

碳氨双循环法自白云石制备轻质氧化镁

张从良

李澎湃

张子宇

(北京化工大学, 北京, 100029)

(陕县化工厂, 河南, 472125)

李学孟

(郑州工业大学)

摘要 以白云石为原料, 采用碳氨双循环法制备轻质氧化镁, 提出新工艺及最佳工艺条件, 并为其工业化提供依据。

关键词 氧化镁; 白云石

中图分类号 TQ132.2

0 概述

轻质氧化镁是一种用途极广的化工原料, 广泛应用于橡胶、塑料、人造纤维、油漆、搪瓷、耐火材料等, 东南亚地区仅橡胶工业对氧化镁的需求就很大, 我国的氧化镁生产, 大部分以菱镁矿为原料, 现有煅烧法、碳化法和纯碱法, 其中碳化法是利用石灰窑气先制取碳酸镁, 然后再灼烧成轻质氧化镁, 该法具有反应介质无腐蚀性、产品纯度高、生产成本低等优点, 但由于菱镁矿主要集中在东北、山东等地, 运输不便且价格较高, 大大限制了我国氧化镁生产的发展。

白云石是一种储量很大、分布极广的含镁矿石, 以其为原料采用碳化法生产氧化镁, 不仅具有菱镁矿碳化法的优点, 而且原料易得, 副产的轻质碳酸钙也是塑料、橡胶、医药、涂料、石棉等工业的原料。但该法在工业生产中目前尚存在着氧化镁质量不稳定和能耗较高等问题, 为此, 我们对传统工艺进行研究和改进, 提出了碳氨双循环法生产氧化镁的新工艺。与传统工艺相比, 新工艺不仅技术路线合理、生产周期短、能耗低、生产成本低而且产品质量稳定, 母液、氨、二氧化碳全部循环使用以保证环境免受污染, 具有明显的社会效益和经济效益。

1 工艺流程简述

白云石碳化法生产氧化镁的传统工艺^[1]包括煅烧、消化、碳化、水解、烘干、轻烧等工序, 其主要化学反应为:



收稿日期: 1997-06-04

第一作者: 男 1967年生 在读博士 讲师

首先对白云石作差热分析,由图 2 可知,白云石在 793℃即开始分解,且在 850℃和 910℃各有一吸收峰。显然,其分解是步进行的,MgCO₃于 793℃开始分解,至 850℃时几乎全部转化成 MgO 及含较少 MgCO₃ 的碳酸钙镁共熔体^[3]。

$$n\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 = (n-1)\text{MgO} + \text{MgCO}_3 \cdot n\text{CaCO}_3 + (n-1)\text{CO}_2$$

当温度升到 910℃时该共熔体继续分解至完全。MgCO₃ · nCaCO₃ = MgO + nCaO + (n+1) CO₂, 因此要保证白云石完全分解,达到可能高的失重率,必须将温度控制在 910℃ 以上,再加上白云石块表面与其内部温度的差异,煅烧温度应控制在 950℃~1000℃ 之间。尽管其分解是吸热反应,但并非温度越高越好,因为温度越高,得到的白云灰活性就越差,会影响后续反应的速率。

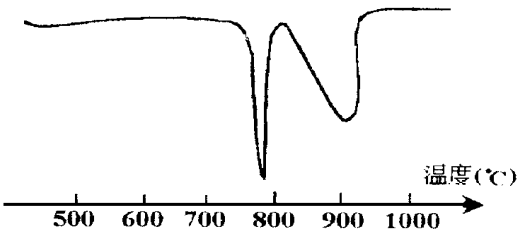


图 2 河南巩义白云石矿差热分析曲线

其次是煅烧时间,在同一温度下煅烧,时间越长则白云石失重率就越高。由表 1 可知 950℃ 时最佳煅烧时间(白云石失重率不低于 46.40%)是 60min,1000℃ 时为 30min。

表 1 白云石失重率与煅烧时间的关系

序 号	煅烧温度(℃)	恒温时间(min)	白云石失重率(%)
1	950	30	45.09
2	950	45	46.23
3	950	60	46.42
4	1000	25	46.01
5	1000	30	46.40
6	1000	45	46.65
7	1000	60	46.90
8	1050	15	46.00

2.2 消化蒸氨

消化蒸氨的目的是将经粉碎筛分后的白云灰送入消化桶,在充分搅拌下与母液发生放热反应,进而完全转化为高活性浆料,同时将氨蒸发,则其主要影响因素应为白云灰粒度、液固比、消化温度和消化时间,且衡量消化好坏的指标是残渣率和浆料的活性。

据资料报道^[4],白云灰的消化可分为三个阶段:吃水阶段、水渗透阶段和溶解阶段。针对这三个阶段,首先影响消化的是白云灰的粒度,其粒度在 2cm³ 时吃水、渗透速度都很快,消化很彻底。粒度太大则慢,且消化不彻底;粒度太小(如小于 1mm³) 则会与空中 CO₂ 反应生成难溶性碳酸盐而失活,导致消化不完全,因此白云灰粒度以 2cm³ 左右为宜。

