

盐湖卤水氯化镁石制备高纯镁砂的研究进展

李陇岗, 钟 辉, 杨建元

(成都理工大学材料与生物工程学院, 四川 成都 610059)

摘要: 对水氯化镁石制备高纯镁砂的方法及工艺原理进行了综述, 阐述了高纯镁砂制备过程中的关键技术问题, 认为树脂法因具有高选择性、高容量应用于水氯化镁石较为适宜, 氨法具有低成本、工艺简单、环境友好等优点而适用于青海水氯化镁石制备高纯镁砂工艺。借助一定的技术手段降低前驱物的烧结温度, 对降低高纯镁砂生产成本、节约能源具有积极的意义。

关键词: 水氯化镁石; 高纯镁砂; 前驱物; 研究进展

中图分类号: O642 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2004)01-0057-05

高纯镁砂是性能优良的耐火材料, 主要成分为方镁石, 熔点高达 $2\ 825\ ^\circ\text{C}$, 具有良好的耐高温性、耐腐蚀性及保温特性, 在钢铁、水泥、玻璃等行业有广泛的应用。水氯化镁石是制造高纯镁砂、氢氧化镁、金属镁的原材料, 其中用量较大者为高品质重烧氧化镁, 需求量约占总产量的 85% ^[1]。近年来, 世界钢铁、冶金行业有了巨大的发展, 冶炼技术的进步不仅对高纯镁砂需求大增, 而且对高纯镁砂质量提出了更高的要求, 迫使各国加大对提高高纯镁砂品质的研究和开发, 极大地推动了镁砂制品向高纯度化 ($\text{MgO} \geq 99\%$)、致密化 (体积密度 $\geq 3.50\ \text{g}/\text{cm}^3$), 不定形化发展。

我国是世界上镁资源最为丰富的国家之一, 除去固态菱镁矿资源, 仅柴达木盆地盐湖镁盐储量就高达 48.15 亿吨, 其中水氯化镁石储量为 31.43 亿吨^[1]。但长期以来, 利用盐湖镁盐合成高纯镁砂在我国并没有引起足够的重视, 目前仍采用煅烧菱镁矿的方法来生产天然镁砂, 这种镁砂产品质量受到原矿质量的制约, 在产品纯度、体积密度这两个重要指标上无法与合成高纯镁砂竞争, 这使得我国对高纯镁砂依

赖进口。与此同时, 美国、日本和西欧各国近些年一直致力于利用盐湖镁盐及海水合成高纯镁砂的研究, 已经开发出高品质的人工合成镁砂并迅速占领了市场, 使采用盐湖镁盐及海水生产的高纯镁砂占到世界高纯镁砂生产总量的 80% ^[2]。而在我国对青海盐湖资源的开发和利用^[3]仅停留在钾盐资源的利用上, 青海钾肥一期工程年产氯化钾 30 万吨, 由此排放的水氯化镁石 300 万吨, 而正在开发的青海钾肥二期工程年产量将达到 100 万吨, 水氯化镁石产出将达到 1 000 万吨, 如此之大的水氯化镁石产出如不加以利用而任其排入盐湖不仅造成镁盐的严重浪费, 更重要的是它将破坏盐湖原有的资源结构而影响对钾盐、硼、锂盐等矿物资源的利用。因此, 合理利用青海盐湖水氯化镁石具有十分重要的意义。本文对近年来用水氯化镁石生产高纯镁砂的办法、工艺及其关键技术问题进行简要综述。

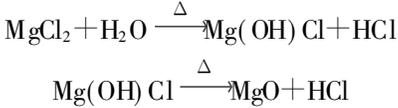
1 制备方法及其工艺

1.1 高温水解法^[4,5]

收稿日期: 2003-10-24; 修回日期: 2003-12-01

作者简介: 李陇岗(1979-), 男, 硕士, 应用化学专业。

高温水解法是将水氯镁石的水溶液经 500 °C 加热, 先脱去一部分结晶水生成 $MgO \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$, 然后转化为羟基氯化镁 $Mg(OH)Cl$, 当温度进一步升高超过 510 °C 时, $Mg(OH)Cl$ 继续分解为 MgO , 反应式:



该法工艺简单, 产品氯化镁纯度较高, 在美国已有大规模生产, 但该法产生的高温 HCl 气体具有很强的腐蚀性, 对设备要求高, 能耗较大, 在我国很少采用。

1.2 沉淀法^[6-9]

沉淀法是在水氯镁石的溶液中加入沉淀剂, 这些沉淀剂主要有石灰、纯碱、氨水等, 得到的沉淀经煅烧后得镁砂产品, 由于沉淀剂的差异形成不同的镁砂制备方法, 工艺流程如图 1:

