

用低品位菱镁矿制取高纯镁砂

徐 徽, 蔡 勇, 陈白珍, 苏元智

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 研究一种以低品位菱镁矿为原料制取高纯镁砂的新方法。首先, 用氯化铵溶液作浸出剂与菱镁矿轻烧粉反应分离硅、铁和铝等杂质, 得到以氯化镁为主要成分的浸出液, 将反应过程中产生的氨用纯水吸收; 然后, 将浸出液直接与回收氨进行沉镁反应制备氢氧化镁; 最后, 将氢氧化镁进行两步煅烧得到高纯镁砂。沉镁反应产生的氯化铵母液可循环使用。研究表明: 在 800 °C 将氢氧化镁轻烧 2.5 h, 得到的轻烧粉活性最高。在温度为 110 °C、液固比为 9、时间为 60 min 时, 一段浸出时镁浸出率可达 80%, 浸出液中 Mg^{2+} 质量浓度为 65.6 g/L。用氨法沉镁制备的 $Mg(OH)_2$ 颗粒大、过滤性能好, 滤饼含水率为 12%; 镁砂产品的氧化镁含量高达 99.97%。

关键词: 低品位菱镁矿; 轻烧粉; 氯化铵; 高纯镁砂

中图分类号: TD973 文献标识码: A 文章编号: 1672-7207(2006)04-0698-05

Preparation of high purity magnesia from low-grade magnesite

XU Hui, CAI Yong, CHEN Bai-zhen, SU Yuan-zhi

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

Abstract: A new technique for preparation of high-purity magnesia from low-grade magnesite was studied. Firstly, the low-grade magnesite was calcined to get the light burning powder of magnesite, which reacted with NH_4Cl to get the solution of $MgCl_2$ and separated from the impurities Si, Fe, Al, etc. The gas NH_3 generated in the reaction was absorbed by pure water to make ammonia, which then reacted with the solution of $MgCl_2$ to produce the precipitation of $Mg(OH)_2$ with good filtering and washing performance and filtrate of NH_4Cl solution can be used circularly. Finally through two-step calcination of $Mg(OH)_2$, the high-purity magnesia was obtained. The experimental results show that under the conditions of reacting at 800 °C for 2.5 h, the activity of the light calcination powder is the best; when the leaching temperature is 110 °C, the ratio of liquid to solid of the leaching reaction is 9 and the leaching time is 60 min, the extracting ratio of magnesium is about 80%, and the content of Mg^{2+} in the leaching solution reaches 65.6 g/L. The particle size of $Mg(OH)_2$ prepared is large and its water content is about 12% after filtration. The purity of the magnesia is as high as 99.97%.

Key words: low-grade magnesite; light burning powder; ammonium chloride; high-purity magnesia

高纯镁砂是一种高纯度、高熔点(2 825 °C)、玻璃工业、水泥工业、家电加热器和高温化学工业结构致密的碱性耐火材料, 广泛应用于钢铁冶炼、等诸多领域。我国是世界上镁砂生产和出口大国,

收稿日期: 2005-11-25

基金项目: 青海省重大科技攻关招标项目(2002-G-101)

作者简介: 徐 徽(1963-), 男, 湖南华容县人, 副教授, 博士研究生, 从事材料及电化学研究

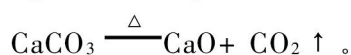
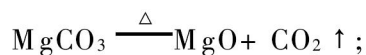
通讯作者: 徐 徽, 男, 副教授; 电话: 0731-8876621(O); E-mail: xuhui0318@hotmail.com

主要生产基地在辽宁, 镁砂原料几乎全部是菱镁矿, 镁砂年产量已达到 6×10^6 t, 其中出口 3×10^6 t, 占国际贸易总额的 60%^[13]。但由于多年来过度开采导致目前我国菱镁矿品位不断下降, 生产的镁砂氧化镁含量越来越低, 产品质量越来越差, 远不能满足钢铁行业的要求。在国际上我国镁砂也属于低质量、低价位产品, 市场竞争力弱, 利润空间小。因此, 近年来国内外关于高纯镁砂产品的研究得到越来越多的重视。

