

硼镁石与碳酸钙混合煅烧-还原提镁研究

彭建平, 王耀武, 朱钢立, 冯乃祥
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 基于硼镁石与碳酸钙混合料的煅烧实验和真空铝热还原实验, 研究了碳酸钙量、成型压力、煅烧条件对熟料物相、原料烧损率、镁还原率的影响。结果表明, 添加碳酸钙, 在煅烧过程中 CaO 可置换出 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 中的 MgO, 并且在还原过程中 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 的形成有利于 MgO 的还原。煅烧温度过高会降低 MgO 活性, 不利于后续铝热还原。增大成型压力, 有利于 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 的形成。但成型压力过大, 在相同煅烧条件下, 矿石的烧损率较低, 镁还原率较低。碳酸钙与硼镁石以 $m_{\text{Ca}}/m_{\text{s}} = 1.9$ 配比混合, 在 90 MPa 压力制团, 在 1 100 °C 下煅烧 120 min 后, 铝热还原的镁还原率可达 85% 以上, 实现硼、镁有效分离。

关 键 词: 还原; 硼镁石; 镁; 碳酸钙; 铝

中图分类号: TF 131.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)07-0957-05

Study on Calcination of Szaibelyite and Calcium Carbonate Mixture for Magnesium Extraction

PENG Jian-ping, WANG Yao-wu, ZHU Gang-li, FENG Nai-xiang

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: PENG Jian-ping, E-mail: pengjp@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Calcination of szaibelyite and calcium carbonate mixtures and extraction of magnesium from the calcined products by vacuum aluminothermic reduction were experimentally studied. The effects of calcium carbonate addition, forming pressure and calcination temperature on phases in the calcination products, the burning loss ratio of the mixtures and reduction ratio of magnesium oxide were discussed. The results indicated that most of the MgO were replaced from $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ and $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ by CaO during the calcination process of the mixtures. Moreover, the formation of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ favored the reduction of MgO. Although it was favorable for the formation of $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, higher forming pressure caused lower burning loss ratio of the mixture and lower reduction ratio of MgO. The reduction ratio of MgO was greater than 85% when the mixture with $m_{\text{Ca}}/m_{\text{s}} = 1.9$ was formed at 90 MPa and then calcinated at 1 100 °C for 120 min.

Key words: reduction; szaibelyite; magnesium; calcium carbonate; aluminum

硼资源主要分布在土耳其、美国、俄罗斯和中国。辽宁地区硼资源以硼镁石、遂安石、硼镁铁矿为主。其中硼镁石易于冶炼, 是中国当前重要硼来源之一, 用于提取硼与硼化合物。以硼镁石为原料采用碳碱法可生产硼砂, 硼的利用率不足 75%。同时该工艺产生大量含镁与硼的渣, 俗称硼泥, 不仅污染了环境, 而且浪费了大量的镁、硼资源。一些研究致力于从硼泥中回收硼与镁^[1-2]。硼镁石中 MgO 含量过高, 也是导致碳碱法生产硼砂工

艺中料浆黏稠、硼回收率低的重要原因^[3]。

辽宁地区硼镁石中氧化镁质量分数高达 40%, 远远超过目前工业炼镁的皮江法所用白云石中 MgO 含量(质量分数约 21%)。硼镁石用铝与铝硅^[3-5]等还原剂提取镁, 剩余渣可作为无碱玻璃纤维的原料, 实现硼与镁的综合利用。

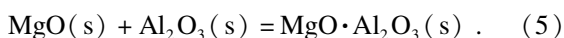
本文对比分析硼镁石与碳酸钙的混合物在不同煅烧条件下的物相差异, 结合煅烧的烧损率和煅烧后物料铝热还原率结果, 探讨硼镁石提镁还

表1 几种实验方案的 $m_{\text{Ca}}/m_{\text{s}}$ 对镁还原率影响
Table 1 Effect of $m_{\text{Ca}}/m_{\text{s}}$ on reduction ratio

