

盐湖提锂副产镁渣的炼镁工艺研究

乔小斌¹, 李直¹, 徐梓馥^{1,2}, 李雪¹, 黄小锐^{1,2*}, 许光文^{1,2}

(1. 特色资源化工与材料教育部重点实验室(沈阳化工大学), 辽宁 沈阳 110142;

2. 辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要:以提锂副产镁渣为原料,经预处理提纯、除杂后进行高温煅烧,煅烧后的产物与特定比例的氧化钙、萤石、硅铁球磨混合、压片,在高温真空环境下进行还原炼镁实验。采用正交实验法研究了不同工艺参数对镁还原率的影响,利用 XRD、XRF、SEM 和 EDS 对预处理镁渣、煅烧后镁渣、还原镁渣以及还原得到的粗镁的物相、结构、组分和微观形貌等进行研究。结果表明,影响镁还原率的工艺参数依次为:萤石添加量>氧化镁煅烧温度>钙镁摩尔比>氧化钙煅烧温度>制片压强。最优炼镁实验方案为:氧化镁煅烧温度为 800℃、氧化钙煅烧温度为 900℃、钙镁摩尔比为 1.4、压力为 6 MPa、萤石添加质量分数为 5%,此时镁还原率达 83.41%。

关键词:盐湖提锂镁渣;炼镁;正交实验;氧化镁

中图分类号:TF822

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0136-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.027

Study on magnesium production from magnesium slag generated in salt-lake lithium extraction process

QIAO Xiao-bin¹, LI Zhi¹, XU Zi-fu^{1,2}, LI Xue¹, HUANG Xiao-rui^{1,2*}, XU Guang-wen^{1,2}

(1. Key Laboratory of Special Resources Chemicals and Materials (Shenyang University of Chemical Technology),

Ministry of Education, Shenyang 110142, China; 2. College of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Waste magnesium slag generated during the extraction of lithium from salt lake is successively pretreated, purified and calcined at a high temperature. The calcined products are mixed with specific ratios of calcium oxide, fluorite and ferrosilicon for ball milling and pressing, and then used to refine magnesium under the high-temperature and vacuum conditions. The orthogonal experimental method is employed to study the effects of different process parameters on the magnesium reduction rate. The phases, structures, components, and microscopic morphology of pre-treated magnesium slag, calcined magnesium slag, reduced magnesium slag, and crude magnesium obtained from reduction are studied by means of XRD, XRF, SEM, and EDS. The results show that the process parameters affecting the magnesium reduction rate are in order of importance: fluorite addition amount > magnesium oxide calcination temperature > calcium-magnesium ratio > calcium oxide calcination temperature > pressing pressure. The optimal magnesium refining experimental scheme is determined as follows: magnesium oxide is calcined at 800℃, calcium oxide is calcined at 900℃, the molar ratio of calcium-magnesium is 1.4, the pressing pressure is 6 MPa, and the addition amount of fluorite is 5%, under which the reduction rate of magnesium reaches 83.41%.

Key words: magnesium slag from lithium extraction in salt lake; magnesium refining; orthogonal experiment; magnesium oxide

我国锂资源较为丰富,已探明储量约 810 万 t, 占全球探明储量的 6.3%^[1],其中青海、西藏地区的盐湖锂资源储量占全国锂资源储量的 80%左右^[2]。近年来,随着我国新能源、锂离子电池行业的高速发展,我国青藏地区的盐湖提锂产业蓬勃发展且已经形成较大规模的产业集群^[3-6]。由于我国盐湖锂质量浓度低(约 60 mg/L)、高镁锂比(>60),在提锂过程中的除镁阶段会副产大量氢氧化镁镁渣^[3,7]。然

而由于镁渣的镁质量分数低、杂质质量分数高,未被企业有效利用,反而成为固废堆积如山^[8],严重破坏了当地资源环境,亟须对其进行资源化、高值化利用。

镁及镁合金材料由于其质轻、比强度高、抗冲击性强等优点,广泛应用于航空航天、轨道交通、医疗器材、武器装备、汽车等领域^[9-10]。随着汽车轻量化技术的发展,全球对镁的消耗量迅速增加。目前,金属镁

收稿日期:2023-03-13;修回日期:2023-06-16

基金项目:国家重点研发计划(2020YFC1909304)

作者简介:乔小斌(1995-),男,硕士生,主要从事硅热法炼镁工艺研究,1439602293@qq.com;黄小锐(1994-),男,博士,讲师,主要从事金属镁冶炼、菱镁固废处理及碳足迹研究,通讯联系人,huangxiaorui@syuct.edu.cn。

