

煅烧菱镁矿在氯化铵乙二醇溶液中的浸取动力学

欧腾蛟^{1,2}, 卢旭晨¹, 梁小峰^{1,2}, 姚生永^{1,2}

(1. 中国科学院过程工程研究所多相反应实验室, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 系统地研究了菱镁矿的煅烧条件以及煅烧粉在氯化铵乙二醇溶液中的浸取动力学。菱镁矿在 750℃ 下煅烧 2 h 左右能使 $MgCO_3$ 分解完全而 $CaCO_3$ 不分解, 过烧会使晶粒长大, 从而降低浸取速率。在消除外扩散影响的前提下, 浸取过程在反应物(NH_4Cl 与 MgO)以化学计量比反应、氯化铵的初始浓度为 0~1.23 mol/L 时符合未反应收缩核模型 (Unreacted shrinking core model), 且浓度为 1.23 mol/L 时浸取速率达到最大; 浸取速率受表面化学反应控制, 活化能为 44.74 kJ/mol。

关键词: 煅烧菱镁矿; 氯化铵; 乙二醇; 浸取动力学; 未反应收缩核模型

中图分类号: TQ013.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)05-0928-06

1 前言

针对煅烧菱镁矿粉浸取反应动力学, Tkacova 等^[1,2] 定性研究了不同工艺制备煅烧粉的物化性能(孔结构)对浸取反应速率和收率的影响, 指出煅烧与机械活化手段相结合制备的粉体具有最佳的反应速率和收率。Ranjitham 等^[3]研究了煅烧菱镁矿在氯化铵水溶液中的浸取行为, 发现其速率随反应温度(312~353 K)、煅烧温度(973~1173 K, 3 h)、粒度(45~100 μm)和氯化铵浓度(0~0.14 mol/L)而明显变化, 与反应前是否与水长时间接触及氯化铵浓度在 2.48~5 mol/L 范围内变化无关, 采用未反应收缩核模型进行分析, 认为表面化学反应是控速步骤, 求出活化能是 43.2 kJ/mol。Pavel^[4]设置了特有的反应体系使反应过程中水溶液的 pH 值不变, 在此基础上研究了温度、氯化铵浓度、pH 和粉体粒径、反应活性的影响, 指出反应速率随温度升高(303~343 K)而明显升高, 随氯化铵浓度在 0~1 mol/L 范围内升高而明显升高, 浓度超过 2.5 mol/L 后影响不大, 而随 pH 值在 3~6 之间变化不大, 随煅烧时间和粉体粒度的增加而下降, 并根据实验结果建立了经验模型进行拟合, 由于选用的粉体颗粒较大(90~170 μm), 得出浸取速率受孔扩散和表面化学反应共同控制。张焕军等^[5]用硫酸铵水溶液代

替氯化铵水溶液浸取煅烧菱镁矿粉, 认为在一定浸取剂初始浓度和固体反应颗粒浓度范围内, 浸取反应符合 Crank-Kinstelin-Browhetein 模型, 表观活化能为 57.4 kJ/mol, 受表面化学反应控制。

以上研究局限于水溶液中的浸取, 并且对煅烧条件的影响、初始浓度的影响、动力学模型的采用等有不同的结论。而采用有机溶剂作介质来浸取煅烧菱镁矿至今没有研究报道, 并且无水氯化镁的制备需要用有机溶剂代替水来浸取^[6]。因此, 有机溶剂的选择及煅烧菱镁矿在有机溶剂中的浸取行为的研究具有重要的工业参考价值。

2 实验

2.1 原料

菱镁矿粉体(主要成分是 $MgCO_3$)来自辽宁省海城市。分析纯氯化铵(>99.5%)和分析纯乙二醇(96%)来自北京化工厂。通过 EDTA 络合滴定法^[7]确定镁含量, ICP-OES(PE OPTIMA 5300DV)分析杂质含量(见表 1), XRD(X'Pert PRO, PANalytical, Netherlands)分析煅烧前后矿粉晶型的变化(见图 1), JSM-35CF 型扫描电子显微镜分析煅烧粉末的形貌和粒径分布(见图 2)。