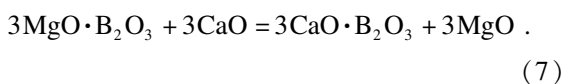
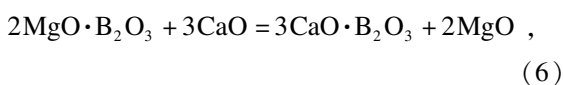
方案	R	I	II	III	IV
$m_{\text{Ca}}/m_{\text{s}}$	0	0.5	0.9	1.3	1.9
$\eta_{\text{Mg}}/\%$	31.8	44	60.7	72.3	79

由结果可以看出,随着碳酸钙量的增加,还原率得到明显提升.在不添加碳酸钙的情况下,硼镁石的镁还原率仅为 31.8%,与文献[3]的研究结果相差不大.

图3为硼镁石添加不同量碳酸钙后煅烧熟料物相与铝热还原后还原渣物相.其中图3b中 R_{1100} 为不添加碳酸钙的硼镁石煅烧后铝热还原渣的 XRD 图谱,其主要物相为 MgAl_2O_4 , $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$. 对比硼镁石在 1100 °C 煅烧的物相(图2),在还原渣中除了 MgAl_2O_4 外, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 仍是主要物相,在本研究实验条件下, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 中的 Mg 很难被 Al 还原.只有游离的 MgO 容易与 Al 发生还原反应(4),但游离形式 MgO 非常少,而且其中一部分 MgO 还会与 Al_2O_3 发生结合反应(5)^[9-10],因此镁还原率很低.



当以方案 I ($m_{\text{Ca}}/m_{\text{s}} = 0.5$) 向硼镁石中加入较少碳酸钙经煅烧后,熟料的主要相为 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 MgO,未见有较强的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相特征峰(见图3a).经铝热还原后,镁还原率提升到 44%.随着碳酸钙量增加,熟料中 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 相的特征峰逐渐减弱, $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 相特征峰明显增强,但并未发现有 $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.由此可见,煅烧过程中发生了反应^[11]:



与前述方案 I 相比,实验方案 III, IV 最终还原率得到明显提升,其还原渣除了含 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 外,也含有 MgAl_2O_4 ,但其特征峰随碳酸钙添加量增加而减弱,而 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ 峰明显增强.这是由于煅烧熟料中较大的量的 CaO(见图3a)在还原过程中与还原反应生成的 Al_2O_3 结合,这减弱了 MgO 与 Al_2O_3 结合生成 MgAl_2O_4 的反应.因此,当有充足 CaO 时, CaO 在煅烧过程中容易从 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 中置换出自由的 MgO,在还原过程中 Al_2O_3 易与剩余的 CaO 结合又可减少 MgAl_2O_4 的形成,有利于还原,方案 IV

的镁还原率接近 80%,实现较好的硼镁分离.

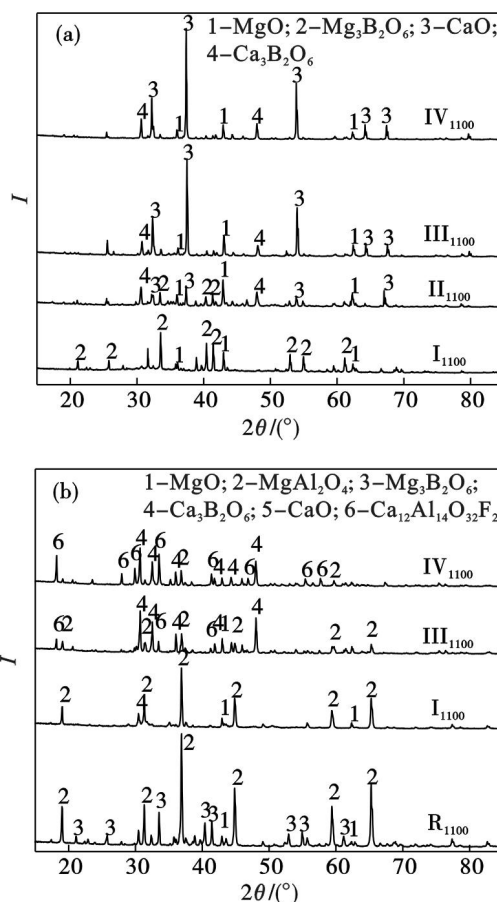


图3 煅烧熟料与还原渣的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the calcination products and the reduction residues

(a)—煅烧熟料; (b)—还原渣.