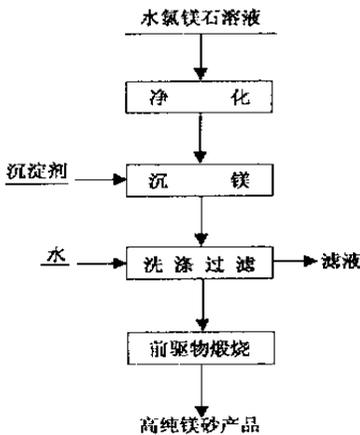


图 1 沉淀法制备高纯镁砂工艺流程

Fig 1 Production process of magnesia by precipitation method

1.2.1 石灰卤水法

石灰卤水法以石灰作为沉淀剂, 先将水氯镁石溶于水配制成一定浓度的卤水, 净化后加入石灰乳, 沉淀氢氧化镁经洗涤过滤煅烧后制得氧化镁产品。其基本原理是利用 $Mg(OH)_2$ 的溶度积较 $Ca(OH)_2$ 小, 将 $Ca(OH)_2$ 沉淀缓慢转变为 $Mg(OH)_2$ 的过程。

该工艺采用价格低廉的石灰作为沉淀剂, 具有成本低的优点, 但存在三大技术难题: ① 卤

水净化困难, 盐湖水氯镁石溶液中往往含有 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 $B(OH)^-$ 等杂质, 当加入石灰乳时体系中的 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 将和 $Ca(OH)_2$ 反应形成沉淀而使氧化镁产品纯度降低, $B(OH)_4^-$ 的存在将使高纯氧化镁耐火材料性能骤减; ② 氢氧化镁沉淀为胶状悬浮液, 难以过滤; ③ 沉淀剂石灰本身杂质高, 石灰石煅烧过程中有不完全分解的碳酸钙混入石灰乳中, 导致镁砂产品中钙含量高, 难以消除。针对上述问题, 王路明等^[10] 曾对卤水净化作了深入的研究, 卤水净化分两步: 第一步, 加入适量的石灰乳使 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 沉淀为 $CaCO_3$, 同时形成的氢氧化镁胶状沉淀吸附其他的一些杂质, 反应产生的 $CaCl_2$ 可将 SO_4^{2-} 除去; 第二步, 采用过碱法除硼, 这样可以得到品质较好的净化液。但采用该法工艺过程操作条件控制较为苛刻, 制备高纯镁砂纯度难于达到 98%, 钙含量较高, 由于卤水除杂净化使得成本增高, 中间产物 $CaCl_2$ 溶液不易利用, 若直接排放会对盐湖整个资源体系受到不利影响, 因此该法应用于青海水氯镁石制备高纯镁砂有局限性。

1.2.2 纯碱法

该法是将碳酸钠溶液加入除硼后的水氯镁石溶液中, 在 100 °C 左右反应沉淀碱式碳酸镁, 经洗涤过滤后煅烧而得高纯镁砂产品。

该法具有如下优点: ① 水氯镁石溶液净化简单; ② 碱式碳酸镁沉淀较氢氧化镁沉淀易于过滤, 沉淀过滤操作条件相对宽松; ③ 镁砂产品 MgO 含量可达到 99% 以上, 纯度高。该法缺点主要体现在两方面: ① 纯碱的价格相对氨法要高, 煅烧过程所需的温度较氨法、石灰卤水法要高, 能耗大; ② 碱式碳酸镁在煅烧过程中产生大量的气体, 轻烧氧化镁质地松散, 重烧过程中不仅能耗高, 而且高纯氧化镁体积密度难于达到 $3.40g/cm^3$, 这一点极大地限制了它的应用。

1.2.3 氨法

该法先将水氯镁石制成一定浓度的卤水, 经除硼后与氨水混合沉淀氢氧化镁, 沉淀经洗涤煅烧后得其产品, 工艺过程较为简单。

该法优点在于水氯镁石溶液净化过程中无需 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的影响而只需将卤水中

