

吸附法制取低硼海水镁砂的研究*

孙国清

(华东师范大学, 上海)

海水氧化镁(烧结后亦称海水镁砂)具有纯度高、成份稳定,既可制得高质量产品,生产中又易于配料等优点,因而是炼钢炉碱性耐火材料的优良原料。

当用石灰乳以海水沉淀镁时,因 $Mg(OH)_2$ 胶体带正电荷,海水中硼呈 $B(OH)_4^-$ 负离子,由于静电吸引,将硼一起吸附下来;若海水中硼全部被 $Mg(OH)_2$ 胶体吸附,可使 MgO 中的硼含量达到0.7% (以 B_2O_3 计)。Byrne和Kestor指出^[5],海水中 $B(OH)_4^-$ 负离子有部分与 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等形成络合物 $NaB(OH)_4$, $MgB(OH)_4^+$, $CaB(OH)^+$, 它们不带电荷或带正电荷,不被胶体吸附,故早期未经降硼的海水镁砂,其 B_2O_3 的含量一般为0.3—0.4%。

海水镁砂中的 B_2O_3 含量超过0.1%时,就会使镁砂的高温抗折强度急速下降^[6],如图1所示。此外,在高温下,由于 B_2O_3 的挥发,

使耐火材料的气孔率增加,体积密度下降^[1]如图2所示。用作炼钢炉衬时,抗渣性能大大下降。因此,海水镁砂降硼历来是一个很重要的研究课题,国外生产的低硼海水镁砂要求 $B_2O_3 < 0.06\%$ 。

国外海水镁砂自1938年投入工业化生产^[3],发展很快,目前海水镁砂的产量约占镁砂总产量的1/3,达250万吨左右。日本新近更提出试制无硼海水镁砂^[4],这无疑对冶炼特种钢材有着重要的意义。我国海水镁砂生产尚属空白,近十年来,只是进行了实验室试验和中间扩大试验。

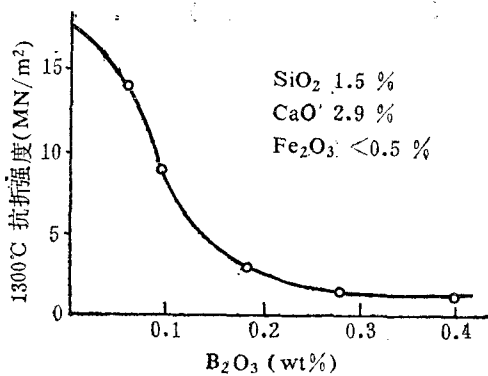


图1 镁砖高温抗折强度与 B_2O_3 含量关系
Fig. 1 Effect of B_2O_3 content on modulus of rupture of magnesite brick containing: 1.5% SiO_2 , 2.9% CaO , $< 0.5\%$ Fe_2O_3 at 1300°C

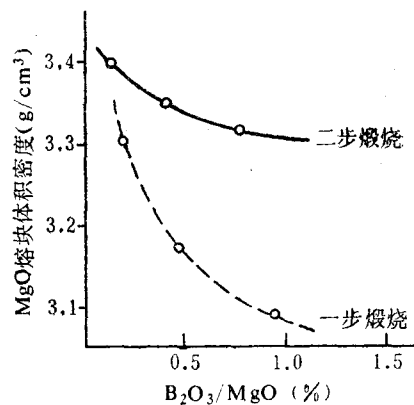


图2 MgO 熔块体积密度与 B_2O_3 含量关系
Fig. 2 Relationships between Initial B_2O_3 content and sintered bulk density of MgO clinkers

* 本文曾在1984年中国海洋湖沼学会第四届代表大会暨学术讨论会上宣读。
顾乐怡、崔申乔二同志参加了部分实验工作。

一、实 验

海水镁砂降硼方法有多种, 可归纳为三大类: 一是将海水中硼预先除去。如吸附法; 二是在从海水提取镁化合物的反应过程中, 减少硼的吸附, 如过碱法; 三是在制得含硼的镁化合物后, 进行高温灼烧时将硼除去, 如加碱挥发法。

在第一类中, 吸附剂有多种, 如氢氧化钙、氢氧化镁和选择性吸硼树脂等。鉴于氢氧化镁是海水镁砂生产的中间产物, 所以采取氢氧化镁作吸附剂, 有其方便之处, 可减少另外添置吸附剂的麻烦。

