

硅热法炼镁预制球团的实验研究

文 明, 张延安, 豆志河, 周 廉

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 在硅热法炼镁物料预处理过程中,白云石煅烧时经常会损失大约 5% 的细粉料. 为了解决这一问题,提出了将白云石先造球再进行煅烧处理的新工艺. 主要研究了白云石球团进行分步煅烧后,球团内白云石的烧损率、煅白的灼减量及水化活度. 结果表明:白云石制团后经过分步煅烧,球团内煅白的质量完全达到硅热法炼镁的要求,并有效地缩短了白云石煅烧时间. 当煅烧 1 h 时,球团内白云石的烧损率为 45%,煅白的灼减量为 1.89% 左右,水化活度为 35%,球团的吸湿远远小于白云石常规烧结.

关 键 词: 白云石;制团;烧损率;灼减量;水化活度

中图分类号: TF 822

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)10-1460-04

Pellets Preparation by Direct Briquetting for Silicothermic Magnesium Production

WEN Ming, ZHANG Ting-an, DOU Zhi-he, ZHOU Lian

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, E-mail: zta2000@163.net)

Abstract: During the preparation process of the raw material in magnesium production with silicothermic method, about 5% fines are lost in the dolomite calcination process. In order to solve this problem, a new technology was proposed that dolomite is made into pellets first, and then calcined to prepare pellets with high reactivity and stability. The burning loss of dolomite, the ignition loss of the calcined dolomite and the hydration activity of pellets were investigated after calcination. The results indicated that calcined dolomite with good properties can be prepared via direct briquetting technology, and the calcination time is shortened effectively. When calcination time reaches 1h, the burning loss of briquetted dolomite can reach 45%, the ignition loss of calcined dolomite can reach 1.89%, the hydration activity can reach 35%. The moisture absorption of pellets in this process is much less than that in conventional calcination process.

Key words: dolomite; briquetting; burning loss; ignition loss; hydration activity

镁是仅次于钢铁和铝,居第三位应用最多的金属结构材料,也是迄今为止工程上所应用的密度最低的金属结构材料. 镁及镁合金广泛应用于军工、汽车、电子通讯及航空航天等领域,被誉为“21 世纪绿色工程金属材料”^[1-4]. 世界上镁矿资源丰富,在地壳中储量达 2.1% ~ 2.7%,海水中高达 0.013%. 我国是世界上镁资源最为丰富的国家之一,总储量占世界的 22.5%,居世界第一. 镁资源主要来源于菱镁矿、白云石、盐湖镁盐及海

水. 我国已探明菱镁矿储量达 31.45 亿 t,居世界之首;白云石资源储量达 40 亿 t 以上;盐湖储量达 80 亿 t 以上^[5].

世界上炼镁的方法:熔盐电解法和热法. 熔盐电解法由于能耗高,产生的氯气容易泄露和氯化物电解质渣难以二次处理,对环境污染和设备的腐蚀大及生产成本高等缺点^[6-9],其所占比例越来越小. 目前,大部分金属镁是热法生产的. 采用硅铁还原氧化镁生产金属镁的工艺有 Pidgeon 工

艺和 Magnètherm 工艺. 所谓 Pidgeon 工艺^[10], 就是由加拿大皮江(Pidgeon)于 1941 年发明的一种以煅烧后的白云石为原料、以硅铁合金为还原剂, 在真空条件下制取金属镁的方法, 是一种硅热还原炼镁技术. 我国的皮江法炼镁技术起步于 20 世纪 70 年代, 经过几十年的发展, 在能耗、原料单耗及生产成本等方面均有大幅降低, 但能耗仍然很高, 是一种高能耗的冶金技术^[11-12].

