

# 氯化铵浸出镁还原渣提钙工艺

毛帅东<sup>1,2</sup>, 刘 燕<sup>1,2</sup>, 张延安<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 多金属共生矿生态冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 皮江法炼镁过程产生大量的镁还原渣, 堆存过程中易造成土壤碱化和板结等环境问题, 在消纳方面主要用于制备水泥、建筑砖和脱硫剂, 综合利用价值低。基于此, 提出氯化铵浸出镁还原渣工艺路线, 该工艺可以提取和分离镁还原渣中的钙、硅等元素, 使镁还原渣成为钙源和硅源, 实现镁还原渣的零排放和高值化利用。现针对工艺中的浸出过程, 研究在各单因素条件下钙的浸出率及浸出渣物相, 得出以下结论: 氯化铵能对镁还原渣中钙进行选择性的浸出, 其浸出率与反应温度、氯化铵浓度、液固体积质量比等密切相关; 浸出率随氯化铵浓度、液固体积质量比的增大而增大, 随温度的升高先增加后减小; 较佳浸出工艺条件为反应温度 25 ℃、氯化铵浓度 15%、液固体积质量比 40:1, 该条件下, 钙的浸出率达到 88.7%; 浸出渣物相主要为氧化镁、碳酸钙、二氧化硅等物质, 通过洗涤工序可以获得较为纯净的含硅原料。

[关键词] 皮江法炼镁; 镁还原渣; 综合利用; 钙回收; 硅回收; 氯化铵浸出

[中图分类号] TF822; TF827.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)02-0039-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.02.006

由于镁合金具有轻量化的优点, 其在航空、汽车等领域的应用逐年递增<sup>[1]</sup>, 金属镁的产量也在逐年增加。近年来我国的镁产量占世界镁产量的 80% 以上<sup>[2]</sup>。而我国的镁基本采用皮江法生产, 每生产 1 t 原镁会产生 5.5 ~ 10 t 的镁还原渣, 这导致了镁渣巨大的堆存量<sup>[3]</sup>。镁还原渣具有较强的吸潮性, 容易造成土壤碱化和板结等环境问题<sup>[3]</sup>。

镁还原渣的主要成分为硅酸二钙(质量占比 60% ~ 85%), 还含有少量未反应的硅铁、氧化镁以及碳酸钙等物质<sup>[4]</sup>。为了消纳日益增长的镁还原渣, 很多学者对镁还原渣的利用做了诸多研究。镁还原渣的成分(主要为硅酸二钙)和化学性质呈碱性, 其主要被用于制备水泥或水泥熟料<sup>[5-8]</sup>、建筑砖<sup>[9-10]</sup>、脱硫剂<sup>[11-14]</sup>。由计算可知, 镁还原渣中氧

化钙和氧化硅的质量分数分别为 40% ~ 55% 和 20% ~ 30%。如果能使镁还原渣中钙与硅实现分离和提纯, 镁还原渣将是很好的碳酸钙与二氧化硅来源。同时, 碳酸钙在化工上有着广泛的应用和大量的需求, 比如油墨、塑料、橡胶、造纸等行业<sup>[15-16]</sup>, 二氧化硅也可以被用于光导纤维等电子工业<sup>[17]</sup>。所以镁还原渣中钙、硅等元素的分离和提纯对于解决镁还原渣污染和碳酸钙资源紧缺有着重要意义。

氯化铵作为强酸弱碱盐, 呈酸性, 能够在浸出阶段有效地分离钙与铁等杂质<sup>[18]</sup>。现利用氯化铵对杂质的选择性浸出的特点, 提出氯化铵浸出镁还原渣工艺路线, 该工艺可以提取和分离镁还原渣中的钙、硅等元素, 使镁还原渣成为钙源和硅源, 实现镁还原渣的零排放和高值化利用。针对工艺中的浸出过程, 研究在各单因素条件下钙的浸出率, 以期为后期产业化应用提供参考和依据。

## 1 原料与试验

### 1.1 原料

镁还原渣来自于陕西榆林某厂利用皮江法炼镁产生的还原渣, 成分分析见表 1, XRD 结果见图 1。

[收稿日期] 2021-10-12

[作者简介] 毛帅东(1993—), 男, 博士在读, 主要研究方向碱性含钙废渣的综合利用。

[基金项目] 国家重点研发计划(2017YFC0210403-04); 国家自然科学基金(U1760120); 国家重点研发计划(2017YFC0210404)。

[引用格式] 毛帅东, 刘燕, 张延安. 氯化铵浸出镁还原渣提钙工艺[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 39-43, 49.

