

海水高纯氧化镁的生产历史回顾与展望

THE MANUFACTURE OF THE HIGH PURE MAGNESIA FROM SEAWATER

邓绍雄

(华中师范大学 武汉 430070)

氧化镁的用途非常广泛,主要用于耐火材料和提炼金属镁,其次也用于纸浆、提铀、建筑材料、动物食料、肥料、橡胶、塑料和粘合剂等。氧化镁主要有三大来源:(1)含镁的矿石(菱镁矿和白云石等);(2)卤水;(3)海水。氧化镁的用途和其经济价值受其纯度的影响。就我国而言,菱镁矿资源虽然丰富,总储量约占世界 1/3,但品位较差,经煅烧后产品中氧化镁的最高含量为 90~92%,目前,经引进先进设备进一步加工后氧化镁含量可达 97~98%。而以海水来生产高纯镁砂(氧化镁含量 > 98%)尚属空白。近年来,随着炼钢技术的发展,对耐火材料的要求日益苛刻。因此,迫切需要改进耐火材料,例如对镁砂中氧化镁的含量已由 60 年代的 95~96%(这相当于我国目前工业氧化镁的优等品,GB9004-88)提高到现在的 97~98%(相当于我国现在化学试剂分析纯级的氧化镁,GB 9857-88),甚至达 99%以上。

地球上有着约 $1.37 \times 10^9 \text{ km}^3$ 的海水,其中含镁 $1.8 \times 10^{16} \text{ t}$,浓度约为 0.13%,是仅次于钠而居第 2 位的金属元素,在此,海水中镁的资源非常丰富。到 80 年代中期,世界海水镁砂的产量已达 $2.5 \times 10^6 \text{ t}$ 左右^[1]。目前,我国宝钢所需的高纯氧化镁,部分来自辽宁,但仍需从日本进口。近 20a 来,对海水镁砂的研制,我国只是进行了实验室试验和中间扩大试验,尚未见工业化生产的报道。我国有着漫长的海岸线,又有需要氧化镁的广阔市场,因此,加快高纯海水(或卤水)镁砂的研制与生产,对我国的经济发展有着重要的意义。

① 秦 松,1991.中国科学院海洋研究实验海洋生物学开放实验室讨论论文集。72~78 页。

收稿日期:1994 年 4 月 21 日

1 海水提镁生产的历史回顾

从海水中生产氧化镁的最早记录是1885年。当时，在靠近法国塞特(Sète)的地中海岸，曾一度有过小规模的生产。1937年首次于英国的哈特普尔(Hartpool)工业化生产，年产10 000t。虽然第一次从海水中得到镁也是始于英国，但第一个从海水中大规模提镁的工厂，却是由道氏化学公司建立在得克萨斯的弗里波特，早在1941年初就投入生产。在这个厂建立以前，美国的镁是从井咸水和镁矿中取得的^[2]。

从1940年开始，第二次世界大战刺激了英、美、日等国对耐火材料氧化镁和用于金属镁的氧化镁的需求，因此，工厂的新建与扩建不断进行，其中尤以日本的旭化成和宇部这两个公司最为突出。到80年代中期，世界上大约有7个国家共15个工厂，其中13家主要从事耐火材料的生产，另两家主要生产金属镁。海水镁砂的产量已超过镁砂总产量的1/3。在美国，镁的主要来源是海水，实际上，自从第二次大战结束以来，美国耗用的全部初级金属镁，一直来自海水。自1975年以来，美国海水镁砂的产量占全部镁砂总产量的80%；日本的镁砂几乎全部来自海水，其产量仅次于美国居第二位，英国居第三位。

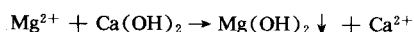
早期生产的氧化镁，未采取特殊的纯化工艺，其中杂质含量较高，如 B_2O_3 的含量高达0.7%。后来发现，降低硼的含量，是提高镁砂耐高温性能的关键性因素。

现今世界上生产高纯度、高密度的氧化镁的特征是：氧化镁含量高，为98~99%，三氧化二硼的含量在0.07%以下，体积密度高，在 $3.42\sim 3.46\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

80年代中期，日本用海水-石灰法生产的高纯镁砂 B_2O_3 的含量一般在0.03%左右。我国科技工作者对此法进行改进，已试制出含 MgO 99.5%， B_2O_3 为0.01%左右的高纯镁砂^[3]。日本宇部化学工业公司利用特殊树脂除去海水中的有害杂质，已试制出含 MgO 99.5%， $CaO \leq 0.3\%$ ， B_2O_3 约为0.005%，体积密度为 $3.43\sim 3.47\text{g}/\text{cm}^3$ 高纯度高密度的海水镁砂^[4]。