的硼除去, 这样, 净化成本得以降低, 产品纯度可达 99% 以上, 另一方面, 氨水价格相对于纯碱较为低廉, 副产品氯化铵可回收, 因此该法应用于青海水氯镁石制备高纯度镁砂是较为经济、合理, 符合实际的工艺方法。该法需要解决的技术难题是氢氧化镁沉淀的过滤问题。氢氧化镁为胶状沉淀, 颗粒细微(1 微米左右), 难以过滤, 滤饼含水率在 60%~70% 之间, 导致镁砂产品的纯度受到极大的影响, 是该工艺需要解决的关键技术问题之一, 也是研究的热点。目前, 氢氧化镁的过滤方法主要有热过滤法、晶种法、高压管式过滤和第二步脱水法等^[11], 热过滤法是将氢氧化镁料浆加热至 90℃ 再送入真空过滤机过滤, 所得滤饼含水量在 60%~70% 之间, 产量低, 能耗大。晶种法是在氢氧化镁晶种存在下沉淀氢氧化镁, 可得较大颗粒的氢氧化镁沉淀而使其易于过滤, 是普遍采用的方法。近年来, 随着工艺设备的改进, 出现了新的过滤方法如高压管式过滤和第二步脱水法可将氢氧化镁滤饼含水率降至 25% 左右, 氢氧化镁产率进一步提高。使用氨法的另一缺点是由于加入氨水后, 体系很快形成 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 的缓冲体系, 使体系的 pH 长时间保持在 9.0 左右, Mg^{2+} 不易沉淀完全且氨水的耗量大, 氢氧化镁产率在 70%~80%。

2 除硼方法

2.1 硼的不良影响

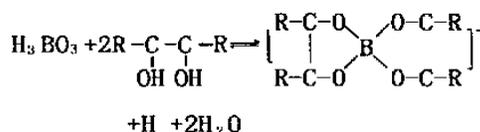
由于地球化学过程, 原生的硼矿岩石在水和二氧化碳的作用下被分解为可溶性的硼酸盐而转入盐湖, 因此青海盐湖卤水氯化镁石中含有一定量的硼(约占 0.05%~0.1%), 采用沉淀法制备高纯镁砂的前驱体氢氧化镁过程中, 由于其沉淀作用和吸附作用, 该硼将存在于前驱体氢氧化镁中, 使产品镁砂中不可避免地含有硼(约占 0.02%~0.05%)。硼的存在具有很坏的影响。一方面, 氢氧化镁沉淀过程中, 由于吸附作用使氢氧化镁悬浮液粘度增加导致沉淀过滤性能降低, 产品纯度下降; 另一方面高温煅烧过程中该硼化合物将与 CaO 、 SiO_2 等形成低共熔物

而使耐火材料的高温抗折性能急剧降低^[12]; 同时, 硼化合物在高温条件下易于挥发, 导致耐火材料气孔率增加, 体积密度降低, 在炼钢过程中钢水极易侵蚀耐火材料从而使炼钢炉寿命缩短^[13]。因此, 高纯镁砂对原料水氯镁石中硼的含量具有极高的要求, 水氯镁石的深度脱硼是镁砂生产中最为关键性技术问题之一。

2.2 除硼方法

2.2.1 树脂法

近年来, 合成树脂技术有了长足的进展, 合成高效硼树脂骨架中含有多羟基功能基团, 可与卤水中的硼酸发生如下络合反应^[14]:



因而对硼具有极高的选择性, 树脂羟基数越多, 交换容量越高。青海水氯镁石中硼含量低微, 因此硼高效树脂尤其适用于卤水脱硼, 王路明等^[10]采用国产 D564 树脂用于卤水除硼, 脱硼率高达 99.26%, 邓绍雄等^[15]人采用美国 Amberlite IRA-743 树脂用于海水除硼, 海水中的硼降至 1×10^{-6} 以下, 最近的研究表明, 高效螯合硼树脂对硼可定量吸附^[16]。该法具有脱硼率高、脱硼深度高、工艺简单投资小等优点, 是脱出低含量硼极为有效的技术方法。

2.2.2 过碱法^[15]

过碱法是目前使用较为广泛的方法, 1946 年由美国 DOW 化学公司提出, 它基于氢氧化镁沉淀在高 pH 条件下对硼显示较强的排斥作用, 加入过量的碱, 将 pH 控制在 12 以上, 因而避免了氢氧化镁胶体对硼的吸附。徐龙等^[17]对这种吸附作用做了进一步的研究, 发现氢氧化镁胶体表面电性与溶液的 pH、硼酸浓度有密切关系, 其结果见图 2。从图 2 可见, 氢氧化镁胶体的等电点随着硼酸浓度的增加而向低 pH 方向移动, Zeta 电位随着 pH 的下降而增大, 因而在 pH 为 9.0~11 时氢氧化镁对溶液中的硼酸显示出较强的吸附性。只要控制体系的 pH 大于其等电点 11.9, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 胶粒带负电, 由于同电性相斥硼就不会被吸附。但过量的碱易造成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形成溶胶, 过滤性能降低, 纯度