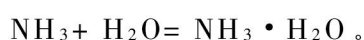
美国、日本及英国等以海水为原料, 采用石灰乳沉镁法制取的镁砂氧化镁含量达到 99% 以上, 但由于海水中镁含量低, 且需要进行预处理除去硼, 故生产成本高^[4]; 以色列、荷兰等以盐湖卤水为原料采用热解法制得的镁砂氧化镁含量达到 99.1%; 我国袁锐^[5]以菱镁矿为原料, 采用化学选矿提纯除杂方法制得的镁砂氧化镁含量达到 99.21%。在此, 本文作者以我国资源丰富的低品位菱镁矿为原料, 采用氯化铵循环浸出-氨法沉镁技术制取高纯镁砂, MgO 含量高达 99.97%, 密度达 3.41 g/cm^3 。

1 基本原理

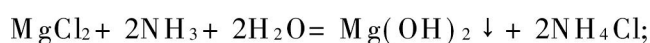
菱镁矿煅烧得到含镁及杂质硅、铁、铝、钙等的金属氧化物, 即轻烧粉^[6]。煅烧过程中主要反应式为:



轻烧粉与 NH_4Cl 溶液混合后加热发生复分解反应^[7], 镁和钙进入溶液, 而硅、铁及铝等杂质仍留在渣相中, 反应中产生的氨用纯水吸收, 主要反应式为:



将浸出液与渣分离后与回收的氨水进行沉镁反应, 制备镁砂中间体氢氧化镁, 氢氧化镁经二步煅烧得到高纯镁砂产品。主要反应式为:



2 实验

2.1 原料

原料为低品位菱镁矿, 含硅、铁、铝及钙等有

害杂质, MgO 含量低于 45%, 杂质含量高, 不适宜直接用传统二步煅烧方法生产镁砂, 其组成见表 1。

表 1 低品位菱镁矿的组成

Table 1 Compositions of low-grade magnesite

w / %			
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
0.523	0.52	0.12	5.38

氯化铵为化学纯试剂, 由于沉镁反应过程中产生的氯化铵母液可循环使用, 故试验过程中只需补充适量的氯化铵, 试验用水为去离子水。

2.2 工艺流程

用低品位菱镁矿制取高纯镁砂的工艺流程如图 1 所示。

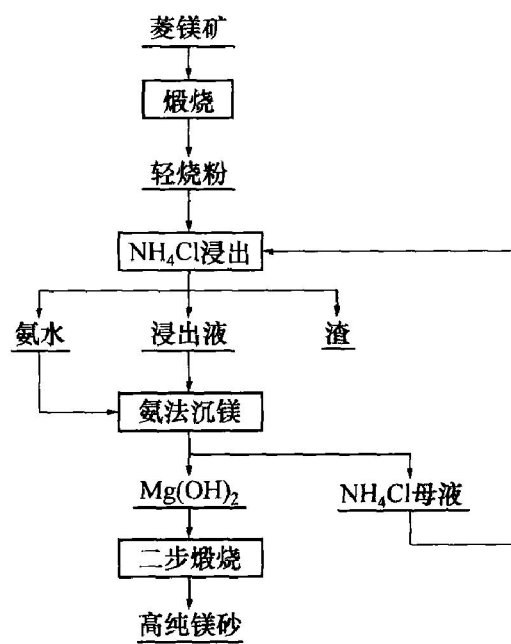


图 1 菱镁矿制备高纯镁砂工艺流程

Fig. 1 Flow chart of preparing high purity magnesia from magnesite

2.3 分析与检测

2.3.1 化学成分分析

原料菱镁矿、中间体 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及成品镁砂中杂质含量均采用 ICP-AES(耦合等离子原子发射光谱)进行测定, 菱镁矿原料中的镁含量及反应过程中的镁含量则采用 EDTA 络合滴定分析^[8]。

2.3.2 轻烧粉的活性测定

轻烧粉的活性测定方法为: 参照文献[9], 称取 100 g 菱镁矿粉, 装入刚玉坩埚后置于马弗炉中, 接通电源开始升温。当炉温升至指定温度时开始计时, 到达指定时间后关闭电源, 自然冷却至室温。