现阶段热法炼镁的研究主要是提高还原剂的利用效率, 以还原剂为 75 硅铁、铝、碳、铝硅合金、钙等为主要研究对象, 但不能从根本上解决在硅热法炼镁物料制备过程中, 白云石煅烧过程中会产生大约 5% 的细粉料, 不能利用, 并且煅烧周期较长、能耗大这一难题. 本文提出将白云石直接造球, 然后煅烧处理的新思路. 白云石球团主要由白云石、还原剂以及粘结剂组成, 本文选用 75Si - Fe 作为还原剂, 并在白云石中加入一定的粘结剂以改善白云石球团的强度或煅烧效果. 制备出的球团具有更高反应活性和稳定性, 提高了资源利用率, 降低了煅烧能耗, 提高还原品质.

1 实 验

1.1 实验原料与设备

实验用白云石产自辽宁大石桥, 其物相组成为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 化学组成(质量分数, %) 为 MgO 21.73, CaO 31.05, Al_2O_3 0.16, SiO_2 0.44, Na 0.02, Fe 0.07, K 0.005. 还原剂选用 75 硅铁, 化学组成(质量分数, %) 为 Si 75.6, Al 1.24, S 0.091, C 0.015. 粘结剂为复合粘结剂, 主要是由有机粘结剂和无机粘结剂按比例混合而成.

物料混合后在圆盘造球机上进行制团, 实验所用球团直径为 10 mm 左右.

1.2 球团反应性

球团内氧化镁的反应性用预制球团的烧损率、球团煅烧后的灼减量及球团的水化活度来衡量.

球团的烧损率是指预制球团在煅烧过程可以烧去的质量分数(如预制球团中的水分、 CO_2 及有机物等). 球团的烧损率计算式为

$$\text{球团烧损率}(\%) = \frac{m_{b1} - m_{b2}}{m_{b1}} \times 100\% .$$

式中: m_{b1} 为球团的初始质量; m_{b2} 为煅烧后球团的质量. 白云石在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧, 其烧损率可达 46.5% ~ 47.5% .

球团煅烧后的灼减量是指煅烧后球团中煅白内残存的 CO_2 和球团吸收空气中的 H_2O 和 CO_2 的量.

$$\text{球团灼减量} = \frac{m_{c1} - m_{c2}}{m_{c1}} \times 100\% .$$

式中: m_{c1} 为灼烧前球团的质量; m_{c2} 为灼烧后球团的质量.

对于硅热法炼镁用的煅白, 其灼减量要求不大于 0.5%, 即煅烧后所获得的煅白基本上不含 H_2O 和 CO_2 . 在实际生产中, 生烧的煅白与过烧的煅白其灼减量都偏高.

球团的水化活度是指球团中煅白的 CaO 和 MgO 的吸水能力.

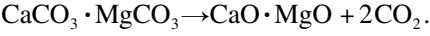
球团水化活度的测定方法: 称取 3 g 煅烧后的球团粉末, 置入称量瓶中, 加入 5 mL 水, 然后将称样瓶放在烘箱内于 423 K 温度下烘 1.5 h, 再称其质量.

$$\text{球团水化活度} = \frac{m_d - m_p}{m_p} \times 100\% .$$

式中: m_p 为球团的质量; m_d 为吸湿烘干后球团的质量. 煅烧白云石的活性度在煅烧条件较好的情况下可达 35% 以上.

1.3 煅烧制度

白云石是 CaCO_3 与 MgCO_3 的复合物($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), 当加热到白云石分解温度时, 白云石中的 CaCO_3 与 MgCO_3 分解为 CaO 和 MgO.



白云石中的 CaCO_3 与 MgCO_3 , 和菱镁矿中的 MgCO_3 、石灰石中的 CaCO_3 的煅烧温度不一样. 菱镁矿中的 MgCO_3 的煅烧温度是 402 ~ 750 $^{\circ}\text{C}$. 石灰石中的 CaCO_3 的煅烧温度是 900 ~ 1 100 $^{\circ}\text{C}$. 而白云石中 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 的煅烧温度偏高, 并且分两个阶段进行. 第一阶段是 MgCO_3 的煅烧, 煅烧温度为 734 ~ 835 $^{\circ}\text{C}$; 第二段是 CaCO_3 的煅烧, 煅烧温度为 904 ~ 1 200 $^{\circ}\text{C}$.

