

硅钢级氧化镁原料氧化镁的水化动力学研究

都永生^{1,2}, 孙庆国¹, 高东林¹, 韩继龙¹, 李明珍¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 以青海盐湖卤水氯镁石为初级原料, 水氯镁石经溶解、除杂、精制后, 采用喷雾热解法在立式热解炉中热解制备氧化镁, 着重研究了热解得到的氧化镁的水化动力学; 发现氧化镁水化过程符合简单一级反应, 确定了不同温度下氧化镁水化的动力学方程; 求出氧化镁水化反应活化能 E_a 为 $29.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln A$ 为 $7.6911 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词: 氧化镁; 喷雾热解; 水化动力学

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2015)03-0037-05

1 绪 论

氧化镁不论用来生产氯氧镁水泥、氢氧化镁, 还是用作耐火材料, 对其水化性能都有一定的要求。生产氯氧镁水泥、氢氧化镁的氧化镁要求有良好的水化性能, 以促进其向目标产品的转化。用作耐火材料的氧化镁则需要有低的水化性, 所以无论哪种氧化镁都需要研究其水化性能, 以满足需要^[1-3]。本文主要进行制备硅钢级氧化镁的原料氧化镁的水化动力学研究。氧化镁在乙酸钠存在的条件下水化, 具有水化率高、易过滤和洗涤等特性。

2 实验部分

2.1 实验原料

实验所用氧化镁由察尔汗盐湖卤水氯镁石溶解, 纯化, 并于立式喷雾热解炉中在 500°C 下喷雾热解后得到, 原料氧化镁过 100 目标准筛。主要成分如表 1 所示。

表 1 氧化镁组成表

Table 1 The composition of magnesium oxide %			
MgO	MgCl ₂	NaCl	KCl
94.2	2.2	2.1	0.8

原料氧化镁经化学分析氧化镁含量 94.2%, 其中有少量未分解的氯化镁, 含量为 2.2%; 其它成分为少量钾、钠等可溶性氯化物。实验所用氧化镁粒度如图 1 所示。由图可知其中 $D_{10} = 1.943 \mu\text{m}$, $D_{50} = 8.272 \mu\text{m}$, $D_{90} = 23.099 \mu\text{m}$ 。

2.2 水化实验

1) 水化原理 氧化镁的水化方程式为, $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ 。

2) 实验步骤 称取一定量的氧化镁, 加入水化剂乙酸钠, 乙酸钠加入量为氧化镁质量的 3.15%。量取氧化镁质量 6 倍蒸馏水加入三颈烧瓶中, 置于水浴锅中加热, 到达所需温度(实际温度为设定温度 $\pm 3^\circ\text{C}$) 时加入已称取的氧化镁, 并加入水化剂无水乙酸, 加入量为氧化镁质量的 4%; 设定水化时间, 开始搅拌, 一定时间后过滤浆液, 滤饼用蒸馏水、无水乙醇反复洗

收稿日期: 2015-04-08; 修回日期: 2015-06-19

作者简介: 都永生(1978-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事盐湖资源综合开发研究工作。Email: dys@isl.ac.cn。

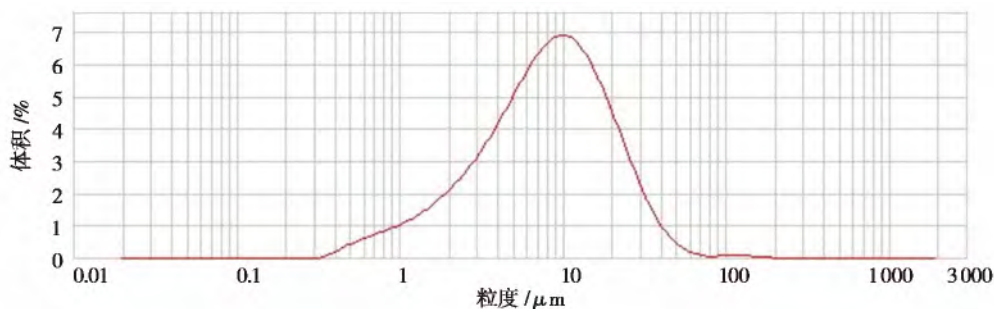


图 1 原料氧化镁的粒度分布

Fig. 1 The particle size distribution of magnesium oxide

表 2 水化实验条件

Table 2 The condition of hydration experiment

温度/℃	时间/h					
45	0.5	1.0	1.5	2	2.5	3
60	0.5	1.0	1.5	2	2.5	3

涤,将洗涤后的滤饼置于干燥箱中,在 120℃ 下干燥 24 h 后分析水化率^[6-8]。

2.3 氧化镁的水化率计算公式

氧化镁的转化率按如下 3 个公式计算。

$$C_{\text{Mg}(\text{OH})_2} + C_{\text{MgO}} = C_{\text{Mg}^{2+}}, \quad (1)$$

$$C_{\text{Mg}(\text{OH})_2} VM_{\text{Mg}(\text{OH})_2} + C_{\text{MgO}} VM_{\text{MgO}} = mP, \quad (2)$$

$$X = \frac{100 C_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{C_{\text{MgO}} + C_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}. \quad (3)$$