表 1 菱镁矿和矿粉煅烧后的组成以及平均粒径

Table 1 Compositions and average particle sizes of magnesite and calcined magnesite powders

Sample	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Particle size (μm)
Magnesite (% , ω)	52.58 ¹⁾	0.54	0.05	0.02	0.28	17.6
Calcined magnesite (% , ω)	96.96	1.02	0.09	0.04	0.51	22.0

Note: 1) Including both the major portion from $MgCO_3$ and small portion from free MgO.

收稿日期: 2006-12-15, 修回日期: 2007-03-23

作者简介: 欧腾蛟(1981-), 男, 湖南省浏阳市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 卢旭晨, 通讯联系人, E-mail: xclu@home.ipe.ac.cn.

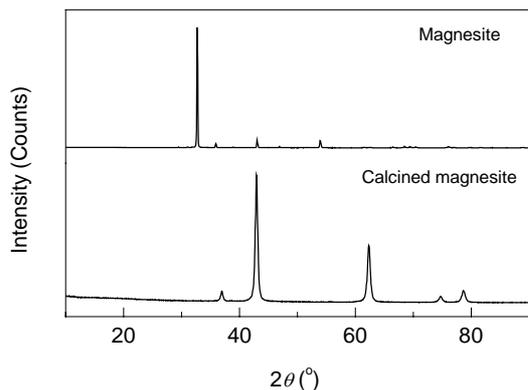


图 1 菱镁矿粉末以及煅烧后的 XRD 分析
Fig.1 XRD patterns of magnesite and calcined magnesite powders

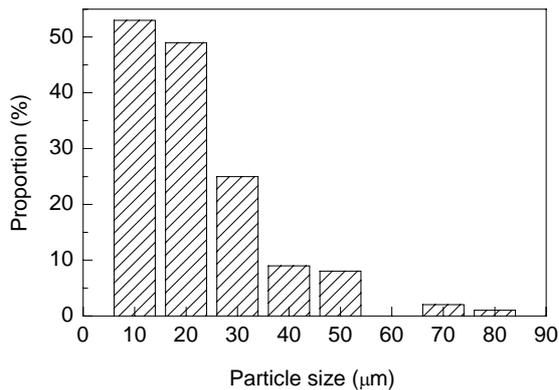


图 2 煅烧菱镁矿粉体粒径分布
Fig.2 Particle diameter distribution of calcined magnesite powder

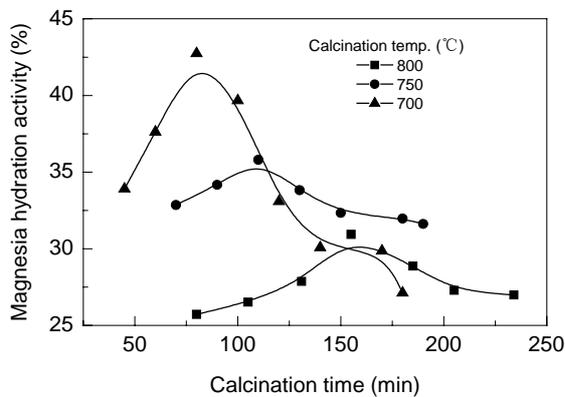
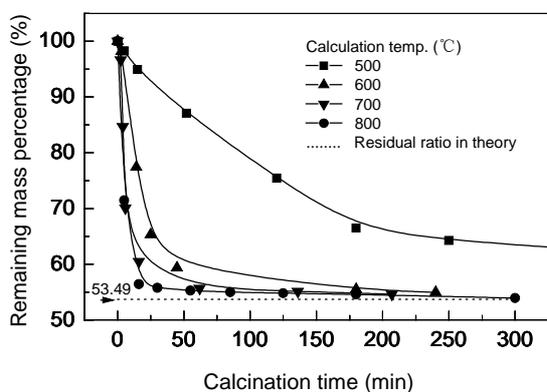