由图 1 可以看出, 镁还原渣中主要物相为硅酸二钙, 含有少量硅铁、氧化镁、碳酸钙等杂质。镁还原渣中的硅酸二钙主要以  $\gamma$ -硅酸二钙为主。

表 1 镁还原渣成分分析

Table 1 Analysis on compositions of magnesium reduction slag %

成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	其他
含量	44.5	23.5	13.8	11	1.27	2.92	3.01

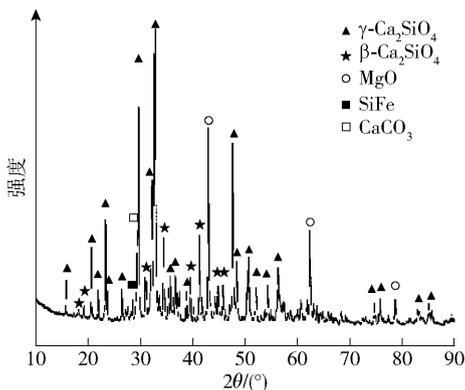


图 1 镁还原渣的 XRD 结果

Fig. 1 XRD results of magnesium reduction slag

在浸出试验前对镁还原渣进行筛分得到不同粒度的试样。

氯化铵纯度大于 99.5%, 水为去离子水。

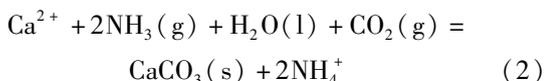
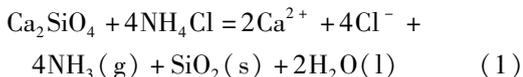
## 1.2 工艺路线及反应原理

### 1.2.1 工艺路线

氯化铵浸出镁还原渣的工艺路线见图 2。该工艺通过在合适的工艺条件下采用氯化铵溶液浸出镁还原渣, 可以实现镁还原渣中的钙、硅的提取和分离, 使镁还原渣成为钙源和硅源, 重新成为化工原料。整个工艺涉及钙的提取与碳化和二氧化硅除杂。

### 1.2.2 反应原理

整个工艺分为浸出过程和碳化过程, 浸出过程反应式见式(1), 碳化过程的反应式见式(2), 浸出阶段和碳化阶段的整体反应式见式(3)。



仅针对浸出过程进行了试验和分析。当加入镁

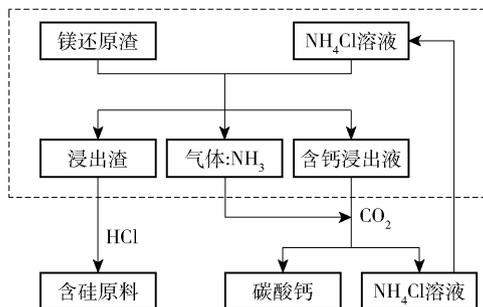
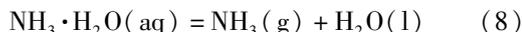
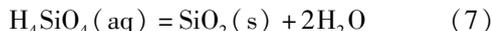
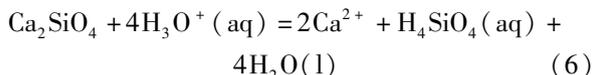
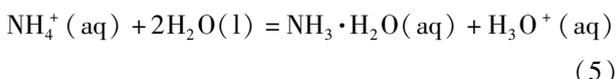
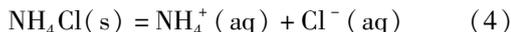


图 2 镁还原渣综合利用工艺路线

Fig. 2 Process route of comprehensive utilization of magnesium reduction slag

还原渣到氯化铵溶液中时, 发生的具体化学反应见式(4)~(8)。



通过上述反应式可知, 试验过程中硅酸二钙生成原硅酸和氯化钙, 氯化铵转变为氨水。由于原硅酸不稳定易分解, 其很快转变为无定形的二氧化硅。

试验通过改变氯化铵初始浓度、液固体积质量比、反应温度、反应时间, 来考察镁还原渣中钙的浸出速率的最优工艺参数。浸出率  $\eta$  的表达式见式(9)。

$$\eta = \text{溶液中钙离子总量} / \text{加入镁渣中钙的含量} \quad (9)$$

### 1.3 试验方法与检测

所有的浸出试验在 1 L 的三颈烧瓶中进行, 利用水浴对烧瓶进行加热和保温, 并配有机械搅拌桨进行搅拌, 以保证反应器内固液的充分混合, 搅拌桨转速 350 r/min。

