

海水化学资源镁系产品技术与开发中的几个问题*

SOME PROBLEM OF THE RESEARCH AND DEVELOPMENT OF MAGNESIUM SERIES PRODUCTS FROM SEAWATER CHEMICAL RESOURCES

徐丽君¹ 于廷芳² 于银亭¹ 殷 丽² 周仲怀¹

(¹ 中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

(² 山东海洋技术开发中心 青岛 266071)

* 在海水化学资源开发中,发展最早的是制盐(氯化钠)工业,也是直接从海水中生产的第一个化学产品,一直至今。我国制盐后的苦卤量已居世界之首,如何把苦卤中浓集了许多倍的化学成分有效地提取出来,特别是苦卤中的镁,几十年来未受到应有的重视,至今仍停留在以低档产品氯化镁为主的阶段,而苦卤中镁含量又是最高,镁系产品得不到很好的开发,势必影响到我国苦卤化学资源综合利用的解决。为进一

步引起有关部门的重视,本文重点论述了苦卤化学资源镁系产品技术与开发中的有关问题,以利于促进我国苦卤化学资源综合利用顺利发展。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3426 号。
收稿日期:1997-11-20

1 苦卤镁系产品研究与开发的特点

镁系产品的研究开发特点据作者理解有如下几点:

1.1 高技术性强 在苦卤化学资源综合利用中,以溴、钾、镁三者相比,由于镁系产品可塑性强,对其进行深加工,并在高、精、尖材料科学领域中得到应用,可以形成许多高技术产品。而溴、钾产品的开发则不然,能形成高技术产品较少或不明显。因此,在形成和发展海洋化工高技术产业时,镁系产品的高技术在海洋化工技术的发展中具有明显的优势。

1.2 易制备高纯与超高纯镁系产品 这是区别于陆地镁矿的一个重要特点。后者因镁矿中杂质多且含量高,用物理方法难以制得含量 $> 98\%$ 的氧化镁,特别是 $\geq 99\%$ 的高纯镁系产品(含 $Mg(OH)_2$)及氧化镁等,而苦卤中的杂质含量低,而且均为溶存形式,较易制备出高纯与超高纯镁系产品,有利于发展高附加值镁系产品。这一特点也比从盐湖卤水中制备高纯与超高纯镁系产品明显。

1.3 用途广 镁系产品不仅可作为一般产品在化工、石油化工、冶金、环保及建材等工业中有广泛的应用,而且在高、精、尖领域,如航空航天、原子能、电子、激光及国防等有特殊要求的材料工业中有广泛的应用前景,有利于发展我国的材料科学工业。

1.4 适应性强 主要是指生产规模、企业(或盐场)大小和适应市场能力。镁系产品的生产根据它的用途和市场情况,规模可大可小,大到万吨以上,小到几十到几百吨级,因此,大、中、小企业(或盐场)均可生产。而其他产品(如钾系产品)就不行。另外,由于生产规模可大可小,且有多种镁系产品,根据市场情况,随时可以调整,适应市场能力强。

1.5 镁系产品较之苦卤中生产的其他产品易实现综合提取技术。用共性和特殊性相结合的技术一次能生产多种镁系产品,这在实现镁系产品系列化和规格化等方面是很重要的一个特点,而且可以形成多种产品的产业化。

1.6 陆地镁矿资源有界,为非再生资源,而海水(含苦卤)中的镁资源无界,属再生资源。如果大量无控制地开采陆地镁矿资源,将会失去持续发展的生命力,而海水(含苦卤)中镁资源具有明显的持续发展的生命力,这也是海水(含苦卤)镁资源不同于陆地镁矿资源的一个特点。

1.7 对自然生态的影响明显小于其他产品开发

对自然生态的影响,有利于镁系产品开发的产业化。

1.8 镁系产品的开发技术具有明显的示范、带动和辐射作用,有利于海洋化工高新技术的产业化。

2 镁系产品技术研究开发现状与问题

2.1 现状

在我国海水化学资源综合利用技术与开发中,直接从海水中生产镁系产品(如氢氧化镁和高纯氧化镁等方面),虽然做了大量的研究工作,但至今尚未进入实用化阶段,在我国直接进行海水化学资源综合利用的条件尚不成熟。目前所谓的海水化学资源综合利用主要是指苦卤化学资源综合利用。我国研究海水化学资源综合利用的单位重点也是在苦卤化学资源综合利用方面。在制盐工业中,苦卤化学资源中镁系产品的开发,主要是以传统的苦卤化学资源综合利用中生产卤块(氯化镁)的产品为主,兼产一部分硫酸镁,这类产品的特点是产值低,附加值低。此外,只有少数企业生产轻质氧化镁和硅钢氧化镁,且规模不大。总的来说,我国利用苦卤生产的镁系产品不仅品种少,而且档次低,未形成大的经济规模。由于苦卤化学资源中镁系产品没有得到有效的开发,导致对盐产量和质量的影响及污染环境两大问题难以得到解决,是什么原因造成此后果呢?下面将分别加以评述。

