

盐湖卤水硼镁分离工艺及高纯氧化镁的制备

于培峰, 杨喜云, 徐 徽, 石西昌, 陈 亚, 颜果春

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以富含硼、镁、锂的盐湖卤水为原料, 采用硫酸和离子交换法联合提硼, 实现硼与镁、锂分离; 采用氨法沉淀镁实现镁与锂的分离。分别用静态法和动态法研究卤水 pH 值、吸附温度、吸附时间、树脂用量、卤水流速、交换柱高径比对硼提取率的影响, 确定提硼最佳工艺条件, 硼提取率达 95% 以上。研究卤水硼浓度对氢氧化镁中硼含量的影响。结果表明: 当卤水中的硼浓度由 4.54 mg/L 增加到 1 200 mg/L 时, 氢氧化镁中硼含量由 0.04 mg/g 增加到 8.82 mg/g。对硼浓度 4.54 mg/L 的卤水用氨法沉淀制备氢氧化镁, 在 1 500 °C 下煅烧得到氧化镁, 其纯度为 99.8%。

关键词: 卤水; 氢氧化镁; 氧化镁; 分离; 提硼

中图分类号: TQ132.2

文献标志码: A

Separation technique for boron and magnesium from salt lake brine and preparation of high-purity magnesium oxide

YU Pei-feng, YANG Xi-yun, XU Hui, SHI Xi-chang, CHEN Ya, YAN Guo-chun

(School of metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using salt lake brine with high boron, magnesium and lithium as raw material, the boron was separated from magnesium and lithium with sulfate acid and ion exchange resin, and the magnesium was separated by precipitation with ammonia. The effects of pH value, temperature, time, resin amount, flowing rate of brine and ratio of height to diameter (H/D) of the column on boron removal were investigated under static and dynamic conditions. The optimum process conditions of boron removal are obtained. The results show that the boron removal ratio reaches 95% under the optimum process conditions. The boron concentration of brine has a significant effect on the content of boron in magnesium hydroxide. The content of boron in magnesium hydroxide increases from 0.04 mg/g to 8.82 mg/L with boron increasing from 4.54 mg/L to 1 200 mg/L. Using brine containing 4.54 mg/L boron as raw material to prepare magnesium hydroxide followed by calcination at 1 500 °C for 2 h, 99.8% magnesium oxide is obtained.

Key words: brine; magnesium hydroxide; magnesium oxide; separation; boron adsorption

青海察尔汗盐湖是一个大的钾肥生产基地, 在生产钾肥的同时排出大量富含硼、镁、锂的老卤, 若不加以利用, 将给盐湖的生态造成严重破坏, 同时造成资源的严重浪费^[1-3]。近年来, 随着锂辉石等矿石资源的日益贫乏和枯竭, 盐湖卤水锂资源的研究和开发越来越受到人们的关注和重视, 科技界做了大量的工作, 现已开发出 4 种工艺技术路线, 即煅烧法^[4-5]、膜分离

法^[6-7]、离子交换吸附法^[8-9]和硼、镁、锂联合提取法^[10]。资源的开发利用不仅仅是一项技术开发, 更是一项系统工程, 在提取一种资源的同时, 要兼顾对其他资源的影响, 做到盐湖资源综合开发和利用, 在这 4 种方法中, 镁、锂、硼联合提取法是最有发展前景, 最有可能实现低品质盐湖资源高效利用的方法。联合提取硼、镁、锂的关键是彻底分离硼与镁锂、镁与锂。

基金项目: 中央专项中南大学前沿研究计划重点项目(2010QZZD003)

收稿日期: 2012-01-17; **修订日期:** 2012-05-03

通信作者: 杨喜云, 教授, 博士; 电话: 0731-88830869; E-mail: xiyun.yang@yahoo.com

由于硼在沉镁时易被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附而共沉, 硼在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 煅烧过程中转变为 B_2O_3 进入氧化镁。混杂在氧化镁中的 B_2O_3 在高温下可与 CaO 生成低共熔物, 同时与 $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成三元低共熔物(熔点 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 左右), 对氧化镁的高温性能产生不利影响, 卤水彻底分离硼成为制备高纯氢氧化镁和氧化镁的技术关键。

目前, 从卤水中提取硼酸, 使硼镁分离的主要方法有酸化法^[11]、沉淀法^[12]、溶剂萃取法^[13]、离子交换法等, 其中酸化法、沉淀法、溶剂萃取法在国外已应用于工业化生产, 而在国内尚处于研究阶段。本文作者根据盐湖老卤卤水硼、镁含量高的特点, 采用硫酸法-离子交换法联合提硼, 使硼与镁锂高效分离; 采用氨法沉镁实现镁与锂分离, 详细研究卤水 pH 值、吸附温度、吸附时间、树脂用量对硼分离效果的影响, 用动态法研究卤水流速、交换柱高径比对硼分离效果的影响, 同时考察卤水硼浓度对氢氧化镁硼含量的影响。

1 实验

1.1 实验原料

实验采用的卤水为青海察尔汗盐湖中提取钠、钾盐后的老卤, 对其进行 ICP-AES 全分析, 其成分如表 1 所示。卤水 pH 值为 4.20, 密度为 $1.32\ \text{g/mL}$, 镁离子浓度为 $110.92\ \text{g/L}$, 锂离子浓度为 $2.50\ \text{g/L}$, 镁锂比为 44.30。在离子交换法吸附硼过程中使用硼特性吸附树脂—XSC-700, 其各项参数见表 2。