每一次试验开始时, 先将 800 g 一定质量浓度的氯化铵溶液置于三颈烧瓶中, 利用水浴加热到试验温度后, 打开搅拌桨, 再向反应器中加入一定质量的镁还原渣, 同时开始计时。反应结束后, 取少部分溶液进行过滤, 并将滤液用于钙离子定量分析。另外, 大部分溶液利用真空抽滤机进行抽滤, 部分滤饼用去离子水洗涤。经洗涤的与未经洗涤的浸出渣均在 60 °C 的烘箱中烘干。

试验中钙离子的定量分析采用 EDTA 法进行滴定。通过 D8-Bruker X 射线衍射仪分析镁还原渣和浸出渣的物相组成。

镁还原渣浸出试验条件如下:温度范围为 25 ~ 85 °C,氯化铵浓度范围为 5% ~ 25%,液固体积质量比为范围为 5:1 ~ 60:1,粒度 - 200 目。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 浸出时间对浸出率的影响

固定试验条件:液固体积质量比为 40:1、氯化铵浓度 20%、搅拌转速 300 r/min,考察温度分别为 25 °C 和 55 °C 时镁还原渣中  $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率随时间的变化情况,结果见图 3。

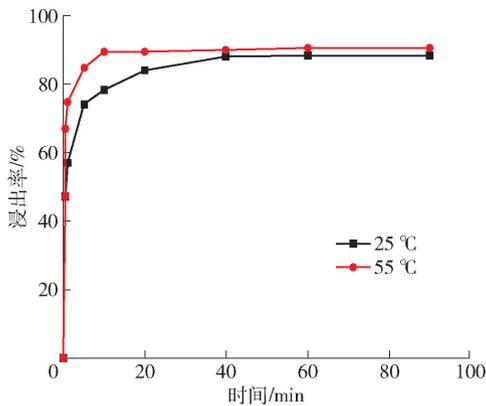


图 3 浸出率随时间的变化

Fig. 3 Change trend of leaching rate with time

由图 3 可知,在反应前期, $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率增长较快,然后趋于平缓。当温度为 25 °C 时,镁还原渣中  $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率在 40 min 时达到最大,约为 88.3%;当温度为 55 °C 时,这一时间缩短到 20 min,同时浸出率略有升高,为 90.4%。当镁还原渣加入氯化铵溶液后,发生反应(6),硅酸二钙溶解生成原硅酸, $\text{Ca}^{2+}$  溶解于溶液。随着反应的进行,原硅酸发生分解并附着在颗粒表面阻碍反应的进行,致使反应速率下降,钙离子的浸出率降低。

### 2.2 温度对浸出率的影响

固定试验条件:液固体积质量比 40:1、氯化铵浓度 20%、搅拌转速 300 r/min、浸出时间 60 min,考察  $\text{Ca}^{2+}$  浸出率随温度的变化情况,试验结果见图 4。

由图 4 可得,随着温度的升高, $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率先升高后降低。当温度为 55 °C 时,浸出率最高,为 90.4%。原硅酸的稳定性随着温度的升高急剧降

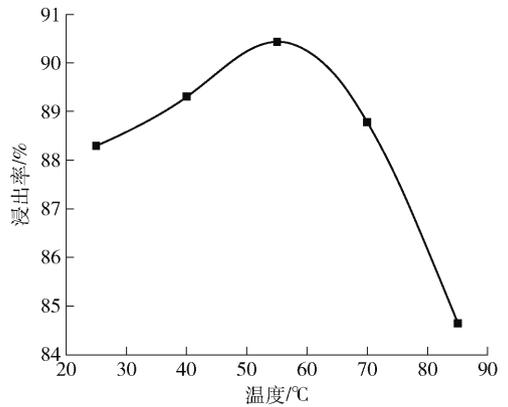


图 4 浸出率随温度的变化

Fig. 4 Change trend of leaching rate with temperature

低。当温度小于 55 °C 时,温度的升高促进了离子在颗粒中的扩散, $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率随着温度的升高而升高;当温度过高时,硅酸二钙与氯化铵反应直接生成  $\text{SiO}_2$  附着在镁还原渣表面,阻碍离子的扩散。