的生产方式主要为皮江法和电解法,其中皮江法生产的金属镁占比约为80%且全部由我国供应^[11-12]。皮江法即以煅烧白云石为镁源、硅铁为还原剂的硅热还原法,是我国生产金属镁的最主要方法^[13-14]。皮江法中煅白需要将白云石在1200℃的高温下煅烧数小时制备,煅白制备阶段消耗大量能源并排放大量的CO₂,对环境造成较大的影响。氢氧化镁的分解温度低,而且分解过程没有CO₂生成,其煅烧分解过程所需燃料少^[15]。因此,氢氧化镁作为皮江法炼镁的镁源能有效地减少煅白制备过程的能耗以及碳排放。

盐湖提锂副产镁渣主要成分为氢氧化镁,经过相应的预处理能使其含量增加,从而满足下游的需求^[8,16-17]。唐志雷等^[8]对盐湖提锂副产镁渣进行预处理,预处理后的样品中Mg²⁺的含量比未预处理样品高23.43%,并利用预处理后的镁渣成功制备了碱式硫酸镁晶须。李贵等^[16]以碳酸氢铵碳化法、煅烧-水化法处理提锂副产镁渣,并对处理后的镁渣进行煅烧处理,从而制备得到高纯氧化镁。而硅热还原法对煅白原料来源无要求,除了如白云石、蛇纹石、水镁石等含镁矿物外,含镁废渣经过相应处理也能成为炼镁用煅白。祁米香等^[18-19]以盐湖氯化镁和电石渣为原料,通过化学合成法以及煅烧法制备炼镁用煅白,最后经过硅热还原法制备金属镁。祁米香等^[19]还以盐湖氯化镁和石灰为原料,采用化学合成法制备得到炼镁用煅白,并通过硅热还原法得到金属镁。

笔者以盐湖提锂副产镁渣为镁源,预处理、煅烧后与氧化钙混配作为炼镁用煅白,通过硅热还原法制备金属镁。采用正交实验研究了氧化镁煅烧温度、氧化钙煅烧温度、钙镁比、制片压力、萤石添加量等工艺参数对镁还原率的影响。

1 实验

1.1 实验原料

盐湖提锂副产镁渣,青海某公司生产;碳酸钙,分析纯,国药集团化学试剂公司生产;萤石,分析纯,阿拉丁试剂公司生产;硅铁,75#,河南安阳硅铁厂生产。

1.2 仪器与设备

烧杯及抽滤瓶,蜀牛试剂公司生产;SHZ-D III循环水式真空抽滤机,上海拓赫仪器公司生产;电热式鼓风干燥箱,上海恒一科学仪器公司生产;分析天平,梅特勒仪器公司生产;FP-400行星式球磨机,

湖南弗卡斯实验仪器公司生产;YLJ-30T压片机,合肥科晶仪器公司生产;GSL-1700管式炉,合肥科晶仪器公司生产;X射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD),荷兰PANalytical公司生产;X射线荧光光谱仪(XRF, PANalytical Axios),荷兰PANalytical公司生产;扫描电子显微镜(SEM, ZEISS MERLIN Compact),德国蔡司公司生产;能谱仪(EDS, Oxford x-max),英国牛津仪器公司生产。

1.3 实验过程

将一定量的提锂副产镁渣放入烧杯中,用玻璃棒捣成碎块状,加入过量蒸馏水,在室温下充分搅拌水洗0.5 h,陈化至有明显分层,倒掉上层清液。加入过量蒸馏水,重复水洗3次。经水洗后,将悬浮液进行抽滤,置于电热式鼓风干燥箱中于120℃干燥至恒重。将干燥后的样品置入马弗炉中煅烧2 h,煅烧后的样品与氧化钙、硅铁、萤石按一定比例混合球磨,经压片机制片后放入高温真空管式炉中进行硅热还原反应2 h。最后对预处理后镁渣、煅烧后镁渣、还原后镁渣以及还原产物进行相应的分析测试。

1.4 正交实验设计

采用5因素4水平正交设计实验研究氧化镁煅烧温度、氧化钙煅烧温度、钙镁摩尔比、制片压强以及萤石添加量等工艺参数对炼镁实验的镁还原率的影响。各影响因素及水平如表1所示。其中氧化镁煅烧温度为500~800℃,氧化钙煅烧温度为900~1200℃,钙镁摩尔比为0.8~1.2,制片压强为6~12 MPa,萤石添加质量分数为0~5%。