1.2 实验过程

1.2.1 酸法提硼

向 250 mL 卤水中加入适量的浓硫酸(98%), 在搅

表 1 卤水的 ICP-AES 分析结果

Table 1 ICP-AES analysis results of brine

Element	Content/(mg·L ⁻¹)	Element	Content/(mg·L ⁻¹)
Sn	0.5	Al	1.0
Pb	0.3	B	6167.5
Ni	0.2	S	7601
Fe	4.8	Si	54.2
Ca	39.7	Cu	0.2
Se	0.1	Na	1326
Cd	0.1	K	526.7
Co	0.2	As	2.0
Cr	0.1	Mn	0.1

表 2 XSC-700 树脂的物理化学性质

Table 2 Physical and chemical properties of XSC-700

Polymer matrix structure	hole-divinyl benzene
	copolymer styrene
Functional group	—N(CH ₃)—CH ₂ —
	(CHOH) ₄ —CH ₂ OH
Particle size/mm	0.315–1.25
Bulk gravity in wet state/(g·mL ⁻¹)	0.65–0.75
Specific gravity in wet state/(g·mL ⁻¹)	1.02–1.18
Theory exchange capacity of boron/(g·mL ⁻¹)	≥5.0
Maximum operating temperature/°C	100
Solubility	Not dissolved in acid and alkali

拌速度为 100 r/min、反应温度 $60\ ^\circ\text{C}$ 下反应 1 h, 然后置于恒温冷却槽中冷却一段时间过滤, 测定固体中硼酸含量, 计算硼的提取率。

1.2.2 离子交换法提硼

分为静态法和动态法两种。静态法是量取 100 mL 酸法提硼后卤水, 加入一定体积的湿树脂, 吸附一定时间, 用 ICP 分析吸附前后卤水中的硼含量, 计算吸附率。动态法是在离子交换柱中进行的, 交换柱直径为 23 mm, 长 500 mm, 卤水经恒流泵以一定的流速从下至上通过交换柱, 用自动取样器收集适量的卤水, 用 ICP 分析硼含量。

1.2.3 氨法沉镁

对离子交换法提硼后卤水氨法沉镁。首先将底液(300 mL 纯水, 15 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 5.1 g NH_4Cl)加入到 2 L 三口烧瓶。待底液温度升至 $50\ ^\circ\text{C}$ 时往烧瓶中以 $20\ \text{mL/min}$ 速度滴加卤水, 同时滴加浓氨水, 控制 pH 值为 10, 开启搅拌, 控制搅拌速度为 100 r/min, 待 500 mL 卤水滴加完毕后, 继续滴加浓氨水(按物质的量计过量 20%), 反应结束后 $60\ ^\circ\text{C}$ 恒温陈化 30 min, 过滤、洗涤、烘干得到氢氧化镁。

1.2.4 氢氧化镁煅烧

将氢氧化镁分别在 $950\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 温度下煅烧 2 h, 得到氧化镁产品。

1.3 分析检测

镁离子浓度采用 EDTA 滴定法分析, 高硼卤水中的硼采用甘露醇滴定, 低硼卤水中的硼以及氢氧化镁、氧化镁中杂质元素采用电感耦合等离子光谱发生

仪 ICP-OES(American Intrepid II XSP)分析。

氢氧化镁的物相采用日本理学 D/max-2550 X 射线衍射仪进行检测分析, 辐射源为 Cu K α ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$), 石墨为单色器, 管压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 10°~80°; 用 JEOL 公司 JSM 5600-LV 扫描电子显微镜观察氢氧化镁产品形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 卤水提硼

由于卤水中硼浓度高, 先采用硫酸法提硼。在条件试验的基础上, 确定酸法提硼的最佳工艺条件为: 浓硫酸用量 14 mL/L 卤水、反应温度 60 °C、反应时间 1 h、冷却温度 -5 °C、冷却时间 4 h, 硼的提取率达到 80%, 提硼后卤水硼含量为 1 200 mg/L。

硼酸在水中有一定的溶解度(表 3), 0 °C 时溶解度为 2.77 g, -5 °C 时溶解度为 2.51 g, 酸法不能完全提取卤水中的硼, 需用离子交换法对酸法提硼后的卤水深度提硼, 论文主要讨论离子交换法提硼的主要影响因素。

2.1.1 吸附时间对硼吸附率及吸附性能的影响

在 100 mL 卤水中树脂的量为 62 mL、温度为 25 °C、卤水 pH 为 6.0 的条件下, 吸附时间对硼提取的影响结果如图 1 所示。

表 3 硼酸在水中的溶解度

Table 3 Solubility of boric acid

Temperature/°C	-5	0	10	20	30	40	50
Solubility/g	2.51	2.77	3.72	5.04	6.72	8.72	11.84

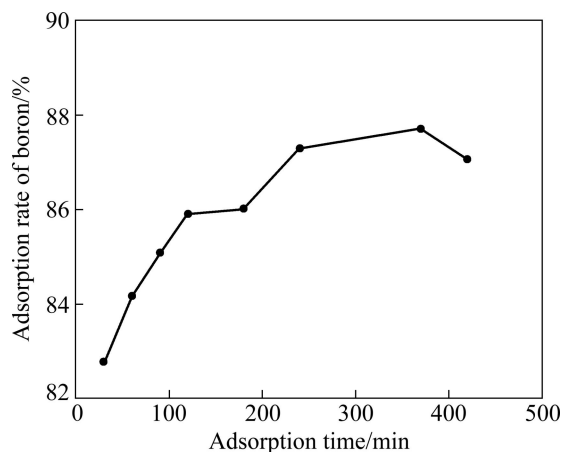


图 1 不同吸附时间的硼吸附率

Fig. 1 Adsorption rate of boron at different adsorption times

由图 1 可以看出, 当吸附时间小于 240 min 时, 随着吸附时间的延长, 硼吸附率增大, 当吸附时间大于 240 min 时, 硼吸附率增加缓慢, 吸附过程已经达到平衡。因此, 吸附时间可以定为 4 h。