2.3 煅烧对硼镁分离的影响

根据碳酸钙添加量对氧化镁还原影响,按方案 IV ($m_{\text{Ca}}/m_{\text{s}} = 1.9$) 的比例混合硼镁石与碳酸钙,经制团,分别在 1000, 1100, 1200 °C 下煅烧 30 ~ 180 min,烧损率结果如图 4a 所示.煅烧后熟料与还原剂铝粉混合,在 1200 °C 条件下还原 120 min,其还原率结果见图 4b.

由图 4a 可以看出,在 1000 °C 下煅烧 30 min 烧损率仅为 26%,与混合原料的理论烧损率 34.5% 相差很大,表明原料中的 CO_2 没有被完全分解和释放出来.将该煅烧物料与还原剂铝粉配料压团后送入真空炉,当加热至 900 °C 左右,观察到真空压力表的压力读数突然增加,说明此时有较多的 CO_2 气体释放.铝热还原后,镁还原率不足 50%.在 1000 °C 下煅烧至 60 min,烧损率增加到 33%,而对应的镁还原率提升到 65%.继续延长该温度下的煅烧时间,烧损率变化不明显,但 CaO 继续置换 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 与 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 中的 MgO,镁还原率得到改善,煅烧 90 min 后的镁还

原率最高. 当煅烧温度提升至 $1\,100\,^{\circ}\text{C}$, 物料煅烧 $30\,\text{min}$ 的烧损率为 31% , 在后续的还原阶段仍然有少量的 CO_2 分解出来, 影响了镁还原率. 煅烧 $60\,\text{min}$ 烧损率达 33.5% , 混合原料中 CO_2 分解较完全. 煅烧 $60\sim 120\,\text{min}$ 烧损率不再明显提高, CaO 置换出更多的游离 MgO , 真空铝热还原的镁还原率得到改善. 由此可见: 硼镁石与碳酸钙的热分解与煅烧温度和煅烧时间密切相关, 分解程度低将会明显影响后续的真空铝热还原过程; 当烧损率达到一定要求, 适当延长煅烧时间, 有利于 CaO 置换 MgO .

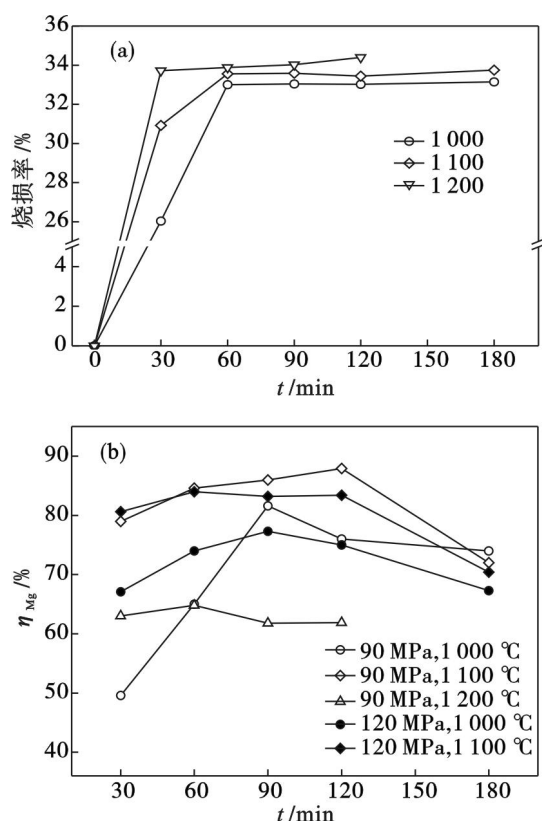


图 4 不同煅烧温度对混合料烧损率和镁还原率的影响
Fig. 4 Effect of calcination temperatures on burning loss ratio and reduction ratio

(a)—烧损率(成型压力 90 MPa); (b)—还原率.

