



地下浓缩海水苦卤中提取超高纯 镁砂方法的研究*

徐丽君 周仲怀 刘兴俊

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提要 本文报道了 1986 年 10 月至 1989 年 9 月, 采用氨沉淀法从莱州湾沿岸地下浓缩海水制盐后的苦卤中提取超高纯镁砂(高温煅烧后的 MgO)的方法研究, 重点解决了 $Mg(OH)_2$ 的沉降、过滤、降钙去硼及洗涤等问题。研制的超高纯镁砂纯度达到: MgO , 99.95%; CaO , 0.05%; B_2O_3 , 未检出。

关键词 地下浓缩海水 苦卤 超高纯镁砂 提取方法

镁砂是冶金和其它工业不可缺少的耐火材料。卤水镁砂比海水镁砂有明显的经济效益, 而比天然镁砂则有高纯度、高密度、组织均匀且成分可任意调整的优点, 世界年产量为 80.5 万吨, 并有继续上升趋势。我国有丰富的卤水资源, 开发卤水镁砂对我国冶金工业的发展具有重要意义。

本文报道了从莱州湾沿岸地下浓缩海水的苦卤中提取超高纯镁砂的研究, 主要解决了氢氧化镁的沉降和过滤, 降钙去硼及洗涤等问题。

一、实验与分析方法

1. 实验设备

6511 型电动搅拌调速器一台, HH·521·8 型双列八孔电热恒温水浴锅 1 台, $2 \times Z$ 型旋片式真空泵一台, SX₂ 系列箱式电阻炉(茂福炉)一台, PHB-4 型酸度计一台。

2. 主要原料及沉淀剂

苦卤 ($31^\circ Be'$), 山东羊口盐场; 氨水(25—28%), 化学纯; CaO , 化学纯; $NaOH$, 化学纯; $(NH_4)_2CO_3$, 化学纯; NH_4HCO_3 , 化学纯; Na_2CO_3 , 工业品。

3. 实验步骤

取一定量苦卤于 2000ml 烧杯中, 在搅拌情况下, 将一定浓度的氨水慢慢加入烧杯中进行沉淀反应, 当达到一定的 pH 值时, 沉淀结束, 继续搅拌一定时间并放置一段时间。抽滤后在茂福炉 $950^\circ C$ 左右烧 3 h。然后取样分析其 MgO , CaO , B_2O_3 等含量。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2048 号。山东省科委委托项目。
接受时期: 1990 年 1 月 10 日。

4. 分析方法

Ca^{2+} , Mg^{2+} 测定用 EDTA 容量法, B^{3+} 测定用等离子发射光谱 (ICP), 并用基准 MgO 对照分析。

二、结果与讨论

1. 体系的选择

虽然地下浓缩海水中的 Mg^{2+} 离子浓度为海水中的 5—6 倍, 但提取 1 t 超高纯镁砂仍需约 100m^3 浓缩海水, 而且 Ca^{2+} 离子浓度又为海水中的 2 倍多, 降钙较为困难。若从制盐后的苦卤来考虑, Mg^{2+} 离子浓度约为地下浓缩海水中的 10 倍, 达到 69.12g/L , 只需约 10m^3 苦卤就可生产 1 t 超高纯镁砂, Ca^{2+} 离子浓度又趋于零, 这对于除硼非常有利。虽然苦卤中 B^{3+} 浓度较高 (为 52.10mg/L), 但在基本无钙的条件下, 高温煅烧后硼可除去, 故选择苦卤作为本研究的体系。

2. 沉淀剂的选择

确定选用何种沉淀剂对提高纯度和降低成本有密切的关系。沉淀剂有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 及氨水 (NH_4OH) 等。使用较多的是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。其特点是价格便宜, 但其缺点是 CaO 含量较高, 要降到 0.1% 的含量须经复杂处理; 另外还易生成胶体 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 不利于沉降、过滤和洗涤。 NaOH 价格较高, 也易生成胶体 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。碳酸盐类与 NH_4OH 相比, 价格仍偏高。综合比较, 我们采用了 NH_4OH 作为沉淀剂。实验证明, 采用氨沉淀法, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉降快, 易过滤和洗涤, 制取工艺简便, 氨可以回收或加以综合利用。其缺点是易挥发, 需要注意劳动保护。

3. 各种条件对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉降快慢和 MgO 纯度的影响

选择何种条件从苦卤中提取超高纯镁砂至关重要。我们从以下几个方面进行了试验和探索, 获得了理想的结果。现分别叙述如下:

(1) 苦卤浓度的影响 用蒸馏水和自来水分别以 0:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 的比例与苦卤混合, 加入氨水后, 蒸馏水组中以 2:1 和 3:1 沉降最快, 5min 内就澄清。自来水组均在 30min 内澄清, 相互之间差别不大。制得的 MgO 纯度, 蒸馏水组以 4:1 最高, 为 96.20%; 自来水组以 0:1 和 1:1 最高, 为 96.15%。

