

海水法合成镁白云石砂的工艺综述

王路明

(盐城工专建材工程系, 盐城, 224003)

摘 要 本文以国外海水镁白云石砂的生产过程为基础, 综合介绍了应用海水法合成镁白云石砂的工艺流程和主要参数, 指出了我国开发这种产品的可能性和必要性。

关键词 海水 镁白云石砂 工艺

前 言

随着顶吹氧气转炉炼钢的发展, 转炉生产率的提高, 冶炼钢种的扩大, 出钢温度的增高, 要延长炉衬的寿命, 降低耐火砖的消耗, 就不能忽视耐火材料的作用。为实现综合砌炉, 提高经济效益, 延长炉龄, 炉衬材料应不断更新。合成镁质白云石是炉衬材质选择之一。

白云石是碳酸钙(CaCO_3)和碳酸镁(MgCO_3)的复合盐, 分子式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 其理论组成为 $\text{CaO} 30.41\%$, $\text{MgO} 21.87\%$, $\text{CO}_2 47.72\%$, $\text{CaO/MgO} = 1.39$, 比重 2.85, 硬度 3.5—4。纯净的白云石呈乳白色, 自然界存在的白云石, 常因含有不同的杂质而呈浮灰色、淡灰色等。合成白云石与天然白云石比较有一系列优点。合成白云石的化学组成可以任意调节, MgO 的含量在 55—83% 的范围时, MgO 含量越高, 抗水化性能越强; 烧结性相差不大, MgO 含量多的略难烧结; 在 1200℃ 下 MgO 含量多的抗折强度小; 1500℃ 的压缩蠕变率, 当 MgO 在 55—70% 的范围时相差不大, 但在 70—80% 时变形量减小; 因为是成球煅烧的, 所以其体积密度较高。

国内合成白云石砂是以天然菱镁石浮选的菱镁石精矿粉为原料来生产。即将一级天然菱镁石经 7.8m^3 外火箱反射竖窑或低温隧道窑轻烧, 浮选菱镁石精粉, 经混合、成型、干燥、低温隧道窑轻烧制得轻烧镁, 再与消石灰按比例配合、混合、细磨、陈化、成型、干燥、高温隧道窑或倒焰窑死烧, 制得合成镁质白云石砂。国外合成镁质白云石砂是在生产海水镁砂工艺中渗入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 而制得, 即将石灰石或白云石轻烧, 经水化后加到海水氢氧化镁泥浆中, 再行制球, 并于高温下煅烧制得合成白云石^[1]。我国有漫长的海岸线, 海水及盐田卤水资源极其丰富, 有制取 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 糊的原料, 海水中 Mg^{2+} 的浓度约为 1.06g/l , 而卤水中 Mg^{2+} 的浓度高达 $110 \sim 130\text{g/l}$ ^[2], 因此, 积极开展我国的海(卤)水合成白云石砂的研究工作具有重要的现实意义。

1 工艺流程

海水法合成白云石砂生产工艺流程如图 1^[3]所示, 将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度为 11% 的石灰乳及脱碳酸海水, 在管道中相遇进行反应后送入反应槽, 反应在管道出口前已经完成, 在反应槽中主要是沉淀(集泥), 生产 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。石灰乳用量通过自动控制。在加石灰乳之后, 要稍加一点凝聚剂, 以加速 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 胶状体的沉淀速度。凝聚剂为聚丙烯酰胺, 在石灰乳加入口前 5—6m 处加入。以 70m 直径的沉淀槽为例, 其加入量与海水用量呈曲线关系, 1000m^3 海水加 0.8 kg, 5000m^3 加入量为 5.75kg。