白云石常规的煅烧方法是白云石直接在煅烧炉内进行煅烧, 煅烧温度一般为 1 100 ~ 1 200 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 2.0 h, 所以此过程能耗较高.

为了更好地降低能耗, 缩短煅烧时间, 本文采用分步煅烧的方法.

首先从室温升至 850 $^{\circ}\text{C}$, 保温 0.5 h, 为第一保温段(MgCO_3 分解), 然后继续升温至 1 000 $^{\circ}\text{C}$, 保温 0.5 h, 为第二保温段(CaCO_3 分解). 其中两段均以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行升温. 在如图 1 所示的烧结装置内进行实验, 并对球团煅烧结果进行检测.

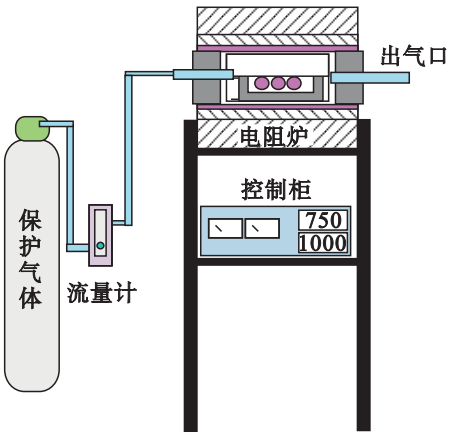


图 1 煅烧装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of calcination equipment

2 结果与讨论

本文采用梯度煅烧,并与白云石常规煅烧的不同温度进行对比.对采用梯度煅烧球团的烧损率、灼减量、水化活度实验结果进行拟合,确定球团质量稳定性.

2.1 烧损率的变化

从图 2 中可以看出,同为 1.0 h 的煅烧时间下,常规煅烧随温度的增加,烧损也增加,但始终小于硅热法炼镁所需煅白的质量要求,即白云石煅烧烧损在 45% 左右.而采用梯度煅烧,球团中白云石的烧损率基本为 45% 左右,平均为 45.02%,达到硅热炼镁的烧损要求.

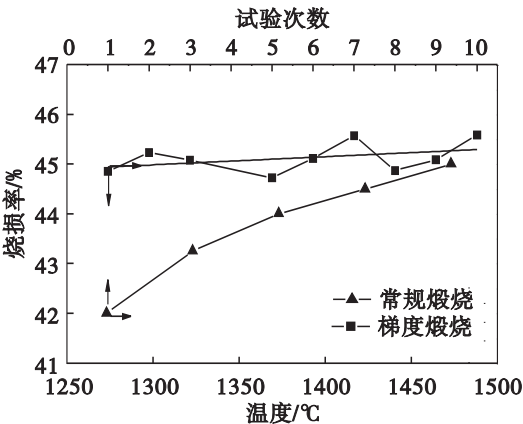


图 2 温度对烧损率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on burning loss

2.2 灼减量的变化

对于硅热法炼镁用的煅白,其灼减量要求不大于 0.5%,即煅烧后所获得的煅白基本不含有 H₂O 和 CO₂.在实际生产过程中,生烧的煅白与过烧的煅白其灼减量都偏高.