(2) 氨水浓度的影响 使用蒸馏水、自来水和海水三种介质, 分别以 0:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 的比例与氨水 (25—28%) 混合后进行沉淀试验。结果表明, 一般颗粒大一点的均在半小时内沉降, 一小部分细的则在 2h 内澄清, 沉淀物极易过滤和洗涤。用蒸馏水和自来水以 3:1 配制的氨水溶液制得的 MgO 纯度最高, 为 98.45%; 海水以 1:1 最高, 为 96.35%。

(3) 溶液温度的影响 在 20, 32, 43, 57 及 73°C 的不同温度的溶液中进行沉淀, 以 73°C 时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉降最快, 10min 就澄清, 且极易过滤。这是由于溶液温度越高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒越易向晶粒转化的缘故。在 32°C 制得的 MgO 纯度最高, 为 97.20%。

(4) 陈化时间的影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀分别静止放置 0, 4, 8, 24, 48h。试验结果表明, 放置 24h MgO 纯度最高, 为 97.20%。

(5) 搅拌时间的影响 控制在适当搅拌速度下进行沉淀。氨水溶液加完后继续搅

拌 0, 5, 10, 20, 30min, 搅拌结束后观察其沉降的快慢。结果表明, 以沉淀过程结束后再搅拌 20min 为好, 沉降较快, 而且有利于原沉淀物中的可溶物进入溶液。在此条件下所得的 MgO 纯度为 97.90%。由于条件所限, 未做搅拌速度快慢的影响。

(6) 沉淀洗涤对 MgO 纯度的影响 MgO 含量 91.65% 的沉淀用海水洗过后可达 94.20%。尽管洗涤后会使硼含量增加, 是一个不利因素, 但试验结果表明, 重烧后硼可去掉。故用海水洗沉淀是可行的。海水代替淡水进行洗涤解决了淡水不足的矛盾, 是我们在洗涤问题上的一个突破。

(7) 轻烧和重烧温度对 MgO 纯度的影响 在 750, 800, 850, 900, 950°C 进行轻烧, 所得的 MgO 纯度差别不大, 950°C 时为 96.50%, 在 800°C 时为 96.20%。轻烧主要是使 Mg(OH)₂ 变成 MgO 及去掉一些低温挥发物, 对纯度影响不大。为了去硼, 必须在 1500°C 以上进行重烧(重烧温度要看 MgO 中 CaO 的含量高低而定)。因条件所限, 我们只做了在 1500°C 以上的重烧试验。取用海水洗与不洗两份样品在 1500°C 以上同时重烧, 纯度均达 MgO > 99.90%, CaO < 0.05%, B₂O₃ 未检出。说明沉淀物不洗同样能达到超高纯镁砂的质量要求。

(8) pH 对 MgO 纯度的影响 Mg(OH)₂ 胶粒电荷变化与溶液 pH 有密切的关系。pH 小于 11 时, 主要带正电, 易吸附 H₂BO₃⁻, H₂BO₂⁻, B(OH)₄⁻ 等^[1,3,5]; pH 大于 11 时, 逐渐转变为带负电, 吸硼量降低; pH ≥ 12 时, 主要带负电, 基本上不吸附硼。因此, 控制 pH 在 12 左右, 就可大大降低吸硼量。由于用酸度计测定 pH12 左右时, 电极性能不佳, 难以测准, 故改用精密试纸测 pH, 有一定的误差。

4. 组合条件试验

为了验证我们上述条件选择的合适与否, 从工艺上考虑选择下述条件进行组合条件试验: 自来水与 25—25% 的氨水体积比为 3:1, 溶液温度为室温, 苦卤(31°Be)不稀释, 沉淀后搅拌时间为 20min, 洗涤剂为自来水, 沉淀洗与不洗同时进行, 沉淀不陈化, 轻烧温度为 950°C。试验结果见表 1。

表 1 组合条件的试验结果

Tab. 1 The test results in combined conditions

编 号	MgO(%)	CaO(%)	B ₂ O ₃ (%)
OC ₁	99.20	0.29	未测
OC ₂	99.10	0.14	0.162
OC ₃	100.35	0.036	未测
平均	99.55	0.16	0.162

由表 1 可知, 组合条件试验的轻烧结果中除硼含量较高外, 其它均达到了超高纯镁砂的要求。轻烧 MgO 中的硼可通过重烧去掉。

5. 氨水溶液新配制法及沉淀后滤液循环使用法

为解决盐场中淡水缺乏的问题, 我们分别用(1)利用沉淀 Mg(OH)₂ 后的滤液(称为母液)以及(2)海水配制氨水溶液。既可节约大量淡水, 还消除了对环境的污染影响。其结果见表 2, 3。