1. 氢氧化镁吸附剂的制备: 氢氧化镁吸附剂的制备, 亦是利用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将海水中的镁离子沉淀下来; 在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀过程中, 同时吸附海水中硼。显然, 要制得吸硼效率高的吸附剂, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 本身含硼量必须尽可能低。怎样才能达此目的? 经研究指出⁽¹⁾: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的吸硼量与介质的pH值有着一定关系, 如图3所示。

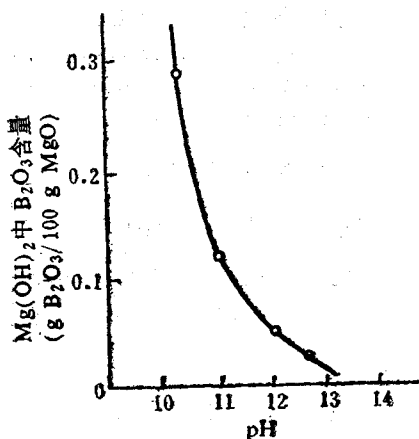


图3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中 B_2O_3 含量与pH关系
Fig. 3 Graph showing boron content of magnesium hydroxide precipitated from sea-water as a function of pH

具体制法如下。

海水先经碱法处理与酸法处理(用盐酸)

脱碳酸后, 与精制的石灰乳进行反应。开始时, 介质的pH值迅速上升, 由酸处理后的3.5上升至9.8—10.2左右; 此时, 由于达到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积, 开始产生沉淀, 所以介质的pH值不因石灰乳的继续加入而变化, 保持一定时间不变; 随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成, 硼被吸附, 上层清液中硼含量明显减少。待海水中镁离子快要反应完时, 再加入石灰乳, pH值又继续上升。根据图3关系, 当pH值升至11以上时, 被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附的硼, 又会解吸出来。控制pH值在11.6时, 上层清液中的硼含量如表1所示。

表1 pH值为11.6时上层清液中含硼量
Tab.1 The B_2O_3 content of the liquid phase at pH 11.6

NO.	上层清液中含硼量 ¹⁾ (ppm)	NO.	上层清液中含硼量 (ppm)
1	8.80	5	8.90
2	8.65	6	8.02
3	8.58	7	8.02
4	9.75	8	8.80

1) 用H、P、T、A作显色剂, 波长为600nm时进行分光光度法测定。

按原海水中含硼量为12.93ppm计, 约2/3的硼转入上层清液而排出, 获得含硼量低的吸附剂。如果介质的pH值控制在11.8或更高, 则吸附剂中的硼被解吸得更多, 上层清液中硼含量可达10ppm左右。

2. 吸附剂的后处理: 制得的吸附剂实为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 浆液, 若直接投入海水吸硼, 则因浆液中含有大量硼与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 将额外地向海水中引入硼的污染; 同时过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与海水中 Mg^{2+} 反应而沉淀, 造成镁的损失。这就是制备吸附剂时, 既要提高介质的pH值, 但又不能过高的原因。

实验中采用了酸、碱处理后的洗涤水进行洗涤, 可将浆液中含有的硼与过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 洗去, 获得良好效果。采用10倍于浆液体积的洗涤水洗涤, 结果如表2所示。

表2 吸附剂浆液洗涤水的钙、硼含量
(浆:水=1:10)

Tab.2 The calcium contents and the B_2O_3 contents of the water washing adsorbent sludge(sludge:water=1:10)

洗涤水	洗涤液含 Ca^{2+} 量 (g/L)	洗涤液含硼量 (ppm)
洗涤水	0.041	0
吸附剂一洗液	0.885	6.35
吸附剂二洗液	0.300	6.26
吸附剂三洗液	0.146	2.11
吸附剂四洗液	0.088	1.39

3. 吸附剂用量选择: 一定容量的海水, 随着吸附剂用量的增加, 海水中的硼被除去得越多, 但究竟取多少为佳, 只能通过试验求取。取制得的吸附剂(折算成MgO)20g, 按1:2:3:4:5比例, 分别投入5份海水中, 每份海水取量均为1L。用搅拌机搅拌, 将吸附分散, 使之有助于硼的吸附; 吸附时间均为15分钟, 转速用光电转速器控制, 一律取500。这样处理后的海水, 含硼量如表3所示。以吸附剂用量为横坐标, 吸附后海水含硼量为纵坐标作图, 如图4所示。显然, 吸附剂用量以取5g/L海水为佳。

4. 低硼海水MgO的制取: 将低硼海水与精制石灰乳按两步法进行反应^[2], 即第一步

表3 吸附剂用量与海水含硼量关系

Tab.3 The relationships between the amounts of adsorbent and the B_2O_3 contents of sea water reduced boron by adsorbent

