

卤水资源开发利用技术述评

李海民, 程怀德, 张全有

(中科院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 总结并论述了国内外从卤水中提取钾、镁、锂、硼、溴等资源的分离提取技术, 并对其技术的应用范围、优缺点及技术发展趋势进行了述评。

关键词: 盐湖资源; 综合利用; 分离; 提取技术

中图分类号: TD871.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2003)03-0051-14

0 前言

盐湖卤水中盐类资源的储量十分丰富, 卤水中钾、镁、硼、锂、溴的含量远高于海水, 构成了极具开发利用价值的盐类资源宝库。虽然盐湖中钾、镁、硼、锂等盐类资源的含量很高, 但与工业生产中相应的固体矿相比, 却又低得多。从盐湖卤水中生产的有关盐类产品, 之所以能在相应的产品市场中与由固体矿所得的产品相竞争, 其主要原因是盐湖所在的地区, 一般都具有独特的自然环境, 能充分利用太阳能, 通过盐田日晒得到廉价的盐类原料。

目前, 从卤水中生产的主要盐类产品有: 氯化钠、氯化钾、硫酸钾、硼酸、碳酸锂及溴制品。氯化钠是大众化的产品, 生产技术相当单一, 氯化钾、硫酸钾、硼酸、碳酸锂及溴等产品的提取技术随盐湖卤水组成的不同有很大的差异, 对世界主要盐湖钾、镁、锂、溴等产品的提取技术进行研究, 对我国同类盐湖资源的开发利用, 极具参考价值, 在下面的论述中对国内外上述几种产品的生产技术及存在的问题进行了探讨。对从盐湖卤水中提取钾、镁、锂、溴的技术发展趋势进行了论述。

1 国外卤水资源综合利用技术及存在的问题

1.1 世界主要含钾卤水钾盐资源的开发利用技术

到目前为止, 国外已进行大规模开发的盐湖资源, 其中绝大部分是以表面湖水和晶间卤水形式赋存的液体矿, 而固体盐类沉积, 除食盐外, 仅为少量。已开发的含钾盐湖卤水主要有三种类型: 氯化物型。如以色列和约旦共有的死海表面湖水, 其水盐体系类型可表述为 $\text{Na}、\text{K}、\text{Mg} // \text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$; 硫酸盐型。如美国的大盐湖和智利的阿塔卡玛湖, 其水盐体系类型可表述为 $\text{Na}、\text{K}、\text{Mg} // \text{Cl}、\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$; 碳酸盐型。如美国加州的西尔斯湖, 其水盐体系类型可表述为 $\text{Na}、\text{K} // \text{Cl}、\text{SO}_4、\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 。盐湖资源类型不同, 钾盐资源的开发提取路线也不尽相同, 下面就上述三种类型盐湖钾盐的开发提取技术阐述如下:

1.1.1 国外氯化物型盐湖钾卤水资源的开发利用

死海位于以色列和约旦之间, 是一个内陆

湖泊,湖表面积 950 平方公里。湖水的主要化学成分(质量分数):Cl 16%,Na 3.0%,Mg 4.0%,K 0.6%,Br 0.3%,Ca 0.3%,SO₄ 0.05%,Li 0.05%。死海盐类资源在本世纪 20 年代开始开发,30 年代建厂生产钾和溴。约旦和以色列生产氯化钾的原则工艺流程基本是相同的,所不同的是在设备选型和布置方面略有不同。以死海海水为原料生产氯化钾从始至今有四条工艺:冷分解—洗涤法;冷分解—浮选法;冷分解—热溶结晶法;反浮选—冷结晶法。

冷分解—洗涤法工艺。该工艺是从死海海水中提取氯化钾的最原始工艺。30 年代由以色列开发,其大致流程是:将海水进行盐田日晒,由于海水组成属氯化物型,日晒蒸发过程中液相组成变化基本属于稳定平衡,容易控制不同析盐阶段所析盐类的种类和品位。蒸发析盐过程盐类的析出顺序是: $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。本工艺主要利用盐田得到制取氯化钾的原料—低钠光卤石,即,在光卤石析出段严格控制所析光卤石中氯化钠的含量。对光卤石的析出过程分段,光卤石刚析出时所得到的光卤石矿氯化钠含量较高,不适合制取氯化钾,弃之不用,光卤石析出后期所得到的光卤石氯化钠含量较低,适合制取氯化钾,取后期得到的光卤石矿用冷水分解,使矿中的氯化镁和少量的氯化钠溶入水中,氯化钾大量的析出,对氯化钾料浆离心分离、洗涤、干燥即可得到 >95% 的氯化钾产品。本工艺的缺点,对海水中钾的利用率极低,盐田得到的高钠光卤石被遗弃,造成资源浪费。该工艺对钾的利用率是最低的,目前,在用氯化物型盐湖卤水制取氯化钾的工艺中该工艺已被淘汰。

冷分解—浮选法工艺。50 年代以色列开发出冷分解—浮选法工艺生产氯化钾技术,1953 年成立死海工程有限公司,采用本工艺建成年产 20 万吨的氯化钾工厂。该工艺的原则流程是:采用盐田日晒工艺对海水进行浓缩,在盐田中得到光卤石矿,来自盐田的光卤石矿用冷水进行分解,使其中的氯化镁溶入水中,少量的氯化钠也溶入水中,光卤石分解完成料浆固相主要是氯化钾和氯化钠的混盐,此料浆用盐

酸十八胺作捕收剂进行浮选,浮选所得精矿含氯化钾在 70%~80%,须经逆流洗涤除去其中的氯化钠和氯化镁,干燥后的产品中氯化钾的纯度可达 95%,其中大于 100 目的粒度仅占 10%~20%。由于产品物理性能不佳,已不能适应国际市场的要求,所以该法正在逐渐被淘汰。60 年代至 90 年代初,我国青海的察尔汗盐湖即采用此工艺生产氯化钾,目前正在被逐渐淘汰。采用该工艺生产氯化钾的缺点是,所产产品氯化钾的粒度较细,物理性能不佳,本流程钾的收率较低,一般在 50%~60% 之间。该工艺的的优点是比较节省能源,建厂投资比较少,技术简单容易掌握。

