化镁水溶液加入到乙二醇溶剂中进行负压蒸馏(20.8 kPa),蒸馏温度到120℃时,含水量已经低至0.15%,将得到的无水氯化镁的乙二醇溶液加入到乙二醇的氨饱和溶液中并再通入氨气,经过滤洗涤烘干,得到六氨氯化镁,再经过高温350~450℃煅烧得到99%以上的高纯氯化镁。

宋兴福等<sup>[17]</sup>以水氯镁石和氯化铵为原料,以低碳醇为溶剂,合成有机水合氯化镁溶液,再加入沉淀剂(液氨或氨气),利用反应结晶耦合法得到的六氨氯化镁晶体,经固液分离、洗涤、干燥,脱除残余有机溶剂,在715~800℃下焙烧得到无水氯化镁。虽然该法产品含中1%~2%的氧化镁,但通过添加氟化物和含稀土氯化物的新电解质体系,可增加MgO的溶解度,使其满足镁电解使用。该法在青海盐湖集团建立了年产1500t无水氯化镁中试装置。

## 2 水氯镁石生产氢氧化镁/氧化镁

氢氧化镁具有无毒害、不挥发、不产生腐蚀性气体等特点,主要广泛应用于医药、化工、冶金、环保、耐材、印染等领域,特别是高纯氢氧化镁市场需求量逐年增加。氧化镁可用于陶瓷、建材、耐材、医药、电子、试剂等领域。二者年消耗量达千万吨以上。因此,利用水氯镁石资源制备氢氧化镁及氧化镁是实现盐湖镁资源综合利用的一个重要方向,具有巨大的经济价值和社会效益。

目前世界上根据原料种类生产氧化镁的途径分

为两种:(1)用白云石、菱镁矿等固体矿物原料生产的92%~96%的氧化镁,制出的氧化镁杂质含量较高, $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等难以去除;(2)使用海水、盐湖卤水制取氧化镁,国外先进技术可制得96%~99%以上的高纯氧化镁。而我国生产的氧化镁多以矿石为原料,生产出的产品杂质含量高,且排放大量的 $\text{CO}_2$ 等温室气体,以海水、盐湖卤水制取高纯氧化镁将是我国未来的重点发展方向。

目前利用盐湖卤水及水氯镁石制备氢氧化镁/氧化镁的工艺路线有以下几种:直接热解获得氧化镁;先制备氢氧化镁后经高温煅烧得到氧化镁;先制备中间产物碱式碳酸镁后经高温煅烧得到氧化镁等。下文针对各种方法进行介绍与评述。

## 2.1 直接热解法

直接热解法主要分为喷雾法和沸腾法两种,原理是将水氯镁石直接加热,随温度升高逐步失去结晶水,热解得到粗氧化镁,多次水洗除去可溶氯化物,粗氧化镁水化生成氢氧化镁,煅烧得到氧化镁。

喷雾热解法工艺由奥地利 Andritz 公司发明,并被世界各国所采用,在美国、以色列等均有采用该法生产氧化镁的企业。喷雾热解法是利用含镁卤水喷雾形成小液滴,以增加比表面积,在高温下能迅速吸热进行连续脱水反应并热解生成 $\text{MgO}$ ,其热解时间短,生产成本较低,回收率比较低,得到的产品纯度高,但是由于在高温下产生腐蚀性气体,能耗大,对设备的要求特别高,我国很少采用此法。

刘源滔等<sup>[18]</sup>用喷雾热解法制备氧化镁,发现在温度约为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成晶须状中间产物 $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时才开始有氧化镁生成,随着温度的升高氧化镁的含量显著增加, $710\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时氧化镁的生成速率迅速降低。得到的产品纯度高,粒度约为 $90\text{ }\mu\text{m}$ 。高晓晔<sup>[19]</sup>发现当在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、煅烧 $1.5\text{ h}$ 时,氯化镁的分解率已经达到100%,且制得的氧化镁纯度大于99%。

