

海(卤)水镁砂降硼技术综述^{*}

王路明

(盐城工专学生处, 盐城, 224003)

摘 要 据文献和自己的研究实践,对各种海(卤)水镁砂的降硼方法作系统介绍和评述。

关键词 海(卤)水 镁砂 降硼

分类号 TQ175

镁砂(主要成分氧化镁 MgO)是重要的耐火材料,从海水、盐湖水、卤水中提取氧化镁是生产优质镁砂的重要途径^[1]。由于地球的化学过程,海(卤)水中含有一定数量的硼酸盐,通常认为硼是以 $B(OH)_4^-$ 的形式存在,也有一部分以金属络合物 $[MB(OH)_4]$ 形式存在。用石灰作沉淀剂提得的氧化镁,不可避免会受到硼的污染。如不采取降硼措施,产品中氧化硼(B_2O_3)含量高达 0.4%^[2],即使有少量氧化硼(0.01~0.02%)的存在也会影响镁砂的高温强度。设法降低镁砂中氧化硼的含量,历来是生产纯镁砂的技术关键之一。镁砂降硼的方法很多,根据生产次序归纳起来可分为海(卤)水预脱硼、高 pH 法脱硼(过碱法)、再水化法脱硼、高温挥发脱硼等四种。

1 海(卤)水预脱硼

1.1 基本原理 先应用各种硼效吸附剂除去海水中的硼,获得低硼海(卤)水,然后与精制石灰乳反应,制取低硼高纯海(卤)水氧化镁,经烧结后得低硼高纯海(卤)水镁砂。

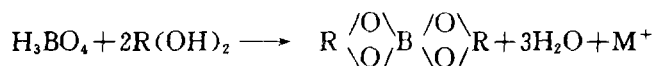
1.2 萃取法^[3] 这是一种较早出现的将海水中的硼预先除去的方法。早期所用的萃取剂为多元醇一类物质,如甘露醇、山梨醇等。由于萃取剂耗量大,成本高,未能形成工业化生产,但是它对以后研究树脂法降硼,起到了启示作用,因为选择性树脂也是靠其中的醇与硼起螯合作用的。美国道化学公司在 70 年代初研究了从卤水中同时除去硼和钙的萃取剂。前苏联近几年来研究萃取法,主要用于微量硼的测定。

1.3 碱吸附法 应用石灰——海(卤)水反应本身的产物氢氧化镁 $Mg(OH)_2$ 以及同类的氢氧化铁 $Fe(OH)_3$ 、氢氧化铬 $Cr(OH)_3$ 、氢氧化锌 $Zn(OH)_2$ 、氢氧化铝 $Al(OH)_3$ 等作吸附剂,不但吸硼效率高,而且可大大降低生产成本。

作者曾用氢氧化镁对盐田卤水实施脱硼处理,随着氢氧化镁用量的增加,卤水中氧化硼的含量降至原来的 1/5~1/10。制得的轻烧氧化镁中氧化硼含量低达 0.02% 以下^[4]。氢氧化镁作吸附剂降硼的关键:(1)吸附剂本身的含硼量要尽可能低。(2)吸附剂用量要适中,否则会给工艺过程带来一系列麻烦。由于吸附剂系生产过程中的产物,因而无需专门设备来制取,流程较简单。若将用于卤(海)水预处理过程中的氢氧化镁加以回收利用,则可大幅度降低生产成本。

• 收稿日期:1994-10-11

1.4 选择性树脂法^[5] 一般是以苯乙烯、二乙烯苯的聚合物为骨架,经氯甲基化、胺化处理后制得。因含有多元醇基与硼螯合,从而起到选择性去硼作用。常见的吸硼树脂有美国的 AmberliteXE—243 树脂,日本的 DianionCRB—D2 树脂,法国的 YionitAT—1 树脂、Duolite 树脂,以及国产的 D564 树脂等,XE—243 树脂的脱硼原理为



吸硼饱和的树脂经少许酸淋洗,可脱硼还原,重新投入使用。美国、日本两国首先使用树脂脱硼制得所谓的无硼海(卤)水镁砂,氧化镁高达 99.5%,氧化硼低于 0.01%。

作者用 D564 树脂对射阳盐田卤水进行脱硼处理,处理后卤水含硼低达 0.77mg/l;用此卤水与石灰乳反应制得的轻烧镁粉,氧化硼含量为 0.007%。选择性树脂法降硼代价很大,但去硼效率高,随着树脂事业的发展,此法(尤其是卤水脱硼)有着广阔的前景。

2 高 pH 法脱硼

2.1 基本原理 高 pH 法又称过碱法^[6],其脱硼机理是基于氢氧化镁对硼的有条件吸附,在用碱作沉淀剂(如石灰乳、白云石乳等),从海(卤)水中沉淀氢氧化镁时,当反应的 pH < 11,吸硼很多。当 pH > 11 时,则吸硼很少。当 pH > 12 时,则几乎不吸硼。

2.2 一步过碱法 此法是最原始的降硼方法,由美国道尔顿化学公司于 1946 年发明,在用碱沉淀剂从海(卤)水中沉淀 Mg^{2+} 时,使反应在过碱介质中进行,为加速海(卤)水中氢氧化镁沉淀速度,先加入部分沉淀剂控制 pH = 10.5,待氢氧化镁晶核生成后,再继续加沉淀剂,使晶核长大,并控制 pH = 12.0,达到降硼目的。由于过量碱不消除,我们称之为一步过碱法。一步过碱法制得的氧化镁,其氧化硼含量低达 0.06%,但氧化钙含量却很高(达 2%左右)。