表1 炼镁正交因素水平表

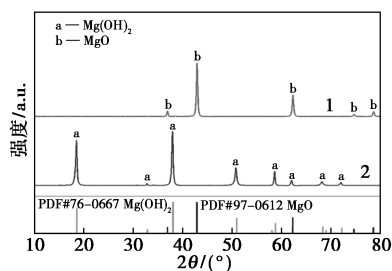
水平	因素				
	氧化镁 煅烧温度 (A)/℃	氧化钙 煅烧温度 (B)/℃	钙镁 摩尔比 (C)	制片 压力 (D)/MPa	萤石添加 质量分数 (E)/%
1	500	900	0.8	6	0
2	600	1000	1.0	8	1
3	700	1100	1.2	10	3
4	800	1200	1.4	12	5

2 结果与讨论

2.1 预处理后镁渣组分、结构分析

盐湖提锂副产镁渣经过预处理、干燥以及煅烧后产物的XRD谱图如图1所示。从图1谱线2中可以看出,经预处理后的镁渣在2θ为18.6、32.9、

38.0、50.9、58.0、62.2、68.3、72.1°附近有明显的尖峰,与标准卡片进行对比发现,与 $Mg(OH)_2$ (PDF#76-0667) 的标准衍射峰相对应,且无明显其他杂质的衍射峰存在。表明经过简单的水洗预处理后,提锂副产镁渣中的其他杂质离子容易被除去,预处理后的镁渣是以氢氧化镁形式存在。从图 1 谱线 1 中可以看出, 2θ 在 36.9、42.9、62.2、74.6、78.5°附近有明显的衍射峰,与 MgO (PDF#79-0612) 的标准衍射峰对应且无其他杂质峰。说明氢氧化镁在煅烧过程中完全分解为氧化镁,镁渣煅烧后产物以氧化镁形式存在。对煅烧产物进行 XRF 组分分析,其中 MgO 的质量分数达 99.38%。表明经过简单水洗预处理后,提锂副产镁渣的镁质量分数大幅度提高,氢氧化镁质量分数可达 99%,可以满足下游产品的要求,这与唐志雷等^[8]研究结果一致。



1—煅烧后产物;2—预处理后产物

图 1 预处理、煅烧后产物的 XRD 谱图

2.2 正交实验结果分析

根据设计的正交实验因素水平表,完成了共计 16 次炼镁实验,各因素水平下的镁还原率结果如表 2 所示。对正交实验结果进行极差分析,结果如表 3 所示,各工艺参数因素对镁还原率的影响如图 2 所示。

表 2 炼镁正交实验结果

序号	因素					镁还原率/ %
	A	B	C	D	E	
1	1	1	1	1	1	67.30
2	1	2	2	2	2	35.25
3	1	3	3	3	3	50.87
4	1	4	4	4	4	78.89
5	2	1	2	3	4	67.81
6	2	2	1	4	3	38.76
7	2	3	4	1	2	46.15
8	2	4	3	2	1	37.03
9	3	1	3	4	2	37.48
10	3	2	4	3	1	63.53
11	3	3	1	2	4	63.69

12	3	4	2	1	3	48.35
13	4	1	4	2	3	76.98
14	4	2	3	1	4	79.05
15	4	3	2	4	1	60.70
16	4	4	1	3	2	38.84

表 3 炼镁正交实验结果极差分析

项	水平	A	B	C	D	E
K avg 值	1	58.08	62.39	52.15	60.21	57.14
	2	47.44	54.15	53.03	53.23	39.43
	3	53.26	55.35	51.11	55.26	53.74
	4	63.89	50.78	66.39	53.96	72.36
最佳水平		4	1	4	1	4
R 值		16.45	11.61	15.28	6.98	32.93