采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对吸附实验结果进行模拟得到相应的反应动力学参数, 进而得到吸附过程的反应级数。两种模型方程分别为^[14-15]

Lagergen 准一级动力学模型:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

准二级动力学模型:

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡和时间 t 时的吸附容量, mg/mL; k_1 、 k_2 分别为准一级、准二级动力学速率常数。

图 2 所示为不同吸附时间单位树脂的吸附容量, 分别以 $\lg(q_e - q_t)$ 和 t/q_t 对 t 作图可得两条直线, 模拟结果如图 3 所示, 表 4 所列为两种动力学模型的相关参数。

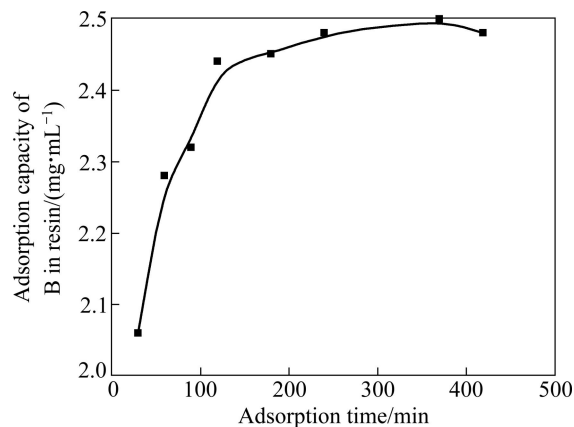


图 2 不同吸附时间单位树脂的吸附容量

Fig. 2 Adsorption capacity of B in resin at different adsorption times

由表 4 可知, 采用准二级动力学模型进行模拟时, 相关系数 R^2 可达 0.99 以上, 表明吸附过程类似于化学吸附特性, 与浓度关系密切。

2.1.2 卤水 pH 值对硼吸附的影响

卤水在碱性环境中析出氢氧化镁沉淀, 它吸附卤水中的硼, 干扰实验, 本文作者只考察 pH 值为 2、3、4、5、6 时硼的吸附效果。实验条件为: 100 mL 卤水中树脂的量 62 mL, 吸附时间 4 h, 温度 25 °C, 结果如图 4 所示。

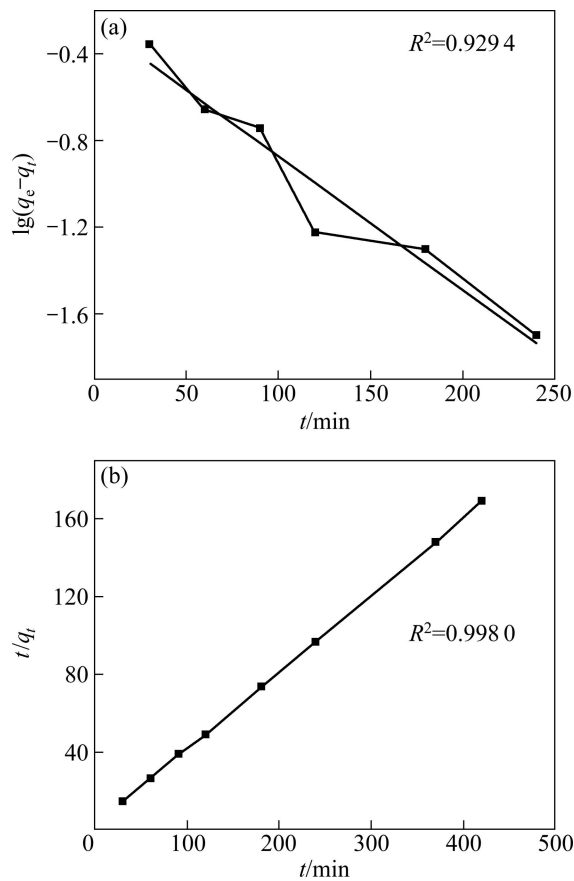


图 3 吸附动力学模型模拟

Fig. 3 Adsorption kinetic models: (a) Pseudo-first order model; (b) Pseudo-second order model

表 4 动力学模型相关参数

Model	$k_1, k_2/\text{min}^{-1}$	$q_e/(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	R^2
Pseudo-first order model	0.014 0	0.550 4	0.929 4
Pseudo-second order model	0.053 9	2.564 1	0.998 0

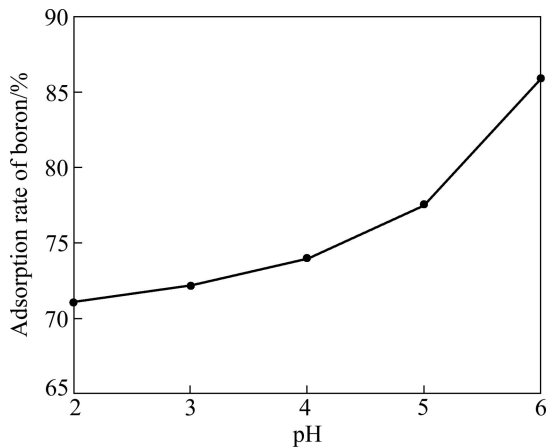


图 4 卤水 pH 值对硼吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of pH of brine on adsorption efficiency of B