下降,因而其应用受到了一定的限制。

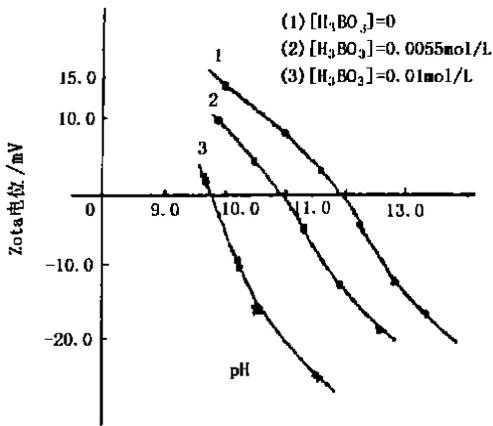


图 2 吸硼后氢氧化镁 Zeta 电位同 pH 的关系

Fig. 2 Zeta potential and pH relation after boron adsorption

2.2.3 二次水化法^[19]

该法将氢氧化镁沉淀先轻烧,再用水洗涤水化,使硼溶解而去除,镁砂产品中硼降至 0.01% 以下,但由于采用二次煅烧能耗太大,成本增高。

此外,钟辉等^[18]采用硼镁共沉淀的新方法,该法通过调节体系的 pH,通过硼镁共沉淀的方法除去卤水中的硼,获得了较为理想的效果。

3 煅烧过程

从盐卤中沉淀出的镁盐沉淀具有较大的比表面积和较高的气孔率,质地松散,须加以煅烧使之转化为氧化镁并发生致密化过程而形成符合质量标准的高纯镁砂。煅烧方法有一步煅烧法和二步煅烧法,一步煅烧法将先驱物($Mg(OH)_2$)干燥,经压球后于 $1\ 800\ ^\circ\text{C}\sim 2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 煅烧,二步煅烧法将先驱物($Mg(OH)_2$)或碱式碳酸镁于 $950\ ^\circ\text{C}$ 轻烧,再经研磨,压球后于 $1\ 800\ ^\circ\text{C}\sim 2\ 000\ ^\circ\text{C}$ 烧结,后者得到的高纯镁砂体积密度可达到 $3.46\ \text{g}/\text{cm}^3$,是常采用的方法,但二次煅烧过程能耗要比一步煅烧法高。无论哪种方法,烧结过程所要求的温度必须大于 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$,这使得烧结过程能耗太大,产品成本增高,而且对高温窑有较高的要求,因此在保证

高纯镁砂产品质量的前提下,借助一定的技术手段降低烧结温度成为近年来各国研究的重点。

3.1 先驱物性质的影响

按照 Coble^[19]的观点,烧结过程分为初期、中期和末期三个阶段,各个阶段相继发生物料颗粒重排、颈部结合、气孔收缩、晶体长大过程,即烧结致密化过程,在此过程中,先驱物性质对高温烧结的影响显著。M. H. Bocnegra — Bernal^[20]从海水中制备了氢氧化镁沉淀,研究了轻烧氧化镁性质对烧结的影响,发现氧化镁颗粒粒径、形状和团聚状态是影响烧结动力学的主要因素,烧结过程中,温度范围 $1\ 100\ ^\circ\text{C}\sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 主要发生气孔收缩的过程,也是致密化的主要阶段,温度进一步升高,气孔率接近一常数值,团聚体颗粒越大,气孔收缩越不明显。采用高压压球,延长球磨时间可破坏这种团聚体,并且延长煅烧时间可有力提高烧结推动力,使烧结温度降低。李楠^[21]基于 Coble 关于烧结过程的基本假设,研究了团聚氧化镁粉料压块的烧结机理并提出了烧结中期、末期的动力学模型,认为致密化过程和晶体长大是同时进行的,氧化镁粉料晶粒尺寸是影响烧结的关键因素,它与气孔率成反比关系,也就是说降低物料晶粒尺寸可有效促进烧结的进行,使烧结温度降低。

3.2 添加物对烧结的影响

高纯镁砂制备过程中难免混入杂质,早先科学工作者对杂质在烧结过程中的影响研究中发现其促进烧结的现象^[19],这使得通过人为添加某些物质来改善物料烧结特性、降低烧结温度成为研究的课题。这些添加剂包括锂盐、 TiO_2 、 ZrO_2 和活性碳等。烧结机理体现在两方面:①添加剂如锂盐、 TiO_2 、 ZrO_2 可与 MgO 形成固熔体,加快了烧结过程中的物质迁移,从而有力地促进烧结的进行;②添加剂如活性炭可有效地控制氧化镁晶界的迁移速度,降低氧化镁颗粒团聚程度^[22],使烧结温度降至 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 。但加入这些添加剂是否对耐火材料制品性能有影响未见报道。

