

引文格式:马振宇,刘燕,李小龙,等. 硅热法镁渣的二段式盐酸浸出试验研究[J]. 中国有色冶金,2025,54(2):65-74.

MA Zhenyu, LIU Yan, LI Xiaolong, et al. Experimental study on two-stage hydrochloric acid leaching of magnesium residue by silicothermic method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 65-74.

硅热法镁渣的二段式盐酸浸出试验研究

马振宇^{1,2}, 刘 燕^{1,2}, 李小龙^{1,2}, 张延安^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘 要] 我国镁还原渣堆存量高达 5 000 万 t, 目前利用方法主要集中在制备建筑材料、胶凝材料和墙体材料等, 张延安教授团队提出“浸钙-净化-电解-碳化”工艺处理镁还原渣制备食品级碳酸钙粉体的新方法, 本文对工艺中的浸钙过程进行研究, 提出盐酸二段式浸出方法, 并采用单因素试验考察各工艺参数对镁渣中金属元素浸出的影响, 得到以下主要结论。二段式盐酸浸出通过控制第一段浸出过程盐酸加入量控制硅胶的生成, 有效避免了浸出的不利影响; 在一段浸出工艺参数盐酸浓度 3 mol/L、液固比 5 L/kg、时间 60 min, 二段浸出工艺参数盐酸浓度 2.4 mol/L、液固比 5 L/kg、浸出时间 30 min, 且全程在转速 500 r/min 搅拌强化的条件下, 钙、镁、铁、铝四种金属的浸出率分别达到 99.15%、96.45%、58.43% 和 90.21%; 含钙浸出液中钙元素含量为 45.1 g/L, 相当于氯化钙浓度为 125 g/L, 具有较高的浓度, 后续净化以后可通过电解等工序生产食品级碳酸钙等高附加值产品。该工艺产生的尾渣可以作为硅铁的原料, 能有效实现镁还原渣废弃物的资源高效化利用。

[关键词] 硅热法; 镁还原渣; 盐酸浸出; 二段式浸出; 硅胶; 食品级碳酸钙; 硅铁; 资源高效利用

[中图分类号] TF803.21 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0065-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.007

我国连续多年稳居镁第一生产大国, 主流的镁生产方式为硅热法炼镁^[1]。该方法每生产 1 t 镁会产生 4~6 t 富钙镁还原渣^[2], 同时消耗大量的能源并造成严重污染。据统计, 我国原镁产量占世界产量的 80% 以上。目前我国镁还原渣的堆存量非常庞大, 仅 2020 年我国排放量超过 500 万 t, 多年累积堆存量高达 5 000 万 t^[3]。随着国内外对镁及镁合金需求的增长, 金属镁的产量会进一步增加, 富钙镁还原渣的排放量也会继续增大。

富钙镁还原渣的资源化利用一直是镁工业界重

点关注的热点问题。国内学者展开了相关研究工作, 主要集中在利用镁还原渣制备水泥熟料^[4,5]或混合材^[6,7]等建筑材料、胶凝材料^[8]、墙体材料^[9]等。此外, 镁还原渣还应用于膏体充填材料^[10,11]、工业脱硫剂^[12-14]、农业肥料^[15,16]或微晶泡沫玻璃^[17]等领域, 或者以催化剂^[18]等形式在矿产固废处理中得到相关应用。

虽然国内对镁还原渣的综合利用进行了较多研究, 但目前上述技术仍处于实验室阶段, 并未得到工业推广。东北大学张延安教授团队基于镁还原渣的化学构成, 提出了镁还原渣资源化综合利用的创新工艺, 即“浸钙-净化-电解-碳化”制备食品级碳酸钙粉体的新方法^[19]。该工艺围绕机械驱动下镁还原渣高效浸出、浸出溶液多金属元素分离与净化、CaCl₂溶液电解与碳化工序三大部分展开。该工艺具有浸出效率高、浸出条件温和、无废水和无二次废渣排放等工艺优势。

为探究本工艺路线下镁还原渣二段式盐酸浸出

[收稿日期] 2024-09-26

[第一作者] 马振宇 (1999—), 男, 辽宁鞍山人, 硕士研究生, 主要从事化工与技术研究。

[通信作者] 刘燕 (1970—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事反应器的物理数值模拟、冶金反应工程、化学工程与技术研究。

[基金项目] 中国博士后科学基金第 16 批特别资助 (站中) (2023T160088); 国家自然科学基金青年基金 (52304324)。

的最佳工艺条件,本文以盐酸为浸出剂,在固-液机械搅拌体系下,系统考察盐酸添加量、液固比、搅拌转速、浸出时间等因素对镁渣中金属元素浸出效果的影响规律。计算不同因素下镁渣中金属元素的浸出效率,确定最优浸出工艺条件,为工业化生产提供必要理论指导。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

硅热法镁还原渣盐酸浸出试验使用的原料来自宝武集团某炼镁厂;浸出剂为国药集团化学试剂沈阳分公司生产的盐酸(分析纯 12 mol/L);稀释用水为实验室去离子水机(HYP-QX-UP,惠仪浦北京环保科技有限公司)所生产的去离子水。

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)与 X 射线衍射仪(XRD)检测镁还原渣的化学成分及物相,结果分别见表 1、图 1。镁还原渣的主要成分为 CaO、SiO₂和 MgO 等,镁还原渣的主要物相成分为 Ca₂SiO₄。

表 1 硅热法镁还原渣的化学成分组成(质量百分比)

