

硅热法炼镁预制球团成球过程的研究

文 明,张廷安,豆志河

( 东北大学 多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室,辽宁 沈阳 110819 )

摘 要:为改变硅热法炼镁工艺存在资源利用率低、能耗高等缺陷,提出了造球→煅烧→还原硅热法炼镁新工艺.为了控制炼镁预制球团生球的成长,主要研究了白云石球团生球的成长特性,考察了影响球团成形的影响因素.结果表明,间断造球过程中,生球的长大主要以聚结机理进行,连续造球过程中,生球的长大主要以成层机理进行;白云石预制球团生球的成长率随原料含水量的增加而增加,随着高岭土用量的增加,生球成长率上升,原料进行湿混或干混,对生球的成长行为产生不同影响,随着水分含量的增加,其生球成长速度也相应增加.

关 键 词:白云石;制团;成球机理;成球动力学;成长率

中图分类号:TF 822 文献标志码:A 文章编号:1005-3026(2016)07-0960-04

Experimental Study on Pelletizing Process of Prepared Pellets for Silicothermic Magnesium Production

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

( Key Laboratory of Ecological Utilization of Multi-metal Intergrown Ores ,Ministry of Education , Northeastern University , Shenyang 110819 , China. Corresponding author : ZHANG Ting-an , E-mail : zta2000@163.net )

**Abstract** : The magnesium preparation process of silicothermic reduction exists the problems of high energy consumption and high cost. Focusing on these disadvantages , a new technology of pellet preparation → calcination → reduction was proposed. In order to control the growth of prepared pellets for silicothermic reduction process , the pelletizing growth characteristics of dolomite pellet and the influence factors on the forming process of pellets are studied. The results indicate that the growth of the pellets mainly follows the coalescence mechanism in the discontinuous pelletizing process. The growth of the pellets mainly follows the stratification mechanism in the continuous pelletizing process. The growth rate of the prepared dolomite pellets increases with the increase of the moisture content in raw materials. With the increasing of kaolin addition , the growth rate of pellet increases. In addition , grinding method has an effect on the growth behavior of pellets. With the increase of moisture content , the growth rate of pellets also increases accordingly.

**Key words** : dolomite ; briquetting ; pellets forming mechanism ; pellets formation dynamics ; growth rate

镁是除钢铁和铝以外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汽车、军工、电子通讯及航空航天等领域,被誉为“二十一世纪绿色工程金属材料”<sup>[1-3]</sup>.

世界上炼镁的方法主要有两种:一种是熔盐电解法;另一种是热法炼镁<sup>[4-6]</sup>.目前,我国90%以上的金属镁均采用硅热还原法生产<sup>[7-8]</sup>.

目前世界90%以上的金属镁的主要生产方法为硅热法.在硅热法炼镁物料制备过程中,采用

煨白压球,使得球团的孔隙率很低,不利于还原过程中镁蒸汽的逸出,导致还原周期过长,同时增加能耗.此外,煨白活性高、易吸水,压球的球团不利于存放,且球团还原过程中易粉化,降低还原率和金属收得率,并影响金属镁质量.

针对现有炼镁工艺存在资源利用率低、能耗高等缺陷,文献[9]提出将白云石矿先造球,后煨烧,最后进行热还原得到金属镁.即将白云石、还原剂按一定的比例混料,然后添加一定的黏结剂造球得到生球团,然后将生球团煨烧得到具有一定孔隙度的熟球团,最后将熟球团进行热还原得到金属镁.此工艺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、降低了煨烧能耗,提高还原品质.本文主要使用滚筒制粒机考察了硅热法炼镁预制球团成球过程的影响因素,为新工艺的应用提供理论依据.

# 1 实 验

## 1.1 实验原料与设备

实验选用的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:  $\text{MgO}$  21.73;  $\text{CaO}$  31.05;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.16;  $\text{SiO}_2$  0.44;  $\text{Na}$  0.02;  $\text{Fe}$  0.07;  $\text{K}$  0.005. 还原剂选用 75 硅铁,化学组成(质量分数%)为:  $\text{Si}$  75.6;  $\text{C}$  0.015;  $\text{S}$  0.091;  $\text{Al}$  1.24. 黏结剂为复合黏结剂,主要是由高岭土和有机黏结剂按比例混合而成的.物料混合后在滚筒制粒机上进行制团.

