

文章编号:1000-582X(2006)09-0064-04

白云石生产金属镁的工艺技术*

蒋汉祥,赵奇强,郭红,林琳,龙治辉,梁莉,张斌

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:研究了皮江法炼镁工艺过程中影响镁收得率的主要因素.合格的球团,白云石煅后的活性,炉料的配比,还原剂的添加量和种类,还原时间和温度以及真空度和炉料的粉碎粒度对镁收得率有很大影响.找出还原时间和温度的最佳配合点尤其重要.实验结果表明:在温度为1230℃,还原时间为10h,还原料比例为1.15的情况下,镁的收得率最高,平均收得率大于75%,与国家精镁标准相比处于一个比较好的水平.通过分析,此工艺生产金属镁经济效益可观.

关键词:白云石;金属镁;制团

中图分类号:TF822

文献标识码:A

镁是质量最轻、化学性质最活泼的元素之一,银白色,原子序数12,原子量24.31,密度 1.74 g/cm^3 (是铝的 $2/3$,铁的 $1/4$),熔点 $651\text{ }^\circ\text{C}$,在1个大气压下沸点是 $1107\text{ }^\circ\text{C}$.中国镁资源非常丰富,已经探明的菱镁矿储量约为27亿t,白云石储量40亿t以上,目前中国镁产量占全球产量的40%以上,其中80%以上作为初级原材料出口,这是由于国内镁行业存在严重的结构性矛盾,据统计,全国100余家镁企业中,年生产能力3000t以上的22家,1000~2000t的50家,生产企业数量多,小而分散,技术落后,环境污染严重.

科技部已结合西部大开发,把镁资源综合利用和镁材料开发作为“十五”期间高新技术及产业化发展的重要领域.政府对镁工业的可持续性发展提出了较高的要求,企业不达标者将退出市场,因此中国镁行业都在通过技术进步和强化管理,在节能、降耗、降低成本方面作积极的研究.

1 原料制备的工艺技术

原料制备是皮江法炼镁的关键环节之一,原料质量的好坏直接影响到还原效率的高低和镁锭质量的好坏.它是将硅铁和煅烧过的白云石细磨成粉后,按照一定的配料比将煅白粉、硅铁粉和萤石粉混合均匀,经压团机压制成球,称量,密封后运至还原工序,即完成了

整个原料制备过程.

1.1 白云石的质量

白云石的质量好坏主要表现在化学成分和矿物结构上,试验所用城口县白云石主要成分的质量百分含量见表1.

表1 城口县白云石的主要化学成分 %

成分	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
含量	29.58	19.80	2.23	0.16	0.14	0.07	0.03

一般皮江法对白云石成分质量百分含量的要求^[1]如表2所示.

表2 皮江法炼镁对白云石的成分要求 %

成分	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO/MgO
含量	>20	<0.5	<0.5	<0.5	<0.05	<0.05	1~1.03

可见,城口白云石中MgO含量较要求含量稍低,为此可以向原料中添加菱镁矿,添加菱镁矿的量按 $\text{CaO/MgO} = 1 \sim 1.03$ (物质的量的比)计算,为了避免出镁时因K、Na燃烧引起粗镁烧损, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 应小于0.05%,为了避免炉料在还原过程中出现熔融状态, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 应小于0.5%, SiO_2 应小于0.5%.城口县白云石的品质除 SiO_2 含量偏高外,其余成分基本达到要求.由于 SiO_2 在高温时与MgO生成 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$,这是一种低熔点化合物,它会使白云石烧结,使

* 收稿日期:2006-05-15

作者简介:蒋汉祥(1943-),男,江苏丹阳人,重庆大学教授,主要从事有色金属及其合金的冶炼和钢铁冶金的教学与科研工作.