图 3 不同煅烧温度下菱镁矿的分解速率和水化活性度
Fig.3 Decomposition rate of magnesite and magnesia hydration activity under different calcination temperatures

2.2 控温煅烧除钙

MgCO₃ 在常压下初始分解温度为 400 °C, 而 CaCO₃ 常压下初始分解温度为 900 °C 左右. 煅烧的目的是使 MgCO₃ 完全分解成 MgO 而 CaCO₃ 不分解. NH₄Cl 在乙二醇溶液中能与氧化物反应, 而几乎不与碳酸盐反应^[8], 这样就可以把镁元素提取到乙二醇溶液中. 图 3 分别为 500~800 °C 范围内菱镁矿在恒温下的分解速率和煅烧后氧化镁的活性(以水化活性度^[9]表征). 从图可以看出, 煅烧温度在 700 °C 以上就能使菱镁矿中的碳酸镁完全分解, 虽然 800 °C 能使菱镁矿更快分解完全, 但是其轻烧与过烧的过渡范围窄, 并且过烧导致氧化镁活性下降速率非常快, 因此, 选在 750 °C 下煅烧 2 h 左右更合适.

2.3 反应试剂的选择

为了有利于制备无水氯化镁, 选用极性有机溶剂代替水. 常用有机溶剂极性大小一般为饱和烃<醚<酯<酚<酮<醇, 因此优先选用醇作为反应试剂. 表 2 给出了不同醇浸取煅烧粉的结果, 以煅烧粉的浸取率作为判断反应效果的依据. 梁小锋^[10]认为醇的羟基在浸取过程中有溶剂化作用, 羟基能促使氯化铵发生电离, 电离的 NH₄⁺ 才能与煅烧粉反应, 并且羟基越多醇的极性就越强, 氯化铵电离就越充分, 越有利于浸取反应的进行. 表中 Ratio 是以无羟基的正壬烷浸出率为 1, 用其他醇的浸出率与正壬烷相比来表征溶剂化作用大小.

表 2 不同醇中动力学实验结果
Table 2 Results of kinetic experiments in different alcohols

No.	Solvent	Viscosity (mPa·s)	Dielectric constant, ε(25 °C)	Temperature (K)	Time (h)	Leaching rate (%)	Ratio
1	Nonane	0.71 (20 °C)	2.0	413	2	0.03	1
2	Heptanol	5.06 (25 °C)	6.7	413	2	4.61	153
3	Ethanol	1.08 (25 °C)	24.3	343	2	4.68	156
4	Propanol	2.24 (20 °C)	20.1	363	2	5.04	168
5	Butanol	3.38 (15 °C)	17.1	383	2	6.22	207
6	Glycol	21 (20 °C)	37.7	413	2	80.90	2697
7	Glycerine	945 (25 °C)	42.5	453	2	90.01	3000

在浸取反应中,醇的溶剂化作用归于醇羟基的数量,羟基多的浸取率高于单羟基.此外温度影响也很重要,沸点高的醇能在较高温下反应,因此浸出率也高.但试剂的粘度不能太大,例如丙三醇(Glycerine)的浸取能力很好,但由于液体粘度太大且沸点相当高,会导致后期固液分离困难.综合考虑,选用乙二醇作浸取反应试剂.

2.4 煅烧粉浸取实验装置与方法

反应在 500 mL 的三口圆底烧瓶中进行,每次实验乙二醇体积固定为 400 mL.用 JJ-2 增力电动搅拌器搅拌,转速连续可调以保证液、固相的良好混合;98-1-B 型电子调温电热套进行加热调温.实验中每隔一段时间取定量体积反应液迅速冷却至室温,用 EDTA 滴定法^[7]测定冷却液中的镁离子,计算出转化率.