冷分解—热溶结晶法工艺。60 年代以色列采用该工艺建成 40 万吨的氯化钾厂。该工艺的工艺依据是:光卤石在水中分解时,可将氯化镁全部溶入溶液,80% 的氯化钾和氯化钠仍以固相存在,利用氯化钾和氯化钠在高、低温水溶液中溶解度的不同,在高温时将氯化钾全部溶入溶液,氯化钠基本上仍以固相存在,在高温条件下进行固液分离,除去氯化钠,高温滤液冷却析出氯化钾,冷却料浆分离、洗涤、干燥可得纯度为 98% 的氯化钾产品。用该法得到的氯化钾产品粒度较大而均匀,物理性能较好。该法的优点:所得产品粒度好,产品品质好,钾的收率较高,适合在能源较廉价的地区推广使用。此外,此工艺对处理含高泥沙的钾石盐固体矿特别有效,设备投资较少。缺点:工艺能耗较高,成本较高。

反浮选—冷结晶工艺。1979 年死海工程公司开发出了本工艺,该法与冷分解—浮选法及冷分解—热溶结晶法相比,可显著的节省能源。该工艺的全部过程除干燥工序外均在室温进行。该工艺是目前以光卤石为原料加工制取氯化钾的最优工艺,在以色列已建有年产氯化钾 120 万吨的加工厂。该工艺由两大部分构成:第一步是低钠光卤石的制备($\text{NaCl} < 7\%$),第二步是将低钠光卤石加入到一个特殊设计的结晶器中,用含氯化镁的母液分解光卤石,分解过程严格控制光卤石的分解速度(通过调节分解母液中氯化镁的浓度来实现),加入氯化钾的晶种,使分解过程形成的氯化钾晶体有足够的

后期, 由于成功地研究出从盐田中生产高品位的钾盐镁钒工艺之后, 才获得了较好的经济效益。

从大盐湖中生产硫酸钾的生产过程分为两个部分: 盐田部分和盐田矿化学加工部分。从盐田中回收钾资源的主要工艺过程是: 以 $K, Na, Mg/Cl, SO_4-H_2O$ 水盐体系为理论依据, 在一定的蒸发时间和卤水浓度下, 用硫酸钾母液和一定组成的盐田卤水混合, 调整混合后卤水的组成点, 使钾盐析出阶段的卤水组成进入该五元体系的钾盐镁钒结晶区, 使卤水中的钾离子主要以钾盐镁钒的形式析出, 并使伴随析出的氯化钠和光卤石的析出量减少到最低程度。这样混合后的卤水在蒸发过程中可得到品位不同的两种钾盐镁钒矿, 前期析出的钾盐镁钒矿氯化钠含量较高 ($NaCl \approx 30\%$), 在进行浮选除钠后才可作为制取硫酸钾的原料, 后期得到的钾盐镁钒品位较高 ($NaCl < 20\%$) 可直接作为制取硫酸钾的原料。析出钾盐镁钒后的母液排放到 3 米深的储卤池中, 经冬季冷却后, 进一步析出部分光卤石。将冬季析出的光卤石与钾盐镁钒母液反应, 在盐田中进一步析出钾盐镁钒, 所得母液重复上述过程循环使用, 在此过程中产生的氯化镁饱和液作为加工高纯水氯镁石的原料。

钾盐镁钒加工制取硫酸钾的工艺流程: 高品位钾盐镁钒先用循环母液转化成软钾镁钒, 所得粗软钾镁钒料浆送往三只增稠器中, 用硫酸钾母液洗去其中的氯化钠和泻利盐等杂质, 所得纯软钾镁钒在结晶器中加氯化钾和水, 经复分解后得硫酸钾晶浆, 在经增稠、过滤、洗涤、干燥, 可得纯度为 96% 硫酸钾产品。低品位的钾盐镁钒经浮选脱钠后也用同样方法加工制取硫酸钾。

我国柴达木盆地及新疆的硫酸盐型盐湖, 其卤水水化学类型大多与美国大盐湖的水化学类型相似, 大盐湖卤水的提钾工艺和硫酸钾的加工工艺对我国硫酸盐型盐湖卤水提钾及加工制取硫酸钾的方法有极大的借鉴意义。借助此类技术, 以我国同类型卤水资源为原料生产硫酸钾, 是解决我国对硫酸钾需求的主要途径之一。对该类技术的研究和开发是解决我国对硫

酸盐型卤水钾资源开采利用的技术瓶颈。在用浮选法生产硫酸钾方面, 目前美国犹他州立大学一直在进行软钾镁钒浮选机理研究, 目的也是寻找选择性更强的浮选剂, 以提高软钾镁钒的浮选效果和浮选收率。

南美洲智利阿塔卡玛盐湖卤水钾资源的分离提取及加工利用。阿塔卡玛盐湖位于智利的北部, 是一个结有干盐壳的干盐湖。湖中成盐面积 1400 平方公里。晶间卤水距地面 0.6 米, 是一个富含硼、锂的硫酸盐型盐湖, 湖水主要组成(质量分数/%) : $Cl\ 15.7, SO_4\ 1.9, Na\ 1.6, K\ 1.79, Mg\ 1.0, Li\ 0.16, B\ 0.07$ 。湖面海拔高度 2300 米, 年降雨量 20~50 毫米, 淡水的相对蒸发量 3800 毫米, 全年温度波动在 $-1^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$ 之间。

1969 年, 智利地质研究所首次对该湖进行了详细的大范围的勘测工作。1975~1979 年智利开发公司对该湖进行了详细的开发研究, 1982 年在盐滩上建立了一个肥料综合企业并设计了一个年产氯化钾 52 万吨、硫酸钾 15 万吨、硼酸 3 千吨的综合加工厂, 从建厂到试生产历时 4 年, 1985 年投产。

盐田系统由三大部分组成, 石盐、钾石盐、混合硫酸盐三大部分, 其面积分别为 8.2, 3.9, 1.9 平方公里(总计 14 平方公里), 盐田渗透率为 $5 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-8}$ 厘米/秒。智利化学公司用了 6 年多的时间研究了该湖卤水的相化学规律, 确定了合适的盐田工艺。由于卤水中锂的含量较高, 又处于多温蒸发状态, 卤水实际蒸发析盐的结晶路线与五元体系稳定相图中的顺序有较大的差别。夏季 ($18 \sim 25^{\circ}C$), 在盐田蒸发过程中, 锂离子在以硫酸钾锂的形式较早的析出, 而在冬季 ($-1^{\circ}C \sim 20^{\circ}C$) 则较迟地以一水硫酸锂的形式析出, 因此, 冬季卤水中锂能达到的浓度要高于夏季。作为硫酸钾生产的原料, 夏季最适宜的混合硫酸盐是钾盐镁钒(占 67.7%)、食盐(21.3%)和一水硫酸锂(11%), 冬季为钾盐镁钒(47.2%)、软钾镁钒(14.7%)、氯化钾(2%)、石盐(32.8%)和光卤石(3.3%)。