煨白达不到炼镁的要求,同时在一定程度上降低收得率。

另外,城口县白云石硬度高,晶格能小,热分解时吸热较六方菱形结构白云石低,属于无定形具有网状结构的白云石,实际生产中,在竖窑、混装立窑和回转窑内都能取的很好效果。

1.2 煨烧白云石的质量

白云石的煨烧受煨烧温度、时间和原料块度等多方因素制约。煨白存储时间越长,活性越低,所以要选择合适的煨烧设备,选择适宜的燃料,才能得到高质量的煨白。

煨烧前应先清洗干净表面泥沙,以防止在高温煨烧时 SiO_2 与 MgO 生成玻璃状熔体 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$,它煨烧时会依附在煨白表面,阻碍碳酸盐的分解。依据实验室所用设备(石墨坩锅和硅钼棒发热体箱式炉),用鄂式破碎机将白云石进行破碎,然后用 3 mm 和 7 mm 的筛子进行筛分。筛分完成后,进行煨烧,煨烧一共进行了 5 次,具体数据见表 3。

表3 箱式炉煨烧白云石烧损数据表

炉号	煨烧时间/min	入炉白云石质量/g	出炉白云石质量/g	烧损率/%
1	150	1 740	960	44.82
2	150	1 740	970	44.25
3	180	1 847	980	46.56
4	165	1 650	900	45.45
5	165	1 650	890	46.06

煨烧温度控制在 $1\ 200 \sim 1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 。皮江法炼镁要求白云石的烧损率在 46.5% ~ 47.5%,煨白的灼减量不大于 0.5%,煨白的水化合度在 29% ~ 33%。白云石烧损率低表明白云石的碳酸盐没有彻底分解,烧损率如能达到 47% 以上,获得的煨白轻且疏松。如果煨白的水化度低于 28% 或高于 33%,灼减大于 1%,表明煨白属于过烧或轻烧,对生产都很不利。生产实践表明,白云石煨烧温度通常控制在 $1\ 200 \sim 1\ 250\ ^\circ\text{C}$,煨烧时间一般控制在 2 ~ 3 h 为宜。

1.3 硅铁以及萤石的质量

硅铁是皮江法炼镁的还原剂,其硅含量越高越好,在工业生产中,通常要求硅含量在 75% ~ 78%。硅含量低于 75%,硅铁中反应性好的游离硅低,还原反映效果差;硅含量高于 80%,在细磨加工时容易氧化,在表面生成一层 SiO_2 薄膜,阻碍了硅原子向氧化物表面扩散的速度^[2],并且其价格较高,因此实验中采用的

是 75 硅铁。

萤石 CaF_2 对冶炼反映速度有很大影响,研究结果表明 CaF_2 的存在使还原剂的利用率提高了 5% 左右,而且还起到催化剂的作用,生产中要求萤石中 CaF_2 含量不小于 95%,实验所用的萤石粒度 0.013 mm, CaF_2 不小于 95%。

1.4 配料比

皮江法炼镁的炉料由煨白、硅铁和萤石组成,在工业生产中,这 3 种原料的化学成分经常发生变化,炉料的配比与煨白中的 MgO 含量、硅铁中的含硅量有关。理论配硅比^[3] $\text{Si}/2\text{MgO} = 1$,实际配硅比通常是超出理论量,一般取 $\text{Si}/2\text{MgO} = 1.1 \sim 1.2$ 。这是因为在同等还原条件下,镁的还原效率是随着配硅比的增加而增高,而硅的利用率却逐渐降低。所以要从经济的角度来考虑,根据市场上硅铁与镁的比价来确定最佳配硅比^[4]。

实验中,以 1 000 g 白云石为标准,对城口县白云石的配料比计算如表 4 所示。

表4 城口县白云石的配硅比

$\text{Si}/2\text{MgO}$	Si/g	$\text{FeSi}_{75}/\text{g}$
1.00	138.60	184.60
1.10	152.46	203.28
1.15	159.39	212.52
1.20	166.32	221.76