3 结果与讨论

3.1 浸取动力学模型

浸取反应过程包括:(1)铵根离子由溶液主体扩散到煅烧粉体表面;(2)界面化学反应;(3)反应产物 Mg^{2+} 由表面扩散到溶液主体.由于煅烧粉在浸取过程中颗粒慢慢缩小最终消失,属于无固态产物层的浸出反应^[11],采用未反应收缩核模型(Unreacted shrinking core model)进行描述.反应方程式为 $MgO(a)+2NH_4Cl(b)\rightarrow MgCl_2+2NH_3+H_2O$,其中 a, b 分别为 MgO 粉和 NH_4Cl 的初始摩尔数.

如果初始浓度 $[NH_4Cl]:[MgO]$ 等于或接近化学计量比,则反应面积和反应浓度均发生变化,转化率与时间的关系式见式(1);如果 $[NH_4Cl]:[MgO]$ 远大于化学计量比,近似于液相反应物浓度恒定,转化率与时间的关系式见式(2).

$$(1-\alpha)^{-2/3}-1=\frac{k'C_{A0}}{\rho_B r_0}t=K_1t, \quad (1)$$

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=\frac{bk'C_{A0}}{a\rho_B r_0}t=K_2t, \quad (2)$$

其中, α 为煅烧粉体的浸取率, $k^{-1}=k_r^{-1}+k_d^{-1}$, k' 为总反应速率常数(m/s), k_r 为表面化学反应速率常数(m/s), k_d 为外扩散速率常数(m/s), C_{A0} 为氯化铵的初始浓度(mol/L), ρ_B 为 MgO 粉的摩尔密度(mol/g), r_0 为 MgO 粉的平均初始粒径(m), K 为表观反应速率常数(s^{-1}),与 k_r, k_d, C_{A0}, r_0 有关, t 为反应时间(s).

3.2 消除外扩散的影响

本实验把煅烧粉末简化为实心球体颗粒,所以只考虑外扩散的影响和表面化学反应的影响.当浸取受表面化学反应控制时($k_r \ll k_d$),温度对反应速率影响显著,而

搅拌强度几乎无影响.当浸取受扩散控制时($k_r \gg k_d$),搅拌强度对反应速率影响十分显著,而温度的影响并不明显.固定反应物的化学计量比,在 70 °C 下改变搅拌速率 V (r/min),其他条件不变,表观反应速率 K 按式(1)求得, V 与 K 的关系见图 4.

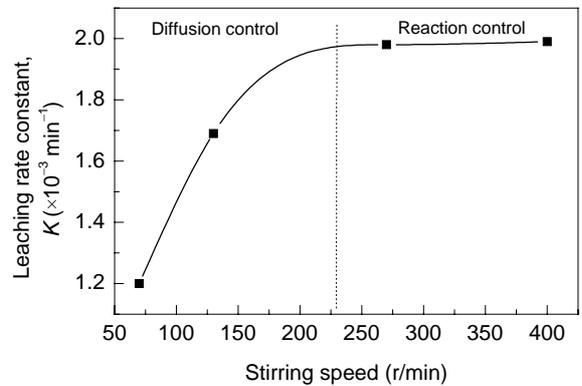


图4 搅拌速率对外扩散的影响

Fig.4 Outer diffusion influenced by stirring speed

当搅拌速率大于 250 r/min 后能够消除外扩散的影响,煅烧菱镁矿和氯化铵在乙二醇溶液中的浸取反应受表面化学反应控制,后续实验的充分搅拌都是在化学反应控制区内.

3.3 反应物初始浓度的影响

3.3.1 固定反应物初始浓度比

考察氯化铵初始浓度的影响对工业连续化生产有指导意义.在设计连续反应釜时要考虑在尽量短的停留时间内达到反应最大转化率.固定反应温度为 70 °C,氯化铵与煅烧氧化镁初始浓度比为化学计量比 2:1,充分搅拌消除外扩散影响,氯化铵的初始浓度为 0~2.5 mol/L 时,浸取表观反应速率的变化见图 5.