其次是液固比。据资料报道^[5], (常压碳化法) 重镁水中 Mg(HCO₃)₂ 的最大溶解度为 7g/L 氧化镁,由此和白云灰中 MgO 含量可以算出,消化的最佳液固比为 40:1。液固比过大,则会增加碳化和过滤负荷,并产生大量废液,能耗增高;液固比过小,则消化不彻底,残渣

率高,浪费白云灰。

再次是消化温度和消化时间。消化反应虽属放热反应,不利于升温,但由于低温,但由于低温反应的速率慢,再加上低温不利于蒸氨,因此为了提高消化速度和氨蒸出率,应适当提高消化温度。

消化时间是决定残渣率的又一因素,消化时间越长,则残渣率越底,反之亦然,但资料表明^[6],消化时间越长,消化浆料则会因与空中 CO₂ 作用或陈化等因素而活性降低,影响碳化过程的顺利进行,因此消化时间以 40min 为宜。

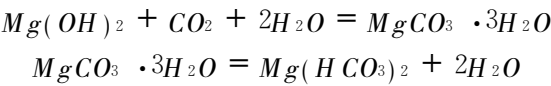
表 2 残渣率与消化温度、时间等的关系

序 号	粒度(cm ³)	液固比	消化温度(°C)	消化时间 (min)	终态 pH 值	残渣率(%)
1	任意	40:1	55~60	60	12	28.0
2	2	40:1	55~60	60	12	18.5
3	2	40:1	40	60	12	31.2
4	2	40:1	55~60	40	12	9.7

2.3 碳化

碳化的目的是往消化料浆中通入 CO₂,通过碳化反应使 Mg(OH)₂、Ca(OH)₂ 转化成 CaCO₃ 和 Mg(HCO₃)₂,并通过抽滤 CaCO₃ 与 Mg(HCO₃)₂ 分开而完成钙镁的有效分离,则其主要影响因素有碳化温度、碳化时间和终态 pH 值,且终态 pH 值是衡量钙镁是否有效分离的关键性指标。

理论计算和资料报道均表明,碳化的终态 pH 值应为 7.4~7.5。显然,由于 Ca(OH)₂ 碱性较 Mg(OH)₂ 稍强,且 CaCO₃ 比 Ca(OH)₂ 难溶,Mg(OH)₂ 比 MgCO₃ 难溶,Ca(OH)₂ 应先吸收 CO₂ 而碳化为 CaCO₃,当其碳化完全时,pH 值即由始态的 12 降至 9.5,接着 Mg(OH)₂ 便开始碳化,其碳化分两步进行^[7],当 pH 值降至 7.4 时



Mg(OH)₂ 几乎完全转化为 Mg(HCO₃)₂。终态 pH 值既不能太高,也不能太低。若 pH 值太高会造成 Mg(OH)₂ 碳化不彻底,MgO 产率低;若 pH 太低会发生副反应 CaCO₃ + H₂O + CO₂ = Ca(HCO₃)₂,影响钙镁的有效分离,MgO 质量降低,CaO 含量超标,所以碳化的终态 pH 值以 7.4~7.5 为宜。

其次是碳化温度和时间。既然碳化是放热反应,再加上碳化是消化浆料吸收转移 CO₂ 并与之反应的过程,温度太高会降低浆料 CO₂ 溶解度,影响碳化程度,因此碳化温度不宜太高。资料表明^[8],50~60℃时碳化反应最快,可以缩短碳化时间,而实验表明,35~40℃时碳化速率已很快,所以碳化温度以 35~40℃为宜。碳化时间是随着温度的适当升高而缩短,还会因母液的循环使用而缩短,因为用母液消化白云灰时母液中 CO₃²⁻会使 Ca(OH)₂ 部分碳

化为 CaCO_3 。应使碳化时间适当缩短,因为碳化时间过长会引起浆料中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,尤其是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 活性降低,导致 MgO 提取率降低。实验表明,在 $35\sim 40^\circ\text{C}$ 下碳化时间以 $15\sim 20_{\text{min}}$ 为宜。

表 3 终态 pH 值与碳化温度和时间的关系

序 号	消化用水	碳化温度($^\circ\text{C}$)	碳化时间(min)	终态 pH 值
1	自来水	25	50	7.5
2	母液	25	18	7.5
3	母液	30	16	7.4
4	母液	35	15	7.4
5	母液	40	13	7.5

2.4 中和沉降

中和沉降的目的是通过加氨中和,将 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 转化为碳酸镁沉淀,并抽滤得碳酸镁滤饼和母液。则其主要影响因素有加氨量、中和温度、中和时间和终态 pH 值,且衡量中和沉降是否完全的指标是沉出率。

首先是加氨量理论加氨量可根据重镁水成分计算出来。实验表明,理论加氨量再过量 20% 为实际加氨量(3% 体积的浓氨水) 即可保证沉出率在 90% 以上,再增大加氨量,沉出率也不再明显提高。

表 4 沉出率与加氨量的关系

序 号	重镁水体积(ml)	加氨量(ml)	中和温度($^\circ\text{C}$)	沉出率(%)
1	2500	75	35	90.1
2	2500	80	35	90.5
3	2500	85	35	92.8
4	2500	92	35	94.1
5	2500	100	35	94.5