用分析天平称取 1.00 g 轻烧粉置于 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 0.2 mol/L 柠檬酸溶液进行中和,测量其反应活性,用酚酞作指示剂,记录中和柠檬酸溶液所需时间,中和时间最短者其活性最高。

3 结果与讨论

3.1 菱镁矿的煅烧

为了得到高反应活性的菱镁矿轻烧粉,必须对煅烧条件进行控制。除粒度外,影响菱镁矿轻烧粉活性的主要因素是煅烧温度和时间^[10, 11]。菱镁矿轻烧粉活性(以中和时间体现)与煅烧温度及煅烧时间之关系分别如图 2 和图 3 所示。

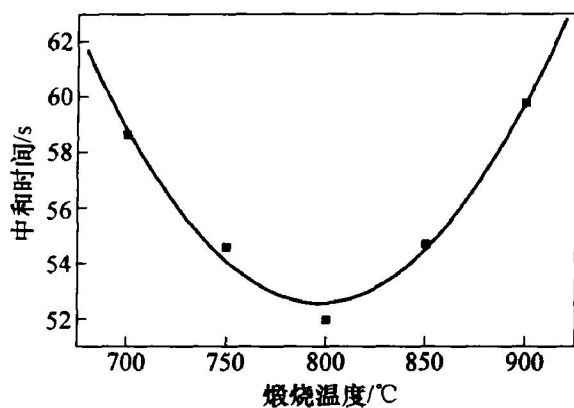


图 2 煅烧时间为 2.5 h 时煅烧温度与菱镁矿轻烧粉活性的关系

Fig. 2 Relationship between activity of light burning powder and calcination temperature when calcination for 2.5 h

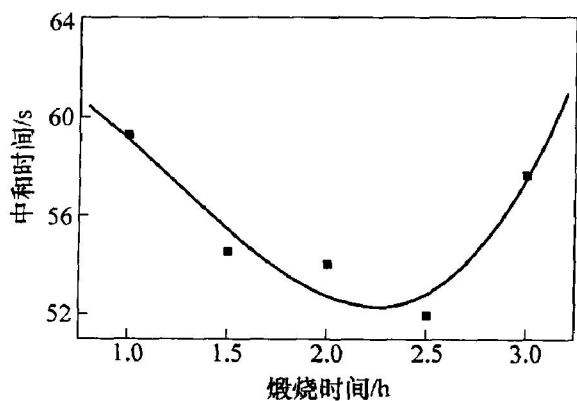


图 3 800 °C 时煅烧时间与菱镁矿轻烧粉活性的关系

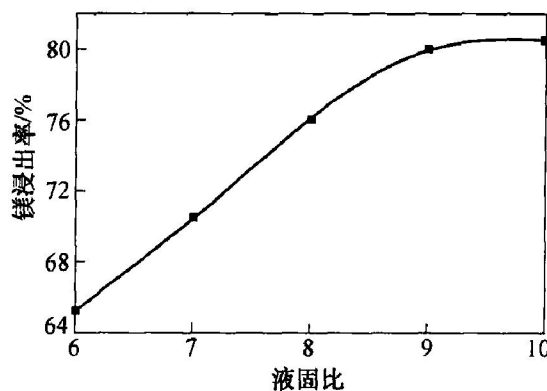
Fig. 3 Relationship between activity of light burning powder and calcination time at 800 °C

若煅烧温度太低或煅烧时间太短,菱镁矿分解不完全,所得轻烧粉活性低;但若煅烧温度太高或

时间太长,则菱镁矿分解后可能发生非晶态 MgO 向晶态 MgO 的转变,导致晶粒长大,比表面积减小,从而使轻烧粉活性下降。菱镁矿轻烧温度应控制在 800 °C、轻烧时间为 2.5 h,在此条件下获得的轻烧 MgO 粉活性最高。