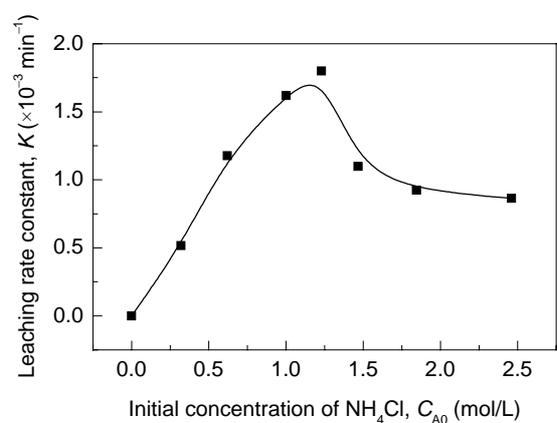


图5 浸出速率常数随初始反应浓度的变化

Fig.5 Variation of leaching rate constant with initial concentration of ammonium chloride

浸取过程中, 氯化铵提供微酸性条件, 但随着氯化铵的不断消耗, 产物 NH_3 和 H_2O 不断生成, 而溶质氯化镁有很强的络合作用, NH_3 和 H_2O 不会完全逸出. 因此, 当 $C_{\text{A}0} > 1.3 \text{ mol/L}$ 后会抑制反应, 从而偏离未反应收缩核模型. 但 $C_{\text{A}0} > 2.5 \text{ mol/L}$ 后, 对反应速率的影响不大, 原因可能是此反应温度下 NH_3 和 H_2O 在乙二醇中的溶解达到饱和, 其抑制作用也达到最大, 反应速率就不再减小.

3.3.2 不固定反应物初始浓度比

由于实际反应过程中氯化铵的浓度不可能是恒定的, 介于 2 个公式的条件之间, 因此令耦合公式 $f(\alpha) = \omega[(1-\alpha)^{-2/3}-1] + (1-\omega)[1-(1-\alpha)^{1/3}] = Kt$, ω 为耦合因子, 其值在 0~1, 固定氯化铵的初始浓度为 1.23 mol/L , 反应温度为 70°C , 改变煅烧氧化镁与氯化铵的初始浓度比,

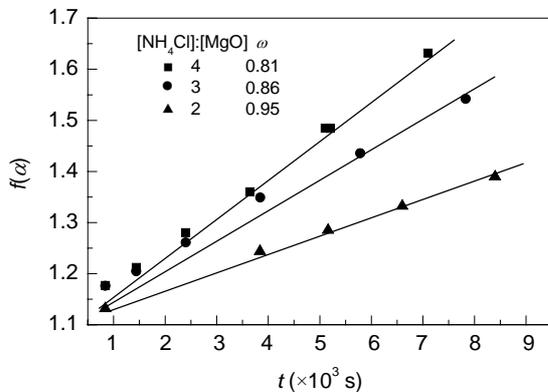


图 6 改变反应物浓度比条件下 $f(\alpha)$ 与 t 的关系
Fig.6 Coupling of $f(\alpha)$ and t with different molar ratios of ammonium chloride to magnesium

耦合后 $f(\alpha)$ 与 t 的关系如图 6 所示.

ω 的大小表示与计算模型的相似程度, ω 接近 1 表示 $[\text{NH}_4\text{Cl}]:[\text{MgO}]$ 等于或接近化学计量比, 用式(1)描述比较吻合; ω 接近 0 表示反应过程中 NH_4Cl 浓度趋于恒定, 用式(2)描述比较吻合. 随着 $[\text{NH}_4\text{Cl}]:[\text{MgO}]$ 的增加, 描述浸取的动力学方程从式(1)向式(2)过渡.