阿塔卡玛盐湖的钾盐产品分为两类, 氯化钾和硫酸钾。氯化钾是以钾石盐池中产生的钾石盐为原料(其中氯化钾 25%, 氯化钠 75%),

80 年代中期, 智利开发公司从夏季盐田生产的混合硫酸盐中的硫酸钾锂为原料制取硫酸钾和碳酸锂。混合硫酸盐的组成(质量分数): NaCl 45.7%, KCl 11.73%, KLiSO_4 24.77%, 钾盐镁矾 16.25%。该矿经浮选后所得的精矿中硫酸钾锂的含量可提高到 57.1%, 其中还含有 29.3% 的软钾镁矾, 3.73% 的氯化钾和 9.92% 的氯化钠。该矿先用溶解硫酸钾锂的平衡母液将精矿中的软钾镁矾全部转化成钾芒硝, 转化后所得的固相中含 73.89% 的硫酸钾锂和 22.13% 的钾芒硝, 用氯化钾和水分解该混合盐, 可得 98% 的硫酸钾产品, 母液分两步加入碳酸钠, 先在特定的条件下以碳酸镁的形式除去其中的镁, 然后剩余母液再加入碳酸钠以碳酸锂的形式沉淀出其中的锂。该法处于试验工厂的研究阶段。

利用芒硝、氯化钾制取硫酸钾的工艺技术。硫酸盐型盐湖卤水冬天当气温 $< 5\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 卤水中会析出芒硝。用芒硝和氯化钾反应制取硫酸钾也是生产硫酸钾的一条重要途径。德国 Messo 公司开发出的芒硝和氯化钾反应制取硫酸钾的工艺对用这两种原料生产硫酸钾的方法具有一定的代表性。该工艺的原则流程见图 4

在我国硫酸钾的生产工艺当中, 该项技术已属成熟技术, 由于该法副产的氯化钠属大宗产品, 销路存在问题, 副产品氯化钠不能抵销部分原料的成本; 其次, 由于该法要消耗大量的氯化钾和芒硝, 产品的原料成本较高; 此外, 产品硫酸钾的售价较低, 光靠硫酸钾的销售不能抵销产品成本, 所以该法不能盈利, 其发展受到限制。该法适合在芒硝和氯化钾都自产的情况下, 小规模的生产。

1.1.3 国外碳酸盐型盐湖卤水钾资源的开发利用

世界上从碱性盐湖卤水当中提取钾盐, 只有美国的西尔斯湖。西尔斯湖位于美国加利福尼亚州的东南部, 盐类沉积面积 100 平方公里, 海拔 512 米, 湖水类型属 $\text{Na}^+\cdot\text{K}^+/\text{Cl}^+\cdot\text{SO}_4\cdot\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系。湖水主要成分(上层)(质量分数/%) : NaCl 16.10, KCl 5.02, Na_2CO_3 4.80, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 1.63, Na_2SO_4 6.75, KBr 0.12, 湖水中其它微量组分的含量较低, 开发潜力不大。

西尔斯湖系干盐湖, 湖中的盐类沉积分为 3 层, 在这 3 层盐类沉积层中都富含晶间卤水, 晶间卤水是主要的矿源。该湖自 1917 年开始建厂生产氯化钾和硼砂。1926 年成立美国钾盐和化学品公司。1958 年在 Trona 地区建立一座现代化的工厂。目前已有凯尔马基化学公司在 Trona 的三个工厂利用钻井法开采上、下层及稀卤水进行综合加工。

西尔斯湖卤水的加工主要分为两大部分: 1) 在隔离盐田中蒸发浓缩卤水析出氯化钠, 提高钾、硼等有用元素的含量。2) 碱石法综合加工盐田卤水, 分别提取钾、硼、纯碱等产品。

西尔斯湖卤水在盐田中日晒蒸发, 首先析出氯化钠, 其次析出氯化钠和钾芒硝。为避免钾的损失, 在隔离盐田中应将浓缩过程控制在第一步, 其目的是尽可能提高卤水中有用元素的浓度, 尽量减少有用元素在蒸发富集中的损失。盐田浓缩后的卤水用碱石法进行加工, 其主要过程是: 根据卤水组成的有关相化学特点, 先在多效蒸发器中加热蒸发到一定浓度, 使其在高温时析出氯化钠、碳酸钠、一水碳酸钠和少量磷酸二锂钠, 直到高温溶液为氯化钾饱和为止。析出的钠盐经分离系统, 分成单盐并进一步加工成氯化钠、碳酸钠、磷酸和碳酸锂。高温饱和的氯化钾溶液在钾盐加工厂中冷却, 即析出纯度较高的氯化钾, 经分离、洗涤、干燥即得氯化钾成品。所得母液进一步冷却即析出硼砂。分离硼砂后的母液以一定比例与原料卤水混合作为进一步进蒸发器的原料。因此, 整个过程可看作将卤水全部蒸干。

西尔斯湖是一个碱湖, 从该类型盐湖中利用强制蒸发的方法, 将钠的氯化物、碳酸盐以及钾的氯化物逐次分开, 用同一种原料卤水综合生产氯化钠、碳酸钠、硼酸及碳酸锂等产品在碱性盐湖卤水资源的开发利用史上, 创造了一个先例。该湖卤水资源的综合利用技术思路对开发由多种组分构成的卤水资源有极大的借鉴意义。