## 1.2 硅热法炼镁预制球团的成核机理

预制球团成球过程的机理(见图 1)主要有:成核机理、成层机理(滚雪球)、聚结机理、粉碎(散开)机理、破裂损坏机理和磨剥损坏机理.成

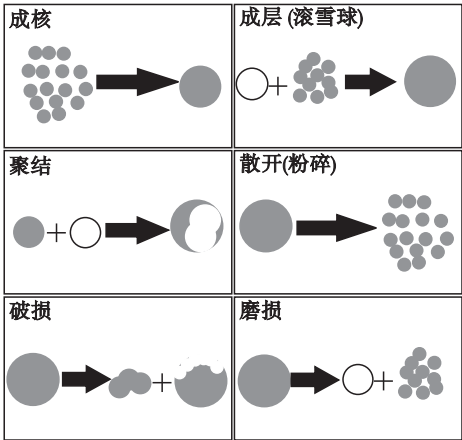


图 1 预制球团成球机理示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of pelletizing mechanism for prepared pellets

球数量和成球直径均被这 6 种机理其中一个或者几个影响,因此,预制球团在任何情况下的成球数量和成球直径的变化,均可以用图 1 所示的基本机理进行描述.

# 2 结果与讨论

## 2.1 间断造球生球的成长特性

从图 2 中可以看出,预制球团的成球过程可以划分为球核生成、过渡阶段和形成球团这三个不同阶段.在球核形成初始阶段,由于颗粒相互接触,颗粒自身具有的表面能逐渐降低,导致大部分颗粒相互聚结成团.随着聚结成团速度的逐渐提升,母球最终生成,当母球形成后自动进入过渡阶段.此时,母球表面吸附着在滚筒作用力之下被挤出的颗粒之间的毛细管里的水,使细粉在潮湿的母球表面相互聚结而长大.由于母球表面吸附水的能力要大于粉末颗粒或小聚集体的吸附水的能力,所以其形成长大的速度明显比较快,因而,初始时曲线以线性增长为主,过渡区内,生球的生长率达到最高峰之后逐渐降低,与此同时,母球表面吸附水的含量逐渐减少,而使颗粒之间分离的力矩也不断增加,导致母球表面颗粒相互聚结长大效率明显下降,预制球团造球过程其他成长机理开始出现,如磨损或较大的球聚集破碎的最小球等.由于后期因磨损和破裂损坏的球团不多,故球团成长率降低.在间断造球过程中,球团以聚结机理进行生长.

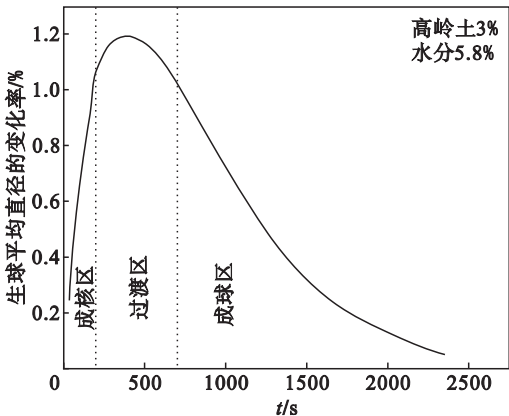


图 2 生球平均直径变化率与成球时间的关系  
Fig. 2 Relation between change rate of average pellet diameter and pelletizing time

## 2.2 连续造球生球的成长特性

本文首先将预制球团的原料颗粒制成直径大约为 3 ~ 5 mm 的母球,将母球放入滚筒制粒机之中,并均匀连续地向其中增加制团原料,其结果表

明 球团的平均直径与成球时间呈函数关系. 由图 3 中函数关系可看出 ,开始时 ,球团的直径的变化相对较小 ,随着时间的延长而逐渐变大 ,而且球团的平均直径与成球时间呈线性关系. 当新料被均匀连续地加到滚筒内时 ,母球像滚雪球一样使颗粒在球团表面均匀发生聚结 ,与聚结长大机理不同. 在连续造球过程中 ,球团以成层机理( 滚雪球 )进行生长.