3.4 反应活性的影响

如果煅烧时间过长会导致颗粒晶界组织受损乃至熔化, 晶粒成分在内部及越过晶界扩散. 这样一方面晶粒的联合和长大使粒径增加, 颗粒孔结构发生收缩或消失; 另一方面会导致晶粒自身结构发生变化, 粒径和孔结构的变化将使单位质量颗粒的内、外表面积均减小, 所以反应速率下降. 而晶粒内部如果发生变化则可能从根本上改变其反应能力, 这一现象叫作过烧. 图 7 为正常煅烧与过烧菱镁矿粉末的 SEM 图, 750°C 下煅烧 2 h 的菱镁矿粉平均粒径为 $22.0 \mu\text{m}$, 750°C 下煅烧 10 h 后的粉末平均粒径为 $30.6 \mu\text{m}$, 900°C 下煅烧 7 h 后的粉末平均粒径为 $39.8 \mu\text{m}$. 在其他条件都相同时(反应物比为 2:1, NH_4Cl 初始浓度为 1.23 mol/L , 充分搅拌), 反应速率与粒径成反比关系(见图 8).

真实的煅烧粉体虽然为多孔介质固体, 但 Pavel^[4] 认为只有当粒径大于 $300 \mu\text{m}$ 以上时, 孔扩散的影响才需要考虑. 所以, 实验中不需考虑孔结构的影响, 即内扩散的影响. 但过烧会使晶粒长大, 降低反应活性, 影响反应速率, 而且还会导致部分 CaCO_3 分解, 引进 Ca 杂质.

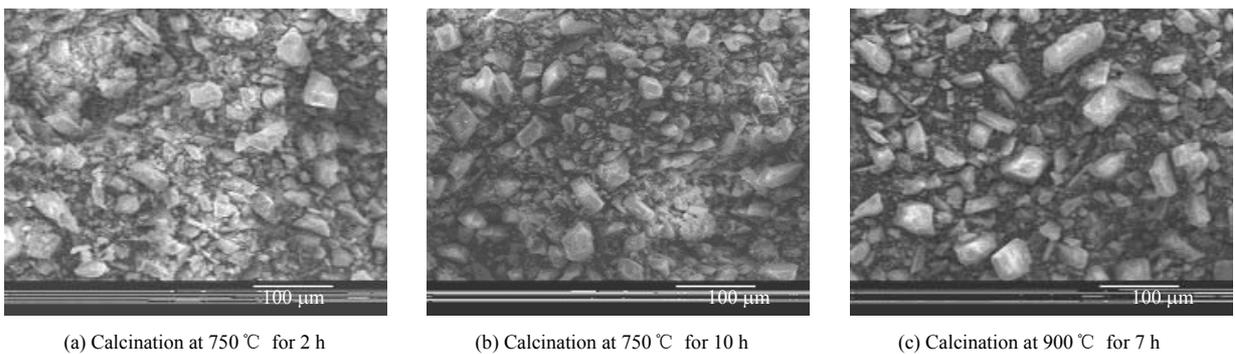


图 7 正常煅烧与过烧菱镁矿的 SEM 图
Fig.7 SEM images of calcined magnesite and over-calcined magnesite powders

3.5 反应温度的影响

乙二醇作反应介质应避免长时间保持在 150°C 以上, 以避免乙二醇发生碳化, 不利于溶液的循环使用. 固定反应物初始浓度比为化学计量比 2:1, 在氯化铵初始浓度 1.23 mol/L 、充分搅拌和轻烧菱镁矿条件下, 分别测定 Mg^{2+} 浓度随时间的变化, 结果见图 9. 用式(1)计算

表观活化能, 从 $50\sim 130^\circ\text{C}$, 反应速率提高了一个数量级(见图 10).