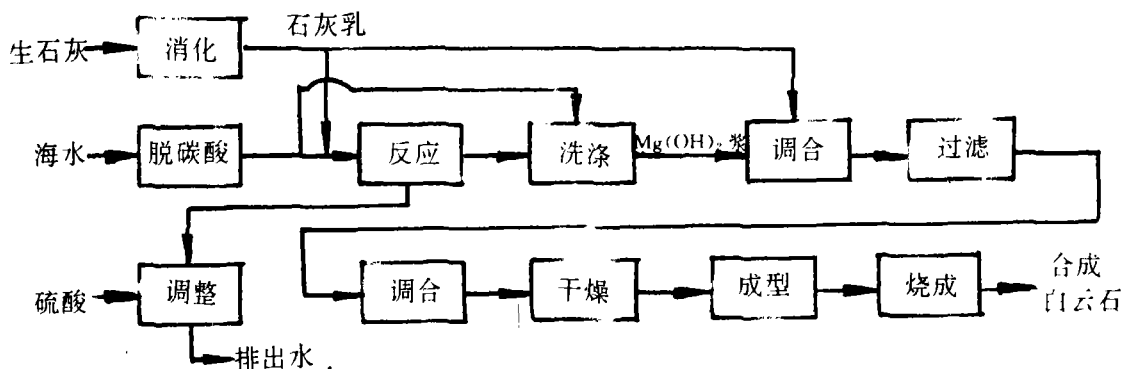


图1 合成白云石生产工艺流程

反应槽底流浓度以 MgO 计算为 25—30%，这个浓度直接影响制品的体积密度(图 2)，底流浓度 $< 20\%$ ，体积密度小于 $3.25(\text{g}/\text{cm}^3)$ ，底流浓度为 30% 时，体积密度可达 $3.40(\text{g}/\text{cm}^3)$ 。

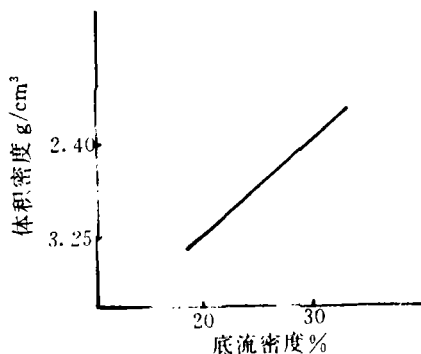
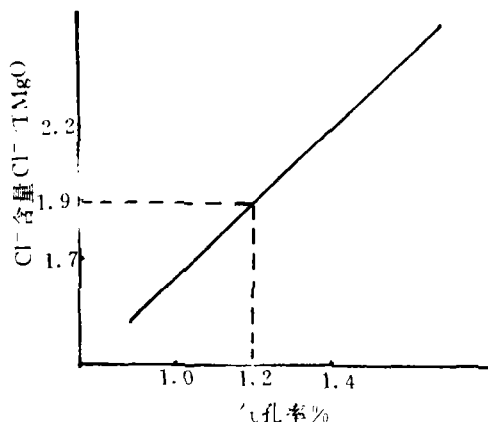


图2 反应槽底流浓度与制品体积密度的关系

图3 滤饼中 Cl^- 含量与制品气孔率的关系

反应生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 经泥浆泵送至洗涤槽用脱碳酸海水洗涤，去除反应液中的 Cl^- 、 Ca^{+1} ；反应过程中残存的石灰乳，在洗涤过程中又能得到充分反应。滤饼中 Cl^- 含量将影响制品的气孔率，它们之间呈直线关系(图 3)。

洗涤后的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 泥浆和精制石灰乳，同时送至调合槽调合， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 泥浆与石灰乳的配合比为 75 : 25，要求充分搅拌调合，成份均匀，否则将影响合成白云石的抗粉化能力。

调合后的混合泥浆，用(原)泵送至圆盘过滤机，脱水成滤饼。滤饼送至双轴搅拌机，加添加剂 FeSO_4 和 SiO_2 (水玻璃)，添加量 $< 10\%$ ，以防止合成白云石粉化。加添加剂调合后，送回转式干燥窑干燥，物料出口温度为 $80-90^\circ\text{C}$ ，干燥后物料水份 $< 10\%$ 。

干燥后的物料送成型机两段成型。第一段为预备成型，成型温度 80°C ，压成 $\Phi 8-12\text{mm}$ ，长 150mm 圆棒，排出物料中气体；第二段为高压成型，单位面积压力 $2500\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