Table 1 Chemical composition of magnesium residue by silicothermic method(mass percent) %

成分	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	其他
含量	56.38%	30.10%	7.27%	3.27%	0.90%	1.84%

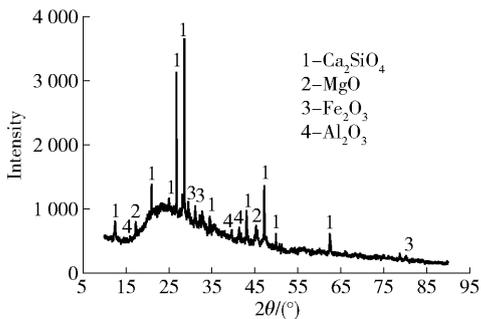


图 1 硅热法镁还原渣 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of magnesium residue by silicothermic method

1.2 试验装置

试验用到的主要设备有数显搅拌器(DSX-120,杭州仪表电机有限公司),恒温水浴锅(HH-6,常州荣华仪器制造公司),若干玻璃烧杯。试验装置连接如图 2 所示。



图 2 试验用反应装置

Fig. 2 Figure for experimental reaction apparatus

1.3 分析测试手段与计算方法

本试验的分析测试手段包括:用 X-荧光光谱仪(XRF)(ZSX Primus VI,日本理学公司)检测分析原料及浸出后余渣中各元素含量(质量分数)、用 X-射线衍射仪(XRD)(D8 ADVANCE,德国布鲁克公司)分析原料及浸出后余渣中的物相组成、使用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)(Prodigy Plus,美国利曼)进行浸出获得的滤液的金属元素含量检测。

镁还原渣浸出率的计算可采用两种方式:硅元素锚定法和质量净减少法。由于浸出液的钙离子浓度较高,导致滤渣中钙离子很难被完全洗涤,因此针对钙离子的浸出率计算方式采用前者,其他离子的计算方式采用后者。

硅元素锚定法认为浸出前后镁还原渣和硅渣中硅元素的质量不变,采用原渣和硅渣的 XRF 计算结果进行计算各种金属元素的浸出效果,计算公式见式(1)。

$$\eta = 100\% \times \left(\frac{q_0^M - q_1^M}{q_0^{Si} - q_1^{Si}} \right) / \frac{q_0^M}{q_1^M} \quad (1)$$

式中: q_0^M 为原始镁还原渣中金属元素的质量比,%; q_0^{Si} 为原始镁还原渣中硅元素的质量比,%; q_1^M 为浸出后硅渣中金属元素的质量比,%; q_1^{Si} 为浸出后硅渣中硅元素的质量比,%。

质量净减少法需要测定初始镁还原渣质量和浸

出后硅渣干燥后质量,然后计算洗涤后残渣中金属元素质量,进行简单加减计算求得浸出率,计算公式见式(2)。

$$\eta = 100\% \times \frac{m_0^M - m_1^M}{m_1^M} \quad (2)$$

式中: m_0^M 为原始镁还原渣中金属元素的质量,g; m_1^M 为浸出后硅渣中金属元素的质量,g。

1.4 试验原理与试验流程设计

根据表1中的镁还原渣成分表进行计算,每100 g 镁还原渣完全浸出需要消耗 2.508 mol 盐酸。在盐酸用量 2.5 mol/L、液固比 5:1、搅拌速度 500 r/min 条件下试验时,瞬间形成大量硅酸,反应放热导致溶液剧烈蒸发,生成大量水蒸气使固体混合物急剧膨胀。冷却后,溶液呈胶体状,阻碍镁还原渣充分反应,搅拌桨无法接触料浆不能形成有效搅拌。固液分离过程中大量固体颗粒粘附滤纸,难以有效分离。因此调整试验方案,采用两段浸出法:首先用适量盐酸分解硅酸二钙,再补足盐酸将金属元素完全转化为氯盐浸出。两段浸出连续进行,完全结束后再进行固液分离。

通过向固相中加入液相物质,且不进行搅拌的试验方式可在烧杯内混合物的上层获取一层透明的凝胶物质。取部分该样品置于马弗炉中,在 800 °C 下保温 60 min 进行脱水后对所得粉末样品进行 XRD 检测,结果如图 3 所示。脱水处理后的物质为 SiO_2 。

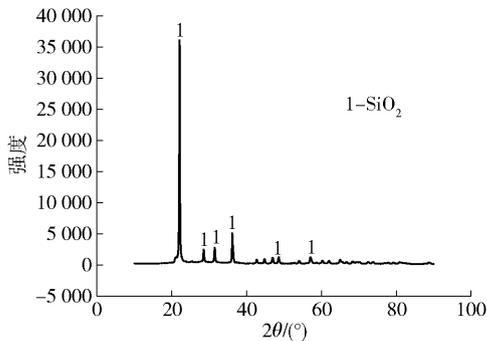


图3 凝胶脱水烧结产物 XRD 分析图

Fig.3 XRD pattern of gel dehydration and sintering products

采用 X 射线荧光光谱仪检测脱水烧结后粉末的化学成分,结果见表 2。该粉末的主要成分为 SiO_2 和少量 CaO , MgO , Al_2O_3 等。证实反应中产生的

凝胶物质为二氧化硅水合物。

表2 凝胶脱水烧结产物的化学成分组成 (质量百分比)

Table 2 The chemical composition of the gel dehydration sintering product (mass percent) %

成分	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	其他
含量	97.48%	1.17%	0.18%	0.19%	0.98%