相关系数表示实测数据与模型的符合程度. 本实验中的相关系数均大于 0.98, 可认为在 $50\sim 130^\circ\text{C}$ 范围内浸取过程符合未反应收缩核模型. 根据 Arrhenius 关系式, 由 $\ln K - T^{-1}$ 关系曲线的斜率算出活化能 E_a 为 44.74

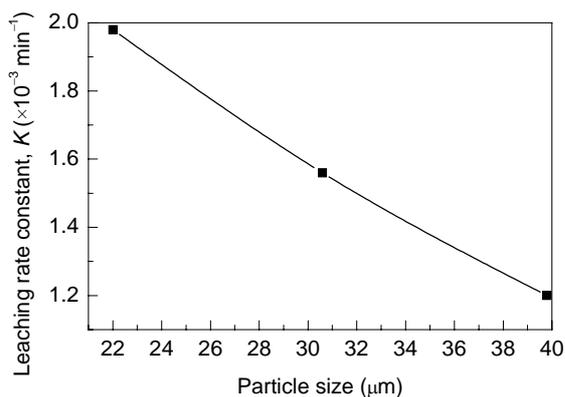


图8 粒径与表观反应速率常数的关系
Fig.8 Relationship between particle size and apparent leaching rate constant

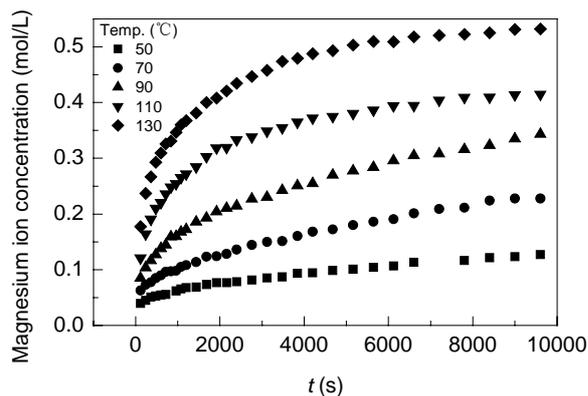


图9 不同温度下乙二醇中镁离子的浓度变化
Fig.9 Variations of magnesium ion concentration under different temperatures

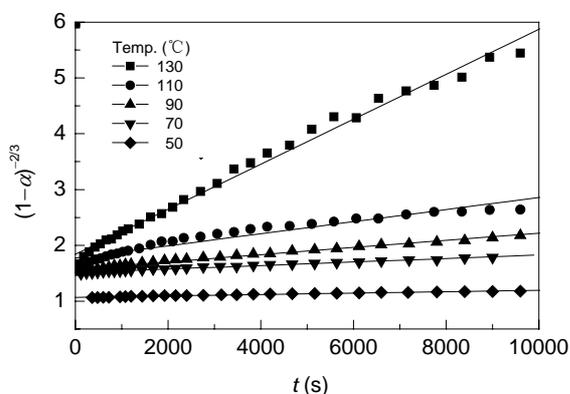


图10 拟合未反应收缩核模型公式
Fig.10 Data fitting of unreacted shrinking core model

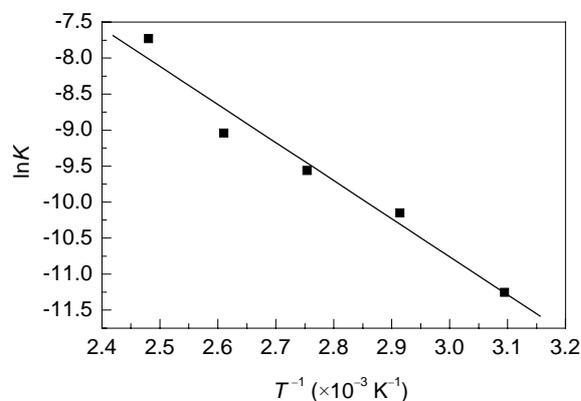


图11 Arrhenius 公式拟合活化能
Fig.11 Fitting of activation energy data by Arrhenius equation

kJ/mol(见图 11). 因此, 当反应物初始浓度比为化学计量比 2:1 及 NH_4Cl 浓度在 0~1.23 mol/L、颗粒粒径 $r < 100 \mu\text{m}$ 、粉体密度不变的情况下, 表观浸取速率表达式为

$$K = \frac{206.64C_{A0}}{r\rho_b} e^{-\frac{44740}{RT}}, \quad (3)$$

R 为气体常数, 反应级数为 1. 当颗粒粒径增大到 $300 \mu\text{m}$ 以上时, 就需要考虑内扩散的影响.