表 2 用母液配制氨水溶液沉淀的试验结果^{a)}

Tab. 2 The test results of the precipitation in ammonia spirit solution prepared by the mother liquor

编 号	MgO(%)	CaO(%)	B ₂ O ₃ (%)
OC ₄	99.60	未检出	0.218
OC ₅	100.65	未检出	未测
OC ₆	99.25	0.07	未测
平均	99.83	0.02	0.218

a) 沉淀经自来水洗涤, 950℃ 轻烧。

表 3 用海水配制氨水溶液沉淀在不同洗涤条件下的试验结果^{a)}

Tab. 3 The test results of the precipitation in ammonia spirit solution prepared by seawater and different washing conditions

编 号	洗 涤 剂	MgO(%)	CaO(%)	B ₂ O ₃ (%)
OC ₇	海 水	94.20	未检出	未 测
OC ₈ ^{b)}	海 水	93.20	未检出	未 测
OC ₉	不 洗	91.65	未检出	未 测

a) 950℃ 轻烧; b) 用 OC₇ 的母液配制氨水溶液。

表 2 中 OC₅ 样品经 1500℃ 以上重烧获得无硼超高纯镁砂, MgO 含量达 99.95%, CaO 和 B₂O₃ 均未检出。

用海水配制氨水溶液沉淀后得到的 MgO 纯度不高, 虽硼含量未测, 但 CaO 含量未检出。纯度不高的原因是沉淀物中可溶物太多所致。将未经洗涤的 OC₉ 样品经 1500℃ 以上重烧, 制得了超高纯镁砂, MgO 含量达 99.95%; CaO 为 0.05%; B₂O₃ 未检出。说明了用海水代替自来水(淡水)配制氨水溶液、母液循环使用及沉淀不经洗涤的技术路线是可行的。

经计算, 镁的回收率为 96%。

三、结 论

1. 利用地下浓缩海水的苦卤可制得超高纯镁砂。其纯度为 MgO 99.95%, CaO < 0.05%, B₂O₃ 未检出。是迄今国内外报道纯度最高的镁砂(目前报道纯度最高的是日本, 其纯度为 MgO 99.70%, CaO 0.1%, B₂O₃ 0.005—0.01%)^[4]。

2. 利用氨法沉淀苦卤中 Mg²⁺ 离子时, 可用海水代替自来水(淡水)配制氨水溶液, 为沿海缺乏淡水的盐场生产超高纯镁砂提供了有利条件。

3. 在提取超高纯镁砂过程中, Mg(OH)₂ 沉淀不经洗涤, 直接进行煅烧的技术路线, 是简便、易行和有效的。

4. 用 Mg(OH)₂ 沉淀后的高碱溶液配制氨水溶液, 既可充分利用含氨高碱母液, 又可节约用水和氨水量, 还可防止含氨高碱液对环境的影响, 对制取超高纯镁砂亦无影响。

参 考 文 献

- [1] 王泽田, 1987, 发展人工合成镁砂, 耐火材料, 4: 1—2, 8。
[2] 冯士昌编译, 1988, 世界镁砂生产状况, 国外耐火材料, 4: 63—64。
[3] 冯翼燕执笔, 1980, 高浓度卤水——白云石化学沉淀法制取优质镁砂, 耐火材料, 4: 5—12。
[4] 邢守渭, 1980, 关于发展我国人造镁砂的意见, 耐火材料, 1: 61—64。
[5] Rogers, H. R. and Berg, V. D., 1988, Determination of borate ion-pair stability constants by potentiometry and nonapproximative linearization of titration data, *Talanta*, 35(4) 271—5.

STUDY ON THE EXTRACTION METHOD OF THE ULTRAPURE MAGNESIA FROM BITTERN OF THE CONCENTRATED UNDERGROUND SEAWATER*

Xu Lijun, Zhou Zhonghuai and Liu Xingjun
(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071)

ABSTRACT

Ultrapure magnesia has been obtained from bittern of the concentrated underground seawater. Its purity is MgO, 99.95%, CaO < 0.05%, and B₂O₃ undetected.

When it is precipitated by ammonia method from bittern, we suggest a new preparation method of the ammonia spirit solution, i.e. the freshwater is replaced with seawater in process of extraction. It is a very favourable condition for the seashore salt factory.

In the process of the extraction of the ultrapure magnesia, the precipitation of magnesia hydroxide need not be washed, and can be directly calcined. Up to date, this technological way of the direct calcination is the simplest, and it is easy and effective.

High alkaline solution containing ammonia can be repeatedly used after the precipitation of magnesium hydroxide, so that contents of the fresh water and ammonia spirit can be economized. It may also prevent the effect of the highalkaline solution on the environment, without affecting the extraction of the ultrapure magnesia.

The study is new in extraction technology of the ultrapure magnesia.

Key words Concentrated underground seawater, Bittern, Ultrapure magnesia, Extraction method.

* Contribution No. 2048 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.