3.2 轻烧粉的浸出

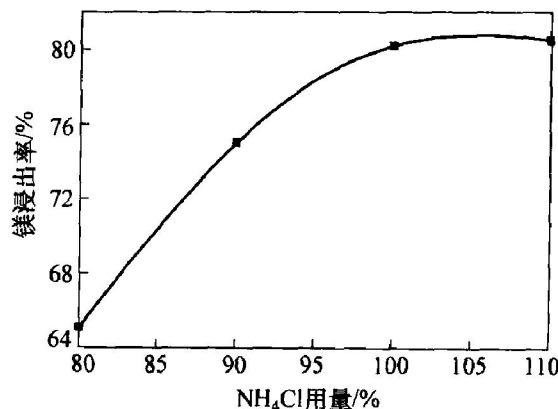
为提高菱镁矿轻烧粉中镁的浸出率,必须有足够高的温度使反应产生的 NH₃ 不断挥发逸出,因此,应保持浸出终点温度为 110 °C。在终点温度为 110 °C,浸出时间为 60 min 时,考察液固比和氯化铵用量等对浸出过程的影响,结果如图 4 和图 5 所示。液固比为氯化铵溶液的体积与菱镁矿轻烧粉的质量比,氯化铵用量是指其实际用量与理论用量的比。



终点温度为 110 °C; 反应时间为 80 min; 氯化铵用量为理论量

图 4 液固比对镁浸出率的影响

Fig. 4 Relationship between ratio of liquid to solid and extraction ratio of magnesium burning powder



终点温度为 110 °C; 反应时间为 60 min; 液固比为 9

图 5 氯化铵用量对镁浸出率的影响

Fig. 5 Relationship between dosage of NH₄Cl and extraction ratio of magnesium

镁浸出率随液固比的增加而增加,当液固比增加到 9 以后镁浸出率增加缓慢,这是由于受到加入的 NH₄Cl 总量的限制,溶液中 H⁺ 浓度降低,使浸出反应趋缓(见图 4)。在浸出过程中,随着氯化铵

用量的增加, 镁浸出率增加, 但当氯化铵用量超过理论用量以后, 镁浸出率增加并不明显(见图5), 这是由于浸出液中氯化镁与氯化铵形成了铵光卤石($MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$)^[6]。对浸出渣进行X射线衍射分析, 结果证实浸出渣中存在 $MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$ 物相。

在浸出终点温度为 110 °C, 浸出时间 60 min 的条件下, 当液固比为 9, 氯化铵用量为理论用量时, 对浸出液进行分析, 得出镁离子质量浓度为 65.6 g/L, 镁浸出率达到 80%。在同样的条件下对上述浸出渣进行二次浸出, 镁总浸出率可达到 90% 以上。

经 ICP-AES 分析, 浸出液中主要杂质成分见表 2。

表 2 浸出液中主要杂质成分的 ICP-AES 分析结果

Table 2 ICP-AES analysis results of impurity in leaching solution $\rho(g \cdot L^{-1})$

Si	Fe	Al	Ca	K	Na
1.2	0.5	3.7	1 942	33.1	23.1

从表 2 可以看出, 浸出液中主要杂质硅、铁、铝含量均为 10^{-6} 级, 表明在浸出过程中这 3 种杂质基本上未进入溶液。这是因为浸出反应终点的 pH 值约为 8.5, 在此条件下铁、铝转变为氢氧化物, 硅仍以 SiO_2 的形式留在渣相中; 而轻烧粉中的钙、钾和钠等可溶性杂质均以离子形式进入溶液。