4 结束语

我国青海盐湖拥有极为丰富的水氯化镁石资源,应充分加以利用,这对于推动当地经济发展、优化资源结构、加速西部大开发进程具有重要的意义。

氨法制备高纯氧化镁产品工艺简单,低成本,具有实际的应用价值,应加以推广。

树脂法脱硼技术具有高选择性、大容量,能够解决卤水脱硼这一关键性难题,特别适用于青海水氯化镁石脱硼。

借助一定的技术手段降低氯化镁烧结温度对于降低高纯镁砂生产成本、节约能源都有积极的意义。

参考文献:

[1] 张彭熹. 中国盐湖自然资源及其开发利用[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

[2] 全跃, 刘德禄. 颗粒体积密度 $3.40\text{g}/\text{cm}^3$ 高纯镁砂的生产研制[J]. 矿产加工利用, 2002, (4): 21-22.

[3] 徐日瑶, 刘宏专. 盐湖氯化镁石制取金属镁及高纯镁砂的生产技术[J]. 盐湖研究, 2003, 11(2): 46-50.

[4] 夏树屏, 宋明礼. 青海察尔汗盐湖镁盐资源的综合利用[J]. 海湖盐与化工, 1993, (20): 26-29.

[5] 徐日瑶, 刘宏专, 刘荣义. 青海盐湖资源综合利用[J]. 盐湖研究, 2003, 11(1): 31-40.

[6] C. Henrist, J. P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R. Cloots. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution[J]. Journal of Crystal Growth, 2003(249): 321-330.

[7] 王路明. 石灰卤水法制备高纯镁砂的研究[J]. 盐城工学院学报, 1994, 7(3): 31-35.

[8] E. Alvarado, L. M. Torres - Martinez, A. F. Fuentes, P. Quintana. Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesia salts and the dolomite[J]. Polyhedron, 2000, (19): 2345-2351.

[9] 谢英惠, 何予基. 高纯氧化镁的研究[J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(6): 16-18.

[10] 王路明. 人工合成氧化镁的精制与提纯[J]. 海湖盐与化工, 2001, 29(4): 32-34.

[11] 林育炼. 最近高纯镁砂生产技术的进步[J]. 耐火材料, 1990, (1): 2-10.

[12] C. W. Hardy, Waman, M. O. Bos vessel linings - experience with magnesia carbon in the United Kingdom[J]. Radex Rutschau, 1987, 75(3): 457-463.

[13] 孙国清, 白锦会, 邓邵雄. 高纯镁砂的生产[J]. 湖北化工, 1994, (2): 37-39.

[14] 朱昌洛, 田喜林. D564 与液体矿提硼[J]. 矿产综合利用, 2000, (2): 4-6.

[15] 邓邵雄. 高纯氧化镁生产的历史回顾与展望[J]. 耐火材料, 1994, 28(5): 289-292.

[16] 车荣誉. 离子交换技术在提硼中的应用[J]. 天津化工, 1992, (2): 32-37.

[17] 徐龙, 叶东辉. 氢氧化镁吸附硼的研究[J]. 海洋科学, 1997, (2): 32-37.

[18] 钟辉, 杨建元. 高镁锂比盐湖卤水中制取碳酸锂的方法[P]. 中国专利; CN0112881, 2001-06-09.

[19] 王诚训, 王钰. 耐火材料技术与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

[20] M. H. Bocanegra - Bernal. Agglomeration of magnesia powders precipitated from sea water and its effects on uniaxial compaction[J]. Material Science and Engineering, 2002, (A333): 176-186.

[21] 李楠. 团聚氧化镁粉料压块的烧结机理与动力学模型[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(1): 77-82.

[22] 饶东生, 林彬荫, 朱伯钰. 降低高纯镁砂烧结温度的研究[J]. 硅酸盐学报, 1989, 17(1): 75-80.

Advances in Preparation of Magnesia from Bischofite in Salt Lakes

LI Long-gang, ZHONG Hui, YANG Jian-yuan

(College of Material & Bioengineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: The paper reviews the preparation of magnesia and its production process. Some key problems in magnesia preparation are discussed. It is considered that resin method is more suitable for separating boron from bischofite than other methods because of the excellent selectivity and high capability. Ammonification method is suitable for magnesia preparation process because of low cost, simple process and no pollution. In order to reduce production cost and save energy, it is meaningful to decrease the sintering temperature of the precursor with the help of technic means.

Key words: Bischofite; Magnesia; Precursor; Advance