2.2 问题

2.2.1 认识上的不一致 在苦卤化学资源镁系产品开发问题上历来存在着两种不同的看法。一种意见认为:由于我国陆地镁矿资源丰富,生产优质(不含高纯)及以下的镁系产品成本较低,而利用苦卤生产镁系产品,成本较高,难以与陆地镁矿生产的镁系产品竞争。因此,苦卤化学资源中的镁只能以生产低值的氯化镁之类产品为主,初看起来,不无道理。这里有几个问题需要搞清楚的。

(1)一般说来陆地镁矿生产纯度较低的镁系产品主要是指各种规格的氧化镁用物理方法就可解决,较之用化学方法简单得多,利用苦卤生产同一种规格的氧化镁所需成本显然高于前者,但是可以利用廉价的原料用综合提取技术生产不同纯度的氧化镁,其综合成本未必见得比陆地镁矿生产的产品成本高,主要决定于利用苦卤生产氧化镁的技术上,在这方面多下功夫,降低成本还是有潜力的。

(2)利用苦卤中的镁资源可以生产一系列镁系产品(含各种形式的镁系物),而陆地镁矿采用高温煅烧与高温电熔只能生产氧化镁这类产品。如果要生产各

种形式的镁系物,就必须采用物理与化学相结合的方法才能解决,其成本必然要提高。

(3) 陆地镁矿用高温煅烧的方法难以生产含量> 98 % 的氧化镁,特别是> 99 % 的高纯与超高纯氧化镁。而利用苦卤则较易生产出高纯氧化镁,其中杂质含量低是纯度能提高的主要原因。在生产同一规格的高纯氧化镁的条件下相比,显然可以看出从苦卤中生产高纯氧化镁的强竞争力。苦卤中杂质含量是目前已知的各种卤水中最低的。

(4) 直接从镁矿石中生产具有特殊物化性能的镁系功能性材料较困难,而从苦卤中生产镁系功能性材料具有较好的条件。

(5) 陆地镁矿资源是非再生资源,大量消耗非再生资源,而且主要又是生产大量的低值产品,对资源利用来说是非常可惜的!而且也不符合 21 世纪及更长时间的持续发展的要求。而苦卤是再生资源,镁资源丰富,具有许多有利条件可以在许多工业上得到发展。因此,重视苦卤中镁资源的开发不仅不会影响陆地镁矿的利用,而且可以互为补充,各发挥自己的特点,使陆地镁矿资源与苦卤镁资源的开发同时得到发展,且陆地镁矿资源可以得到持续地利用,决不能产生排斥苦卤镁资源开发的不利后果。

2.2.2 由于认识上的不一致,导致有关领导部门发展海洋化工的指导思想上轻视苦卤中镁资源开发的倾向较严重,在制订规划与计划时把镁资源的开发几乎是打入冷宫,这当然是不符合苦卤化学资源综合利用的研究开发与发展。

2.2.3 信息不灵、市场拓展能力不强。国外(如美、日等国)在海水(含盐湖、卤水等)镁资源的开发上不仅品种多,已约 60 种,有的规模已达 100 000 t 以上^[1],规模越来越大,从国外的发展趋势看,20 世纪 80 年代以来,已向新型镁系功能性材料和高、精、尖方向发展^①。由于应用范围不断扩大,大大拓展了市场领域。而我国的镁系物不但品种少,而且大多为小规模生产。尽管镁系物应用范围广,但开拓市场的能力较差,与国外相比,差距较大。

2.2.4 镁系产品开发技术的预研究或前期研究大大落后于实际需要,使开发失去基础。而且镁系产品技术的研究、应用与开发研究三者的关系不协调,技术积累与潜在市场的配合严重脱节,致使镁系产品的研究开发速度迟缓,难以得到应有的发展。

2.2.5 目前我国苦卤镁系产品开发技术和工艺主要是传统所用的几种,创新程度不高,特别是始创性的研究开发没有引起足够的重视,这是在开发镁系

产品和增加市场竞争力时要特别注意的一个问题。

2.2.6 开发系列化、规格化镁系产品的技术和工艺研究不够,主要是指综合提取技术和工艺研究不够。

3 如何发展镁系产品

3.1 要摆正镁在解决苦卤化学资源综合利用中的位置。几十年来的苦卤化学资源综合利用历史已充分证明,由于不重视镁系产品研究开发技术,导致了我国镁系产品开发技术的落后,与国外差距越来越大,整体水平约落后 20~ 30 a。因此,当前除发展溴素及溴系等产品外,要特别强调一下开发镁系产品的重要性,并且在我国制订发展海洋化工规划或计划时得到充分的体现。