从图 4b 也可以看出, 在 $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ 和 $1\,000\,^{\circ}\text{C}$ 下煅烧时间超过 $120\,\text{min}$ 后镁还原率明显下降, 这是由于置换出的游离 MgO 的活性随煅烧时间延长而降低^[7]. 当温度提高至 $1\,200\,^{\circ}\text{C}$, 煅烧 $30\,\text{min}$ 后烧损率已很高, 然而在该温度下煅烧后, 其对应的镁还原率却在 $60\%\sim 65\%$, 明显低于 $1\,000\,^{\circ}\text{C}$ 和 $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $90\sim 180\,\text{min}$ 的镁还原率. 说明 $1\,200\,^{\circ}\text{C}$ 的高温煅烧会过烧游离的 MgO , 降低其活性, 最终导致镁还原率降低.

2.4 混合料成型压力对硼镁分离影响

图 5 给出了混合原料 ($m_{\text{Ca}}/m_{\text{s}} = 1.9$) 经不同

压力制团在 $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ 分别煅烧 $120, 180\,\text{min}$ 后的烧损率以及真空铝热还原结果, 其中 $0\,\text{MPa}$ 为硼镁石与碳酸钙均匀混合后未经制团而直接煅烧. 由图 5 可以看出, 烧损率随成型压力的增大而降低, 这是由于成型压力的增大, 导致球团的孔隙率降低, 增大了 CO_2 等气体逸出的阻力, 碳酸钙和硼镁石的分解阻力增大.

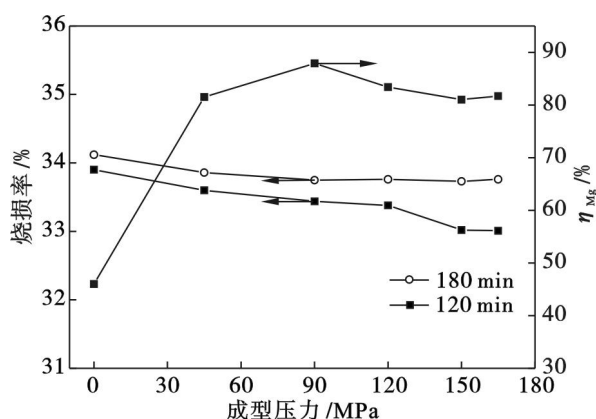


图 5 成型压力对烧损率及镁还原率的影响
Fig. 5 Effect of forming pressure on burning loss ratio and reduction ratio

图 6 给出了硼镁石与碳酸钙经不同压力制团煅烧后的熟料物相比较. 对于未经制团而直接煅烧所得的熟料, 其物相主要为 CaO , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和少量的 MgO . 在后续还原过程中, 一部分 CaO 参与反应(6)和反应(7)形成 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, 一部分 CaO 与铝还原生成的 Al_2O_3 造渣. 因此, 尽管碳酸钙与硼镁石在煅烧前未进行压团成型, 但由于有 CaO 的存在, 其镁还原率 46% 还是高于不添加碳酸钙的镁还原率.

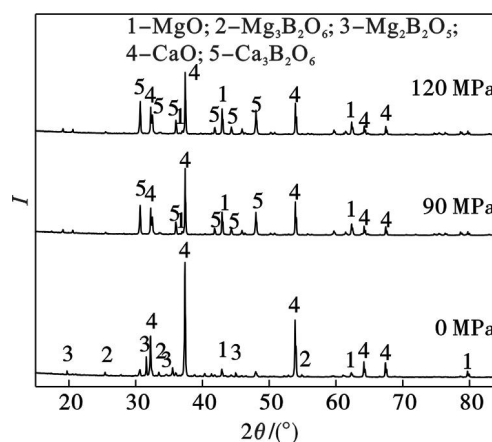


图 6 成型压力对煅烧熟料物相影响
($1\,100\,^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $120\,\text{min}$)

Fig. 6 Effect of forming pressure on phases in the products calcined at $1\,100\,^{\circ}\text{C}$ for $120\,\text{min}$