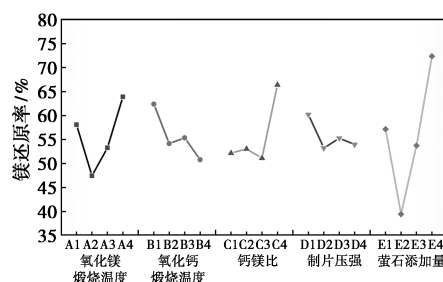


图 2 各工艺参数对镁还原率的影响

极差分析中, K_{avg} 值为该因素、该水平下实验数据求和的平均值,反映该因素对实验结果指标的影响趋势。最佳水平指该因素下最佳 K_{avg} 值对应的水平编号, R 指因素的极差值,反映该因素对实验结果影响的程度,数值越大对结果的影响程度越大^[20]。从表 3 中可以看出,萤石添加质量分数因素的 R 值最大,为 32.93;制片压强因素的 R 值最小,为 6.98。说明萤石添加质量分数对炼镁实验的镁还原率影响程度最大,而制片压强对镁还原率影响程度最小。5 种工艺参数对镁还原率影响程度依次为:萤石添加质量分数>氧化镁煅烧温度>钙镁摩尔比>氧化钙煅烧温度>制片压强。最优的工艺参数为:氧化镁煅烧温度为 800℃,氧化钙煅烧温度为 900℃,钙镁摩尔比为 1.4,制片压力为 6 MPa,萤石添加质量分数为 5%。

从图 2 中可以看出,镁还原率随着氧化钙煅烧温度的增加呈下降趋势,随着钙镁摩尔比的增加呈上升趋势。氧化钙作为反应物,其活性以及质量分数影响着还原反应的进行,氧化钙活性越大、质量分数越高,反应越容易朝右进行,反应进行越充分,镁

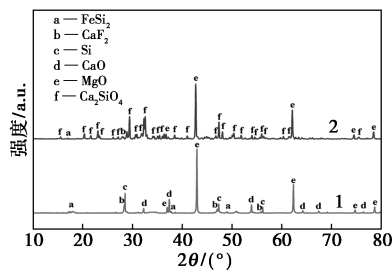
还原率越大^[21]。随着煅烧温度的升高,煅烧后的氧化钙的活性降低,所以镁还原率降低。从图 2 中还可以看出,镁还原率随着制片压力的增加呈下降趋势。这是因为当制片压力超过一定的压力时,球片内的孔隙度变得太小,对镁蒸汽向外扩散不利,影响还原反应的进行^[22]。当萤石添加质量分数在 1%~5% 之间时,镁还原率随着萤石添加质量分数的增加呈升高的趋势,这是因为萤石能够增大氧化物的表面能,加速还原反应的速度^[23]。而当萤石添加质量分数从 0 到 1% 时,镁还原率大幅降低以及镁还原率随氧化镁煅烧温度升高先减少后增大的现象则需要进一步研究。

2.3 最优实验结果分析

以正交实验得到的最优工艺参数在管式炉中进行高温真空硅热还原炼镁实验,实验条件及得到的镁还原率结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,最优实验方案下的镁还原率为 83.41%,大于所有正交实验的结果,满足实际炼镁工业要求。反应前原料以及反应后镁渣的 XRD 测试结果如图 3 所示。

表 4 最优实验条件及镁还原率结果

氧化镁 煅烧 温度/℃	氧化钙 煅烧 温度/℃	钙镁 摩尔比	制片 压力/ MPa	萤石添 加质量 分数/%	还原 温度/ ℃	还原 时间/ h	镁还 原率/ %
800	900	1.4	6	5	1200	2	83.41



1—反应前原料;2—反应后镁渣

图 3 反应前原料以及反应后镁渣的 XRD 谱图

从图 3 谱线 1 中可以看出,反应前原料中有 FeSi₂、CaF₂、Si、CaO、MgO 等对应的特征衍射峰,这与原料配比的成分一致。作为还原剂的硅铁以 FeSi₂ 和 Si 两相的形式存在。从图 3 谱线 2 中可以看出,镁渣的主要成分为 Ca₂SiO₄,这与前人的研究结果一致;反应后的镁渣中未检测出 CaO 的存在,说明 CaO 已经全部转化为 Ca₂SiO₄;此外,还检测到 MgO、FeSi₂、CaF₂ 所对应的衍射峰。反应后镁渣中仍然有 MgO 相存在,说明部分氧化镁未参与反应,

还原反应未反应完全,这与镁还原率的结果一致。硅铁作为还原剂是通过其成分 FeSi₂、Si 两相对氧化镁具有还原能力实现的^[24]。其中同样温度下 Si 的还原能力比 FeSi₂ 对氧化镁的还原能力强,所以还原反应中 Si 首先被消耗。反应后的镁渣中未见 Si 的特征峰,说明此时 Si 已经全部消耗。反应后镁渣中有氧化镁的存在同时有 FeSi₂ 的存在,这是因为 FeSi₂ 还原氧化镁需要在一个较高的温度下进行,此时还原温度较低,FeSi₂ 未完全参与还原反应。CaF₂ 在还原反应中作催化剂,不直接参与反应,所以反应前后的 XRD 谱图均能检测到其特征衍射峰。