海水 NO. 取量 (L)	吸附剂用量 (折标为MgO g/海水)	吸附后海水 含 B_2O_3 量 (ppm)
1	1.33 (1份)	7.88
2	2.66 (2份)	5.77
3	3.99 (3份)	3.80
4	5.32 (4份)	3.23
5	6.65 (5份)	2.94

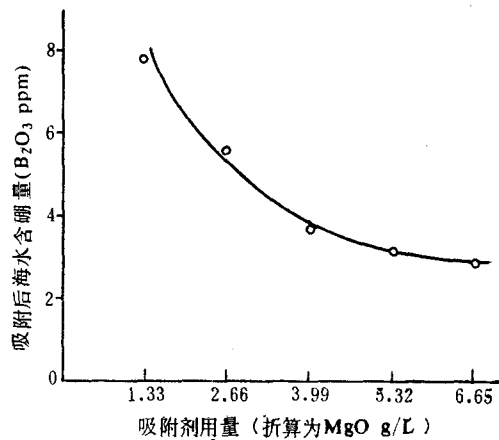


图4 吸附剂用量与吸附后海水含硼量关系

Fig.4 Effect of amounts of adsorbent on the B_2O_3 contents of sea water reduced boron by adsorbent

维持pH值在11.6—11.8, 使海水中的硼大部分随上层清液排出; 第二步再与少量低硼海水反应, 使pH值降至10.2—10.6, 减少 $Mg(OH)_2$ 沉淀中 $Ca(OH)_2$ 含量。经洗涤、过滤、干燥、烧后, 得海水MgO, 测得主要组成如表4所示。将轻烧MgO再在高温下烧结(亦称死烧)即得海水镁砂, 测得主要组成如表5所示。

表4 轻烧海水MgO组成

Tab.4 The component of magnesium oxide from sea water made by caustic calcining

NO.	轻烧样品(%)			备注
	MgO	CaO	B_2O_3	
1	97.63	0.53	0.107	轻烧1000℃
2	98.08	0.57	0.099	保温二小时
3	98.28	0.53	0.107	

表5 死烧海水镁砂组成

Tab.5 The component of dead-burnt sea-water magnesia

NO.	死烧样品(%)			备注
	MgO	CaO	B_2O_3	
1	99.50	0.42	0	死烧温度为
2	99.55	0.40	0	1750℃
3	99.45	0.45	0.018	保温二小时

二、结果分析

1. 在吸附剂制备试验中, 由于生成的 $Mg(OH)_2$ 胶体带正电荷, 而海水中的含硼离子带负电荷, 因此, 当 $Mg(OH)_2$ 生成时, 必然吸附硼一起沉淀下来; 但当介质的 pH 值超过 11 时, $Mg(OH)_2$ 吸附的硼又逐渐解吸出来, 这如同过碱法降硼的道理一样。所以, 制备吸附剂的关键, 主要是控制好介质的 pH 值。当 pH 值增至 11 以上时, 虽然 $Mg(OH)_2$ 解吸的硼量增加, 有利于制得低硼吸附剂; 但是, 过量的 $Ca(OH)_2$ 亦随之增多, 不利于制取含镁高的低硼海水。为了妥善解决此矛盾, 一方面将 pH 值维持在 11.6, 不使过高; 另一方面采用部分氢氧化钠液 (2mol/L NaOH) 代 $Ca(OH)_2$ 乳液, 提高 pH 值。

2. 吸附剂的后处理是指对吸附剂浆液进行水洗, 其目的是为了制取低硼高纯海水氧化镁。因为在上步操作制得的吸附剂浆液中, 含硼量较高, 其量等于制备吸附剂时沉淀后上层清液中的含硼量 (表 1), 平均为 8.89ppm, 经过四次洗涤后, 降至 1.39ppm (表 2), 约 85% 的硼被洗去, 不致额外引入海水造成污染; 同时, 又可将钙离子基本洗去, 减少吸附时 Mg^{2+} 损失。洗涤操作的关键, 是选取适量的浆水比 (吸附剂浆液量与洗涤水量之比), 既保证洗涤效果, 又不使水耗太大。

3. 在吸附剂用量试验中, 如图 4 所示, 吸附剂用量与吸附后海水含硼量, 并非呈直线关系, 开始曲线比较陡直, 后来趋于平坦; 在保证除硼效果的前提下, 尽量减少吸附剂的用量, 以减轻制备负担和 $Mg(OH)_2$ 吸硼后高硼沉淀后处理的麻烦, 这样做是有实际意义的。从图 4 可知, 以每 L 海水加入 5g MgO (折算值) 的吸附剂为佳, 可制得 3—4 ppm 的低硼海水。