1.2 世界主要盐湖卤水镁资源的开发利用技术

目前从卤水中提取镁盐的主要对象是海

水, 其次是盐湖卤水、地下卤水, 少量来自制盐后的母液—苦卤。以 1980 年为例, 全世界氧化镁的年产量为 650 万吨, 大部分以白云石和菱镁矿为原料, 其中有 220 万吨来自海水。同年金属镁的年产量为 354 万吨, 利用卤水生产的氧化镁和金属镁的年产量是很小的, 其中死海地区仅生产 10 万吨氧化镁, 大盐湖地区金属镁的年产量为 1.4 万吨。因此, 盐湖卤水加工过程中所产生的高浓度氯化镁母液(包括盐田)绝大部分仍返回盐湖。这种情况的产生, 可能是盐湖或海水浓缩所产生的高浓度氯化镁溶液是镁盐液体不好加工、储存及运输的缘故。世界盐湖镁系列无机盐的产品主要有: 无水氯化镁, 氧化镁, 氢氧化镁等。以这三种产品作原料, 又可生产出镁系列产品。下面就世界上对上述所列镁的无机盐产品的生产技术进行论述, 期望对我国同行业技术的发展有所帮助, 起到抛砖引玉的作用。

无水氯化镁的生产, 无水氯化镁主要用作电解制取金属镁的原料。镁在汽车工业中的巨大应用潜力强烈刺激了镁工业的扩展欲望。西方 90 年代拟建、扩建和新建的镁金属厂, 镁的生产能力高达 89.3 万吨, 为当时在产镁厂生产能力的两倍多。其中在澳大利亚拟建和中试的镁厂就有 9 家, 总产能达 63.1 万吨。2001 年美国 TMS 年会共有专题报告会 160 场, 其中镁及镁合金的占了 5 场, 为场次最多的少数金属之一。这也从一个侧面反映了镁工业的发展势头。据“轻金属”杂志 2001 年 No. 12 张永健著文所述, 到目前为止, 世界上以水氯镁石为原料制取无水氯化镁的方法主要有五种: 1) 氯化氢保护气氛下脱水; 2) 氯气熔融氯化脱水; 3) 氯化氢熔融氯化脱水; 4) 铵光卤石脱水; 5) 有机溶剂和氨络合脱水。

氯化氢保护气氛下脱水。在一定温度下反应体系内维持适当的氯化氢浓度就能避免氯化镁水解或使水解降至最低程度。含水氯化镁在氯化氢保护气氛下脱水的工业尝试, 早在 20 世纪 50 年代就开始了。印度、日本、法国、前苏联和挪威都进行过试验, 发表过很多专利。我国中南矿冶学院、贵阳铝镁设计院、汕头电化厂等单位于 20 世纪 70 年代对脱水过程及氯化氢的

回收进行过实验研究和扩大试验。脱水过程先在多膛炉中进行, 得到($MgCl_2 \cdot 1.5 \sim 2H_2O$), 此过程脱水温度不高($< 250^\circ C$), 不需要保护气以防止水氯镁石分解。随后脱水料再在沸腾炉中于 HCl 保护气氛下彻底脱水。所得产品 MgO 及 H_2O 含量均低于 0.5%。当时技术上的最大问题是 HCl 循环系统中排气机的泄漏。将 HCl 保护气氛下脱水的方法成功用于工业生产的是挪威。1978 年挪威水电公司普斯格隆镁厂的 HCl 保护气氛下脱水生产线建成投产。脱水简化工艺流程如图 5。

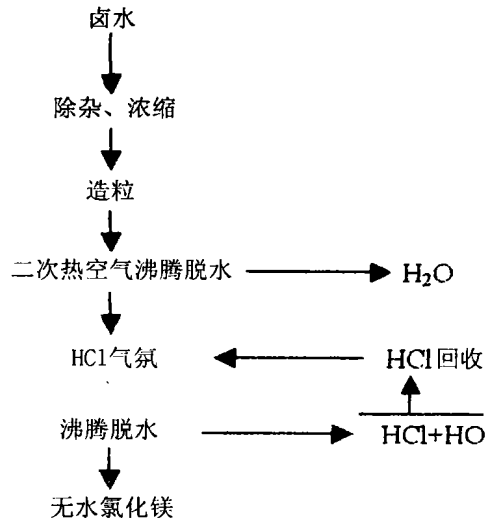


图 5 氯化镁脱水简化工艺流程

Fig. 5 Simplified flow chart for dehydration of bischofite

卤水含 $MgCl_2$ 3.3%, 二级热空气脱水及 HCl 气氛沸腾脱水温度分别为 $180^\circ C$ 、 $250^\circ C$ 和 $330^\circ C$, 所得脱水氯化镁含 $MgCl_2$ 95% 以上, 含 $MgO < 0.2\%$ 。HCl 回收采用氯盐解析工艺, 用少量盐酸补充 HCl 的消耗, 不产生稀酸。脱水料的输送及 HCl 回收系统是全封闭的, 各项操作均由计算机控制。颗粒料的形状和大小, 是影响脱水料质量的关键因素之一。HCl 保护气氛下脱水工艺由于产品质量高, 环境污染小, 生产过程控制自动化程度高, 被认为是最先进的氯化镁脱水方法。

氯气熔融氯化脱水。早在 20 世纪 20 年代, MgO 在熔体中氯化的方法就被提出来了。50 年代苏联索里卡姆镁厂率先在工业上实现

了光卤石的熔融氯化, 后来熔融氯化器取代了固定式连续作用脱水炉。我国长沙矿冶研究所和民和镁厂在 20 世纪 70 年代进行了光卤石熔融氯化试验, 并在生产中应用该工艺。苏联的熔融氯化技术在美国罗莱镁厂被用于含水氯化镁的氯化脱水。美国镁公司罗莱镁厂是美国最老和最大、世界第二大镁厂。其原料是大盐湖卤水, 该厂脱水简化流程如图。