## 2.2 氢氧化钠法

氢氧化钠沉淀法是将氢氧化钠加入到氯化镁溶液中发生化学反应生成氢氧化镁,经沉淀过滤制备氢氧化镁。



氢氧化镁经煅烧可获得氧化镁,但是由于氢氧化钠的碱性太高,反应过程较为迅速,遇镁离子迅速

结晶成核,形成的颗粒极小,极易悬浮在溶液中形成胶体,不利于进行沉淀分离,且易代入钠离子、氯离子,导致产物纯度不高、粒度形貌难以控制。许多学者<sup>[20,21]</sup>做了大量的研究发现添加适量的氯化钠或絮凝剂分散剂等能够改善过滤困难等问题,但是由于氢氧化钠的成本等原因目前国内工业上基本不采用该工艺。

## 2.3 石灰乳法

将石灰石或白云石经过煅烧后溶于水形成石灰乳,与氯化镁的水溶液反应生成氢氧化镁沉淀,再经过煅烧即可得到氧化镁。

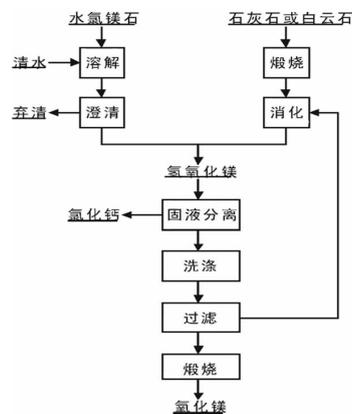
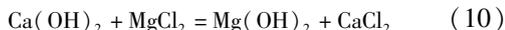


图2 水氯镁石石灰乳法生产氧化镁工艺流程  
Fig.2 Process flowchart of preparation of magnesium oxide by the method of bischofite lime cream

该法工艺简单,原料廉价易得,但是产物粒度小,难以沉降和过滤,还易吸附硅、镁、钙、铁等杂质离子,制备出的氢氧化镁/氧化镁的纯度较低,主要是制备的氧化钙杂质含量高,难以达到工业I类品的标准,可适用于氢氧化镁的纯度要求较低的行业,如用于吸附色素、吸附重金属离子以及烟气脱硫等。但是该法生产 $1\text{ t}$ 镁砂约产生 $2.76\text{ t}$ 的氯化钙废弃物。

宋长友等<sup>[22]</sup>采用石灰-卤水法制备氢氧化镁,他先将原料卤水中的不溶物过滤除去后,先后依次加入适量 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的悬浊液和 $\text{BaCl}_2$ ,除去 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 等杂质,得到较纯净的卤水,再用石灰乳沉淀出氢氧化镁,其纯度在98%以上。

## 2.4 氨法

氨法是以氨水或液氨为沉淀剂,加入到氯化镁的水溶液中沉淀出氢氧化镁,再经过过滤、洗涤、烘干、煅烧得到氧化镁。

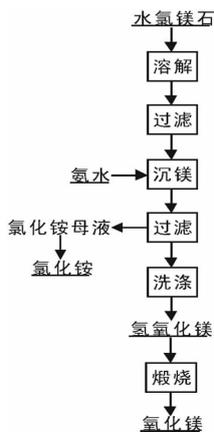
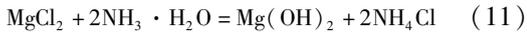


图3 氨法制备氧化镁工艺流程

Fig. 3 Process flowchart of preparation of magnesium oxide by ammonia

氨法是液相沉淀法中工业化常采用方法。氨水属于弱碱,感应过程易控制,该法得到的氧化镁纯度较高,杂质易于控制,氢氧化镁沉淀速度快,氨的转化率高,得到的副产物氯化铵可用于肥料生产,也可进行蒸氨使氨循环使用。中南大学徐徽等应用氨法—沉镁—石灰蒸氨煅烧制备高纯镁砂的方法已经在青海西部镁业有限公司应用于工业化生产。

郑军等<sup>[23]</sup>用氨水为沉淀剂,以不同的镁离子浓度,反应温度,滴加氨水速度和分散剂用量等方面对产物氢氧化镁形貌进行研究,发现,当向一定浓度 $\text{MgCl}_2$ 的水—乙醇溶液 $[V(\text{水}):V(\text{乙醇})=1:1\sim 1:2]$ 中加入适量的分散剂聚丙烯酰胺,再缓慢滴加pH值为14左右的氨水溶液 $2\text{ mL}/\text{min}$ ,控制反应温度在 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行,得到的产物平均粒径在 $200\text{ nm}$ 的纳米型氢氧化镁。