低硼 $Mg(OH)_2$ 吸硼后, 变为高硼 $Mg(OH)_2$, 经过碱洗脱硼后, 可循环使用, 其使用寿命 (吸硼次数) 尚待进一步试验。

4. 在低硼海水氧化镁的制备试验中, 目

的要能制得低 CaO 、低 B_2O_3 的 $Mg(OH)_2$, 才能保证在高温灼烧后, 制得低硼高纯海水镁砂。若采取低硼海水与石灰乳进行当量反应 (pH 为 10.5), 则 $Mg(OH)_2$ 中含 CaO 量低, 但低硼海水中的硼 (尽管含量比原海水中含硼量少得多) 仍被 $Mg(OH)_2$ 吸附, 得不到要求的低硼 $Mg(OH)_2$ 。所以, 仍采用两步法反应, 使 B_2O_3 , CaO 量均能降至要求量。这样在过滤、洗涤、干燥、轻烧后, B_2O_3 含量在 0.1% 左右, CaO 含量在 1.0% 以下, 这就保证在死烧后获得低硼高纯海水镁砂, 其化学组成为: $MgO \geq 99.0\%$, $CaO \leq 1.0\%$, $B_2O_3 \leq 0.02\%$ 。

三、结 语

用 $Mg(OH)_2$ 吸附剂, 预先除去海水中的硼, 获得低硼海水; 再由低硼海水与精制石灰乳反应, 制取低硼高纯海水 MgO , 经烧后得低硼高纯海水镁砂, 其化学组成为: $MgO \geq 99.0\%$, $CaO \leq 1.0\%$, $B_2O_3 \leq 0.02\%$, 质量比过碱法优越。

制备的关键, 主要为以下几点:

1. 吸附剂本身含硼量必须尽可能低; 要控制介质的 pH 在 11.6—11.8 之间。

2. 新制得的吸附剂浆液, 必须经过水洗处理, 浆水比以 1:10 为佳。

3. 制备低硼海水氧化镁时, 吸附剂用量必须选取适当以折合 5g MgO/L 海水为佳。

4. 在制取低硼、低钙 $Mg(OH)_2$ 时, 采用两步法更为优越。

鉴于 $Mg(OH)_2$ 是海水镁砂生产中的中间产物, 所以用氢氧化镁作吸附剂, 制取低硼高纯海水镁砂, 有其独特之处。

参 考 文 献

- [1] 孙国清等, 1981. 海水镁砂降硼的研究. 华东师大学报, 3:87—98.
- [2] 孙国清等, 1982. 过碱法制备低硼海水镁砂中 pH 的控制及再水化法降硼. 耐火材料, 2:21—23.
- [3] 耐火技术编辑部, 1977. 国外海水镁砂及高纯镁砂发展概况. 耐火技术, 3:33—54.

- [4] 山元公聖, 兼安彰, 1983. Non-Boron海水マクネシア。耐火物, 35 (11): 628—631.
- [5] Robert H. Byrne, and Dana R. Keister, 1974. Inorganic speciation of boron in seawater. *J. Mar. Res.*, 32 (2): 119—127.
- [6] C.W. Hardy, 1979. Mythology technology and science. *Refractories J.*, 2:10—16.

A STUDY OF PREPARATION OF MAGNESIA WITH LOW BORON CONTENT FROM SEAWATER WITH ADSORPTION METHOD

Sun Guoqing

(Chemistry Department, East China Normal University, Shanghai)

Abstract

Most of boron was removed previously from seawater by means of magnesium hydroxide as adsorbent and a low-boron-seawater was obtained. Then, the low-boron-seawater reacted with the milk of calcium hydroxide, and a high pure $Mg(OH)_2$ was precipitated from seawater. After filtering and sintering, the low-boron-seawater-magnesia was resulted, of which the chemical compositions are:

MgO:	99.5%
CaO:	0.45%
B ₂ O ₃ :	0.018%

The important points for preparation are:

- (1) The boron content of the adsorbent itself must be as low as possible.
- (2) The slurry formed by the adsorbent must be washed with ten times of water free from CO₂.
- (3) The optimal amount of adsorbent required is 5g (as MgO) per liter of seawater.
- (4) It is more advantageous to carry out the reaction in two steps.