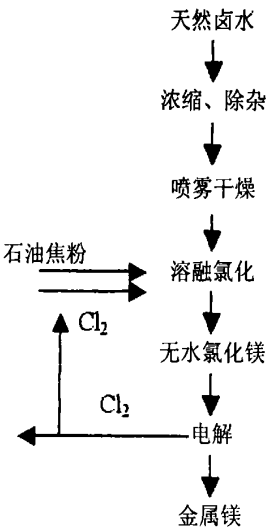


图 6 含水氯化镁的氯化脱水简化流程

Fig. 6 Simplified flow chart for dehydration of hydrous magnesium chloride

天然卤水含镁低于 1%, 经三级日光蒸发镁含量提高至 7%~8%。喷雾干燥得到粒径为 20 μ m 的细粉, 含 MgCl₂ 82%~85%, MgO 及 H₂O 各<3%。氯化镁细粉加入氯化炉, 同时向炉内添加石油焦粉和通氯, 在 810℃ 的温度下熔融氯化脱水。所得熔融产品含 MgCl₂ 95%, MgO<0.1%, H₂O<0.25%, 其余为 NaCl、KCl、CaCl₂ 和 LiCl。罗莱镁厂从盐湖水生产金属镁流程简单, 生产中所需原料及辅助物料(MgCl₂、NaCl、KCl、CaCl₂、LiCl) 都来自湖水, 湖水中的有价成分以主产品(Mg 和 Cl₂) 及副产品(硫酸钙、钾盐等) 产出, 为综合利用盐湖资源树立了一个很好的范例。与 HCl 保护气氛下脱水相比, 氯化脱水以少量氯气和石油焦的消耗为代价, 避免了前者流程中的盐酸解析过程和大量 HCl 气

体在系统中的循环, 过程大大简化, 但熔融氯化脱水的环境条件显得差一些。这主要是由于氯化炉出料不可能在密闭系统中进行。现场可以看到, 出料时炉前上方烟气弥漫, 炉下地面潮湿等情况。据报道, 90 年代末期, 罗莱镁厂在原料制备、电解、铸造三个方面开始作重大改进, 生产规模也在扩大, 技术、经济和环保均会有很大进步。

氯化氢熔融氯化脱水: 氯化氢熔融氯化脱水技术在加拿大 Asbestos, Magnolia 冶金公司得到应用, 金属镁的产能达到 6.3 万 t/a, 是世界上最大的镁厂, 历经 10 年以上的试验研究, 于 1998 年开始建厂, 2000 年四季度试车投产。该厂的初始原料为石棉矿开采留下的蛇纹石尾矿。其数量有几千万 t, 足够 Magnolia 镁厂生产几百年。蛇纹石含镁 20%, 仅次于菱镁矿(27%), 是非常优良的炼镁资源。用氯化的方法使蛇纹石中的镁转变为氯化镁是困难的。Magnolia 经过十多年研究, 确定了以盐酸浸出蛇纹石, 使其中的镁转变成 MgCl₂ 水溶液(蛇纹石卤水), 然后干燥脱水的方法生产无水氯化镁, 其基本工艺流程如下图所示。

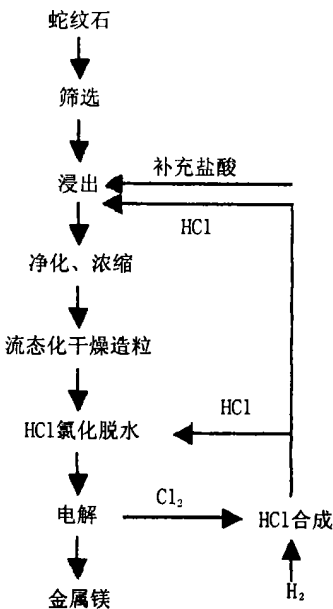


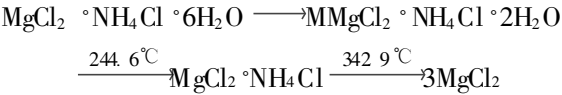
图 7 氯化氢熔融氯化脱水工艺流程
Fig. 7 Flow chart for dehydration by "melting-chlorination" with hydrogen chloride

浓缩后的卤水含 MgCl_2 27%，沸腾干燥后的料粒($\text{MgCl}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$) 含 MgO 1%~2%，比罗莱镁厂的低。最后脱水是在所谓的超级氯化器中进行。这一工艺的特点是不使用 Cl_2 而使用 HCl 作为氯化剂, 氯化反应为:



这里 HCl 既起氯化作用, 又起抑制氯化镁水解的作用。由于干燥料粒含 MgO 及 H_2O 很低, 因此氯化及保护作用所需的 HCl 用量低, 这是该工艺的又一特点, 对盐湖老卤及水氯镁石脱水有借鉴意义。

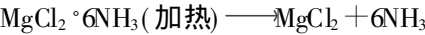
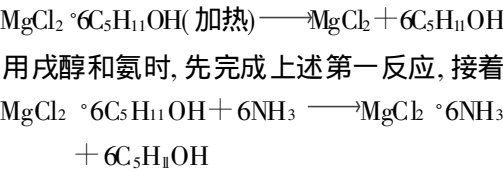
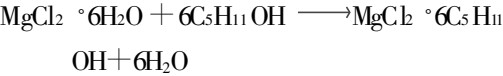
铵光卤石脱水。研究表明, 铵光卤石($\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)加热时发生如下脱水、脱铵过程



由于铵镁复盐结构的作用, 各级脱水过程中铵光卤石的水蒸汽分压值远低于该温度时水蒸汽的平衡分压值, 故不发生氯化镁的水解。脱铵时由于 NH_4Cl 分解为 $\text{NH}_3 + \text{HCl}$, 对氯化镁的水解也起到了抑制作用。因此, 使卤水中的 MgCl_2 与 NH_4Cl 结合形成铵光卤石, 然后进行脱水、脱铵生产无水氯化镁。浙江宁波梅山盐场和郑州轻金属研究院于 20 世纪 70 年代曾进行过铵光卤石脱水的半工业试验。以卤水 MgCl_2 与 NH_4Cl 配成 $\text{MgCl}_2 : \text{NH}_4\text{Cl}$ (摩尔比) 为 1:1 的铵光卤石溶液, 然后在 $160^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ 和 $210^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 的温度下进行沸腾脱水, 最终在 $700^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 的温度下熔融脱铵和除去少量残余水分。苏联, 甚至美国道乌化学公司、凯撒铝业公司均进行过铵光卤石脱水的试验研究, 产生过不少专利, 但均未将该法用于生产。原世界最大镁厂道乌化学公司镁厂一直使用含水料($\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) 电解法。究其原因, 很可能是由于铵光卤石脱水法铵的利用率不高(70%)。氯化镁实收率较低(80%~82%) 以及脱铵料仍含较多氧化镁(1%)。