其中, X 为氧化镁的水化率(%) ; C 为物质的量浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; V 为溶液的体积(L) ; M 为摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; m 为氧化镁的质量(g) ; P 为氧化镁的纯度。溶液中镁离子的物质的量浓度用 EDTA 滴定法分析。

2.4 水化实验结果

表 3 不同时间、温度下的氧化镁水化率表

Table 3 The magnesium oxide hydration ratio at different times and temperatures

时间/h	不同温度下的水化率/%	
	45℃	60℃
0.5	30.08	47.48
1.0	45.32	74.65
1.5	53.92	88.76
2.0	64.31	95.23
2.5	71.06	100.00
3.0	78.21	100.00

2.5 数据处理

1) 将水化实验结果数据进行处理得到反应物氧化镁浓度与时间拟合关系图。

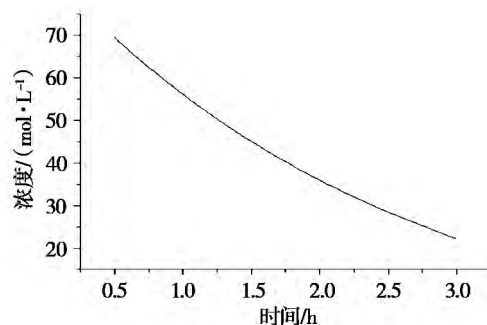


图 2 45℃ 氧化镁浓度与时间拟合曲线图

Fig. 2 Fitting curve of magnesium oxide concentration with time at 45℃

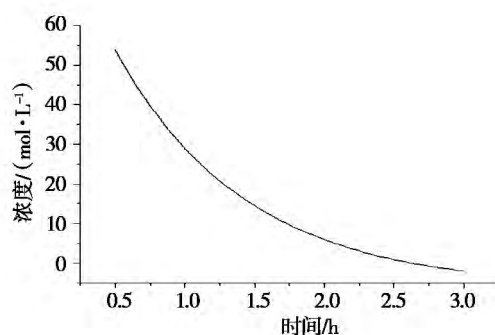


图 3 60℃ 氧化镁浓度与时间拟合曲线

Fig. 3 Fitting curve of magnesium oxide concentration with time at 60℃

2) 根据拟合曲线求出各点的反应速率,反应速率如表 4。

表 4 不同温度下时间与速率关系表
Table 4 The relation of time and rate at different temperatures

温度/℃	时间/h	浓度/(mol · L ⁻¹)	速率/(mol · h ⁻¹)
45	0	1	0.601 6
	0.5	0.699 2	0.435 2
	1	0.564 8	0.238 4
	1.5	0.460 8	0.207 9
	2	0.356 9	0.171 4
	3	0.289 4	0.139
	0	0.217 9	0.143
60	0.5	1	0.949 6
	1	0.525 2	0.746 5
	1.5	0.253 5	0.412 8
	2	0.112 4	0.205 8
	2.5	0.047 7	0.112 4
	3	0	0.095 4

3) DPS 数据分析求出速率方程 由反应速率方程 $r = kc^n$ 应用 DPS 数据处理软件将所得数据进行幂函数回归,求出反应速率常数 k ,反应级数 n ,所得结果如图 4、图 5 所示。