本试验中所采用的镁还原渣呈粉末状。使用盐酸进行强化搅拌以实现浸出,其反应原理为:向镁还原渣中加入盐酸,使其主要成分 Ca_2SiO_4 分解,钙离子进入溶液。已知硅酸的 $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-12}$, $K_{a2} = 10^{-12}$,经计算可得,将原硅酸完全转化为二氧化硅沉淀,需要调节溶液的 pH 值至 7 以上。原硅酸在碱性条件下转化为二氧化硅进入硅渣中,其他金属氧化物与酸反应进入溶液。

浸出试验设计流程如下所述。

步骤 1: 配制浓度为 10 mol/L 的盐酸,称取质量为 100 g 的镁还原渣若干份。

步骤 2: 安装搅拌器,按照所设定的试验条件进行浸出,同步记录反应时间和现象。

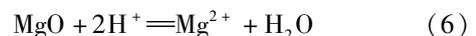
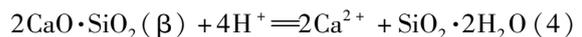
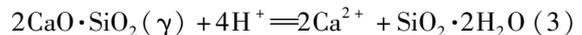
步骤 3: 反应结束后固液分离,测滤液离子浓度计算浸出率,表征洗涤干燥后的滤渣。

步骤 4: 改变试验参数,重复进行试验,寻找最佳浸出条件。

步骤 5: 保留最优条件下的浸出液,检测离子含量并计算浸出率。

2 热力学分析

镁还原渣中金属元素主要以氧化物和硅酸盐的形式存在。浸出过程热力学主要考察各反应能否发生、反应发生的程度。盐酸浸出镁渣的主要反应见式(3)~(6)。



根据浸出镁渣反应中各物质的热力学数据计算得到各反应吉布斯自由能变和反应趋势图;各反应焓变和反应焓趋势图如图 4 所示。由图 4 所知,盐酸浸出过程各反应的吉布斯自由能与各反应焓变均

为负值,说明了反应在标准状态下就能自发反应且为放热反应。

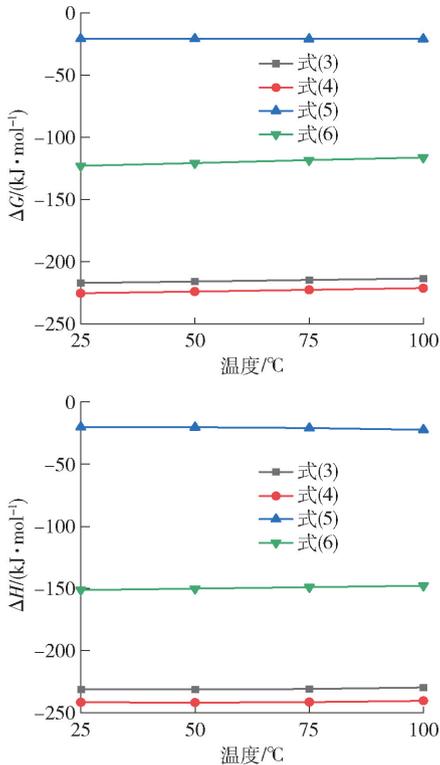


图4 主要反应的理论 $\Delta G-T$ 与 $\Delta H-T$

Fig.4 $\Delta G-T$ and $\Delta H-T$ theory of the main reactions

3 结果与讨论

3.1 第一段浸出试验条件设定

表3展示了探究第一段浸出过程中盐酸添加量、反应时间与搅拌转速对镁还原渣浸出过程的影响所设计的参数取值。通过观察加入盐酸后料浆的形态、搅拌程度以及固液分离的难易程度,并检测pH值,以确定一段浸出的最优条件。

表3 单因素实验表

Table 3 Single factor experimental table

参数变量	取值
第一段盐酸添加量/mol	0.6, 1.2, 1.5, 1.8, 2.4
浸出反应时间/min	15, 30, 45, 60, 75, 90
搅拌转速/($r \cdot \min^{-1}$)	200, 300, 400, 500, 600

3.2 第一段浸出盐酸添加量的试验研究

试验设定的固定试验条件为:单次反应使用

100 g 镁还原渣;液固比 5:1 ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$);搅拌转速 500 r/min ;反应时间 60 min;预配盐酸浓度为 6 mol/L。液固比的调整方式为:按照单因素试验表中所设计的盐酸添加量取相应量的预配浓盐酸,加入去离子水稀释至 500 mL,搅拌均匀后使用。试验现象如图5所示;观察到的反应现象如表4所示。

表4 第一段浸出过程试验现象统计表

Table 4 Statistical table of experimental phenomena in the first stage leaching process

试验编号	盐酸添加量/mol	pH值	搅拌情况	固液分离情况
No.1	0.6	9~10	可以有效搅拌	能实现较彻底的分离
No.2	1.2	7~8	可以有效搅拌	能实现较彻底的分离
No.3	1.5	7~8	可以有效搅拌	能实现较彻底的分离
No.4	1.8	1~2	无法有效搅拌	有少量滤液产生
No.5	2.4	<1	无法有效搅拌	几乎无滤液产生

No.1中加入盐酸后只有极少量的气泡产生,反应器温度无明显升高,停止搅拌后混合液很快分层;No.2中加入盐酸后产生少量气泡,停止搅拌后混合液分层,但分层程度低于No.1;No.3中加入盐酸后产生部分气泡,产生一定的热量,调整基本混合液短时间内不会分层;No.4中加入盐酸后产生较多气泡,混合液略微变绿,产生较多气泡,但不至于溢出;No.5中加入盐酸后快速产生大量气泡,混合液温度快速升高且呈现绿色,并部分溢出烧杯。