2 海水氧化镁生产原理和工艺要求

2.1 从海水中生产氧化镁的原理很简单，即向海水中加入碱性物质(例如氢氧化钙)，使镁离子变为沉淀析出；氢氧化镁煅烧即得氧化镁：



这个看上去很简单的化学过程在实际生产中却相当棘

手。因为海水并不是纯的镁盐溶液，而且，也难以找到大量符合商业生产所需要的不含杂质的石灰石和白云石。当用石灰乳沉淀镁时，因海水里溶有一定量的 CO_2 ，故会反应生成 $CaCO_3$ 沉淀，从而对 $Mg(OH)_2$ 构成污染；同时，海水本身含有大量的钙和硫酸根离子，镁离子的沉淀也会引起 $CaSO_4$ 的析出。硼的含量虽然很小，但当其混入氧化镁用作耐火材料时，却对材料的使用性能可构成致命地影响。所以必须采取一系列净化措施。

2.2 在确保 $Mg(OH)_2$ 沉淀中杂质含量降到最低之后，就要使生成的沉淀物能迅速析出。因为每生产1t MgO (以 $Mg(OH)_2$ 的形式)必须处理300t左右的海水。(见图1)。

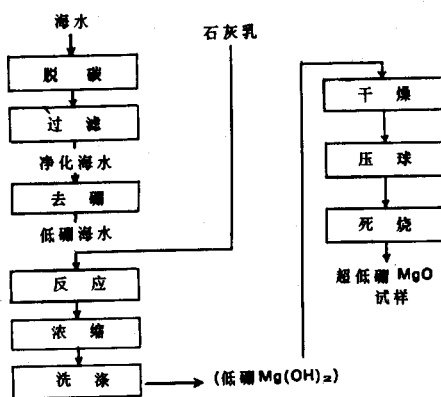


图1 高纯海水镁砂生产流程

3 除去硼对提高镁砂质量的重要性

当海水中镁离子在碱性条件下沉淀时，其中的硼也被 $Mg(OH)_2$ 吸附而共沉。混杂在镁砂中的硼以 B_2O_3 的形态存在，由于它在高温下可以与 CaO 生成低共熔物，同时与 CaO, SiO_2 生成三元低共熔物(熔点 $1\ 000^\circ\text{C}$ 左右)，故使海水镁砂的高温抗折强度随着 B_2O_3 含量的增加而急速下降^[5]。而且，在高温下，由于 B_2O_3 的挥发使耐火材料的气孔增加，体积密度下降^[5]。当用作炼钢炉衬时，高的 B_2O_3 含量，会使其抗渣性能大大降低。当用混有硼的氧化镁生产金属镁时，硼能使金属镁的电解还原效率大为降低。

由于氧化镁中硼等杂质会使耐火材料的使用寿命缩短，直接影响到炼钢炉的炉龄和生产效率，镁砂的消耗量亦大。80年代初，我国钢年产量的平均水平为 $4.0 \times 10^7\text{t}$ ，每年消耗900 000t镁砂(来源于菱镁矿)，单位消

耗额为 23kg/t 钢;美国产钢 1.4×10^6 t/a 时,由于采用高纯度的海水镁砂[MgO>98.0%(W/W)],约消耗镁砂 1×10^6 t,(平均为 7kg/t 钢;日本的镁砂消耗量与美国相当^[6]。随着钢铁工业的发展,对镁砂的质量要求会更高。

4 除去硼的方法与研究进展

4.1 凝聚法 有人曾经尝试过用传统的生物学方法和用石灰或含有铁和铝的盐类的化学凝聚法除硼,但证明是无效的^[10]。

4.2 过碱法 1946年由美国道化学公司发明,反应在过碱条件下进行,减少了氢氧化镁对硼的吸附。不久,在美、日、德等国又相继出现了二步过碱法,使得镁砂中硼钙等杂质进一步减少。

4.3 吸附法 70年代以来,不少学者曾就粘土、土壤和其他无机物对硼的吸附作过广泛的研究^[11~15]。80年代中期,我国学者也进行过类似的研究,并试制出含 MgO \geq 99.0%,CaO \leq 1.0%,B₂O₃ \leq 0.02%的高纯镁砂,其工艺比过碱法优越^[7]。

4.4 再水化法 将由过碱法得到的氢氧化镁轻烧后,再增加水合工序。日本应用此法,将含 B₂O₃ 0.36%的氧化镁(MgO 98.10%)进一步纯化到含 MgO 99.57%,而 B₂O₃ 含量降低到 0.008%。孙国清等人利用此法已试制出含 MgO 99.5%,B₂O₃ 在 0.01%以下的超低硼高纯海水镁砂。