考虑到能源消耗,选择低温 25 °C。另外,为了使原硅酸充分地分解为二氧化硅沉淀,以得到较为纯净的含钙溶液,故选择浸出时间为 60 min。

### 2.3 氯化铵浓度对浸出率的影响

固定试验条件:液固体积质量比 40:1、搅拌转速 300 r/min、浸出时间 60 min、反应温度 25 °C,考察  $\text{Ca}^{2+}$  浸出率随氯化铵浓度的变化情况,试验结果见图 5。

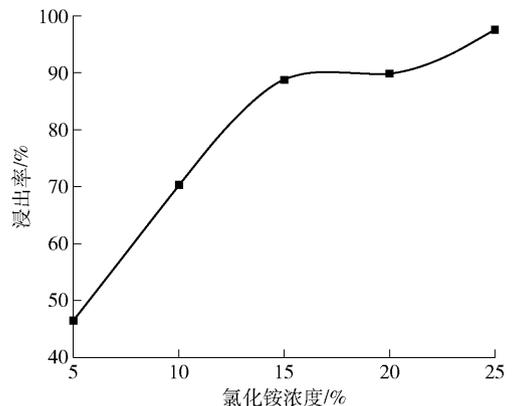


图 5 浸出率随氯化铵浓度的变化

Fig. 5 Change trend of leaching rate with concentration of ammonium chloride

由图 5 可得, $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率随着氯化铵浓度的升高而升高。氯化铵浓度小于 15% 时, $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率随氯化铵浓度的变化较大。在 5% 氯化铵浓度条件下,钙的浸出率仅为 46.6%,而当氯化铵浓度为

15%时,钙的浸出率急剧升高到 88.7%,接近增加到 2 倍。氯化铵浓度超过 15% 时,钙的浸出率增加趋缓。当氯化铵浓度为 25% 时,钙的浸出率为 96.7%,与 15% 氯化铵浓度相比,仅增加了 8%。随着反应的进行,生成的氨水变多,溶液的酸性减弱,并逐渐转变为碱性,这导致反应无法继续进行。随着氯化铵浓度的增加,单位体积溶液由酸性转变为碱性时溶解钙的能力增大,镁还原渣中钙的浸出率增大。

## 2.4 液固体积质量比对浸出率的影响

固定试验条件:反应温度 25 ℃、氯化铵浓度 20%、搅拌转速 300 r/min、浸出时间 60 min,考察  $\text{Ca}^{2+}$  浸出率随液固体积质量比的变化情况,试验结果见图 6。

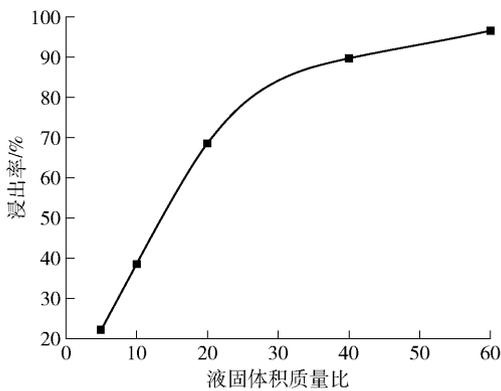


图 6  $\text{Ca}^{2+}$  浸出率随液固体积质量比的变化

Fig. 6 Change of  $\text{Ca}^{2+}$  leaching rate with liquid-mass volume/mass ratio

由图 6 可知,  $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率随着液固体积质量比的增大而增大。液固体积质量比小于 20 时,  $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率随液固体积质量比的增大呈线性增长,浸出率由 22.3% 增加到 68.6%。这是因为随着液固体积质量比的增加,溶液中镁还原渣加入量减少,而溶液溶解的  $\text{Ca}^{2+}$  总量不变,从而使浸出率线性增长。当液固体积质量比大于 20 时,此时溶液中固体含量较少,氯化铵开始过量,镁还原渣中钙进一步被浸出,从而使  $\text{Ca}^{2+}$  的浸出率缓慢升高。