由反应现象可知,一段浸出盐酸添加量达到或超过 1.8 mol 时,产生大量硅胶,溶液呈强酸性,不满足一段浸出的要求;一段浸出盐酸添加量不超过 1.5 mol 时,可以在一次浸出过程中阻止硅酸生成;滤液和滤渣可以实现分离,且镁还原渣完全参与反应。

这是因为盐酸与硅酸二钙反应时,硅酸根与氢离子结合生成原硅酸并以凝胶形态析出,同时大量放热造成溶液蒸发,产生大量水蒸气气泡引发胶体膨胀。由于镁还原渣在水中不溶解,盐酸加入后不影响其固态堆积形式,但气泡运动起到了搅拌作用,虽在表面形成硅胶层,但同时也因气泡破裂而破坏此层,进一步加剧了盐酸与镁还原渣的接触,增强了反应激烈程度,造成如图5(e)所示现象。

同时,在表4中No.1~No.3组试验中,由于加入的盐酸量不足,反应的剧烈程度大幅下降。尽管



(a) 0.6 mol/100 g



(b) 1.2 mol/100 g



(c) 1.5 mol/100 g



(d) 1.8 mol/100 g



(e) 2.4 mol/100 g

图5 第一段浸出过程不同盐酸添加量的试验现象

Fig. 5 Experimental phenomena of different hydrochloric acid addition in the first stage leaching process

该反应仍为放热反应,但放热速率较低,且在机械搅拌作用下会被快速均匀到整个混合物体系中,不会在局部堆积形成局部水分快速蒸发,因此呈现图5(a)至(c)中的现象。

3.3 第一段浸出时间的试验研究

考察在不同盐酸添加量条件下,第一段浸出时间对金属元素浸出率及 Ca_2SiO_4 残余率的影响。重复进行试验3.2中的 No. 1 ~ No. 3 组试验,设置盐酸添加量分别为:0.6 mol/100 g 镁还原渣;1.2 mol/100 g 镁还原渣;1.5 mol/100 g 镁还原渣,反应时间为90 min,每隔15 min 取样,反应90 min,深度洗涤干燥后进行 XRF 检测计算金属元素的浸出率;进行 XRD 检测计算 Ca_2SiO_4 残余率。结果如图6和图7所示。

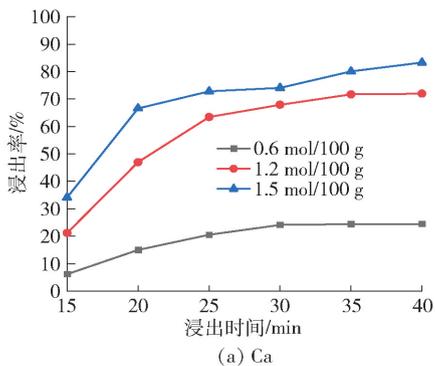
由图6可知,在相同时间内,金属浸出率随盐酸添加量的增加而提高,浸出率的提升速度与盐酸添加量成正相关。在90 min 浸出时间内,钙、镁、铝的浸出率最高可分别提升至85.36%、71.46%、68.36%。铁浸出表现整体较低,始终维持在8%以下,但其变化规律仍与其他三种元素相同。

由图7可知在相同时间内,硅酸二钙分解率随盐酸添加量的增加而提高。盐酸添加量为1.5 mol/100 g 镁还原渣的条件下,硅酸二钙的分解率在60 min 时达到99%,可以认为硅酸二钙已经被完全分解。因此最终确定第一段浸出的盐酸添加量为15 mol/kg 镁还原渣。

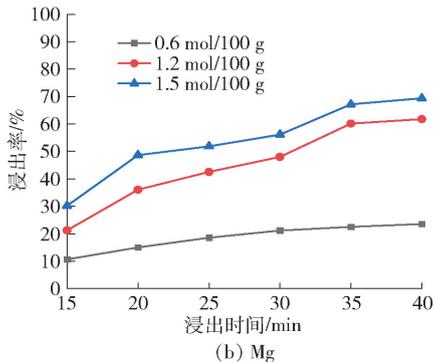
这是因为,搅拌可以使得在局部位置形成的致密硅胶层被机械破坏,同时搅拌也会将堆积在烧杯中的镁还原渣被带动形成悬浊液,增大反应物接触面积,硅酸二钙随时间增加被破坏程度提高。由于总酸量不足,酸被逐渐消耗完,硅酸二钙无法被完全分解。因此在 No. 1、No. 2 组试验中,硅酸二钙分解速率逐步下降甚至停滞。

硅酸二钙的破坏会导致其中的钙元素与氯元素结合进入溶液中,盐酸添加量的增加将会使钙浸出率随之提升。然而,尽管硅酸二钙分解率很高,但是这并不意味着所有的金属元素都能进入溶液。在溶液 pH 值为7~8时,部分钙元素以氧化钙和氢氧化钙的形式存在于剩余渣相中,需要补足盐酸进行进一步浸出。

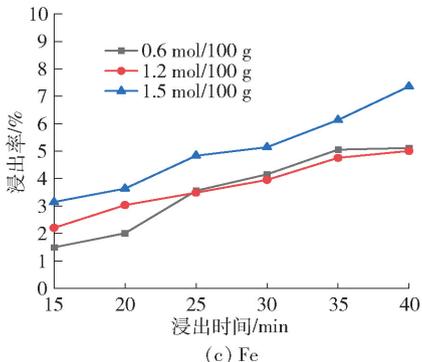
将第一段浸出混合物固液分离得到的溶液进行 ICP 检测,发现其中含有很少量的铁元素。这表明