3.3 氢氧化镁中间体的制备

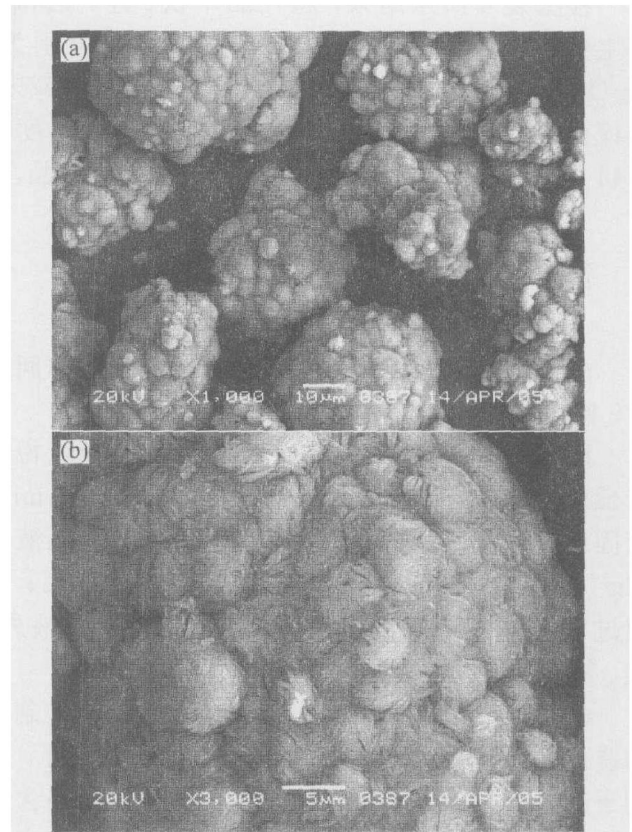
在一般情况下, 化学反应制备的氢氧化镁呈胶体状态, 很难过滤和洗涤, 杂质含量高^[12]。本试验采用氨法沉镁, 将浸出液(Mg^{2+} 质量浓度为 65.6 g/L)与回收的氨水进行反应, 通过控制反应温度、时间、终点及加料程序, 制得的氢氧化镁具有好的过滤及洗涤性能, 滤饼含水率为 12%。氢氧化镁样品的 SEM 照片如图 6 所示。可以看出, 氢氧化镁粒径大(约 30 μm), 非常有利于氢氧化镁滤饼的洗涤、过滤及与可溶性杂质的分离。

氢氧化镁样品中杂质的 ICP-AES 分析结果见表 3。

表 3 $Mg(OH)_2$ 样品 ICP-AES 分析结果

Table 3 Analysis result of $Mg(OH)_2$ by ICP-AES

$w / 10^{-6}$						
Zn	Pb	B	Mn	V	Al	As
3.9	0.3	15.3	2.2	1.0	35.7	0.3
Bi	Ni	Sn	Co	Fe	Si	Na
1.2	0.6	0.6	0.2	6.7	56.9	10.5
Ca	Cu	Mo	Ti	Cr	S	
10.1	0.5	2.5	1.5	2.9	1.4	



(a) 低倍; (b) 高倍

图 6 $Mg(OH)_2$ 样品的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of sample $Mg(OH)_2$

从表 3 可以看出, 氢氧化镁样品中各杂质含量都很低, 特别是浸出液中含量较高的杂质钙只有极微量进入氢氧化镁中, 这是因为 $Ca(OH)_2$ 的溶度积比 $Mg(OH)_2$ 的溶度积大得多, 不会生成 $Ca(OH)_2$ 沉淀。此外, 由于制备的 $Mg(OH)_2$ 过滤性能好, 即使夹杂有少量的钙离子也很容易被洗去, 因此, 在制备氢氧化镁时无需对浸出液进行净化除钙处理。

3.4 氢氧化镁经二步煅烧制取高纯镁砂

先将 $Mg(OH)_2$ 在 900 °C 轻烧 2 h, 冷却后压成直径为 2.5 cm、厚度为 1.5 cm、密度约 2 g/cm³ 的小圆块, 再在石墨炉中于 1 900~ 2 000 °C 的高温条件下重烧 1 h, 得到最终产品镁砂。表 4 列出了镁砂样品中各杂质的 ICP-AES 分析结果。

表 4 高纯镁砂 ICP-AES 分析结果

Table 4 Analysis result of high pure magnesia by ICP-AES $w / 10^{-6}$

Zn	Pb	B	Mn	Al	P
2.5	0.3	14.4	2.8	27.7	4.8
Co	Fe	Si	Na	Ca	Ni
0.2	5.9	29.8	5.3	9.8	0.5

根据表 4 所示结果,将产品中铁、硅、铝和硼等主要杂质的含量换算成氧化物含量,分别为: Fe_2O_3 0.0008%, SiO_2 0.0064%, Al_2O_3 0.0052%。经检测,镁砂中 MgO 含量达到 99.97%,密度为 3.41 g/cm^3 ,其质量指标远优于国内外同类产品。