3.2 要多途径考虑镁系产品的开发。既要考虑量大面广的,又要考虑量小附加值高的镁系产品的开发,既要注意传统技术的改革和提高,又要把起点高的高新技术放在重要的位置。技术含金量的高低是衡量任何产品的开发是否有发展前途的一个重要标志,而对镁系产品的开发来说这一点尤为重要。

3.3 从目前我国苦卤镁系产品开发技术来看,大多以传统技术为主。要使镁系产品具有更好的发展前途,较强的市场竞争力和更好的经济效益,必须要对传统技术进行创新,如生产轻质氧化镁的技术即如此。

3.4 镁系产品的开发究竟从哪些方面考虑,据作者所知,大致有以下几方面:

(1) 用于环保工程上的烟-气脱硫剂及酸性废液中和等方面水处理剂,主要是氢氧化镁产品,具有广阔的发展前景^[1]。推广应用后,年产量约可达 100 000 t 以上,经济效益明显。

(2) 加强苦卤中制备高纯镁砂的研究开发与生产,为高纯镁砂工业化准备充分的条件^[2]。由于从苦卤中生产高纯镁砂具有比陆地镁矿更优越的条件(特别是生产氧化镁含量> 99 % 的高纯镁砂)生产,从这点考虑,应把高纯镁砂的原料转移到以苦卤(或浓缩海水)为主。高纯镁砂与镁肥不同的是它还具有附加值较高的特点,不但可以解决量大面广(年产量约可达 100 000 t 级以上)的问题,而且还有明显的经济效益。

^① 化工部无机盐信息总站镁盐分站编译,1994。镁盐技术资料,第 1 期,1~ 2。

(3) 镁肥及高效、长效镁复合肥的研制与开发。镁也是植物生长的营养元素之一。国内外早已研究和试验证明, 镁肥对农作物的增产较明显。当前应进一步完善镁肥肥效试验, 降低生产成本, 积极推广应用。

(4) 氢氧化镁(含复合型)阻燃剂目前我国虽未推广应用, 但有发展前景, 年产量约可达万吨级以上, 经济效益较好。

(5) 加强镁水泥的研制与开发, 尽快解决影响镁水泥强度等方面的问题, 使之真正成为建筑材料中的一个新的水泥品种^[6]。

(6) 目前生产的氯化镁产品, 虽年产量也在 100 000 t 级以上, 但由于其产值和效益均较低, 从发展来看, 不应成为主导产品, 应对其进行深加工, 变为附加值较高的产品。

需要量虽不太大, 但附加值较高的产品有:

(1) 轻质氧化镁

主要在橡胶和塑料工业上作填料用。目前有一部分是从镁砂中生产的, 从苦卤中生产尚未成为主流。前已说明, 只要经过技术革新, 进一步降低生产成本, 使经济效益更为明显, 年产量也可达几千吨, 经技改后的产品在市场上可以产生更强的竞争力。

(2) 磁性氧化镁

在电视机工业上需要量较大, 其氧化镁含量虽不很高, 但其他指标(如杂质含量及堆积密度等)均有一定的要求。从苦卤中生产该产品完全可以达到这个要求, 年产量也可达几千吨, 有较好的经济效益。

(3) 制药用氧化镁

氧化镁含量和对某些杂质含量要求较高, 其每吨价格比轻质氧化镁还高, 经济效益明显, 但年产量不太大。

(4) 轻质碳酸镁(含透明碳酸镁等)

主要也是作为橡胶等工业上的填料用。国内轻质碳酸镁每吨价格约 2 000 余元, 产值和附加值虽比不上轻质氧化镁等产品, 但比氯化镁的产值高。该产品还可出口, 每吨价格在 4 000 元以上, 有一定的经济效益。

(5) 重质氧化镁与重质碳酸镁

重质氧化镁主要用于化工、橡胶及塑料等方面作填料, 还用于建材作凝固剂及钢珠抛光行业作抛光剂等方面, 产值并不高。重质碳酸镁作为抗酸药用于制药, 需要量虽不大, 但产值比重质氧化镁高。

镁系功能性材料

从 20 世纪 80 年代以来, 日、美等国进行了大量的新型镁系功能性材料的研究与开发, 目前已有以下

几个方面:

(1) 高纯硅钢氧化镁

氧化镁含量为 $\geq 98\%$, 还有其他一些指标, 主要用于硅钢片涂层, 我国以前主要靠进口, 近年来, 上海地区已有硅钢氧化镁的产品, 主要供武钢用, 每吨约几万元, 今后主要是扩大产量和出口创汇。该产品附加值高, 经济效益明显。