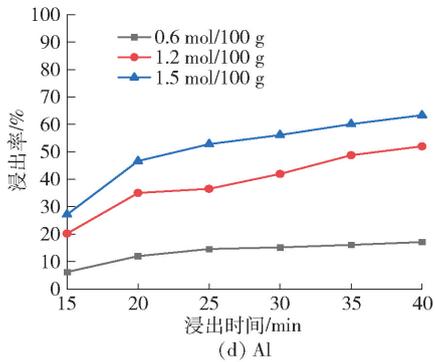
(a) Ca



(b) Mg



(c) Fe



(d) Al

图6 不同盐酸添加量的第一段浸出时间与金属元素浸出率的关系

Fig.6 The relationship between the first stage leaching time and the leaching rate of metallic element with different amount of hydrochloric acid

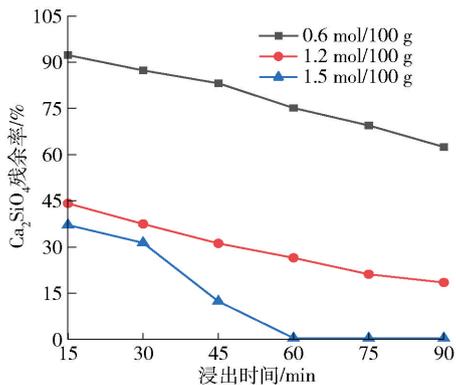


图7 不同盐酸添加量的第一段浸出时间与Ca₂SiO₄残余率的关系

Fig.7 The relationship between the first stage leaching time and the Ca₂SiO₄ residual rate with different amount of hydrochloric acid

一段浸出只能实现对硅酸二钙结构的破坏,避免大量硅胶的快速生成,不能一次性实现镁还原渣的深度浸出,也不能满足所有元素的设计浸出指标,需要进行第二段浸出。

综合考虑浸出效率和硅酸二钙分解率的影响效果,一段浸出较优条件为盐酸添加量 1.5 mol/100 g 镁还原渣、浸出时长 60 min,此条件下,钙浸出率为 74.28%,镁浸出率为 58.93%,铝浸出率为 58.31%,铁浸出率为 5.48%,硅酸二钙分解率为 98.7%。

3.4 第一段浸出搅拌转速对浸出率的影响

重复进行 3.3 中的试验,设置盐酸添加量为 1.5 mol/100 g 镁还原渣,反应时间为 60 min,考察搅拌浆转速分别为 200 r/min、300 r/min、400 r/min、500 r/min、600 r/min 对金属浸出率的影响。反应结束后采样进行 XRF 检测计算金属元素的浸出率;进行 XRD 检测计算 Ca₂SiO₄ 残余率。浸出搅拌转速对金属元素浸出率的影响如图 8 所示。浸出搅拌转速对 Ca₂SiO₄ 残余率的影响如图 9 所示。

结果表明,随着搅拌转速增加,钙浸出率及 Ca₂SiO₄ 分解率均呈现上升趋势,但两者在达到 500 r/min 后,浸出率和分解率的提升效果趋于饱和。搅拌效率在低转速(低于 150 r/min)下因反应体系粘度增大,导致物料混合不充分,接近层流而非湍流状态,固体颗粒与液体接触面积受限,浸出效果和效率降低。随着转速提升,这一问题逐步改善,然而超过

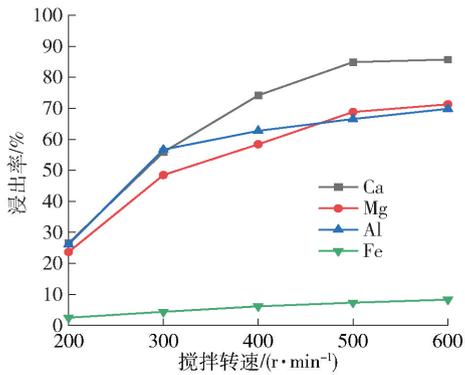


图8 第一段浸出搅拌转速与金属元素浸出率的关系

Fig. 8 The relationship between the initial leaching temperature in the first segment and the leaching rate of metallic element

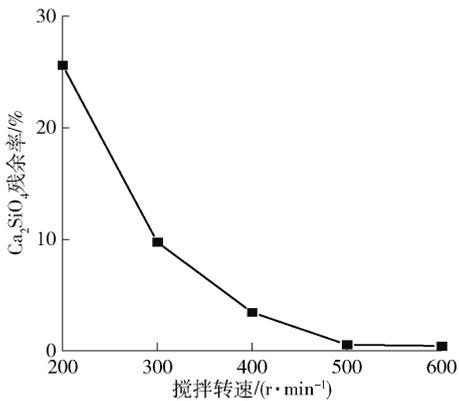


图9 一段浸出搅拌转速与 Ca_2SiO_4 残余率的关系

Fig. 9 The relationship between initial leaching temperature and residual rate of Ca_2SiO_4

500 r/min 时,虽然搅拌效果进一步增强,却可能引发电机过热、设备损坏及料浆溢出等安全问题。因此,综合考虑,选择 500 r/min 作为最优搅拌转速。

3.5 第二段浸出试验条件设定

在一段浸出中已经加入了 1.5 mol 盐酸,因此二段浸出的盐酸补充量应当至少为 1 mol。表 5 为考察第二段浸出过程中盐酸补充量、液固比、搅拌转速对镁还原渣浸出过程的影响所设计的试验参数。需要注意的是,该表中的液固比指两段浸出的液固比之和。