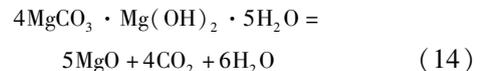
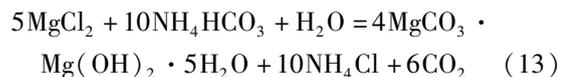
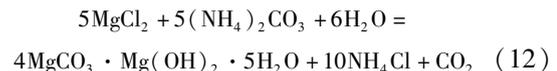
刘卫平<sup>[24]</sup>以两种氯化镁源为原料进行制备高纯氧化镁实验,产品纯度均在99%以上:(1)以新疆罗布泊卤水为主要原料,主要成分为氯化镁和硫酸镁,采用氨法沉镁—碳酸氢铵碳化—煅烧制备高纯氢氧化镁的方法,其将氨法沉镁后的氢氧化镁用碳酸氢铵碳化得到 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 以去除 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{B}_4\text{O}_7^-$ 等杂质,再经过煅烧得到氧化镁;(2)以察尔汗盐湖水氯镁石为原料采用石灰水法沉镁—碳酸氢铵碳化—煅烧的方法,以氯化钙母液循环配置石灰水,通过添加晶种的方法制备出高纯氧化镁。这两种方法工艺流程短、简单易操作、得到的氧化镁纯度较高,适合工业化生产。

于培峰等<sup>[25]</sup>先以察尔汗盐湖提钾后的老卤进行除硼,再用氨水沉淀出氢氧化镁,纯度可达到98%,再经不同温度 $950\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后,发现氧化镁的纯度随煅烧温度的升高而升高,最高可达99.8%。

徐徽等<sup>[26]</sup>以察尔汗盐湖提钾后的水氯镁石为原料采用氨法沉淀镁—煅烧—添加剂的方法制备硅钢级氧化镁,原理是以 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液作为反应底液,向其中缓慢滴加 $3.66\text{ mol/L}$ 的精致氯化镁溶液,同时滴加浓氨水以调节pH值,经过滤洗涤干燥后加入适量添加剂,得到氧化镁产品纯度为98.99%,粒度小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的占到78.99%,悬浮性能为 $3\text{ mm/h}$ 。

## 2.5 碳铵法

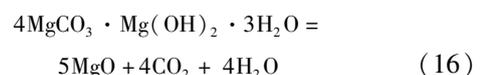
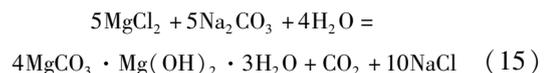
碳铵法是先以碳酸铵或碳酸氢铵为沉淀剂,先沉淀出碱式碳酸镁,再经过煅烧制备出氧化镁的过程。该方法虽过滤性能好,但蒸发量大,热耗高,体系中游离铵浓度高,操作环境差,在山东有一些小厂在应用。



金艳花<sup>[27]</sup>以碳酸铵为沉淀剂制备纳米级氧化镁实验中,以聚乙二醇为表面活性剂,首先沉淀出碱式碳酸镁,再经过过滤、洗涤、烘干,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 $2.5\text{ h}$ ,得到平均粒径大小在 $50\text{ nm}$ 左右,晶貌形状为哑铃状的纳米级氧化镁。齐鲁<sup>[28]</sup>采用碳酸氢铵为沉淀剂,制备出的氧化镁纯度为98%。

## 2.6 纯碱法

纯碱法是将碳酸钠加入到氯化镁溶液中生成碱式碳酸镁,过滤洗涤后煅烧制得氧化镁。

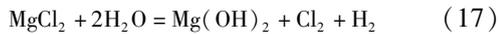


任宏瑞<sup>[29]</sup>以不同温度下制备出了不同形貌的前驱体,分别进行煅烧后发现得到的氧化镁纯度均在99%以上。该法是我国生产轻质氧化镁最早的方法,但是该法纯碱消耗量高,副产品氯化钠附加值

低,目前大部分厂家基本不用该方法。

## 2.7 电解法

电解法是将氯化镁水溶液电解制备氢氧化镁的方法,将氯化镁转化为氢氧化镁产品并副产氢气和氯气,实现水氯镁石的全利用。其直流电解的总反应为:



该方法流程短、工艺简单,产品氢氧化镁沉降性能好,易于过滤。目前采用电解法制备氢氧化镁薄膜的研究较多,电解法多用于以硝酸镁为原料制作  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  薄膜,其中 Dinamani M<sup>[30]</sup> 研究了电流密度、沉积时间、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度对膜生长性能的影响,邹光龙<sup>[31,32]</sup> 以 ITO 玻璃为基底考察了醋酸钠和水溶性离子对薄膜的影响;中南大学吕莹<sup>[33~35]</sup> 等对硝酸镁溶液电沉积法多孔氢氧化镁薄膜进行表征研究,解释了单晶纳米薄片组成的多孔结构  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的生长机制。

东北大学进行了宏量制备氢氧化镁的基础试验研究并基于高效电解、优化阴极产物氢氧化镁分离过程的理念设计了专用的多室隔膜电解槽<sup>[36]</sup>。邓信忠<sup>[37]</sup> 用电解法进行了宏量制备氢氧化镁的研究工作,在热力学和电化学分析的基础上,系统研究了工艺条件对沉镁效率及氢氧化镁形貌的影响,发现以盐湖氯化镁石制备的氢氧化镁纯度可达到 99.5%,白度 95.3%,粒度分布均匀,且电解液中的有价离子经循环富集后可进行提取,提高了工艺流程的经济性,并可通过该方法制备氢氧化镁/石墨烯复合材料,比表面积可控在 100 ~ 600  $\text{m}^2/\text{g}$  之间,可用于吸附阴离子染料废水中的色素,其吸附量高达 1 986.43  $\text{mg}/\text{g}$ 。

## 3 结论与展望

(1)无论是以何种方法生产镁产品,既经济高效又无污染是目前发展的基本问题,青海盐湖氯化镁石产量巨大,对于目前正在开发的水氯镁石脱水-熔盐电解金属镁项目,以计划年产 10 万 t 的目标算,年消耗水氯镁石量仅约 100 多万 t,还不到水氯镁石年新增量的 10%,因此,水氯镁石制备氢氧化镁/氧化镁是势在必行的,不但可以解决我国长期单靠矿石生产粗质氧化镁的格局,还能有效解决常年积累的盐湖“镁害”。

(2)随着氢氧化镁/氧化镁的用途越来越广泛,企业在提高生产能力的同时,更要生产出高纯优质的氢氧化镁/氧化镁,水氯镁石电解法制备氢氧化镁/氧化镁,产品纯度高,杂质少,而且不需要消耗其他原料,通过电解直接获得高纯氢氧化镁,操作简单,过程可控,工艺流程短,经过工业中试验证后有望应用于工业化生产。

(3)盐湖氯化镁石的综合利用是关系到盐湖生态环境保护及盐湖资源开发能否实现可持续利用的关键问题。低成本、高效率、增值化地实现水氯镁石资源的综合利用,对于消除盐湖“镁害”,实现盐湖可持续发展及镁行业的技术进步具有非常重要的意义。

## 参考文献:

- [1] 李龙. 青海盐湖镁资源利用概述[J]. 广东化工, 2011, 38(9): 85-86.
- [2] 谭生禄. 国内外盐湖资源综合开发利用的实践对青海盐湖资源的启示[J]. 盐科学与化工, 2017(8): 4-8.
- [3] 吴礼定, 曾波. 钾肥副产镁资源制备氢氧化镁的生产技术[J]. 盐科学与化工, 2012, 41(6): 26-30.
- [4] 黄琼珠. 废弃水氯镁石热解制备高纯镁砂研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [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): 88-93.
- [6] 马培华. 利用水氯镁石脱水制取无水氯化镁的方法: 1429770[P]. 2003-07-16.
- [7] 马培华, 诸敏雄, 孙庆国, 等. 利用二水合氯化镁生产无水氯化镁的装置: 2522410 [P]. 2002-11-27.
- [8] 陈瑜. 微波加热制取无水氯化镁新工艺实验研究[J]. 轻金属, 2005(4): 38-39.
- [9] 马芬兰. 无水氯化镁的生产工艺探究[J]. 盐科学与化工, 2017(8): 23-25.
- [10] 王永昌. 中国镁工业的未来-察尔汗盐湖[J]. 科技与企业, 2016(1): 111-112, 114.
- [11] 刘文东. 合成光卤石生产工艺研究[J]. 无机盐工业, 2007, 39(5): 38-39.
- [12] 部燕茹, 熊凯. 一种光卤石加水氯镁石的脱水工艺: 101269828 [P]. 2008-09-24.
- [13] Zhang Z M, Lu X C, Yang S P, et al. Preparation of anhydrous magnesium chloride from ammonium carnallite [J]. Advanced manufacturing processes, 2012, 28(1): 5-9.
- [14] 杨金鑫. 盐湖资源利用-水氯镁石间接脱水技术研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.
- [15] Wu Y L, Huang X F, Yang M D, et al. Study on the mech-