为了提高反应速度还应添加萤石粉,其加入量为炉料总量的 2% ~ 3%。

1.5 混料与造球

在工业生产中采用自动混料机进行操作,或是使用大型球磨机将配好的物料,一起研磨达到充分混料的目的。实验中由于原料数量少,采用了手工混料。混料之后是压球,皮江法炼镁的还原过程是固相反应过程,所以炉料应有一定的细度、配料比外,炉料还必须压球(块)来增加物料之间的相互接触,以缩短硅原子还原 MgO 时自由行程。因此,炉料越细、压球(块)压力越大,物料相互接触越紧密,越有利于还原过程。经配料混合的粉料比重约为 $1.0 \sim 1.2\ \text{g}/\text{cm}^3$,压团后,团块的比重可达 $1.95 \sim 2.05\ \text{g}/\text{cm}^3$,因而可使还原罐多装料且便于装料操作,提高单罐产能。而且在还原过程中有利于镁蒸气的逸出,加快反应速度。

衡量球团质量的好坏主要视其密度和强度。球团的密度应该控制在 $1.95 \sim 2.05\ \text{g}/\text{cm}^3$,只要将压团机的压力控制在 $3\ \text{t}/\text{cm}^2$ 左右就能实现。球团强度的测定通常

是将球团从1.0~1.3 m的高处自由下落到光滑的水泥地面上,如果球团摔成两半则视为强度合格.不破或过碎,则视为强度过大或过小,均为不合格球团.

2. 高温真空还原

将炉料用纸袋包装好放入还原罐内,此时温度为500℃左右,为了使包装燃烧完和水蒸气的蒸发,5~10 min后封罐口,然后升温,到还原过程结束,整个过程约需要10 h.还原反应在 $(1\ 180 \pm 5)$ ℃,真空度为13.3~1.33 Pa条件下进行.镁属于高蒸气压类金属,利用各种金属在同一温度下蒸气压的不同,按照挥发度从小到大依次冷凝.在皮江法炼镁约1 200℃条件下,镁的平衡蒸气压^[3]为4 559~6 227 Pa,在还原区的温度下,没有达到镁的饱和蒸气压,而当镁蒸气进入冷凝器后,由于冷凝器的温度在560~580℃,镁蒸气已经成为过饱和状态,因此镁蒸气冷凝下来.

还原过程在真空中进行,在还原区,镁蒸气的实际蒸气压^[5]($p_{\text{实际}}$)比镁的平衡蒸气压($p_{\text{平衡}}$)低.进入冷凝器的镁蒸气压 $p_{\text{实际}} > 350.58$ Pa时,镁冷凝成液态,当 $p_{\text{平衡}} < 350.58$ Pa时,镁直接冷凝成固态.为了提高镁的冷凝效率,冷凝器的温度低一点好,但冷凝器的温度和剩余压力越低,结晶越致密.当冷凝器内的剩余压力小于5 Pa时,可以得到平整的纤维状结晶.当剩余压力大于20 Pa时,得到的是树枝状的镁.当剩余压力较高,冷凝温度又低,镁蒸气将成为镁粉冷凝下来,这也是为什么真空度低的结晶镁容易燃烧的主要原因.

实验的还原时间、还原温度和还原料比例三因数和三水平如表5所示.

表5 实验因数水平

水平	还原时间/h	还原温度/℃	还原料比例
1	8	1 170	1.10
2	10	1 200	1.15
3	12	1 230	1.20

实验的收得率如表6所示.

表6 实验收得率

炉号	炉料量/g	收得率/%	炉号	炉料量/g	收得率/%
1	630	73.6	6	640	75.1
2	825	75.4	7	860	75.2
3	840	75.9	8	635	74.9
4	730	74.8	9	790	76.1
5	850	75.3			

实验所得的粗镁进行了定性定量的分析,成分的质量百分含量结果列于表7,比较国家精镁的标准,笔者实验所得的粗镁处于一个较好的水平.

表7 粗镁成分

成分		含量	
Mg	99.850	Mn	0.019
Cr	0.010	Cu	0.010
Fe	0.040	Zn	0.020
Ni	0.002	Si	0.020

定性分析中出现了白云石矿中没有的元素Cr、Ni、Cu、Zn等,这些元素来自实验炉还原罐使用的无缝Cr25Ni20Si2高温耐热合金钢管.