3.6 第二段浸出盐酸补充量对浸出率的影响

预先配制足量 10 mol/L 的盐酸,按照表 5 中所设计的盐酸添加量取相应量的浓盐酸,加入去离子

表 5 第二段浸出过程试验参数设定表

Table 5 Setting table of experimental parameters for the second stage leaching process

试验编号	盐酸补充量/ mol	液固比/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	搅拌转速/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)
No. 6	1.0	7:1	300
No. 7	1.1	8:1	400
No. 8	1.2	9:1	500
No. 9	1.3	10:1	600

水稀释至 500 mL,搅拌均匀直接添加至一段浸出完成后的料浆中。试验设定的固定试验条件为搅拌转速 500 r/min;反应 30 min 后,取出浸出渣进行洗涤与检测。各种金属的浸出率趋势如图 10 所示。

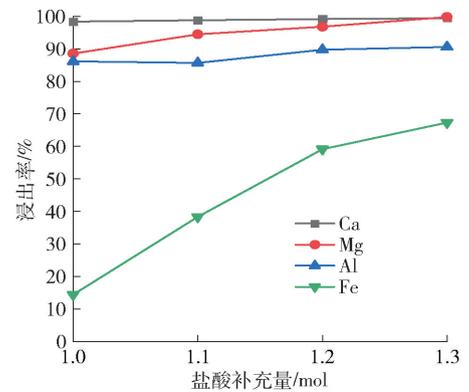


图 10 二段浸出盐酸补充量与金属元素浸出率关系

Fig. 10 The relationship between the supplement amount of hydrochloric acid and the leaching rate of metal elements in the second stage leaching

随着第二段浸出盐酸添加量的增加,铁浸出率逐渐提高,由于其他金属元素在一段浸出时已经有很高的浸出率,所以第二段浸出时提升并不明显。盐酸添加量达到 1.2 mol 后,铁浸出率达到 50% 以上,满足设计指标。

这是由于铁元素形成氢氧化物沉淀的 pH 值相较于其他元素更低,同时,铁元素也是镁还原渣中所有金属元素中活动性最低的元素,因此铁往往是最后从固相进入液相的。理论上,按照计算需要的盐酸量为 2.508 mol/100 g 镁还原渣,然而,由于在镁还原渣中存在镁粒,实际消耗的盐酸量要略大于理论值。因此盐酸添加量不足不能使得铁元素有效的转化为离子进入溶液。铝元素由于本身占比不高,

这一趋势不明显,但仍有所增长。

考虑到后续多金属元素溶液净化除杂的方便,确定二段浸出的盐酸添加量为 1.2 mol/100 g 镁还原渣,钙、镁、铁、铝元素浸出率分别达到 99.15%, 96.45%, 58.43%, 90.21%。

3.7 第二段浸出液固比对浸出率的影响

取 1.2 mol 的浓盐酸,加入去离子水稀释至表 5 中所设计的液体量,搅拌均匀后直接添加至一段浸出完成后的料浆中,搅拌转速 500 r/min;反应 30 min 后,取出浸出渣进行洗涤与检测。各种金属的浸出率趋势如图 11 所示。

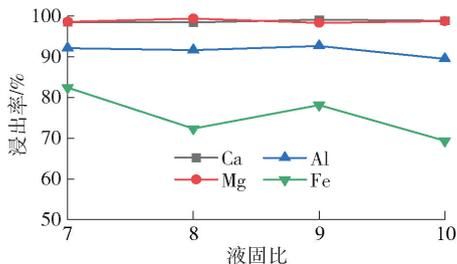


图 11 二段浸出液固比与金属元素浸出率关系

Fig. 11 Relationship between liquid-solid ratio and leaching rate of metal elements in two-stage leaching

各组浸出试验的指标基本相同,且均达到设计指标。在所添加酸量一定的条件下,酸的浓度不影响浸出率。为保证高金属利用率,需要洗涤浸出渣,而浸出过程液固比越高,越能节约洗涤过程的用水量,因此最终确定的二段浸出液固比为 10:1。

3.8 第二段浸出搅拌转速的试验研究

取 1.2 mol 的浓盐酸,加入去离子水稀释液固比为 10:1,搅拌均匀后直接添加至一段浸出完成后的料浆中,分别设置搅拌浆转速为 300 r/min、400 r/min、500 r/min、600 r/min 进行试验;反应 30 min 后采样进行 XRF 检测计算金属元素的浸出率。结果如图 12 所示。

结果表明,随着搅拌转速增加,钙与其他金属的浸出率均呈现上升趋势,但超过 500 r/min 后,钙、镁、铝的浸出率提升效果趋于饱和。与第一段浸出相似,搅拌转速超过 500 r/min 时,多次发生因搅拌强度高导致的容器破裂和浆液溢出等危险状况;同时,500 r/min 的转速已经实现预期指标。因此,综合考虑,选择 500 r/min 作为最优搅拌转速。