利用扫描电子显微镜对还原产物以及反应后的镁渣的微观形貌进行研究,并以能谱分析仪对二者的表面成分进行定量分析,结果如图 4、表 5 所示。

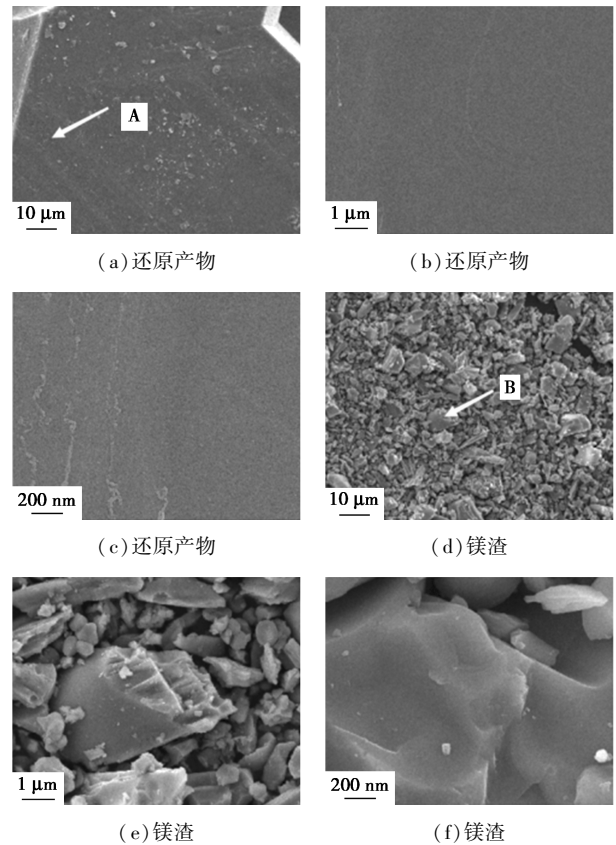


图 4 还原产物以及反应后的镁渣的电镜图

表 5 还原产物及镁渣的 EDS 结果

位置	元素质量分数/%				总计
	O	Mg	Ca	Si	
A	5.46	94.54	—	—	100%
B	43.63	0.60	40.01	15.76	100%

从图 4(b) 及图 4(c) 中可以看出,还原产物的微观表面比较光滑,无明显的缺陷,较为致密。从图

4(a)中可以看出,还原产物表面有明显褶皱以及片状分层现象。硅热还原炼镁实验中,镁以蒸汽形式被还原出来,镁蒸汽遇到冷却的管壁冷凝放热并附着在管壁上形成一层薄薄的金属膜。随着反应的进行,镁蒸汽不断地冷凝在之前形成的金属膜上,最终形成有一定厚度的金属块^[25]。当反应进行到后期,反应速率的减慢以及冷凝区域的温度变化等导致镁蒸汽冷凝过程发生变化,所以还原产物的表面形貌会受到影响。从表 5 中可以看出,还原产物仅由 Mg 和 O 两种元素构成,其中 Mg 质量分数为 94.54%,O 质量分数为 5.46%,说明还原产物即为金属镁,部分氧的存在是因为金属镁化学性质活泼,在样品取出测试的过程中易被环境氧化。工业中,还原出来的金属镁还需要进一步在熔炼车间进行除杂精炼来满足下游产品要求。从图 4(a)中还可以看出,还原后的镁渣主要由粒径在几 μm 到几十 μm 之间的小颗粒组成,颗粒分布较为均匀。从表 5 可知,B 点的化学分子式为 $\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_2\text{Si}_{1.12}\text{O}_{5.44}$,说明镁渣主要成分为 Ca_2SiO_4 以及部分未反应的 MgO ,这与镁渣的 XRD 分析结果一致。从图 4(e)、图 4(f)中可以看出,镁渣的表面较为光滑,缺陷较少,这是镁渣活性较低、不易作为胶凝材料的原因。

3 结论

以提锂副产镁渣为原料,水洗、煅烧处理后与氧化钙混配作为炼镁煅白原料,通过硅热还原法制备金属镁。氧化钙可来源于碳酸锶生产过程的副产石灰。该工艺煅白生产成本低、煅白生产过程的煅烧温度低、能耗小、碳排放低、技术路线可行。