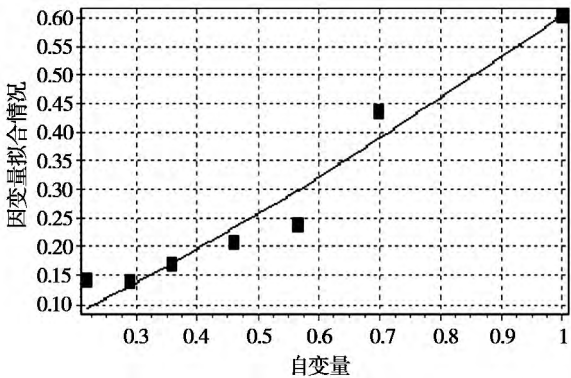


图 4 45℃速率与浓度函数关系图
Fig. 4 The function diagram of rate and density at 45℃

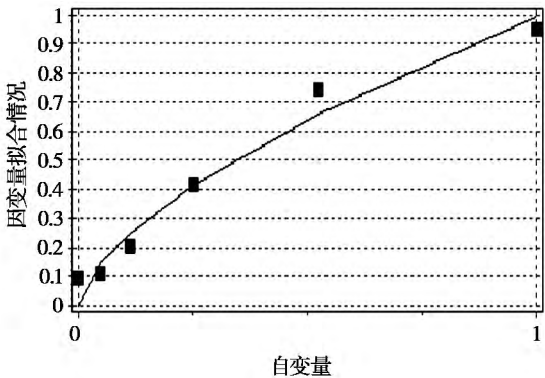


图 5 60℃速率与浓度函数关系图
Fig. 5 The function diagram of rate and density at 60℃

由图 4 得出 45℃ 下动力学回归方程, $Y_1 = 0.601\,526 \times X_1^{1.223\,6}$; 由图 5 得出 60℃ 下动力学回归方程, $Y_2 = 0.992\,090 \times X_1^{0.635\,462}$ 。

表 5 45℃ 回归方差分析表
Table 5 Regression analysis of variance at 45℃

变异来源	平方和	自由度	均 方	F 值	p 值	复相关系数	决定系数
回 归	0.611 7	1	0.611 7				
残 差	0.021 3	4	0.005 3	115.005 0	0.0004	$R = 0.983\,1$	$RR = 0.966\,4$
总变异	0.633 0	5	0.126 6				

表 6 60℃ 回归方差分析表
Table 6 Regression analysis of variance at 60℃

变异来源	平方和	自由度	均 方	F 值	p 值	复相关系数	决定系数
回 归	0.175 8	1	0.175 8				
残 差	0.009 0	5	0.001 8	97.219 6	0.000 2	$R=0.975\ 2$	$RR=0.951\ 1$
总变异	0.184 8	6	0.030 8				

主要结果解释,幂函数回归模型 F 值应越大越好, F 值越大,回归模型越显著,如果 F 值太小,回归方程不显著,不适合建立幂函数模型分析;显著水平 p 应该小于等于 0.05,说明该因子具有显著性,而两回归方程的 F 值、 p 值、相关系数均满足回归方程的要求,说明回归方程能够很好地拟合实际情况(表 5,表 6)。

根据以上的数据处理及分析,确定氧化镁水化反应为简单的级数反应,反应级数为一,经计算 45℃ 下该化学反应速率常数 k 为 $0.601\ 526\ \text{h}^{-1}$, 60℃ 下速率常数为 $0.992\ 090\ \text{h}^{-1}$,由阿伦尼乌斯方程求出氧化镁水化的活化能 E_a 为 $29.6\ \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $\ln A$ 为 $7.6911\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。由计算所得活化能数据可知,本实验用氧化镁活性较高,反应所需活化能较小,说明该水化反应比较容易进行。

2.6 结果与讨论

1) 制备硅钢级氧化镁的原料氧化镁最佳水化条件 水化温度 60℃,水化时间 105 min,液固比 4(固体与液体质量比),陈化时间 4 h,水化剂乙酸 4%,水化剂乙酸钠 3.15%,水化后产物过滤后洗水量 1 倍(原料质量的倍数)、搅拌速度 120 r/min。

2) 通过氧化镁水化动力学初步研究发现,氧化镁水化过程符合简单一级反应,确定了不同温度下氧化镁水化的动力学方程,并且求出氧化镁水化反应活化能 E_a 为 $29.6\ \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln A$ 为 $7.691\ 1\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3) 在最佳水化条件下得到的氧化镁水化产物氢氧化镁 XRD 如图 6 所示。