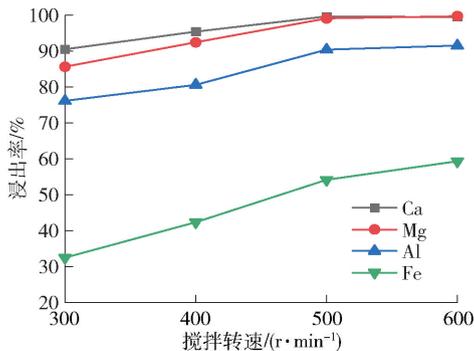


图 12 第二段浸出搅拌转速与金属元素浸出率的关系

Fig. 12 The relationship between the initial leaching temperature in the second segment and the leaching rate of metal elements

3.9 浸出方案的最终确定

为尽可能提高浸出率,同时考虑到反应器在设计制造时的便捷性,确定二段盐酸浸出的优化工艺参数:每 kg 镁还原渣加入盐酸量为 27 mol,其中一段浸出加入 15 mol,二段浸出加入 12 mol;一段浸出液固比 5:1、两段浸出液固比 10:1;两段浸出时间分别为 60 min、30 min;全程需要转速 500 r/min 的搅拌强化。最终获得的浸出液如图 13 所示,其成分见表 6,所得的浸出尾渣经洗涤干燥后进行 X 射线荧光光谱仪检测,成分见表 7。

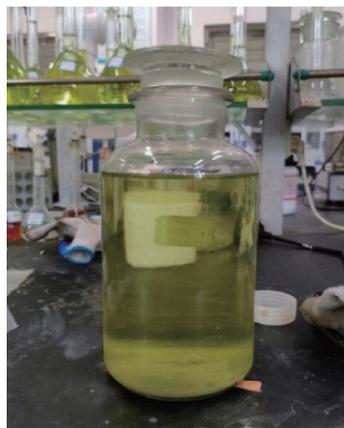


图 13 二段浸出液

Fig. 13 Leachate in two-stage leaching

浸出液通过加入氢氧化钙或氧化钙分级调节 pH,将溶液中的铁元素和镁、铝等金属元素分别沉淀分离获得高纯度的氯化钙溶液。两段式分离后的沉淀分别作为净水剂和炼镁原料加以利用。主要成

分为二氧化硅的浸出渣用作炼制硅铁的原料, 循环成为炼镁过程中的原料之一。

表6 浸出液成分表

Table 6 Leachate composition table g/L

成分	Ca ²⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
含量	45.1	0.617	4.5	1.1

表7 浸出尾渣成分表(质量百分比)

Table 7 Leaching tailings composition table (mass percent) %

成分	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	其他
含量	91.78	1.77	0.39	3.25	0.23	2.58

4 结论

针对我国镁还原渣无法有效利用的现状, 本文使用宝武集团镁冶炼厂产生的镁还原渣, 并对其二段浸出过程进行了研究, 探究了两段浸出的盐酸添加量、搅拌转速、液固比、浸出时间等因素对镁还原渣中钙等金属离子的浸出行为及浸出率的影响。

1) 根据镁还原渣的物相组成, 通过二段式盐酸浸出可有效克服一段浸出工艺中硅胶的不利影响, 提升镁渣中金属元素的提取效率。这是因为在盐酸浸出的过程中产生的硅酸在 pH 值略大于 7 的碱性体系下不再是稳定相, 会自发分解生成二氧化硅。

2) 在一段浸出工艺参数盐酸浓度 3 mol/L、液固比 5 L/kg、时间 60 min, 二段浸出工艺参数盐酸浓度 2.4 mol/L、液固比 10 L/kg、浸出时间 30 min, 且全程在转速 500 r/min 搅拌强化的条件下, 钙、镁、铁、铝四种金属的浸出率分别达到 99.15%、96.45%、58.43% 和 90.21%。

3) 含钙浸出液中钙元素含量为 45.1 g/L, 相当于氯化钙浓度为 125 g/L, 具有较高的浓度; 其余杂质金属元素可以在浸出溶液多金属元素分离与净化工艺中被完全去除, 浸出液质量较高。该浸出液进一步通过电解等工序可以生产食品级碳酸钙等高附加值产品, 浸出尾渣经过处理可以作为硅铁原料, 该工艺有效实现了镁还原渣废弃物的资源高效化利用。

[参考文献]

[1] 冀宗辉, 韩继标, 郭军华, 等. 电石渣为钙源的硅热法炼镁煅烧过程[J]. 材料与冶金学报, 2021, 20(1): 50-56.

Ji Zonghui, HAN Jibiao, GUO Junhua, et al. Study on calcination process of magnesium smelting by silicothermic reduction with calcium carbide slag as calcium source [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2021, 20(1): 50-56.

[2] 郑芮, 马昱旻, 杨博, 等. 硅热法热态镁渣干法固碳的可行性研究[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(10): 3386-3397.

ZHENG Rui, MA Yuwen, YANG Bo, et al. Research on reaction feasibility between magnesium slag and CO₂ at dry and high-temperature environment after silicothermic reduction process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(10): 3386-3397.

[3] 王勤勤, 苗振华, 孙娟, 等. 府谷县金属镁还原渣潜在环境问题和资源化利用研究[J], 质量与认证, 2023(3): 78-80.

WANG Qinqin, MIAO Zhenhua, SUN Juan, et al. Research on potential environmental issues and resource utilization of magnesium reduction residue in Fugu county [J], China Quality Certification, 2023(3): 78-80.

[4] 崔自治, 张晓龙, 李姗姗. 镁渣用作水泥基活性掺合料的研究与展望[J]. 混凝土, 2014(11): 78-80.

CUI Zizhi, ZHANG Xiaolong, LI Shanshan. Research and prospect of magnesium slag as cement-based active admixture [J]. Concrete, 2014(11): 78-80.