从图 3 可以看出,梯度煅烧制度的白云石物料灼减量基本都在 3% 以下,而常规煅烧制度的

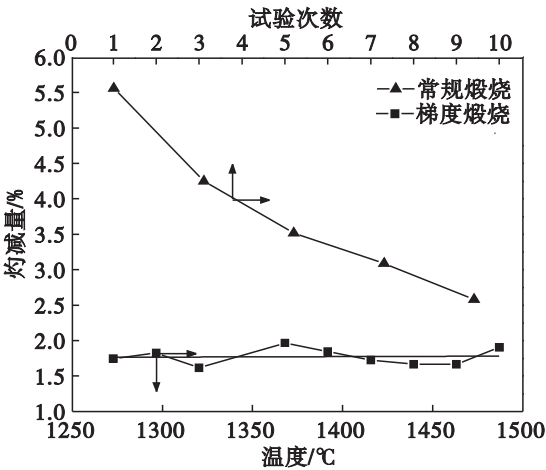


图 3 温度对灼减量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on ignition loss

白云石在温度高于 1 400 ℃时,灼减量才达到 3% 左右,所以梯度煅烧制备出的物料更满足硅热法炼镁的要求.由于煅烧温度较低,降低了煅烧过程能耗.

2.3 水化活度的变化

煅烧白云石的活性度在煅烧条件(如温度、时间或白云石块度)较好的情况下可达 35% 以上.

从图 4 中可以看出,常规煅烧即使 1 450 ℃以上也未达到水化活度 35%,活化度低必然导致还原过程中煅白的还原率低;梯度烧制制度所制备出的球团物料水化活度为 33% 左右,有效地提高了镁的还原率.

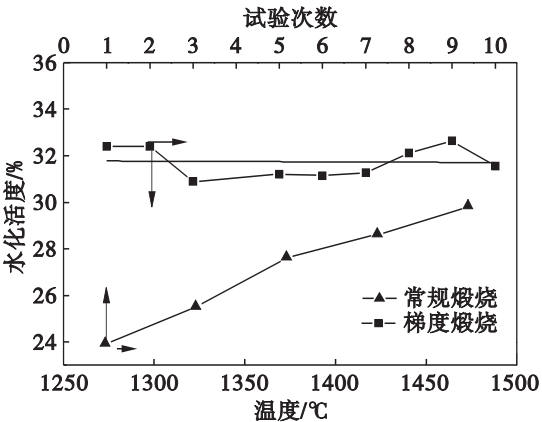


图 4 温度对水化活度的影响

Fig. 4 Effect of temperature on hydration activity

2.4 球团的吸湿

一般硅热法所用球团是由煅白、硅铁和萤石粉混合压制而成,由于煅白在空气中存放会吸收空气中的 H₂O 和 CO₂,使 CaO 和 MgO 转变为 Ca(OH)₂ 和 Mg(OH)₂,而且团块体积和质量增加产生膨胀,破碎成小块或粉末,所以制好的球团一般装入袋中送至还原车间.由于球团不易保存,

所以球团一般现压现用. 采用梯度煅烧生产出的预制球团可以很好地避免球团吸湿现象. 从图 5 中可以看出, 梯度烧结预制球团的吸湿率要远远小于常规烧结球团的吸湿率, 并且 24 h 后梯度煅烧出的预制球团吸湿率还是小于 1%, 并趋于平缓, 球团并未发生因吸湿而导致球团破裂和粉化现象.

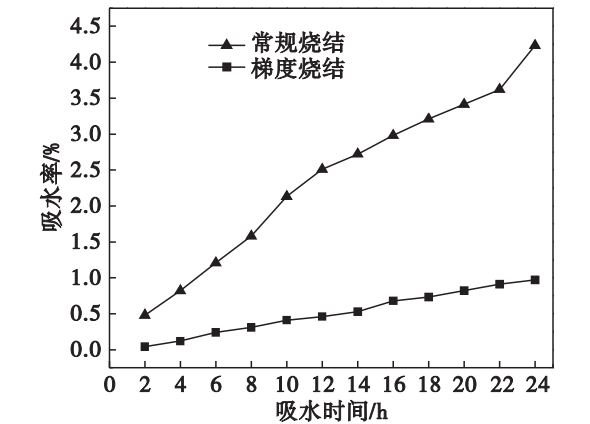


图 5 温度对吸水率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on water absorption

2. 5 还原实验

取质量相同的不同煅烧制度的球团各进行 10 次实验, 对其还原率取平均值. 在还原温度为 1 200 ℃, 真空度为 4 Pa, 制团压力为 50 MPa(常规煅烧), 还原剂过量 10% 的条件下进行实验, 其结果如表 1 所示.