从图 4 可以看出, 随 pH 值增大, 硼吸附率升高。树脂对硼的吸附量与 pH 值的依赖关系与硼的存在形式和树脂吸附作用机理有关^[16-17]。硼在溶液中以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 形式存在, 当硼浓度低于 0.1 mol/L 时, 主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在, pH 较低时, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 含量较低, 主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的形式存在, pH 较高时, 主要以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的形式存在, 且溶液中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 可以相互转化。当含硼液与吸附树脂作用时, 只有 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 能与树脂上的官能团形成稳定络合物^[18-19], 故随着 pH 值增加, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度增加, 树脂对硼的吸附量也增大; pH 值较低时, 树脂对硼也有一定的吸附量, 由于树脂中的 OH^- 促进了 $\text{B}(\text{OH})_3$ 向 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 转化, 进而提高树脂对硼的吸附量。因此, 选定离子交换深度提硼时卤水 pH 值为 6.0。

2.1.3 树脂量对硼吸附的影响

在卤水 pH 值 6、吸附时间 4 h、温度为 25 ℃ 的条件下, 进行不同树脂量的吸附实验, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 树脂加入量越多, 硼吸附率越高, 100 mL 卤水中树脂加入量达到 66 时, 硼的吸附率即可达 95% 以上。但随着树脂量的加大, 树脂的单位吸附容量呈下降趋势。1 mL 树脂对 B 的最低吸附容量为 1.77 mg, 最高为 3.20 mg, 1 mL 树脂对 B 的理论吸附容量为 5.00 mg, 实际吸附量仅为理论吸附量的 35.4%~64.0%。XSC-700 树脂在吸附硼酸根离子的同时会释放出氢离子, 碱性条件有利于硼离子的吸附, 由于卤水呈酸性, 因此降低了树脂从卤水中吸附硼的容量, 同时卤水中存在大量的 Mg^{2+} , Cl^- 和 SO_4^{2-} 干扰硼的吸附。

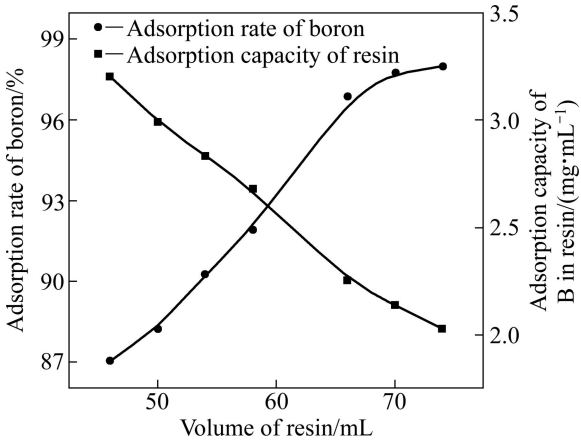


图 5 树脂加入量对硼吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of resin volume on adsorption efficiency of B

2.1.4 温度对硼吸附的影响

100 mL 卤水中树脂用量为 66 mL, pH 值为 6, 吸附时间为 4 h, 温度对硼吸附率的影响结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 温度对硼的吸附率影响不大, 硼的吸附主要受扩散控制^[20], 升高温度, 卤水黏度降低, 硼酸根离子的扩散速率增大, 达到吸附平衡的时间短。由图 6 可知, 20 °C 时, 吸附 4 h 后硼的吸附率已到了 97%, 所以吸附过程在常温 25 °C 进行即可。

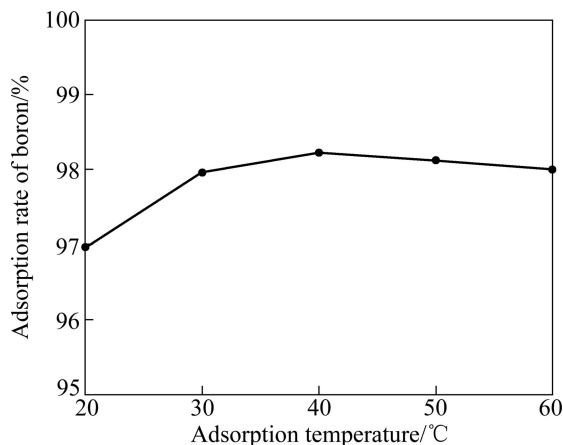


图 6 吸附温度对硼吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of adsorption temperature on adsorption efficiency of B

2.1.5 流速对硼吸附的影响

采用离子交换柱进行卤水的吸附在实际应用中可操作性强。研究表明: 时间、温度、pH 值和树脂量的交换柱实验结果与静态结果是一致的, 所以在交换柱实验研究中只考察了卤水流速和交换柱高径比对硼吸附效果的影响。

酸化脱硼后卤水硼浓度为 1 200 mg/L、pH 值为 6、交换柱高径比为 17(树脂量为 162 mL), 在 25 °C 下进行实验, 分别考察流速为 1、2、3 mL/min 时硼吸附效果, 得到相应的流出液中硼浓度随时间的变化曲线, 如图 7 所示。