有机溶剂和氨络合脱水。 MgCl_2 能与许多有机溶剂如醇、醚、胺、酯作用生成相应络合物(如与甲醇生成 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, 与乙醇生成 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 以及与氨作用生成 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ 等络合物。加热时, 这些络合物又会分解, 得到无水氯化镁。20 世纪 40 年代 Belchely A 发表了利用戊醇络合进行水氯镁石脱水的专利和先用戊醇后用氨络合脱水的专利。这两种方法的基本原理可以表示如下:

用戊醇时



后一方法, 氯化镁的水解程度更低, 因而无水氯化镁产物中氧化镁及水含量较低。

络合脱水的研究试验成果, 虽然没有用于镁工业生产, 但在美国 Nalco 化学公司得到应用。该公司生产四甲基铅和四乙基铅时需用少量高纯镁制取有机镁氯化物。其高纯镁便是用络合法制取的高纯无水氯化镁电解生产的。其脱水基本工艺如下图。

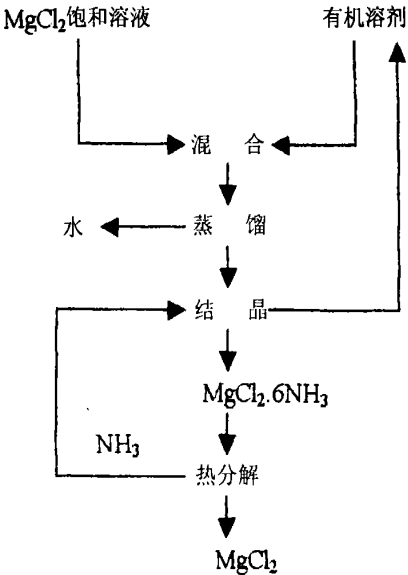


图 8 有机溶剂和氨络合脱水工艺流程
Fig. 8 Flow chart for dehydration
by complexation with organic
solvents and ammonia

含水氯化镁脱水方法中, 氯化镁保护气氛下脱水法从产品质量、环境保护和过程控制各方面来看都是最先进的脱水方法。氯气熔融氯化脱水简单易行、产品质量能符合要求的脱水方法。含镁物料用盐酸浸出制取含镁卤水时, 氯化氢熔融氯化脱水是非常合理的脱水方法。由于氯化铵、有机溶剂和氨的危害性相对氯气和氯化氢来说更小, 若脱水过程中它们的利用率、镁的回收率能达到较高水平, 以及产品含 MgO 低, 铵光卤石脱水和络合脱水不失为好的脱水方法。铵光卤石脱水、有机溶剂脱水, 从环保和节能降耗角度来讲是值得深入研究的脱水方法, 其技术发展前景广阔。

氧化镁的生产。以盐湖光卤石为原料, 生产氧化镁最成功的工艺, 当属死海方镁石公司 1973 年从奥地利 Andritz 公司 Ruthner 分公司引进的氯化镁溶液喷雾煅烧热解法氧化镁生产技术。该项技术以盐田光卤石母液为原料(含 $MgCl_2$ 450 ~ 470 克/升, 先将其浓缩到含 $MgCl_2$ 550 克/升, 然后在 Aman 炉中进行热解(该公司改称此法为 Aman 法), 热解反应按 $MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgO + 2HCl$ 进行。热解温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 排出温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于喷入的氯化镁溶液呈雾状, 所以反应能很快地进行。由此产生的氧化镁的粒度很细, 可通过循环卤水中氧化镁的晶种而增大。热解产生的粗氧化镁含有未分解的氯化钙、氯化钠和氯化钾等盐类, 用去离子水多级洗涤除去, 并使粗氧化镁全部水解生成氢氧化镁, 过滤所得的氢氧化镁滤饼在多膛炉中加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 将形成的苛性氧化镁在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下压制成杏仁状颗粒, 再将其在 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧成烧结氧化镁。氢氧化镁滤饼也可根据不同需要进行进一步加工, 加工制造能满足不同需要的氧化镁或氢氧化镁产品。直接利用提取其他盐类后的母液—氯化镁卤水生产氧化镁, 在世界上已属成熟技术, 在我国目前还未见工业化报道。该法的主要缺点是设备腐蚀严重, 对设备的材质要求较高, 并且能耗也较高。如果沉淀法能以氯化镁为原料得到高纯氧化镁产品, 较 Aman 法来讲, 其技术更有竞争力。所以对以氯化镁为原料制取高纯氧化镁的技术发展方向, 应在沉淀法的思路开发多种技术方法, 并

解决随之带来的产品过滤和提高收率的问题。

1.3 世界主要盐湖卤水锂资源的开发利用技术

卤水锂资源将是锂化合物和金属锂的主要原料来源, 从长远看, 在世界目前已探明的锂资源储藏类型及储藏量当中, 卤水锂资源的储量占 91%。从卤水中生产碳酸锂和氯化锂的工艺和成本相对较为简单、低廉。成本低廉是建立在下述条件基础上的: 生产碳酸锂或氯化锂的原料多以生产氯化钾或硫酸钾后的母液为原料, 其开采、浓缩的成本已计入钾盐产品当中, 所以其原料成本低廉。如仅以生产碳酸锂或氯化锂计算它们的生产成本, 则谈不上成本低廉。

目前世界主要的卤水锂资源有智利 Atacama 盐沼 (Minsal 公司开发)、阿根廷 Hombre Muerto 盐沼 (美国 FMC 公司开发)、美国 Silver Peak 卤水资源 (美国 Cyprus Foote 矿物公司开发)、玻利维亚 Uyuni (未开发)、美国西尔斯湖、中国西藏扎布耶湖 (碳酸锂储量约 100 万吨) 等含锂卤水资源。