从 XRD 图可知原料氧化镁经最佳条件水化后,产物纯度高,基本无杂峰出现,产物为氢氧化镁纯相。

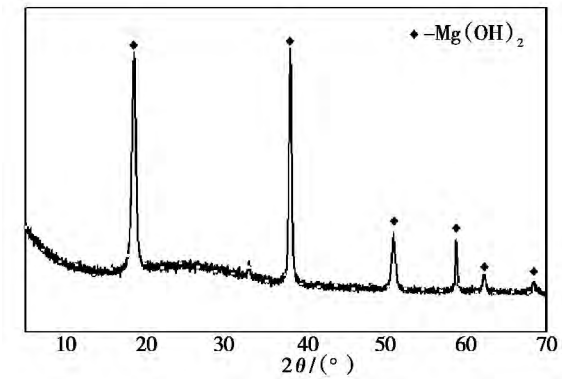


图 6 前驱体氢氧化镁的 XRD 图^[3]
Fig. 6 The XRD pattern of precursor magnesium hydroxide

4) 对水化产物氢氧化镁进行热重分析, TG-DTG 如图 7 所示。

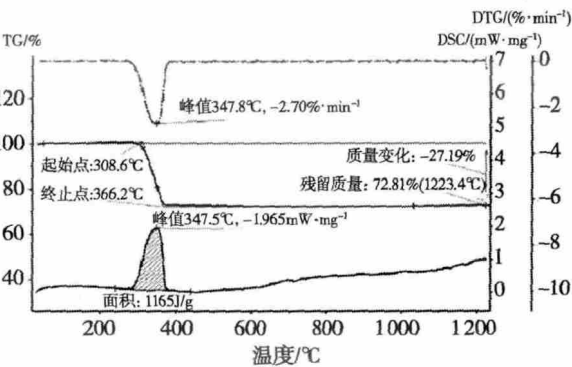


图 7 水化产物氢氧化镁的 TG-DTG 图^[3]
Fig. 7 The TG-DTG figure of hydration products of magnesium oxide

表 7 氢氧化镁产物化学分析表
Table 7 The chemical analysis table of magnesium oxide products %

组 分	Mg(OH) ₂	NaCl	KCl
含 量	99.25	0.013	0.031

从 TG-DTG 曲线来看,该产物只有氢氧化镁一个分解峰,说明该产物氢氧化镁为纯相,验证了 XRD 分析的结果。该产物再经化学分析(表 7),氢氧化镁纯度达 99.55%,完全符合制备硅钢级氧化镁的要求。

参考文献:

- [1] 胡庆福. 镁化合物生产与应用 [M]. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 125-130.
- [2] 刘玉胜, 刘翠, 马培华. 利用盐湖卤水制取氢氧化镁的技术探索 [J]. 盐湖研究, 2004, 12(2): 51-55.
- [3] 王锋, 李稳宏, 刘焕强, 等. 高活性氧化镁的生产新工艺研究 [J]. 石化技术与应用, 2002, 20(3): 152-154.
- [4] 郭如新. 氢氧化镁生产应用现状及研发动向 [J]. 化工科技市场, 2011, (11): 5-7.
- [5] 都永生, 孙庆国, 韩继龙, 等. 制备硅钢级氧化镁前驱体的原料水化研究 [J]. 盐湖研究, 2012, 20(4): 42-47.
- [6] Smithson G L, Bakhshi N. The kinetics and mechanism of the hydration of Magnesium Oxide in a batch reactor [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1999, 47(5): 508-513.
- [7] Fruhwirth O, Herzog G W, Hollerer I, et al. Dissolution and hydration kinetics of MgO [J]. Surface Technology, 1998, 24(3): 301-317.
- [8] Kitamura A, Onizuka K, Tanaka K. Hydration characteristics of magnesia [J]. Taikabutsu Overseas, 1996, 16(3): 3-11.

Hydration Dynamics Research on Silicon Steel Grade Magnesium Oxide Materials

DU Yong-sheng^{1,2}, SUN Qing-guo¹, GAO Dong-lin¹, HAN Ji-long¹, LI Ming-zhen¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

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

Abstract: The purpose of this paper is to prepare magnesium oxide, taking the Qinghai salt lake bischofite as raw materials, and through the steps of dissolving, removing impurity, refining by spray pyrolysis in vertical pyrolysis furnace. Taking the pyrolysis of the hydration kinetics of magnesium oxide as the research focus, and by calculating the magnesium oxide hydration kinetics equation under different temperature, the authors find that Magnesium oxide hydration process belongs to a simple first order reaction, and reaction activation energy E_a is 29.6 KJ $\cdot$ mol⁻¹, lnA is 7.6911 mol⁻¹ $\cdot$ dm³ $\cdot$ s⁻¹.

Key words: Magnesium oxide; Spray pyrolysis; Hydration kinetics

《盐湖研究》征集合作办刊单位的启事

《盐湖研究》在各界朋友精心呵护下,如今已成长为颇具影响力的专业学术宣传交流平台,依据这一期刊平台为各类专业人员和机构赢得了应有的声誉,同时本刊也受到各级主管单位的认可。为进一步拓展《盐湖研究》期刊学术宣传交流平台的作用,发挥期刊多年形成的品牌优势,创新办刊模式,根据《期刊出版管理规定》及其他法律、法规的规定,在平等互利、协商一致的基础上,现面向盐湖资源领域相关机构征集合作办刊单位,共同将这一期刊平台做大做强。

合作可采取三种模式:一般协办、理事协办和常务理事协办。《盐湖研究》编辑部根据不同模式提供相应价值的服务,以协议方式确定双方权利责任,有意向的单位可以依据各自的需求灵活选择相应的合作模式;同时本刊也诚邀相关企业、高校、科研院所在本刊刊登广告,本刊广告经营许可证号为:6300004000195,联系电话:0971-6301683。

《盐湖研究》编辑部