由图 7 可知, 卤水流速增大, 穿透点(流出液硼浓度为 1 mg/L 时为穿透点)出现越早。由于卤水流速增大, 卤水和树脂的接触时间缩短, 卤水中的硼没有足够的时间和树脂发生吸附反应。流速为 1、2、3 mL/min 时, 1 mL 树脂穿透吸附 B 的容量分别为 4.89、3.34、2.00 mg, 说明树脂的穿透吸附容量随着卤水流速的增大而下降。由于流速低, 单位时间吸附的卤水少, 生产效率低, 综合考虑选择流速为 2 mL/min。

2.1.6 交换柱高径比对硼吸附的影响

在卤水硼浓度为 1 200 mg/L、pH 为 6.0, 卤水流

速为 2 mL/min、25 °C 的条件下, 分别考察高径比(H/D)为 11、14、17 时硼吸附效果, 得到了硼的穿透曲线如图 8 所示。

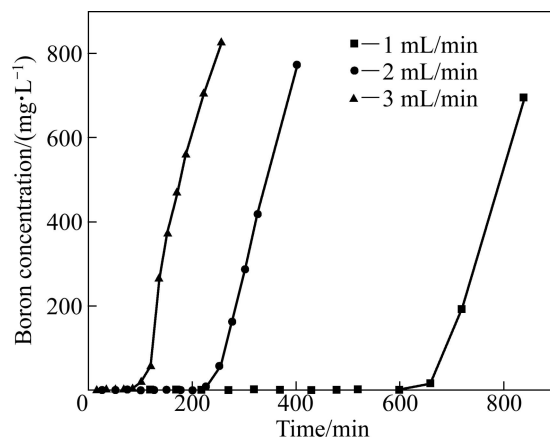


图 7 卤水流速对硼吸附的影响

Fig. 7 Effect of flow rate of brine on adsorption efficiency of B

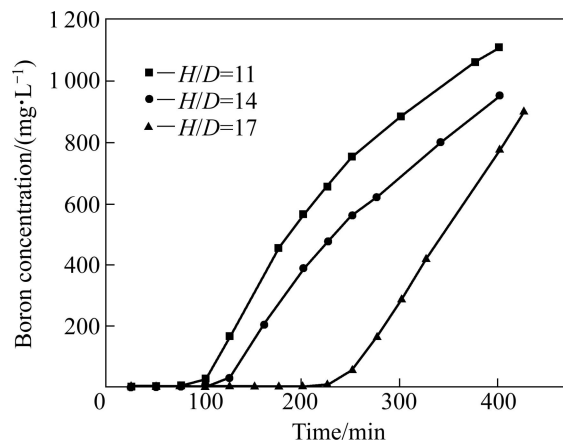


图 8 高径比对硼吸附的影响

Fig. 8 Effect of ratio of height to diameter (H/D) of exchange column on adsorption efficiency of B

由图 8 可知, 交换柱高径比越小, 穿透点出现越早。交换柱高径比越小, 交换柱内树脂高度降低, 在同样的卤水流速下, 卤水的吸附时间越短。高径比(H/D)为 11、14、17 时, 1 mL 树脂穿透吸附 B 的量分别为 1.56、1.78、3.34 mg, 说明交换柱高径比增加, 树脂穿透吸附容量增大。

卤水成分复杂, 含有许多其他离子, 为考察树脂对硼的吸附选择性, 分别测定流出液 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 SO_4^{2-} 、 K^{+} 的穿透曲线, 结果如图 9~10 所示。实验条件: 交换柱高径比为 17, 卤水流速为 2 mL/min, 酸化后卤水 pH 值调至 6.0, 酸化后卤水的硼浓度为 1 200 mg/L, 镁离子浓度为 85.81 g/L。由图 9~10 可知, Mg^{2+} 、

Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 在起始 50 min 有较大的吸附, 当吸附时间达到 100 min 后, 基本不被吸附。由于 XSC-700 硼特性吸附树脂是一种多孔结构, 有比较大的比表面、并且卤水黏度较大, 对 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 有一定的截留作用, 但是这种作用不同于紧密的化学键, 用去离子水淋洗时很容易把这些离子洗下来, 可以实现硼与 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 的分离。