Minsal 公司锂钾分部开发智利 Atacama 盐沼锂资源, 他们在湖上每隔 400 ~ 500m 钻一口井, 井深 28 ~ 30m, 共钻 40 口井, 总抽卤量 $5\text{ }280\text{ m}^3/\text{h}$, 送入 550 万平方米的蒸发池中, 其中 100 万平方米供生产碳酸锂用。卤水先在氯化钠池蒸发除去氯化钠, 剩余的卤水含 K 、 Li 、 $Na_2B_4O_7$, 此卤水在钾盐池中继续蒸发沉淀出 $NaCl + KCl$, 除去 $NaCl + KCl$ 后的卤水继续蒸发使其中的锂富集到 6% (折合 $LiCl$ 38%, 已达到饱和, 其中含镁 Mg 1.8%, B 0.8%) 送到碳酸锂厂加工。加工方法是先用煤油萃取法除去硼, 除硼后的卤水含硼 $< 5 \times 10^{-4}\%$, 除硼后的卤水分两部法除镁, 1) 加苏打沉淀碳酸镁, 用转鼓式过滤机分离除去卤水中 80% 的镁; 2) 加石灰以氢氧化镁的形式除去剩余的 20% 的镁。除去硼、镁后的卤水富含氯化锂; 用苏打以碳酸锂的形式沉淀出其中的锂, 碳酸锂料浆用带式过滤机过滤, 滤饼用水洗去其中夹带的氯化钠, 回转式干燥机烘干, 可得 99% 的碳酸锂产品。目前该公司碳酸锂的生产能力为 2.4 万吨/年。

Minsal 公司锂钾分部开发智利 Atacama 盐沼锂资源生产碳酸锂的工艺如下图:

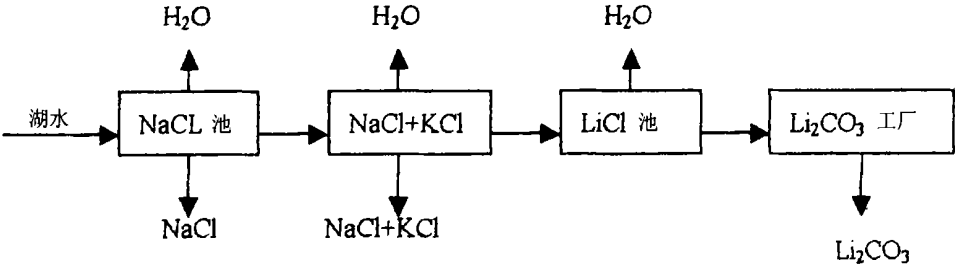


图 9 智利 Atacama 盐湖生产碳酸锂工艺流程

Fig. 9 Flow chart for production of Lithium carbonate from Chilean Atacama Salt Lake

Hombre Muerto 盐沼位于阿根廷卡塔马卡省与索尔塔省之间的交界处,在首都布宜诺斯艾利斯西北约 1 300km 处,海拔 4 300m,年降水量 20 ~ 30mm,盐盆直径 40km。卤水中 Li 的含量 0.02% ~ 0.2%,平均 0.065%,杂质含量极低,镁含量也较低,可开采深度 > 30m,附近有两条河可提供淡水,当地有粘土适合建蒸发池,对锂盐的开发提供了较好的天然条件。

FMC 公司根据其卤水杂质少的特点,采用了公司自己发明的专利工艺—选择性净化吸附法,直接从卤水中提取氯化锂和碳酸锂。该工艺的核心内容未见公开,不过据称该工艺具有生产效率高,生产成本低的特点。由此可见吸附法从卤水中提取氯化锂和碳酸锂,是卤水提锂工业的一个发展方向。该公司目前氯化锂的产量为 0.54 万吨/年,碳酸锂的产量为 1.125 万吨/年。

Silver Peak 卤水锂资源矿位于美国内华达州艾斯拉达县的 Silver Peak,该地年降水量 230mm,蒸发量 1 800mm,卤水中锂的平均含量为 0.016%,由世界最大的锂公司美国的 Cyprus Foote 矿物公司开采并生产碳酸锂,采用的工艺为:利用泵吸开采提升卤水,在日晒池中使卤水中的锂浓缩 20 倍,浓缩液含锂可达 0.6%,向此卤水中加入苏打沉淀出碳酸锂,碳酸锂料浆经过滤、洗涤、干燥可得 99%碳酸锂产品。该卤水资源还用来生产硼酸盐和钾盐产品。美国 Silver Peak 碳酸锂厂目前的生产能力为 0.75 万吨/年。

综上所述,目前世界上从卤水当中提取碳酸锂所采用的技术主要有两类:1) 吸附法从卤

水中提取锂盐;2) 苏打沉淀法从卤水中提取锂盐。这两种方法的主要适用范围是镁锂比较低的卤水。对从高镁锂比卤水中提取锂盐的技术,尚未见国外的有关报道。在我国含锂的卤水资源中,除西藏扎布耶盐湖属于含碱湖镁锂比较低以外,其它的含锂盐湖卤水的镁锂比远远高出国外的含锂资源卤水。西藏扎布耶盐湖提锂技术可借鉴国外同类型盐湖的提锂技术,开发自己的自有技术。对我国柴达木盆地含锂卤水资源的开发,目前尚无国外技术可借鉴,其技术开发突破的焦点应集中在对镁和锂离子有高效分离的方法上来。

1.4 世界主要盐湖卤水溴素的生产技术

全世界溴实际产量约 50 万 t/a,生产能力约 70 万 t/a,其中美国占 50%。以色列占 30%,中国占 8%,英国占 6%,日本占 4%。世界溴生产主要从地下卤水、盐湖卤水及海水中提出,生产方法有空气吹出法、溶剂萃取法、水蒸汽蒸馏法、吸附法及沉淀法等。其中空气吹出法及水蒸汽蒸馏法应用最为普遍。美国是世界上第一产溴大国,其主要资源为盐湖卤水(含溴量 1 ~ 6kg/m³),主要生产厂家有大湖公司、道化学公司及乙基化学公司等。以色列死海溴集团公司是世界溴最大生产商之一,其所用死海卤水含盐量为 300g/L,经提取 KCl 后母液含溴量为 10 ~ 12kg/m³,年产溴约 12 万 t。日本是用海水提溴的国家,东洋曹达和旭硝子株式会社为主要生产厂。

从卤水中提取溴素有很多方法,但是最经济并且长期应用于工业生产的是空气吹出法

及水蒸汽蒸馏法。该类方法用氯气氧化卤水中的溴化物而游离出元素溴, 随后用蒸汽或空气吹出游离溴, 最后用蒸汽蒸馏法提纯。用蒸汽法提溴适用于溴含量大于 $1\,000\times 10^{-6}$ 的卤水, 卤水中溴的浓度低时, 用空气吹出法提取。上述两种方法均属成熟工艺。目前我国沿海一带的盐化厂主要用这两种方法从海盐老卤中提取溴素。水蒸气蒸馏法提溴建厂投资较大, 适合含溴高的卤水提溴, 适合大规模建厂生产, 提溴后的母液对生产水氯镁石有不利影响。该法适合于溴系列产品联产。空气吹出法适合含溴量低的卤水提溴, 建厂投资小, 生产流程较蒸汽法稍长, 提溴后母液后处理稍复杂, 适合小规模生产。