## 2.5 浸出渣 XRD 分析

在较优工艺参数温度 25 ℃、氯化铵浓度 20%、液固体积质量比 40:1、搅拌转速 300 r/min、浸出时间 60 min 的条件下,对试验结束后的洗涤和未洗涤浸出渣进行 XRD 分析,分析结果见图 7。

由图 7 可知,经洗涤和未经洗涤的浸出渣在

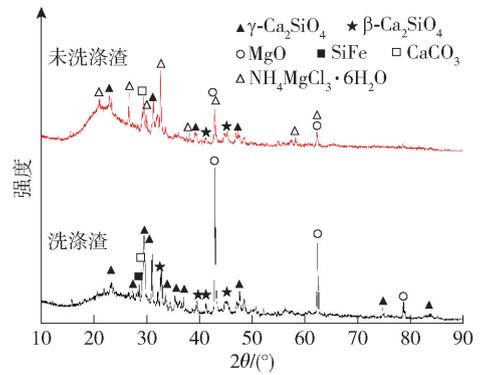


图 7 洗涤渣与未洗涤渣烘干后的 XRD 结果

Fig. 7 XRD results of washed residue and un-washed residue via baking

$2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$  存在馒头峰,为无定形二氧化硅的峰,当浸出渣经洗涤干燥后,硅酸二钙相的特征峰明显减弱,而氧化镁相特征峰几乎未变化。这表明氯化铵能选择性浸出镁还原渣中的钙。当浸出渣未洗涤时,渣中残留的氯化铵会继续与镁还原渣中的物质反应,最终形成氯化镁等物质。利用该特点可以对浸出渣进行处理减少浸出渣后续盐酸的用量。

洗涤渣与未洗涤渣的成分见表 2。产物碳酸钙的化学成分见表 3。

表 2 洗涤渣与未洗涤渣的成分

Table 2 Composition of wash residue and unwashed residue

成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	N
洗涤渣	20.2	59.4	8.32	5.10	1.38	5.27	0.33	/
未洗涤渣	16	49.5	5.65	5.95	1.16	3.82	14.6	2.61

表 3 产物碳酸钙的化学成分

Table 3 Composition of calcium carbonate product

	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	其它
含量	99.1	0.28	0.12	0.38	0.12

## 3 结论

利用氯化铵对杂质的选择性浸出的特点,提出氯化铵浸出镁还原渣工艺路线,该工艺可以实现镁还原渣钙硅资源的提取和零排放。针对工艺中的浸出过程,考察各单因素条件对钙浸出率的影响,得到如下试验结果。

1)采用氯化铵浸出镁还原渣的方法,可以实现镁还原渣中 $\text{Ca}^{2+}$ 的单独浸出,浸出反应的实质是硅酸二钙与氯化铵电离的氢离子反应,温度与氯化铵浓度的升高有利于反应的进行。

2)在本文试验条件下, $\text{Ca}^{2+}$ 的浸出率随液固体积质量比、氯化铵浓度的增大而增加。当温度超过 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 时,因原硅酸分解为二氧化硅附着在颗粒表面阻碍传质过程,导致 $\text{Ca}^{2+}$ 的浸出率随温度升高而降低。考虑到能源消耗等因素,选择低温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 $60\text{ min}$ 、氯化铵浓度为 $15\%$ 、液固体积质量比为 $40:1$ 为试验条件,该条件下,浸出率达到 $88.7\%$ 。

3)浸出渣物相主要为氧化镁、碳酸钙、二氧化硅等物质。若浸出渣不经洗涤,仅在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,渣中的氧化物会与残留的氯化铵继续反应,生成相应的氯化物,其可通过简单的水洗操作除去,再通过少量的酸洗就可获得较为纯净的含硅原料。这也为镁还原渣制备含硅原料提供一个思路。

#### [参考文献]

[1] KARAKULAK E. A review: past, present and future of grain refining of magnesium castings[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(3): 355-369.

[2] GONZÁLEZ Y, NAVARRN A, JELDRES R I, et al. Hydrometallurgical processing of magnesium minerals—A review[J]. Hydrometallurgy, 2021, 201(7): 105573.

[3] WANG Xiaobin, YAN Xiang, LI Xiuying. Environmental risks for application of magnesium slag to soils in China[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2020, 19(7): 1671-1679.