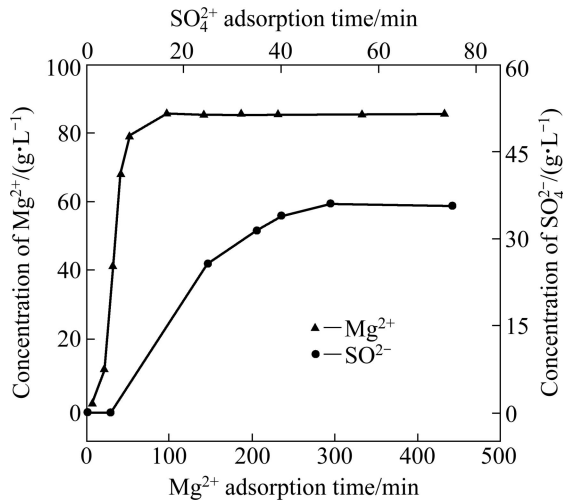


图 9 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的穿透曲线

Fig. 9 Penetration curves of Mg^{2+} and SO_4^{2-}

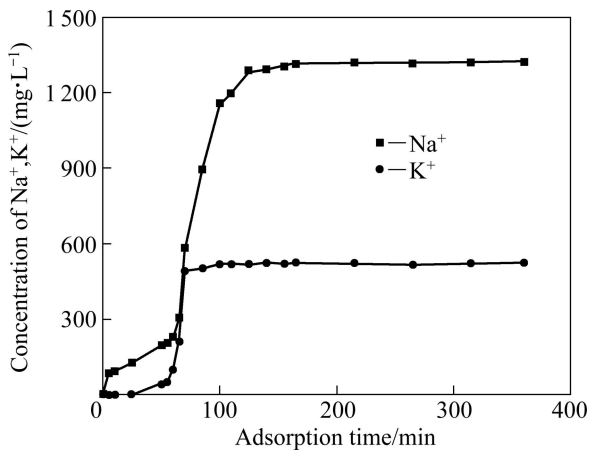


图 10 Na^+ 和 K^+ 的穿透曲线

Fig. 10 Penetration curves of Na^+ and K^+

表 5 不同硼浓度卤水条件下所得氢氧化镁的浓度

Table 5 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ concentration prepared from brine under different boron concentrations				
Mg^{2+} concentration in brine/(g·L ⁻¹)	Boron mass in brine/(mg·L ⁻¹)	Theoretical boron mass/mg	Detection mass of boron/mg	Purity of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /%
68.07	4.54	0.04	0.03	98.00
68.71	25.27	0.24	0.23	97.62
73.99	95.94	0.86	0.64	97.19
76.66	454.90	3.79	2.72	97.13
86.12	1200.00	8.82	4.32	96.55

2.1.7 XSC-700 树脂的洗脱

取吸附饱和后的 50 mL XSC-700 螯合树脂先水洗, 再采用不同浓度的盐酸溶液在室温下进行洗脱 30 min, 考察不同浓度的盐酸对硼洗脱的影响, 其结果如图 11 所示。

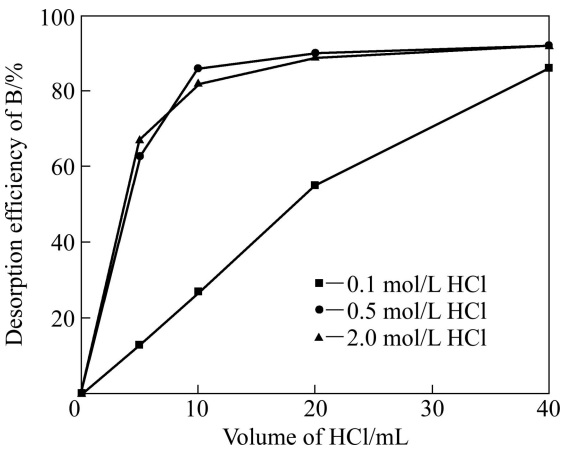


图 11 不同浓度盐酸对硼洗脱率的影响

Fig. 11 Effects of different concentrations of HCl on desorption efficiency of B

由图 11 可知, 3 种浓度的盐酸均可使树脂中硼的洗脱率达到 90%。XSC-700 螯合树脂对 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 吸附能力很强, 在酸性溶液中 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 将转化为 H_3BO_3 , 从而解吸下来, 故选择 20 mL 0.5 mol/L HCl 作为洗脱剂可以使硼的洗脱率达 92%, 而解吸液中硼浓度为 1.8 g/L, 经浓缩后可直接制取硼酸。

2.2 氨法沉镁

由上述实验结果可知, 卤水中硼提取率受树脂的使用量、吸附时间和卤水流速等因素影响。通过调整这些参量可以得到一系列不同硼浓度的卤水, 研究卤水中硼浓度对氢氧化镁中硼含量的影响, 结果见表 5。为了研究卤水中的硼是否沉淀进入氢氧化镁产品, 假设硼全部进入氢氧化镁, 通过卤水中镁的浓度

和氢氧化镁的产率可以计算出氢氧化镁产品中硼的理论含量,将理论硼含量也一并列在表 5 中。

比较表 5 中氢氧化镁的理论硼含量与 ICP 所测硼含量可以发现,卤水中的硼大部分进入氢氧化镁产品中,对其纯度影响不大,但硼的存在影响氢氧化镁的性能,所以得到硼浓度低的卤水是制备高纯氢氧化镁的必备条件,控制卤水硼浓度低于 5 mg/L,氢氧化镁纯度可达 98%。

对纯度为 98%的氢氧化镁产品进行 X 射线衍射和扫描电镜分析,其衍射谱和 SEM 像分别如图 12 和 13 所示。由图 12 可知,所得氢氧化镁的结晶状态良好、无杂相。在氨法沉镁的过程中,采用氯化铵-氨水缓冲体系来调节反应的 pH 值,氢氧化镁的过饱和度相对较小,粒子成核数目减少,生长速度加快,所得氢氧化镁颗粒较大(见图 13),过滤性能较好。

对氨法沉镁的母液进行分析,镁离子浓度为 22.18 g/L,锂离子浓度为 2.5 g/L,镁锂比由 44.3(原卤水)降低到 8.8。采用碳酸氢铵二段沉镁可以将镁彻底除尽,为后续制备碳酸锂提供有利条件^[20]。