(2) 高纯绝缘氧化镁

氧化镁含量 $\geq 98\%$, 纯度越高, 绝缘性能越好。该产品不仅可用于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的绝缘材料, 而且可在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上同样显示出优良绝缘性(即高温绝缘性能)。国外早在 60 年代就已有用于家电作绝缘材料的电熔氧化镁产品。据我们试验表明, 用高温煅烧的技术和工艺, 同样可制备出高质量的高纯绝缘氧化镁材料。该产品在我国尚未得到推广应用, 而国外不但早已应用, 而且需要量较大, 产值和附加值均较高, 每吨价在万元以上, 并可增加出口创汇。

(3) 耐高温腐蚀用氧化镁

氧化镁含量在 $\geq 99\%$, 实际上是同时具有耐高温腐蚀与绝缘两种作用。国内用电熔法少量生产高纯氧化镁, 氧化镁含量 $\geq 99.5\%$ 。该产品虽产量不大, 但附加值很高, 每吨约几万元, 经济效益明显。

(4) 高纯氧化镁

日本因无苦卤资源, 故直接从海水中提取高纯氧化镁。苦卤中镁浓度高于海水, 而且杂质含量低, 易生产高纯氧化镁。高纯氧化镁含量为 $\geq 99.9\%$ 时, 它的导热性高, 比氧化铝高 1 倍, 介电损失只有氧化铝的 $1/10$ 。目前陶瓷集成电路装置 99% 以上是用氧化铝, 估计不久即将被高纯氧化镁取代。它还可以用作氧化硅、氧化锆等各种陶瓷烧结助剂、稳定剂及各种电子材料用辅助材料, 也可作为橡胶、塑料等工业上的特殊添加剂。另外, 它还可用于高频绝缘材料、磁性材料、半导体材料等方面, 在日本已有产品问世。

(5) 镁系物品须^①(含氢氧化镁、羟基氯化镁、羟荃硫酸镁和氧化镁等)

这类镁系物品须作为高强度补强剂用于橡胶和塑料工业上, 它不同于一般镁系物填充剂, 它的问世将会使橡胶、塑料等材料和物理性能发生重大变革。这类镁系物是经过特殊技术制备的新型镁系补强剂, 日本在 80 年代就已进行了研究, 而我国近年来才开始研究, 尚待大量的应用试验。这类功能性材料很有

^① 化工部无机盐信息总站镁盐分站编译, 1994。镁盐技术资料, 第 1 期, 8~15。

发展前途,应加紧这方面的研究,尽快进入应用与开发阶段,使我国在这个领域中不但能赶上日本的水平,而且能超过日本,达到国际领先的水平。

(6) 单晶氧化镁

单晶氧化镁应用广泛,且大多是高、精、尖领域方面的应用。透明氧化镁单晶的熔点高达 $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$,是无残留气孔的高致密性材料。因其光透过率、折射率、热导率、电绝缘性、化学稳定性及机械强度等方面的性能优异,具有广泛的用途。据林康 1990 年指出,(1)可作为光学透明材料(由于从紫外到红外的宽范围内,光透过率 $T \geq 80\%$,可用于普通照相、紫外照相、特殊光学系统、光纤以及特殊机械光学装置)。(2)可作为耐高温、高压窗口材料。用于坩埚、核反应器部件及导弹、飞机、火箭、激光的滤光和窗口等光学系统。(3)可作为功能元件基板和溅射材料。因其机械强度和热导率高、介电损耗低,是超导基片的优良材料。目前虽在 SrTiO_3 和 $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ 等材料的衬底上制得了高质量的超导薄膜,但它们的介电常数太大(分别为 232 和 34)而不适合于高频条件下的应用。氧化镁单晶的介电常

数只有 9.65,作为超导薄膜衬底用于高频条件下,则是目前最适宜的材料。(4)可作为激光材料。在氧化镁中掺入微量激活剂而制成的激光材料的研究十分活跃,期待利用其高效率、高重复性,用作激光聚变炉的激励器。

以上所述的镁系产品包括系列化、规格化等各种产品。如果照此发展下去,则至 2010 年镁系产品品种达到 50~60 种是完全有可能的,并将在这个领域中达到 21 世纪初的国际水平。

参考文献

- 1 郭如新。海湖盐与化工,1996,25(3):39~42
- 2 郭如新。海湖盐与化工,1997,26(2):29~32
- 3 孙汉章等。海洋科学,1997,6:63~65
- 4 王北中。海湖盐与化工,1998,27(1):7~11
- 5 郭如新。海湖盐与化工,1997,26(4):44~46
- 6 童义平。海湖盐与化工,1996,25(2):30~32