成型后的圆棒在输送皮带中挤压成短棒，经 $4 \times 4\text{mm}$ 筛孔的振动筛，筛上料进回转窑高温烧成，煅烧温度为 $1970-2000^\circ\text{C}$ 。烧成后冷却过筛进成品贮料槽贮存。

反应槽溢流出的废液，送调整槽加硫酸使废液的 pH 值降至 $5-9.5$ ，符合排放标准。

合成白云石原料的单位消耗，除生石灰和电力外，可按高纯制品单位消耗的 75% 计算。

产品粉化是合成白云石生产中的突出问题,日本宇部化学工业公司的经验是提高产品的体积密度、降低气孔率。但气孔率又与滤饼中的 Cl^-/TMgO 有直接关系。如 $\text{Cl}^-/\text{TMgO}=1-1.67\%$ 时,气孔率为 10% ; $\text{Cl}^-/\text{TMgO}=2.20\%$ 时,气孔率为 1.4% 。

2 应用前景

合成镁质白云石砂是顶吹氧气转炉内衬的原料,因为它能大幅度提高转炉的炉龄,因而自 1975 年问世以来,市场需求量不断增加。首都钢铁厂于 1990 年以普通合成镁质白云石砂为原料生产用无水结合剂结合的普通合成镁质白云石碳砖,在 30t 顶吹氧气转炉上与镁碳砖进行综合砌炉,取得 1400 炉的好水平。上海宝山钢铁厂以高纯合成镁质白云石砂为原料,高纯镁砂为细粉配制的油浸白云石砖,用作 300t 顶吹氧气转炉内衬。从 1986—1989 年应用了 21 套,其中最高炉龄 1105 炉,已超过日本同类产品宝钢使用水平(1030 炉),合成镁质白云石砂能满足大型转炉的使用要求,为耐火材料国产化创造了条件。比较国内部分钢厂使用合成镁白云石砂的效果^[4],可见合成镁质白云石砂对提高炉龄起到了重要的作用。当用户要求炉龄不太高时,合成镁质白云石砂既经济又合理,同时是综合砌炉比较好的中间过渡产品。可以认为,海水合成镁质白云石砂的发展前景是非常乐观的。

参考文献

- 1 W·C Gilpin[英]. 从海水中回收镁化合物. 化学与工业. 1977,14:567~572.
- 2 王泽田. 发展人工合成高纯镁砂. 耐火材料. 1987,4:1~3
- 3 对日海水镁砂技术交流组. 日本宇部化学工业公司来华进行海水镁砂技术交流技术总结. 1979:48~49.
- 4 吴文芳. 耐火材料技术与发展. 中国轻工业出版社. 1993:63~72

(上接第 13 页)

但由 +2 和 +3 价间陡的梯度说明了电对的 φ° 值很大,这样就需用很强的氧化剂才能氧化 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 化合物, $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 的化合物通常并不作为还原剂。

(10) 一些过渡元素最稳定的状态可能不是它的化合物中最常见的状态。例如尽管钛和钒事实上 +3 价最稳定,但最常见的是 +4 价,因为甚至用相当温和的氧化剂,从 +3 价氧化到 +4 价也是容易完成的,由于处在一个氧化的环境中,钛和钒通常以 +4 价存在是正常的。

以上实例说明此法作图信息量大,一目了然。克服了传统教材中引用电势图不直观、不能系统比较元素氧化还原性的缺陷,用较少的学时就能系统地讲授比较一族或一个过渡系列元素的氧化还原性。教学实践证明,该元素电势图有引入无机化学教材的价值。

在生产实践中,可举一反三。根据具体体系(不同 pH 值,存在不同的配体等条件)作出相应的有关元素及离子的元素电势图,指导工业生产。

参考文献

- 1 John Brockington, Inorganic Chemistry for Higher Education, New York: Longman Inc., 1983: 122~128
- 2 Allen J. Bard, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Vol. 8 New York: 1978: 326~328