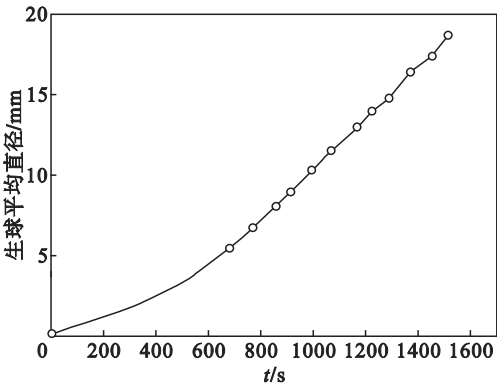


图 3 生球平均直径与成球时间的关系  
Fig. 3 Relation between average pellet diameter and pelletizing time

2. 3 原料水分的影响

对于细粉料造球而言 ,原料的含水量在很大程度上影响生球的生成与长大. 对于间断造球 ,由于球团聚结效率的增加而导致生球的成长率随原料含水量的增加而增加( 见图 4 ).

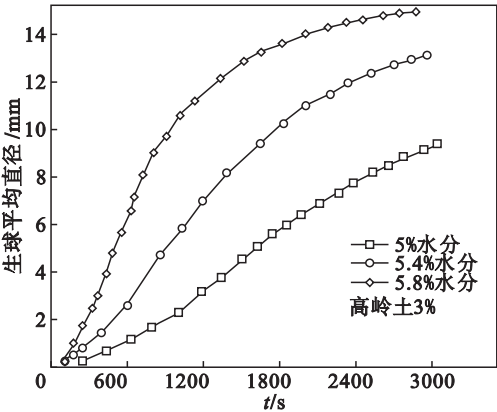


图 4 生球间断造球原料水分对球团生长的影响  
Fig. 4 Effect of moisture in raw material on pellet growth during discontinuous pelletizing process

在间断造球中 ,过渡阶段对球团的成长有至关重要的影响. 从图 5 中可以看出 ,初始水分含量不同的原料 ,其波峰出现高度与时间也不尽相同. 随着原料初始水分的递增 ,过渡区出现时间被逐渐缩短 ,峰值也渐渐变大 ,即球团生成速率加快. 原料初始水分较低时 ,成长率变化趋于平缓. 生球

以连续成层长大时 ,成长率亦随着水分增加而增加.

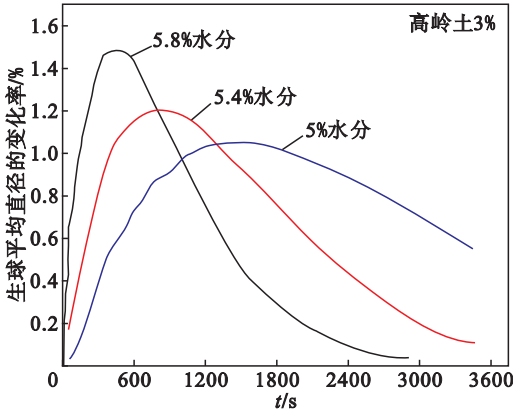


图 5 不同含水量原料造球时生球平均直径的变化率与成球时间的关系  
Fig. 5 Relation between change rate of average pellet diameter and pelletizing time with different moisture contents in raw material

2. 4 高岭土的影响

高岭土对白云石预制球团有着重要作用. 高岭土的引入不仅能提高球团的聚结速度 ,而且亦能改变球团的可塑性 ,同时还能增大生球的成长率. 从图 6 可以看出 ,随着高岭土用量的加大 ,生球直径显著增大. 这是由于高岭土具有良好的可塑性和较强的结和性 ,当原料中加入高岭土后 ,不仅使物料生成球核容易 ,而且母球还不易破裂损坏 ,使生球直径的变大趋势增强.

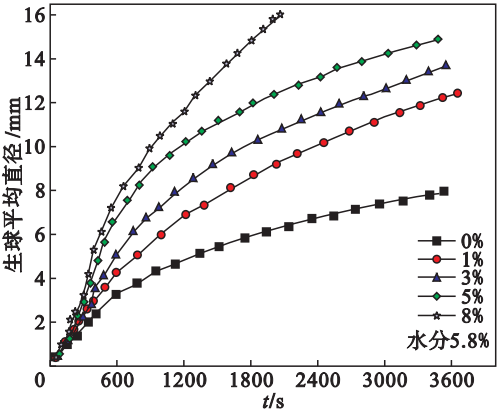


图 6 高岭土对生球成长的影响  
Fig. 6 Effect of kaolin addition on pellet growth

2. 5 原料准备的影响

不同的原料准备方式 ,会影响球团的生成与长大. 制团原料采用干混或湿混 ,对球团的生成与长大产生的影响是不同的. 但是 ,原料无论进行干混或湿混 ,水分的不断增大 ,其球团的成长速度也逐渐增加. 为了使球团成长相对稳定 ,必须在相对适宜的水分范围之内造球才能达到要求.