溶剂萃取法、吸附法及沉淀法是从卤水中提溴的新方法, 这些方法的技术关键严格保密。应用于大规模生产的目前只有吸附法, 据资料报道该法的流程较短, 生产成本较低, 是目前从卤水中提溴成本最低的方法。该法的技术关键是选择吸附量较大、选择性强、容易直接脱析的吸附剂。该法在我国有重要的研究意义。

1.5 世界主要盐湖卤水硼的提取技术

从盐湖卤水中可得到两种硼的无机盐产品: 硼酸和硼砂。从盐湖卤水中提取硼并在工业上已广泛应用的方法主要有三种: 1) 利用分级结晶法提取硼砂, 美国西尔斯湖就利用此法从西尔斯湖中提取硼砂, 美国凯尔马基公司从此湖中年产硼砂 30 万吨; 2) 用溶剂萃取法直接从晶间卤水中提取硼酸; 3) 用酸化沉淀法从浓缩卤水中提取硼酸。用该法智利开发公司和化学和矿物公司在阿塔卡玛盐湖建有年产 3 万吨的硼酸厂。

世界上硼含量及储量较大, 并已经进行开发的盐湖有两处, 一是南美洲的阿塔卡玛湖, 另一个是美国的西尔斯湖。阿塔卡玛湖硼的储量(以 B_2O_3 计) 1580 万吨, B 含量为 0.07%。该湖硼以硼酸的形式提取。用来自盐田蒸发过程的最终饱和氯化镁卤水为原料(平均含 35 克/升的硼酸), 以硫酸做酸析剂, 在适当的工艺条件下用酸调整原料卤水的 pH 值, 使 B 以硼酸的形式析出, 硼酸料浆经过滤、洗涤、干燥即可得

到产品硼酸。

美国的西尔斯湖卤水分上下两层, 上下两层卤水的组成稍有差别, 上层卤水氯化钾的含量较高(约为 5.02%), 碳酸钠的含量较低(约为 4.80%), 下层卤水氯化钾的含量较低(约为 2.74%), 碳酸钠的含量较高(约为 6.98%), 由此决定这两层卤水资源的综合利用工艺有所区别。上下两层卤水资源综合利用工艺的不同决定了从西尔斯湖上下两层卤水中提硼工艺有两种方法: 1) 上层卤水提取氯化钾后的母液作为提取硼砂的原料。上层卤水的加工采用强制蒸发的方式将不同的盐类进行分离, 分离出氯化钾后的母液用氨冷冻法将其冷冻至 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即开始析出硼砂结晶(提取氯化钾后的母液温度为 $38\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), 料浆经过滤、洗涤、干燥即可得到硼砂产品。硼砂根据需要也可加工成硼酸。2) 西尔斯湖的下层卤水用来自热电厂的烟道气中的二氧化碳进行碳化, 使卤水中的碳酸钠以碳酸氢钠的形式析出, 再用常规法加工成碳酸钠。制取碳酸钠后的母液加入新鲜卤水并调节其酸度, 使其回到四水硼酸钠的碱度, 然后将其冷冻, 析出硼砂。

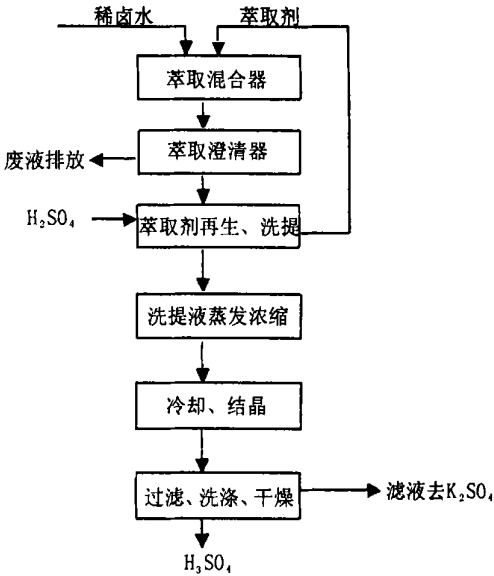


图 10 溶剂萃取法从卤水中提取硼酸原则工艺流程图

Fig. 10 Schematic flow chart for extraction of boric acid from brines using the "solvent extraction" method

用溶剂萃取法直接从晶间卤水中提取硼酸: 西尔斯湖的稀卤水用萃取法直接提取其中的硼酸。所用萃取剂为一种螯合芳香族二醇类的煤油溶液。萃取完成后, 用硫酸洗涤负载有机相, 使有机相再生, 循环使用。洗提液(无机相) 经蒸发浓缩到一定浓度即析出硼酸(纯度可达 99. 9%) 。提取硼酸后的母液进一步蒸发便析出钾、钠的混和硫酸盐, 该盐经进一步加工即可得到硫酸钾产品。

一般来讲从富含硼的氯化物及硫酸盐型盐湖卤水中只能用酸析的方法, 从浓缩硼的卤水

中沉淀出硼酸, 该法工艺和流程都较为简单, 设备投资小, 适合从含硼量较高的卤水中提取硼酸。该法硼的收率较低, 和萃取法提硼技术配套使用最佳。分步结晶法硼砂的生产适合于碳酸盐型盐湖卤水, 在此方法中采取的主要技术是利用卤水中不同的盐类在蒸发过程中有不同的结晶析出阶段, 由此可将卤水中的不同盐类分离出去, 剩余的含硼高的母液用冷冻的方法得到硼砂。一般来讲该法只适用于碳酸盐型盐湖卤水类型。(未完待续)

Evaluation of the Technologies of Comprehensive Utilization and Exploitation Salt Resource

LI Hai-min, CHEN Huai-de, ZHANG Quan-you
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: The technologies for extracting salt resources such as potassium, magnesium, lithium, boron, bromine, and so on, from salt lakes all over the world are described and discussed. The application scopes, the defects, the advantages and development tendency of the technologies are evaluated.

Key words: Salt lakes resource; Comprehensive utilization; Exploitation; Technologies extracting