当碳酸钙与硼镁石在一定压力下成型, 原料

之间的相互接触面积增加,有利于反应(6)和反应(7)的进行. 90 MPa 制团后,煅烧 120 min 后烧损率 33.4%, 该条件下煅烧熟料的物相主要为 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$, CaO 和 MgO , 与未制团的煅烧熟料物相比已无明显的 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 峰, 而 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 和 MgO 的特征峰更强. 该物料的镁还原率高达 87.9%, 高于 45 MPa 成型的还原率 81.6%. 当成型压力增加到 120 MPa, 其煅烧后熟料物相与 90 MPa 成型煅烧后的相比没有太大差别. 成型压力从 90 MPa 逐渐提升至 180 MPa, 其烧损率逐渐降低, 而镁还原率也随之降低. 综上, 增加硼镁石和碳酸钙成型压力, 有利于 CaO 对 MgO 的置换, 但会降低原料的分解程度, 影响最终的还原过程.

3 结 论

1) 铝很难直接从 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 中还原出 Mg , 而且铝与 MgO 还原反应的同时生成 MgAl_2O_4 , 这是硼镁石提镁率不高的重要原因.

2) 配入碳酸钙后, 煅烧过程中 CaO 可置换出 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 中的 MgO . CaO 的存在能减少 MgAl_2O_4 的形成, 有利于更多的 MgO 还原. 在一定范围内, 增加碳酸钙配量会显著提高镁还原率.

3) 硼镁石与碳酸钙的热分解与煅烧温度和煅烧时间密切相关. 适当延长煅烧时间, 有利于 CaO 置换 MgO . 而煅烧过度会降低 MgO 活性, 导致镁还原率低.

4) 制团可增加原料之间相互接触面积, 有利于 CaO 对 MgO 的置换, 但成型压力过高会减缓原料的热分解.

参考文献:

- [1] Özdemir M, Kılıpçak İ. Boron recovery from borax sludge using solid-liquid extraction followed by sorption with a boron selective resin in column[J]. *Environmental Progress*, 2007, 26(4): 375–383.
- [2] Wu X L, Feng N X, Peng J P, et al. Vacuum thermal extract magnesium from boron mud[C]// *Magnesium Technology* 2009. Warrendale: TMS, 2009: 61–63.
- [3] 马丽红, 李刚, 徐冬, 等. 硼镁石矿真空热还原试验研究[J]. *材料与冶金学报*, 2007, 6(1): 20–25.
(Ma Li-hong, Li Gang, Xu Dong, et al. Experimental study of vacuum-thermal reduction of ascharite mineral[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2007, 6(1): 20–25.)
- [4] 徐冬, 张显鹏, 李刚, 等. 铝硅合金真空热法还原硼镁石矿实验研究[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2008, 29(10): 1455–1460.
(Xu Dong, Zhang Xian-peng, Li Gang, et al. Experimental investigation on vacuum-thermal reduction of ascharite with silicon-aluminum alloy as reductant[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2008, 29(10): 1455–1460.)
- [5] 彭建平, 冯乃祥, 武小雷, 等. 硼镁石铝热还原法炼镁实验研究[J]. *轻金属*, 2012(1): 49–53.
(Peng Jian-ping, Feng Nai-xiang, Wu Xiao-lei, et al. Experiments study on magnesium extracted from ascharite by aluminothermic method[J]. *Light Metals*, 2012(1): 49–53.)
- [6] Galai H, Pijolat M, Nahdi K, et al. Mechanism of growth of MgO and CaCO_3 during a dolomite partial decomposition[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 1039–1047.
- [7] Caceres P G, Attiogbe E K. Thermal decomposition of dolomite and the extraction of its constituents[J]. *Minerals Engineering*, 1997, 10(10): 1165–1176.
- [8] Hauck D, Muller F. Thermochemie des systems $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1979, 118(Bd): 79–87.
- [9] Grjotheim K, Herstad O, Toguri J M. The aluminum reduction of magnesium oxide I. the vapor pressure of magnesium over the system Al-MgO [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1961, 39: 443–450.
- [10] Hong L, Okumura K, Sano M. Nonisothermal gravimetric investigation on kinetics of reduction of magnesia by aluminum[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1999, 30: 1003–1008.
- [11] Turkdogan E T. Physical chemistry of high temperature technology[M]. New York: Academic Press, 1980.