[4] FAN B G, JIA L, LI B, et al. Study on desulfurization performances of magnesium slag with different hydration modification[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2018, 20(3): 1-10.

[5] 笱和平, 怀民, 赵海晋, 等. 镁渣替代石灰石配料外加剂的选择及掺量的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, (4): 27-29.

ZAN Heping, DING Huaimin, ZHAO Haijin, et al. Research on additive and its content when magnesium slag as substitute of limestone[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, (4): 27-29.

[6] 梁文杰, 李健生. 用镁渣、磷渣配料提高熟料质量[J]. 河南建材, 2002, (1): 12-14.

LIANG Wenjie, LI Jiansheng. Promote quality of clinker by admixture of magnesium slag and phosphorus slag[J]. Henan Building Materials, 2002, (1): 12-14.

[7] 詹学斌, 孟祥金. 利用镁渣代替部分原料配料煅烧熟料[J]. 水泥, 1997, (6): 8-9.

ZHAN Xuebin, MENG Xiangjin. Using magnesium slag to instead of some raw material to calcine clinker[J]. Cement (Chinese),

1997, (6): 8-9.

[8] 彭小芹, 王开宇, 龚明非, 等. 镁渣硅酸盐水泥的性能[J]. 土木建筑与环境工程, 2011, 33(6): 140-144.

PENG Xiaoqin, WANG Kaiyu, GONG Mingfei, et al. Properties of portland cement with magnesium slag[J]. Journal of Chongqing Jianzhu University, 2011, 33(6): 140-144.

[9] 彭小芹, 王开宇, 李静, 等. 镁渣的活性激发及镁渣砖制备[J]. 重庆大学学报:自然科学版, 2013, (3): 48-52.

PENG Xiaoqin, WANG Kaiyu, LI Jing, et al. Hydraulic potential stimulation and bricks preparation of magnesium slag[J]. Journal of Chongqing University, 2013, (3): 48-52.

[10] 赵爱琴. 利用镁渣研制新型墙体材料[J]. 山西建筑, 2003, (17): 48-49.

ZHAO Ai qin. Utilize magnesia slag to produce new wall materials [J]. Shanxi Architecture, 2003, (17): 48-49.

[11] FAN Baoguo, JIA Li, HAN Fei, et al. Study on magnesium slag desulfurizer modified by additives in quenching hydration [J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2019, 21(5): 1211-1223.

[12] FAN Baoguo, JIA Li, LI Ben, et al. Study on desulfurization performances of magnesium slag with different hydration modification [J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2018, 20(3): 1-10.

[13] 姬克丹, 侯宇, 邓贺, 等. 激冷水合改性镁渣脱硫剂性能实验[J]. 环境工程学报, 2016, 10(012): 7235-7240.

Ji Kedan, Hou Yu, Deng He, et al. Experiment on desulfurization performance of magnesium slag modified by quenching hydration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(12): 7235-7240.

[14] 冯乐, 韩飞, 乔晓磊, 等. 镁渣湿法脱硫性能的实验研究 [J]. 环境污染与防治, 2018, 40(10): 1112-1115, 1121.

FENG Le, HAN Fei, QIAO Xiaolei, et al. Experimental study on wet desulfurization performance of magnesium slag[J]. Environmental Pollution and Control, 2018, 40(10): 1112-1115, 1121.

[15] YAMANAKA S, ITO N, AKIYAMA K, et al. Heterogeneous nucleation and growth mechanism on hydrophilic and hydrophobic surface [J]. Advanced Powder Technology, 2012, 23(2): 268-272.

[16] MAO S, LIU Y, ZHANG T A, et al. Nano- $\text{CaCO}_3$  synthesis by jet-reactor from calcium carbide slag[J]. Materials Research Express, 2020, 7(11): 115003.

[17] 瞿其曙, 何友昭, 涂五二, 等. 超细二氧化硅的制备及研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2000, (5): 57-63.

QU Qishu, HE Youzhao, TU Wuer, et al. Synthesis of ultra-fine  $\text{SiO}_2$  and its research progress[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2000, (5): 57-63.

[18] SUN Yong, YANG Gang, LI Kevin, et al.  $\text{CO}_2$  mineralization using basic oxygen furnace slag: process optimization by response surface methodology[J]. Environ Earth Sci, 2016, 75(19): 1335.