- anisms and kinetics of complex's thermal decomposition getting anhydrous magnesium chloride[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2008, 81(1): 133 - 135.
- [16] 周桓, 胡彩花, 袁建军, 等. 乙二醇氨法制备高纯无水氯化镁工艺研究[J]. 盐科学与化工, 2007, 36(4): 1 - 5.
- [17] 宋兴福, 李冰, 李小松, 等. 水氯镁石脱水—电解炼镁的方法: 1736872 [P]. 2006 - 02 - 22.
- [18] 刘源滔, 刘富舟, 杜玮, 等. 水氯镁石喷雾热解制备氧化镁[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(6): 1010 - 1013.
- [19] 高晓晔. 氯化镁热解法制备高纯氧化镁的实验研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014.
- [20] 孙淑英, 宋兴福, 张登科, 等. 废水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(S2): 298 - 300.
- [21] 张登科. 氢氧化钠与水氯镁石制备高纯氢氧化镁的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [22] 宋长友, 崔江丽, 罗胜铁, 等. 石灰 - 卤水法制备高纯氢氧化镁的研究[J]. 化学工程师, 2010(1): 66 - 67.
- [23] 郑军等. 卤水 - 氨法纳米氢氧化镁的制备研究[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(1): 34 - 37.
- [24] 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.
- [25] 于培峰, 杨喜云, 徐徽, 等. 盐湖卤水硼镁分离工艺及高纯氧化镁的制备[J]. 中国有色金属学报, 2013(2): 568 - 576.
- [26] 徐徽, 程俊峰, 李贵, 等. 水氯镁石制备硅钢级氧化镁[J]. 材料导报, 2013, 27(8): 104 - 107.
- [27] 金艳花, 潘旭杰, 代如梅, 等. 碳酸铵直接沉淀法制备纳米氧化镁的研究[J]. 无机盐工业, 2014, 46(7): 33 - 35.
- [28] 齐誉, 乔秀文, 曾宪佳, 等. 新疆盐湖水合氯化镁制高纯氧化镁的研究[J]. 山东化工, 2015(5): 43 - 45.
- [29] 任宏瑞. 水氯镁石制备高纯镁砂的基础研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [30] Dinamani M, Kamath P V. Electrolysis of Mg(OH)<sub>2</sub> coatings on stainless steel substrates [J]. Journal of applied electrochemistry, 2004, 34(9): 899 - 902.
- [31] 邹光龙. 氢氧化镁、氧化锌微/纳米结构的软化学合成与表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [32] Zou G L, Chen W X, Liu R, et al. Morphology - tunable synthesis and characterizations of Mg(OH)<sub>2</sub> films via a cathodic electrochemical process [J]. Materials chemistry and physics, 2008, 107(1): 85 - 90.
- [33] 吕莹. ZnO 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 薄膜的电沉积制备、表征及沉积机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [34] Lv Y, Zhang Z, Lai Y, et al. Electrodeposition of porous Mg(OH)<sub>2</sub> thin films composed of single - crystal nanosheets [J]. Journal of the electrochemical society, 2012, 159(4): 187 - 189.
- [35] Lv Y, Zhang Z, Lai Y, et al. Formation mechanism for planes (011) and (001) oriented Mg(OH)<sub>2</sub> films electrodeposited on SnO<sub>2</sub> coating glass [J]. Crystengcomm, 2011, 13(11): 3848 - 3851.
- [36] 冯乃祥, 王耀武, 邓信忠, 等. 用氯化镁溶液制取氢氧化镁、氢气和氯气的装置及方法: 104988529 [P]. 2015 - 07 - 27.
- [37] 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.

引用格式: 马广超, 狄跃忠, 彭建平, 等. 青海盐湖氯化镁石利用技术现状[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(3): 160 - 166.

MA Guangchao, DI Yuezhong, PENG Jianping, et al. Utilization technical status of bischofite in qinghai salt lake[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(3): 160 - 166.