表 1 不同煅烧制度还原率对比

Table 1 Reduction rates of pellets with different calcination processes

制度	还原时间/h	还原率/%
白云石先煅烧后压块	4	75
白云石先制团后煅烧	1	86. 75

从表 1 中可以看出, 梯度煅烧的预制球团还原速率较快, 并且有效地缩短了还原时间, 其中 1 h 的还原率要大于白云石常规煅烧 4 h 的还原率.

3 结 论

1) 白云石预制团后通过梯度煅烧可以得到良好的煅白品质, 并有效地缩短了白云石煅烧时间.

2) 白云石预制球团梯度煅烧后, 满足硅热法炼镁的质量需求, 其烧损率为 45. 023%, 水化活度为 33% 左右, 灼减量基本在 3% 以下, 吸水率远

小于 1% .

3) 白云石通过预制球团煅烧后, 其还原速率要远远大于传统硅热法炼镁的还原速率, 并极大地缩短反应时间, 获得了较高的还原率. 此种方法制备的球团完全可以作为硅热法炼镁的物料.

参考文献:

[1] 于旭光,邱竹贤. 镁工业生产及应用的现状和展望[J]. 材料与冶金学报,2003,2(3):189-192.
(Yu Xu-guang, Qiu Zhu-xian. Present situation and prospect of magnesium production and applications [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*,2003,2(3):189-192.)

[2] Sujit D. Primary magnesium production costs for automotive applications [J]. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*,2008,60(11):63-69.

[3] Mordike B L, Ebert T. Magnesium properties-application-potential [J]. *Materials Science Engineering A*, 2001, 302 (1):37-45.

[4] Hanko G, Antrekowitsch H, Ebner P. Recycling automotive magnesium scrap [J]. *JOM*,2002,54(2):51-54.

[5] Zhou N B, Chen B Z, He X K, et al. Preparation of anhydrous magnesium chloride in a gas-solid reaction with ammonium carnallite [J]. *Frontiers of Chemistry in China*, 2006,1(4):384-388.

[6] 彭建平,冯乃祥,高枫,等. 镁冶金技术的能耗与环境评价 [J]. 有色矿冶,2008,24(1):40-45.
(Peng Jian-ping, Feng Nai-xiang, Gao Feng, et al. Environmental impact and energy consumption of different magnesium reductions [J]. *Nonferrous Mining and Metallurgy*,2008,24 (1):40-45.)

[7] Aghion E, Golub G. Production technologies of magnesium [M]. Berlin :Springer,2006:29-62.

[8] Sun Z, Zhang H N, Li P, et al. Modeling and simulation of the flow field in the electrolysis of magnesium [J]. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2009, 61 (5): 29-33.

[9] Lebedev O A, Brusakov Y, Shkuryakov N P. Express monitoring of MgCl₂ concentration in the electrolyte of magnesium electrolyzes [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*,2005,78(8):1276-1279.

[10] 徐日瑶. 硅热法炼镁生产工艺学 [M]. 长沙:中南大学出版社,2003:20-27.
(Xun Ri-yao. Process technology of silicothermic magnesium production [M]. Changsha: Central South University Press, 2003:20-27.)

[11] Minic D, Manasijevic D, Dokic J. Silicothermic reduction process in magnesium production [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,2008,92(2):411-415.

[12] Gao F, Nie Z R, Wang Z H, et al. Life cycle assessment of primary magnesium production using the Pidgeon process in China [J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*,2009,14(5):480-489.