[5] 朱忠南, 吕国志, 李晓飞, 等. 高铁赤泥熔融还原过程中钠铝硅的行为研究[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(6): 773-780.

ZHU Zhongnan, LV Guozhi, LI Xiaofei, et al. Study on the behavior of sodium, aluminum and silicon in the melting reduction of high-iron red mud [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023, 14(6): 773-780.

[6] 张泽鹏, 宋慧平, 程芳琴, 等. 镁渣对粉煤灰免烧砖性能的影响研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2014(6): 36-39.

ZHANG Zepeng, SONG Huiping, CHENG Fangqin, et al. Research on effects of magnesium slag on the properties of the fly ash unfired bricks [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2014(6): 36-39.

[7] 刘松辉, 张程管, 学茂, 等. CO₂ 协同镁渣基固废制备纤维板及其性能与微结构[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(9): 2166-2178.

LIU Songhui, ZHANG Chengguan, XUE Mao, et al. Properties and microstructure of fiberboard prepared from CO₂ and magnesium slag [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(9): 2166-2178.

[8] 孙伟吉, 刘浪, 侯东壮, 等. 改性镁渣的物化特性及水化活性试验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(12): 3877-3884.

SUN Weiji, LIU Lang, HOU Dongzhuang, et al. Experimental study on physicochemical properties and hydration activity of modified magnesium slag [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(12): 3877-3884.

[9] 刘浪, 谢磊, 朱梦博, 等. 超高流动性改性镁渣基填充材料的性能[J]. 工程科学学报, 2023, 45(8): 1324-1334.

LIU Lang, XIE Lei, ZHU Mengbo, et al. Properties of ultrahigh

- fluidity modified magnesium slag-based filling materials [J]. Journal of Engineering Sciences, 2023, 45(8): 1324 - 1334.
- [10] 李亚芳. 镁还原渣填充材料的制备及其性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.
- LI Yafang. Preparation and performance investigation of filling material derived from magnesium reduction residue [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017.
- [11] 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(12): 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.
- [12] 段丽萍, 寇斌达, 姬克丹, 等. 镁渣应用于循环流化床锅炉脱硫的试验[J]. 热力发电, 2016, 45(1): 82 - 86.
- DUAN Liping, KOU Binda, Ji Kedan, et al. Experimental research on desulfurization performance of magnesium slag in circulating fluidized bed boiler [J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(1): 82 - 86.
- [13] 郭静静, 郭世平, 高波. 金属镁冶炼还原渣脱硫性能[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(6): 68 - 73.
- GUO Jingjing, GUO Shiping, GAO Bo. Desulfurization performance of magnesium reduction slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(6): 68 - 73.
- [14] XIA Dehong, REN Ling, CHEN Zeliang. Study of Ca-Mg-S-Si fertilizer produced by magnesium slag[J]. Advanced Materials Research, 2012, 1477: 3166 - 3170.
- [15] 毛嘉. 镁还原渣制备硅钙镁复合肥料工艺应用基础研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- MAO Jia. Fundamental research on the application of processes for preparing silicon-calcium-magnesium compound fertilizer from magnesium reduction slag [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [16] 杨卓晓, 李明照, 吴翔. 添加剂对镁还原渣泡沫玻璃性能的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(2): 29 - 31, 54.
- YANG Zhuoxiao, LI Mingzhao, WU Xiang. Effect of additive on properties of magnesium slag foam glass [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(2): 29 - 31, 54.
- [17] GUO J H, ZHANG T A, HAN J B. Kinetics of extracting magnesium by reduction of prefabricated pellets with silicon-calcium alloy powder under relative vacuum [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33(4): 1271 - 1281.
- [18] CHE Y S, MAI G P, ZHANG S J. Kinetic mechanism of magnesium production by silicothermic reduction of CaO·MgO in vacuum [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(10): 2812 - 2822.
- [19] 严艳文, 刘燕, 毛帅东, 等. 硅热还原炼镁中固体废渣的氨浸提钙[J]. 材料与冶金学报, 2021, 20(1): 192 - 197.
- YAN Yanwen, LIU Yan, MAO Shuidong, et al. Ammonia leaching of calcium from the waste residues in magnesium smelting by silicothermic reduction [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2021, 20(1): 192 - 197.

Experimental study on two-stage hydrochloric acid leaching of magnesium residue by silicothermic method

MA Zhenyu^{1,2}, LIU Yan^{1,2}, LI Xiaolong^{1,2}, ZHANG Tingan^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The hydrochloric acid leaching process of magnesium reduction residue by silicothermic method was studied in this paper. A two-stage hydrochloric acid leaching process was established to avoid the adverse effects caused by the formation of silica gel in the leaching process. The optimum technological conditions of two-stage leaching are determined, which meet the requirements of the designed leaching rate. The experimental results show that the decomposition rate of dicalcium silicate can reach 98.7% under the conditions of initial acid concentration 3 mol/L HCl, liquid-solid ratio 5 L/kg and leaching time 60 min. Under the conditions of initial acid concentration 2.4 mol/L HCl, liquid-solid ratio 5 L/kg and leaching time 30 min, the leaching rates of calcium, magnesium, iron and aluminum can reach 99.15%, 96.45%, 58.43%, 90.21%, respectively. The efficient utilization of magnesium reduction slag is realized.

Key words: silicothermic process; magnesium reduction slag; hydrochloric acid leaching; two-stage leaching; silica gel; food-grade calcium carbonate; ferrosilicon; efficient utilization of resources