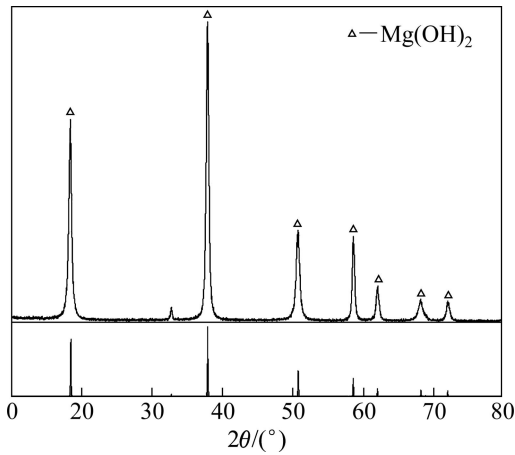


图 12 氢氧化镁的 XRD 谱
Fig. 12 XRD pattern of Mg(OH)₂

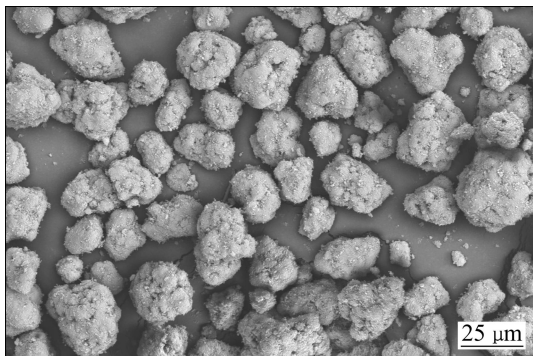


图 13 氢氧化镁的 SEM 像
Fig. 13 SEM image of Mg(OH)₂

2.3 氢氧化镁煅烧

将纯度为 98.0%的氢氧化镁分别在 950 °C、1 100 °C、1 200 °C、1 500 °C 下煅烧 2 h, 所得氧化镁产品的硼含量如表 5 所列, 对在 950 °C 和 1 500 °C 下煅烧得到的氧化镁产品进行 ICP-AES 全分析, 其结果分别如表 6 和 7 所列。

表 5 不同煅烧温度下氧化镁纯度及硼含量
Table 5 Mg(OH)₂ purity and boron content at different calcining temperatures

Calcination temperature/°C	Purity of MgO/%	Content of B/(μg·g ⁻¹)	Evaporation rate of B/%
950	98.3	99.9	12.0
1 100	99.1	97.2	14.4
1 200	99.7	95.7	15.7
1 500	99.8	93.2	17.9

由表 5 可知,煅烧温度从 950 °C 提高至 1 500 °C 时,氧化镁的纯度明显提高。由表 6 和 7 可知,煅烧温度升高,硫含量显著降低。硫主要以硫酸镁形式存在于氢氧化镁中,硫酸镁在 1150 °C 时会分解成氧化镁、二氧化硫和氧气。硼在煅烧过程分解很少,因此氧化镁纯度的提高是由于硫酸盐杂质分解所致,卤水彻底除硼是得到低硼含量氧化镁的保证。

表 6 950 °C 煅烧所得氧化镁的 ICP-AES 分析结果
Table 6 Analysis results of ICP-AES of MgO by calcination at 950 °C(μg/g)

Mo	Zn	Pb	Si	Mn	Cr	Fe	P	Ca
38.3	1.6	4.1	170.6	2.6	1.3	16.5	60.9	65.3
K	Al	B	Na	Cu	S	Ni	Co	Li
86.6	8.0	99.9	260.0	1.8	2196	1.6	1.0	150.4

表 7 1 500 °C 煅烧所得氧化镁的 ICP-AES 分析结果
Table 7 Analysis results of ICP-AES of MgO by calcination at 1 500 °C(μg/g)

Mo	Zn	Pb	Si	Mn	Cr	Fe	P	Ca
44.7	3.4	4.0	225.3	2.8	3.3	81.2	29.4	53.7
K	Al	B	Na	Cu	S	Ni	Co	Li
31.3	54.3	97.2	20.9	1.6	211.7	1.8	1.8	32.6

在最佳工艺条件下煅烧氢氧化镁所得氧化镁产品纯度达到 99.8%,氧化镁的化学成分超过电工级(纯度为 98.2%~99.2%)、陶瓷级(纯度为 94.0%~99.0%)和耐

火材料级(纯度为 97.3%~99.1%)氧化镁产品的标准,符合高纯氧化镁的要求。

3 结论

1) 采用硫酸法提硼,使硼镁初步分离,硼的提取率达 80%,卤水硼浓度降至 1 200 mg/L。

2) 采用离子交换树脂对酸化后卤水深度除硼,当卤水 pH 值为 6,100 mL 卤水中树脂用量为 66 mL,常温下吸附 4 h 时后,硼吸附率达 95%以上,实现了硼与镁、锂的分离;在卤水流速为 2 mL/min、交换柱高径比为 17、卤水硼浓度为 1 200 mg/L、pH 值为 6 的条件下,硼的穿透吸附容量达 3.34 mg。

3) 采用氨法沉镁,卤水的镁锂质量比由原来的 44.3 降低到 8.8,实现镁、锂的初步分离。

4) 由硼浓度为 5 mg/L 的卤水可制得纯度为 98%、过滤性能良好的氢氧化镁,1 500 °C 下煅烧氢氧化镁可以得到纯度为 99.8%的氧化镁产品,符合高纯氧化镁的要求。