由图 7 和图 8 可知 ,原料进行湿混造球所需的水分比较大 ,产生这一特殊现象是由于球团内部各点含水分布不同以及超细粉原料遇水聚集导致. 原料在湿混过程中 ,颗粒均单个存在互不影响 ,原料在干混过程中 ,会预先稳定地出现成团聚集体 ,这是由于大颗粒被以相同的力碾碎的同时可以引起细粉末之间形成紧密牢固的小型片状聚集体. 因此 ,对于原料进行干混造球 ,预先已成团的聚集体将水分吸附在表面 ,而对于原料湿混造球 ,每个单个分散的粒子对水分吸附机会是均等的. 所以 ,原料湿混的颗粒表面比原料干混的颗粒表面吸附的分子水会比较多 ,但这部分分子水并未参与造球. 因此 ,原料湿混造球所需的总水量要比原料干混造球时高.

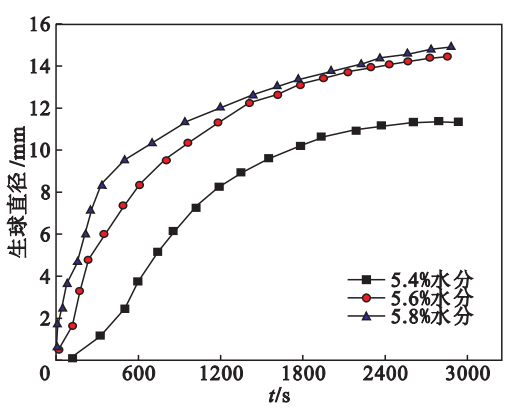


图 7 水分对干混原料生球成长的影响  
Fig. 7 Effect of moisture on pellet growth for dry grinding of raw materials

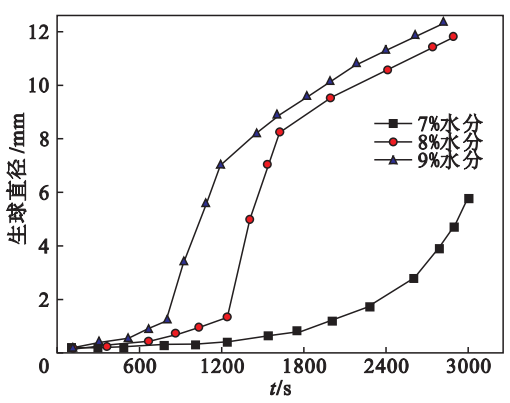


图 8 水分对湿混原料生球成长的影响  
Fig. 8 Effect of moisture on pellet growth for wet grinding of raw materials

原料进行湿混在造球时要经过诱导期(即初时其成长过程是极慢的),然后突然长大形成母球(见图 8). 快速聚结的母球,在较短时间内,具有最大程度的变形. 随着时间的延长,生球的成长曲线又变得非常平缓.

由图 7 和图 8 可知 ,在相同的造球时间下 ,由于预先成团聚集体吸附水分比各个分散的颗粒吸附水分要容易得多 ,因此 ,原料干混制得的球团其直径比原料湿混大得多.

### 3 结 论

1) 白云石预制团的生长特性为 :间断造球过程中 ,生球的长大主要以聚结机理进行 ,连续造球过程中 ,生球的长大主要以成层机理进行.

2) 白云石预制球团生球的成长率随原料含水量的增加而增加 ,随着高岭土用量的增加 ,生球成长率上升.

3) 原料进行湿混或者干混 ,球团将产生不同的成长行为. 但是 ,原料无论进行湿混或干混 ,水分对球团的成长行为影响是相同的 ,即球团的成长速度随着球内水分含量的增加而增加.

### 参考文献 :

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

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

[ 3 ] Hanco G ,Antrekowitsch H ,Ebner P. Recycling automotive magnesium scrap[ J ]. *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society* 2002 ,54( 2 ) 51 - 54.

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

[ 5 ] 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.

[ 6 ] Lebedev O A , Brusakov Y , Shkuryakov N P. Express monitoring of  $MgCl_2$  concentration in the electrolyte of magnesium electrolyzes [ J ]. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2005 ,78( 8 ) :1276 - 1279.

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

[ 8 ] 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.

[ 9 ] Wen M ,Zhang T A ,Dou Z H ,et al. Research on new type materials preparation for magnesium production by silicothermic process[ C ]// *Magnesium Technology* 2013. San Diego 2013 2408 - 2412.