4 结论

菱镁矿合适的煅烧条件为 750°C 下煅烧 2 h 左右, 欠烧或过烧都会影响浸取速率. 煅烧粉在氯化铵乙二醇溶液中的浸取过程在消除外扩散影响后可以用未反应收缩核模型来描述. 在反应计量比固定的条件下, NH_4Cl 的初始反应浓度为 1.23 mol/L 左右反应速率最快. 该过程受表面化学反应控制, 活化能为 44.74 kJ/mol. 在非计量比浓度下, 反应动力学方程可以用式(1)和(2)耦合表示. 要加快化学反应速率可以适当地提高反应温度, 合适的选择为 $140\sim 150^\circ\text{C}$, 温度过高会使乙二醇发

生碳化.

参考文献:

- [1] Tkacova K, Turcaniova L, Hocmanova I. Effect of Conditions of Calcination and Comminution of MgO on the Hydrolytic Decomposition of NH_4Cl [J]. Rudy, 1981, 29: 196–202.
- [2] Tkacova K, Turcaniova L, Hocmanova I. Thermal and Mechanical Activation as Alternative or Combined Methods of Pre-leaching Treatment of Magnesite [A]. Proceeding of the 2nd World Congress on Non-metallic Minerals [C]. 1982. 876–883.
- [3] Ranjitham A M, Khangaonkar P R. Leaching Behaviour of Calcined Magnesite with Ammonium Chloride Solutions [J]. Hydrometallurgy, 1990, 23: 177–189.
- [4] Pavel R. Leaching of Calcined Magnesite Using Ammonium Chloride at Constant pH [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56: 109–123.
- [5] 张焕军, 朱国才, 胡熙恩. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浸取轻烧氧化镁的反应动力学 [J]. 清华大学学报, 2003, 43(10): 1321–1323, 1331.
- [6] Ketil A, Ragnar H E, Ralf S. Process for Producing Anhydrous MgCl_2 [P]. US Pat.: 6042794, 2000–03–28.
- [7] 王献科, 李玉萍. 掩蔽与解蔽法整合滴定测定钙镁 [J]. 新疆有色金属, 2003, 38(4): 38–40.
- [8] Plesingerova B, Tkacoca K, Turcaniova L. Removal of the Calcium from the Raw-materials for Producing Pure MgO by the Chloride–Carbonate Method [J]. Uhli-Rudy, 1992, 9(1): 326–331.

- [9] 徐日瑶. 硅热法炼镁生产工艺 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002. 66-67. [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2006. 45-53.
- [10] 梁小锋. 煅烧菱镁矿在氯化铵乙二醇溶液中的浸取-脱水研究 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 188-195. [11] 华一新. 冶金过程动力学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 188-195.

Leaching Kinetics of Calcined Magnesite from Glycol Solution Dissolved with Ammonium Chloride

OU Teng-jiao^{1,2}, LU Xu-chen¹, LIANG Xiao-feng^{1,2}, YAO Sheng-yong^{1,2}

(1. Multi-phase Reaction Laboratory, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The calcination conditions of magnesite and the leaching kinetics of calcined powder in glycol solution dissolved with ammonium chloride were systematically studied. It was found that $MgCO_3$ was decomposed completely under $750\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, but $CaCO_3$ was not. Over calcination of magnesite could obviously lower down the leaching rate of calcined powder due to the growth of its particles. Without the effect of outer diffusion, the leaching process accorded with unreacted shrinking core model at the stoichiometric proportion of NH_4Cl - MgO and initial concentration of NH_4Cl between 0~1.23 mol/L. Furthermore, the leaching rate reached the maximum value with 1.23 mol/L initial concentration of NH_4Cl . It was concluded that the leaching rate was controlled by surface chemical reaction. The activation energy was calculated as 44.74 kJ/mol by the model on the basis of experimental data.

Key words: calcined magnesite; ammonium chloride; glycol; leaching kinetics; unreacted shrinking core model