3 实验结论

通过实验,笔者初步了解到城口县白云石的结构和性质.皮江法炼镁的还原收得率和很多因数有关,其中还原剂量的增加可以有效地提高镁的收得率,还可以增加还原时间,温度的提高在本次实验中有一定影响,但作用不明显.实际生产中,会有一个温度和时间的最佳配合点.通过实验得出以下结论:

1) 验证了城口县白云石矿生产金属镁的工艺可行性.

2) 实验得到的粗镁99.85%的镁含量与国家精镁二级标准^[6]相差很小,进一步精练可以获得高纯度.由此可见实验收得的粗镁品质很高.也反映出城口县白云石矿的品位高,开发可以取得很好的经济效益.

3) 实验中镁的平均收得率为75%左右,达到了国内同行业的较好水平.

4) 因实验用还原炉管内真空度较低,对镁的品位及镁的收得率均有一定影响,如能进一步提高真空度,镁的品位及收得率可以进一步提高.

5) 建设一个1万t的镁厂,按照目前原料的价格水平,年成本、年利税、增值税金、城建税和教育附加税,应缴所得税等约为1.41亿元,就目前镁的价格平均1.76万元/t,年销售为1.76亿元,净利润为3 500万元.

6) 目前重庆地区已探明的白云石储量为:城口5 800万t,万盛3 500万t,万州6 600万t,武隆储量更大,达到数亿吨.城口县的镁厂一旦建设成功,对这些地方建设镁厂有很好的示范和指导作用.

参考文献:

- [1] 徐日瑶. 镁冶金学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1993. 65-67.
- [2] 熊呈辉. 影响皮江法炼镁还原工序的因素[J]. 南方金属, 2005, (143): 1-4.

- [3] 郭清富. 热还原法炼镁的配料计算[J]. 轻金属, 1987, (3):38-40.
- [4] 罗黎. 皮江法炼镁原料制备过程中的工艺控制[J]. 轻金属, 1999, (4):38-40.
- [5] 李军. 硅热法炼镁中影响还原真空因数的分析[J]. 轻金属, 1995, (2):37-39.
- [6] 阎守义. 我国皮江法炼镁的现状与分析[J]. 轻金属, 2005, (6):37-40.

Study on Producing Magnesium Technology for Dolomite

JIANG Han-xiang, ZHAO Qi-qiang, GUO Hong, LIN Lin,
LONG Zhi-hui, LIANG Li, ZHANG Bin

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The main factors that influence the yield of magnesium in Pidgeon process are discussed. The study shows that making qualified spheric agglomeration, the activity of incinerated dolomite, the ratio of charging materials, the kind and amount of reductant added, the time and temperature of reducing, vacuum level, and the grain size of charging materials have effects on the yield of magnesium. It are found out The best adaption of reducing time and temperature. The result shows that the yield of magnesium reaches the highest point when the temperature is 1 230 °C, the reducing time is ten hours and the ratio of charging materials is 1. 15. The average yield is more than 75%, a better level than international standard. After analysis, the economic effects is considerable by this way.

Key words: dolomite; magnesium; briquetting

(编辑 李胜春)

(上接第55页)

Viscosity-correction Equations of TiO₂-water nanofluids

LIU Yu-dong, LI Kui-ning, TONG Ming-wei, HE Qin-bo, LIU Bin, CHEN Sheng-li

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: The Viscosities of TiO₂-water nanofluids are obtained experimently, which are much greater than the calculated values of the existing viscosity formulations of suspensions. By analyzing the solvation effect of the solid/liquid interfacial layers, a concept of effective volume fraction is introduced into the usual viscosity formulations, the correction equations of which can correctly predict the magnitude of the viscosities of TiO₂-in-water nanofluids.

Key words: nanofluids; viscosity; effective volume fraction; solvation effect

(编辑 陈移峰)