其次是中和温度和时间。中和温度宜低不宜高,因为温度太高 NH_3 易挥发出来,既浪费氨又使沉出率低。实验表明,中和温度以 $35\sim 40^\circ\text{C}$ 为最佳。中和沉降时间越长,则沉出率就越高,但当沉出率超过 90% 时中和沉降时间再延长,沉出率也不会有明显提高,因此中和沉降时间以 30_{min} 为最好。

最后是终态 pH 值,理论计算和资料报道^[9]都表明 MgCO_3 沉出率达到 90% 时终态 pH 值为 9,实验结果与其完全一致。

2.5 烘干

烘干的目的是将碳酸镁滤饼烘干成产品轻质碳酸镁,其主要影响因素有烘干温度和烘干时间。实验结果表明,碳酸镁烘干温度应在 230°C 左右,烘干时间应控制在 40_{min} 左右为

宜。

表 5 沉出率与中和温度和时间关系

序 号	重镁水量 (ml)	加氨量 (ml)	中和温度 (°C)	中和沉 降时间 (min)	终态 pH 值	沉出率(%)
1	1000	30	35	30	9	90. 1
2	1000	30	40	30	9	90. 6
3	1000	30	40	20	9	89. 4
4	1000	30	40	25	9	89. 8
5	1000	30	40	35	9	91. 4
6	1000	30	40	40	9	93. 6

2.6 轻烧

轻烧的目的是焙烧干态碳酸镁使其分解成具有一定活性的轻质 MgO 和 CO_2 ，其主要影响因素有轻烧温度和时间。测试结果表明，在保证 MgCO_3 分解的前提下， MgO 活性随着轻烧温度的升高而降低，轻烧温度越低， MgO 比表面和视比容就越大，活性就越高，且 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 下得到的 MgO 活性极大。实验表明，为了保证使 MgCO_3 分解完全，且 MgO 具有一定的活性，轻烧温度取 $650\sim 700^\circ\text{C}$ ，轻烧时间取 40min 为最佳。

表 6 MgO 的质量和产率与轻烧条件的关系

序号	轻烧温度(°C)	轻烧时间(min)	MgO 含量(%)	CaO 含量(%)	MgO 总得率(%)
1	650	40	95. 21	0. 61	60. 2
2	700	40	95. 66	0. 41	62. 0

3 结论与展望

按此工艺条件操作，白云石提取率一般可达到 $60\sim 64\%$ ，且产品 MgO 的质量符合部颁 HG 1-324-77 特级或一级品的指标要求。

尽管我们对该工艺做了大量探索，但由于时间和客观条件的限制，本工艺还很不完善，有待将来进一步研究和探讨，比如，消化蒸氨工序中应进一步研究蒸氨工艺，以便为氨循环的设计提供必要的数据；再如，碳化工序中可添加氨基乙酸、二己醇胺或磷酸钠等催化剂^[10,11]，以进一步加快碳化反应速率，提高设备生产能力。随着该工艺的不断改进和完善，其一定会在将来的镁盐工业中大放异彩。

参 考 文 献

1 化工产品手册(无机化工产品).化学工业部天津化工研究院等编:化学工业出版社,1982.266~269

2 宋耘.轻质碳酸镁和轻质氧化镁的质量指标及分析方法.无机盐工业,1987.4

3 刘献斌.白云石的综合利用.无机盐工业,1988.6:36

4 于永春.废镁水化灰在轻质碳酸镁生产中的应用.无机盐工业,1987.4

5 碳酸氢镁法(常压)从白云石尾矿中提取氧化镁及镁砂的实验:湘潭钢铁厂镁砂试验小组.耐火技术.中南矿冶学院:1977.3.14

6 高纯度マグネシアクリニカの品质と状况にスーテ(日J870614155)(日)科技文献速报.Vol.58,1984

7 胡庆福.以白云石为原料制取轻质碳酸镁及超细碳酸钙新工艺的研究.河北化工.1988.2:13

8 刘献斌.两次碳化法制取轻质碳酸镁.无机盐工业.1988.5:18

9 李天文等.高镁水氨再生循环法生产轻质氧化镁.无机盐工业,1993.2:12~14

10 孙有助等.提高氢氧化镁碳化反应速度的探讨.河北化工,1988.1

11 Policec,Septimie Livia;Taubert,Lidia M;Manascurta,Vasile;Puscas,Ioan;Urs,Ioan.Preparation of magnesium carbonate and magnesium oxide (Rom.RO87,634).49-Industrial Inorganics.Vol.106.1987

Making Light Magnesium Oxide from Dolomite
by Recycling CO₂ and NH₃

Zhang Congliang
(Beijing University of Chemical, Beijing, 100029)
Li Pengtao Zhang Ziyu
(Chemical Plant of Shan County, 472125)
Li Xuemeng
(Zhengzhou University of Technology)

Abstract It is introduced in this paper that a new technique and its best process for making light magnesium oxide from dolomite by recycling CO₂ and NH₃. The basic datum will be provided for its industrialization by this paper.

Keywords magnesium oxide:dolomite