2.3 改良过碱法 一步过碱法的应用,对海水镁砂的降硼起了开创性作用,然而试样中氧化钙含量的升高,又阻碍氧化镁在高温、死烧时硼的进一步挥发,并与氧化硼生成低熔点化合物,降低镁砖的耐火性能。为了达到降硼、降钙的双重目的,1965 年日本出现了改良过碱法,先用灰乳与海水反应,当 pH 达 10.5 等当点后,经过沉淀分离,洗涤、烘干、烧结后,可制得含氧化镁 98.5%、氧化钙 0.6%、氧化硼只含有 0.02% 的镁砂,改良过碱法显然降低了氧化钙的含量,但是需要耗用大量氢氧化钠,使产品的成本升高。

2.4 二步过碱法 实际生产过程中,既要降低镁砂的含硼量,又要降低钙的含量,还要考虑成本的低廉,所以在 60 年代末,英、美、日、原西德等国相继出现二步过碱法。该法第一步先用石灰乳与海水反应,并控制 pH 在 11.~12.0,此时硼主要留在液相中,倾析除去。留下浆液大部分返回第一步作晶种,小部分进入第二步处理。第二步用适量处理过的海水(pH = 3~4)与氢氧化镁浆液反应,并将 pH 值调到 10.4~10.6,制得的氢氧化镁经过沉降分离、洗涤、过滤、烘干、轻烧后,测定其化学组成,氧化钙 < 1%,氧化硼 = 0.13%。

二步法比一步法明显降低了氧化镁中的氧化钙含量,但在海水反调 pH 时,又把少量海水中的硼吸附到氢氧化镁沉淀上来,故二步法制得的轻烧氧化镁含硼量比一步法略高。

2.5 碱洗法 受过碱法的启示,既然能在过碱情况下制得低硼氧化镁,一定也能将高硼

氢氧化镁用碱液洗涤,达到去硼目的。1969年,英国 Steely 公司的报导,用氢氧化钠溶液洗涤含氧化硼 0.35wt% 的氢氧化镁,可使氧化硼的含量降到 0.08wt%,碱法降硼,方法简便,操作程序少,适用于小工厂采用。

3 再水化法脱硼

3.1 基本原理 灰乳与海(卤)水反应时,总有部分氧化钙被包裹在氢氧化镁内部,虽然量很少,但却很难除去,即使用海(卤)水反调,也不能有效消除。将这样的氢氧化镁糊于 1000℃ 左右轻烧一次,再与海水反应,由于氢氧化镁胶体表壳发生龟裂,使得内部的氢氧化钙有可能与 Mg^{2+} 进一步作用。在氧化钙被去除的同时,氧化硼也一同被洗去。

3.2 海水法 70 年代初期,日本首先使用海水法洗涤轻烧的氧化钙,最终获得的产品其氧化钙含量低于 0.1%,但是由于海水中的硼又一次被吸附,二次轻烧后的氧化镁的含硼量有所增加,达 0.1%,降硼效果不明显。

3.3 淡水法^[4] 作者在承担省科委关于卤水法提取高纯氧化镁课题研究中,偶然用脱 CO_3^{2-} 自来水对轻烧氧化镁进行了洗涤,测定二次轻烧氧化镁组成,发现在氧化镁被降低的同时,氧化硼含量也较大幅度的减少,降至 0.06% 左右,后来多次重复试验证实了这一发现。

3.4 酸碱法 1985 年新日本化学公司提出了用酸碱洗涤法制取高纯镁砂的方法,即采用稀的酸碱溶液来洗涤轻氧化镁,从而达到降钙、降硼的双重目的,制得的氧化镁产品氧化钙 $\leq 0.14\%$,氧化硼 = 0.032%。

4 高温挥发脱硼

镁砂的生产,需经高温烧结,在高达 1500℃ 以上的温度下,游离的氧化硼能自行挥发掉,使镁砂的氧化硼含量进一步降低。但是,氧化硼若不呈游离态,而是与氧化钙结合在一起,生成共溶物,就不具挥发性。同时氧化硼的高温挥发与产品中的氧化钙含量紧密相关。有研究指出,只要轻烧氧化镁中氧化钙含量低于 1%,高温死烧时,将会有 60~80% 的氧化硼被挥发。

高温挥发首先于 1959 年在美国采用,在英国和日本相继都有应用。由于氧化硼的挥发,使镁砂的气孔增加,体积密度减小,造成炉衬的抗渣性下降,因此该法不宜单独使用,仅作为其它降硼方法的辅助手段。

纵观海(卤)水镁砂的降硼发展过程,相继出现多种降硼方法,它们各有特点,但能应用于实际生产的却不多见。目前,仅过碱法应用最广;树脂法在卤水镁砂的生产中有着很好的发展前景,现已有少量应用,制得的镁砂含硼量达到无硼的要求。本文列出上述诸种降硼方法,目的是引起大家更多的注意和兴趣,共同为我国低硼海(卤)水镁砂的研究和生产作出贡献。

参考文献

- 1 王路明. 热解法生产卤水镁砂的工艺流程设计. 海湖盐与化工. 1991,3:37
- 2 王毓芳等. 过碱法制备低硼海水镁砂. 无机盐工业. 1981,6:16~21
- 3 张伟华. 海水镁砂降硼技术及发展. 上海化工. 1992,6:26~29
- 4 王路明. 高纯镁砂提取工艺研究报告. 1993
- 5 林丽芳. 卤水脱硼和超低硼化镁的制备. 无机盐化工. 1982,2:6~10
- 6 孙国清等. 过碱法降硼的发展与评述. 耐火材料. 1989,6:54~56