5) 该工艺综合利用了卤水中的硼与镁,实现了硼、镁、锂高效分离,为后续制备碳酸锂创造了有利条件。

REFERENCES

- [1] 李浩,唐中凡,刘传福,雷光元. 新疆罗布泊盐湖卤水资源综合开发研究[J]. 地球学报, 2008, 8(4): 517-524.
LI Hao, TANG Zhong-fan, LIU Chuan-fu, LEI Guang-yuan. Comprehensive exploitation and research of brine resources[J]. Journal of Acta Geosci Sinica, 2008, 8(4): 517-524.
- [2] 许荣辉,李海民. 高纯氧化镁制备原理初探[J]. 盐湖研究, 2003, 11(4): 39-41.
XU Rong-hui, LI Hai-min. The principles in preparing of high purity magnesium oxide[J]. Journal of Salt Lake Research, 2003, 11(4): 39-41.
- [3] 杨建元,程温莹,邓天龙,高晶岩. 东台吉乃尔湖晶间卤水综合利用研究(煅烧法提锂工艺)[J]. 无机盐工业, 1996(2): 29-33.
YANG Jian-yuan, CHENG Wen-ying, DENG Tian-long, GAO Jing-yan. Comprehensive exploitation and research on brines from Jilaier salt lake of Dongtai (extraction of lithium by calcination)[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1996(2): 29-33.
- [4] 张占良,索智录. 盐湖卤水煅烧制取含锂氧化镁的实验研究[J]. 内蒙古石油化工, 2008(8): 19-20.
ZHANG Zhan-liang, SUO Zhi-lu. Experimental study on manufacturing magnesium oxide containing lithium with calcining the bittern of salt lake[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2008(8): 19-20.
- [5] WEN Xian-ming, MA Pei-hua, ZHU Chao-liang, HE Qiong, DENG Xiao-chuan. Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 49: 230-236.
- [6] 宋卫得,王海增,邢坤,郭鲁钢,李冬梅. 纳滤膜分离技术及其在盐湖卤水资源开发中的应用[J]. 盐湖研究, 2006, 14(4): 56-60.
SONG Wei-de, WANG Hai-zeng, XING Gun, GUO Lu-gang, LI Dong-mei. Nanofiltration technology and its application in the comprehensive utilization of bittern resources[J]. Journal of Salt Lake Research, 2006, 14(4): 56-60.
- [7] NADAV N. Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin[J]. Desalination, 1999, 124: 131-135.
- [8] ACOB C. Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology[J]. Desalination, 2007, 205: 47-52.
- [9] 徐徽,许良,陈白珍,石西昌,杨鑫. 高镁锂比盐湖卤水镁锂分离工艺[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, 40(1): 36-40.
XU Hui, XU Liang, CHEN Bai-zhen, SHI Xi-chang, YANG Xin. Separating technique for magnesium and lithium from high Mg/Li ratio salt lake brine[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2009, 40(1): 36-40.
- [10] 杨鑫,徐徽,陈白珍,石西昌,徐良. 盐湖卤水硫酸法提取硼酸的工艺研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2008, 31(1): 72-77.
YANG Xin, XU Hui, CHEN Bai-zhen, SHI Xi-chang, XU Liang. Study on the extraction of boric acid from aalt lake B rine by vitriol method[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2008, 31(1): 72-77.
- [11] 王路明. Mg(OH)₂ 对海水中硼的吸附效果[J]. 海湖盐与化工, 2003, 32(5): 5-7.
WANG Lu-ming. Absorption effect of magnesium hydroxide on boron in seawater[J]. Journal of Sea Lake Salt & Chemical Industry, 2003, 32(5): 5-7.
- [12] 杨卉芃,李琦,王秋霞,余丽秀,曹耀华. 从卤水中回收硼的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2002(4): 39-42.
YANG Hui-peng, LI Qi, WANG Qiu-xia, YU Li-xiu, CAO Yao-hua. Experimental research on recovering boric from a bittern liquid[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2002(4): 39-42.
- [13] UNLU N, ERSOZ M. Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamated-sporopollenin[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 52(3): 461-469.

- [14] NAIYA T K, BHATTACHARYA S K. Removal of Cd from aqueous solutions using clarified sludge[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 325(1): 48–56.
- [15] KOSEOGLUA H, KABAYB, YÜKSELB M. The removal of boron from model solutions and seawater using reverse osmosis membranes[J]. *Desalination*, 2008, 223: 126–133.
- [16] EDWARDS J O, ROSS V J. Structural principles of the hydrated polyborates[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1960, 15(4): 329–337.
- [17] BYRNE R H, YAO W, KLOCHHO K, TOSSELL J A, KAUFMAN A J. Experimental evaluation of the isotopic exchange equilibrium $^{10}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{11}\text{B}(\text{OH})_4^- = ^{11}\text{B}(\text{OH})_3 + ^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$ in aqueous solution[J]. *Deep-Sea Research I*, 2006, 53: 684–688.
- [18] 肖应凯, 刘卫国, 肖云. 硼特效树脂离子交换法分离硼的研究[J]. *盐湖研究*, 1997, 5(2): 1–6.
- XIAO Ying-kai, LIU Wei-guo, XI yun. The investigation of ion exchange technique for extracting boron from aqueous fluids by boron specific ion exchange resin[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 1997, 5(2): 1–6.
- [19] 孔亚杰, 韩丽娟, 李海民. D403 树脂从盐湖卤水中提取硼酸的探索试验[J]. *无机盐工业*, 2006, 38(2): 10–11.
- KONG Ya-jie, HAN Li-juan, LI Hai-min. Experiment of extracting boric acid from salt lake brines by D403 resin[J]. *Journal of Inorganic Chemical Industry*, 2006, 38(2): 10–11.
- [20] 许良, 徐徽. 盐湖卤水镁锂分离及制取碳酸锂工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008: 1–71.
- XU Liang, XU Hui. Studies on magnesium and lithium separation technology and extracting lithium by sodium carbonate[D]. Changsha: Central South University, 2008: 1–71.

(编辑 李艳红)