4.5 树脂法 随着合成树脂技术利用对硼具有选择性吸附的螯合树脂来除去海水中的硼。1984年,日本宇部化学公司利用这类树脂,已试制出含 B₂O₃ 0.005%的高纯镁砂,这是其他方法无法相比的。早在 70年代初,美国就建立了世界上第一个用树脂法除去海水中硼的工厂^[16]。作者曾用国产树脂和进口的 Amberlite IRA-743(美国)树脂从海水中吸硼作过较为系统的研究,它们都能将海水中的硼降到 1×10^{-6} 以下^①。

5 我国沿海地区应尽快筹建海水镁砂工厂^①

镁砂是炼钢炉衬的重要材料,在我国开发海水镁砂,已有近 20a 历史,但至今仍无一个工厂生产(据悉,最近有个别沿海的乡镇企业在从海水中提取氧化镁,但产品只能用作普通建筑材料,如地板砖等)。1976年,上海宝钢筹建初期,规划中就有海水镁砂厂,后因紧缩规划,此项被取消。

如前所述,海水镁砂与天然镁砂相比,有许多优点。

美、日等国的高纯镁砂主要来自海水。我国的海岸线很长,从东北到西南沿海各省都有兴建海水镁砂工厂的条件。如广西的北部湾:(1)常年气温较高,海水浓度较大;(2)无大的淡水源流入海域,海水比较清静,不受污染;(3)北海市附近丰产白云石,可提供优质辅助原料;(4)北海市离南海油田近,能源供应充足;(5)北海市已建有海洋化工厂,从海水中提取溴素,有联合生产基础,可降低成本;(6)在北海市建立海水镁砂厂,其产品除供两广、云南、贵州需用外,亦可供武钢、攀钢大厂使用,还可出口东南亚,创取外汇。

从海水中提镁,选择厂址和控制某些工艺条件等不象提溴那样苛刻。对海水中镁的回收率可达 85~95%,而且生产中材料处理费用便宜,制造过程中的材料,基本上可以用抽水机抽送,作业程序大部分是连续的,可以自动控制,设备投资和生产管理费用不高。况且,高纯氧化镁因其用途广泛而拥有广阔的市场,在目前,我国改革开放不断深入,市场经济发挥作用的条件下,从事海水(卤水)高纯氧化镁的生产,企业有强大的竞争力。美国人的实践,早已证明:从海水提镁工厂的经济效益要明显胜过从矿石中提镁的工厂^[2]。

此外,我国的卤水资源也很丰富,如青海、湖北等省。1992年以来,青海省在国家 and 有关单位的投资和帮助下,察尔汗盐湖的卤水镁砂工厂正在积极兴建之中,即将建成投产。随着我国经济建设发展的需要,一个全面利用镁资源的时代已经到来。

参考文献

- [1] 耐火技术编辑部,1977.耐火技术 3:33~54.
- [2] 约翰 L.梅罗著,马孟超等译,1988.海洋矿物资源.地质出版社,21~45.
- [3] 孙国清,1982.耐火材料 2:21~23.
- [4] 山元公圣·兼安·彰(日),孙国清译,1985.国外耐火材料 7:20~22.
- [5] 孙国清等,1981.华东师范大学学报 3:87~98.
- [6] 孙玉善编,1991.海洋资源化学.海洋出版社,99~105.
- [7] 孙国清,1986.海洋科学 2(10):24~27.
- [8] W. C. Gilpin, et al., 1977. *Chemistry and Industry* 16: 567-572.
- [9] C. W. Hardy, 1977. *Refractories J.* 2: 10-16.
- [10] Waggott. A., 1969. *Water Res.* 3: 749-765.
- [11] Metwally. A. I., et al., 1974. *Egypt. J. Soil Sci.* 14:

① 邓绍雄等,1993.中国海洋湖沼学会化学学会,中国海洋化学学会学术讨论会论文集汇编。

23-27.

- [12] Choi. W. W. *et al.* , 1975. *Envri. Sci. Technol.* 13; 189-196.
- [13] Keren R. *et al.* , 1981. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 45; 45-48.

- [14] Keren R. *et al.* , 1981. *Clays Clay Min.* 29; 198-204.
- [15] Keren R. *et al.* , 1982. *Clays Clay Min.* 30; 341-346.
- [16] Kunin. R. *et al.* , 1973. *Advan. Chem. Ser.* , 123; 319-343.