正交实验结果表明,不同工艺参数对镁还原率的影响程度依次为:萤石添加质量分数>氧化镁煅烧温度>钙镁摩尔比>氧化钙煅烧温度>制片压力。在氧化镁煅烧温度为 800°C 、氧化钙煅烧温度为 900°C 、钙镁摩尔比为 1.4、压力为 6 MPa 和萤石添加质量分数为 5% 的最佳工艺条件下,镁还原率达 83.41%,满足工业要求。

参考文献

- [1] 荆凯,朱清,邹谢华,等.新能源背景下锂资源产业链发展研究[J].中国地质,2023,50(2):395-409.
- [2] 刘丽君,王登红,刘喜方,等.国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状[J].中国地质,2017,44(2):263-278.
- [3] 乜贞,伍倩,丁涛,等.中国盐湖卤水提锂产业化技术研究进展[J].无机盐工业,2022,54(10):1-12.
- [4] 姜贞贞,刘高令,卓玛曲西,等.我国锂资源供需现状下西藏盐湖锂产业现状及对策建议[J].盐湖研究,2021,29(3):104-110.
- [5] 马哲,李建武.中国锂资源供应体系研究:现状、问题与建议[J].中国矿业,2018,27(10):1-7.
- [6] 李正山.青海锂矿资源可持续开发路径研究[D].北京:中国地质大学(北京),2017.
- [7] 蒋晨啸,陈秉伦,张东钰,等.我国盐湖锂资源分离提取进展[J].化工学报,2022,73(2):481-503.
- [8] 唐志雷,卿彬菊,樊发英,等.盐湖提锂副产氢氧化镁制备碱式硫酸镁晶须[J].盐湖研究,2017,25(4):64-71.
- [9] Abbasi F, Srinivasan M, Loganathan C, et al. Experimental and numerical analyses of magnesium alloy hot workability[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2016, 4(4): 295-301.
- [10] Jayasathyakawin S, Ravichandran M, Baskar N, et al. Mechanical properties and applications of Magnesium alloy-Review [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 27: 909-913.
- [11] Neelameggham R. 1-Primary production of magnesium [M]//Pekguleryuz M O, Kainer K U, Arslan Kaya A. Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013: 1-32.
- [12] 林如海,孙前.走向新时代的中国镁工业[J].中国有色金属,2019,(3):38-41.
- [13] 车玉思,李玉哲,宋建勋,等.皮江法炼镁工艺在我国的创新进步与发展[J].世界有色金属,2021,(16):5-9.
- [14] 车玉思,杜胜敏,宋建勋,等.金属镁生产新工艺研究现状与进展[J].中国有色金属学报,2022,32(6):1719-1733.
- [15] 杨光.氢氧化镁分解特性的研究[D].沈阳:东北大学,2009.
- [16] 李贵,徐徽,易超,等.盐湖提锂脱镁渣制备高纯轻质氧化镁研究[J].无机盐工业,2015,47(9):73-76.
- [17] 陈文海,吴成友.摩尔配比和矿物掺合料对盐湖提锂镁渣制作磷酸钾镁水泥性能影响的研究[J].盐湖研究,2022,30(3):83-88.
- [18] 祁米香,唐宏学,王树轩,等.利用电石渣和盐湖氯化镁制备金属镁的研究[J].有色金属(冶炼部分),2016,(4):28-31.
- [19] 祁米香,王树轩,杨占寿,等.利用盐湖氯化镁-石灰制备硅热法炼镁用煅白的实验研究[J].盐湖研究,2017,25(1):64-68.
- [20] 宛东,郝加杰,杨发超.基于正交实验的汽车内饰用微孔秸秆纤维/聚丙烯复合材料的制备[J].化工技术与开发,2022,51(12):1-5.
- [21] Zhang C, Wang C, Zhang S, et al. The effects of hydration activity of calcined dolomite (HCD) on the silicothermic reduction process [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 142: 154-160.
- [22] 张元源.硅热法炼镁动力学分析及工艺优化[D].长春:吉林大学,2013.
- [23] Wang C, Zhang C, Zhang S J, et al. The effect of CaF_2 on the magnesium production with silicothermic process [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 142: 147-153.
- [24] 尤晶,王耀武.皮江法炼镁还原机理[J].过程工程学报,2019,3(19):560-566.
- [25] 韩继标,傅大学,郭军华,等.镁蒸气在真空条件下的冷凝行为[J].稀有金属材料与工程,2021,50(9):3361-3365. ■