4 结 论

a. 菱镁矿粉在煅烧温度为 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,煅烧时间为 2.5 h 时得到的轻烧粉具有最高的反应活性。

b. 用氯化铵溶液作浸出剂与菱镁矿轻烧粉进行反应,在浸出终点温度为 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 、时间为 60 min,液固比为 9,氯化铵用量为理论用量时,浸出液中 Mg^{2+} 质量浓度为 65.6 g/L ,镁浸出率达 80%;浸出过程中除钙、钾和钠等可溶性杂质进入溶液外,硅、铁和铝等主要杂质基本上仍留在渣相中。

c. 浸出液直接与回收的氨进行沉镁反应,制备的镁砂中间体 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒大,过滤性能好,有利于杂质分离及产品的提纯; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 滤饼含水率只有 12%,有利于降低干燥能耗;沉镁反应产生的氯化铵母液可循环利用,因而可大幅度降低生产成本。

d. 制得的镁砂 MgO 含量达到 99.97%,密度为 3.41 g/cm^3 。主要杂质含量分别为: Fe_2O_3 0.0008%, SiO_2 0.0064%, Al_2O_3 0.0052%,质量指标远优于国内外同类产品。

参考文献:

- [1] 张 芳. 电熔镁砂市场分析及发展优势[J]. 盐湖研究, 2003, 11(1): 87-88.
ZHANG Fang. The market analysis and developmental advantage of electric melting magnesia [J]. Journal of Salt Lake Research, 2003, 11(1): 87-88.
- [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 magnesia [J]. Journal of Salt Lake Research, 2003, 11(4): 39-41.
- [3] 李陇岗, 钟 辉, 杨建元. 盐湖水氯镁石制备高纯镁砂的研究进展[J]. 盐湖研究, 2004, 12(1): 57-61.
LI Long-gang, ZHONG Hui, YANG Jian-yuan. Advance in preparation of magnesia from bischofite in salt lakes [J]. Journal of Salt Lake Research, 2004, 12(1): 57-61.
- [4] 徐丽君, 于延芳, 于银亭, 等. 关于我国海水(含卤水)镁砂的研究与开发[J]. 海湖盐与化工, 1998, 28(1): 16-20.
XU Li-jun, YU Yan-fang, YU Yin-ting, et al. Research and development of magnesia from sea water and brine in China [J]. Lake Salt and Chemical Industry, 1998, 28(1): 16-20.
- [5] 袁 锐. 用菱镁矿粉矿制备高纯镁砂的研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, 36(5): 24-25.
YUAN Rui. Study on preparing high purity magnesia from magnesite [J]. Journal of Chinese Nonmetal Chemistry, 2003, 36(5): 24-25.
- [6] 徐日瑶. 镁冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
XU Ri-yao. Mg metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.
- [7] Raschman P. Leaching of calcined magnesite using ammonium chloride at constant pH [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56(2): 109-123.
- [8] 关伟宏. EDTA 滴定法测定镁砂中氧化钙和氧化镁的改进[J]. 化学工程师, 2003, 36(2): 36-40.
GUAN Wei-hong. The improved method that calcium oxide and magnesium oxide in magnesite are determined by EDTA titrimetric method [J]. Chemical Engineer, 2003, 36(2): 36-40.
- [9] 张 凯. 菱镁石活化处理的试验研究[J]. 沈阳高等电力专科学校学报, 1999, 1(1): 17-20.
ZHANG Kai. Experimental study on magnesite distintegration [J]. Journal of Shenyang Electric Power Institute, 1999, 1(1): 17-20.
- [10] Birchal V S S, Rocha S D F, Ciminelli V S T. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration [J]. Minerals Engineering, 2000, 13(14-15): 1629-1633.
- [11] 朱黎霞, 夏树屏, 邢丕峰, 等. MgO 活性及在 MgCl_2 溶液中溶度的研究[J]. 盐湖研究, 2002, 10(2): 18-23.
ZHU Li-xia, XIA Shu-ping, XING Pi-feng, et al. Study on the activity and dissolution of MgO in MgCl_2 solution [J]. Journal of Salt Lake Research, 2002, 10(2): 18-23.
- [12] LÜ Jiar-ping, QIU Long-zhen, QU Bao-jun. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 267(4): 676-684.