

制备硅钢级氧化镁前驱体的原料水化研究

都永生^{1,2}, 孙庆国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: 以青海盐湖水氯镁石为初级原料, 采用喷雾热解法制备原料氧化镁, 原料氧化镁通过水化制备硅钢级氧化镁前驱体氢氧化镁。原料氧化镁水化实验中对水化剂、水化温度、水化时间、液固比、搅拌速度及陈化时间对水化率、过滤速度和纯度的影响进行系统研究。采用均匀实验设计和 DPS 数据处理, (依次) 通过建模分析、二次多项式模型回归建立数学模型, 再通过各因素方差分析和总方差分析, 确定了理论最优实验条件, 再用理论最优条件作重复实验进行验证, 最终确定了原料氧化镁的最佳水化条件。在水化温度 60℃, 水化时间 105 min, 液固比 4, 陈化时间 4 h, 水化剂 1 含量 4.0%, 水化剂 2 含量 3.15%, 洗水量 4 倍, 搅拌速度 120 r/min 时, 原料氧化镁的水化率达 99.50% 以上, 得到的硅钢级氧化镁前驱体氢氧化镁纯度高、过滤性能良好。

关键词: 均匀实验; 二次多项式回归; DPS; 硅钢级氧化镁; 水化

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)04-0042-06

1 前言

硅钢级氧化镁的取名实际上已经指明它的用途, 它适用于制造取向硅钢片。硅钢级氧化镁还可用于高级密封陶瓷、耐火坩埚等领域^[1-3]。我国一直以来大多以菱镁矿为原料生产氧化镁, 采用直接煅烧或两段煅烧的方法^[4]。在硅钢级氧化镁的生产工艺中, 由于对氧化镁纯度、粒径、水化率等的严格要求, 符合要求的菱镁矿石资源很少, 且杂质含量高, 产品质量不稳定, 目前以菱镁矿为原料采用传统的直接煅烧法已很难生产出优质的硅钢级氧化镁^[5-8]。

采用我国丰富的盐湖卤水资源生产硅钢级氧化镁, 具有生产成本低, 产品杂质含量低等特点。青海察尔汗盐湖区是我国钾肥生产工业基

地, 其中氯化镁储量达 1.62×10^9 t。在钾肥生产过程中, 每生产 1 t 氯化钾可副产 8 ~ 10 t 氯化镁。青海盐湖氯化镁具有资源优势、气候优势、能源优势、成本优势、政策优势等多方面的有利条件, 进行盐湖氯化镁为原料生产硅钢级氧化镁的研究, 提供国内外目前急需的高品质硅钢级氧化镁是盐湖氯化镁资源高值化利用的有效途径^[9-10]。因此, 充分利用青海盐湖地区丰富的氯化镁资源, 由水氯镁石制备硅钢级氧化镁, 并且结合市场需求开发出高品质硅钢级氧化镁, 是一条极有前途的盐湖镁资源高值化利用的途径, 必将极大地提高我国氧化镁的国际市场竞争力^[11]。

本文以水氯镁石喷雾热解得到的 MgO 为原料, 通过水化得到制备硅钢级氧化镁的前驱体氢氧化镁。研究原料 MgO 的水化性质, 以期得到制备硅钢级氧化镁的合格原料。

收稿日期: 2012-03-31; 修回日期: 2012-06-29

作者简介: 都永生 (1978-) 男, 助研, 硕士, 主要从事盐湖化工研究。E-mail: duys12@sohu.com。

通信作者: 孙庆国。E-mail: sunqg@isl.ac.cn。

2 实验

2.1 实验原料与仪器

MgO,盐湖氯化镁石喷雾热解得到,主要组成如表1。

表1 喷雾热解得到的氧化镁的组成

Table 1 Composition of magnesium oxide from spray pyrolysis

%			
MgO	MgCl ₂	NaCl	KCl
94.2	2.2	2.1	0.8

36%乙酸,分析纯,天津光复科技发展有限公司; NaOH,分析纯,天津市博迪化工有限公司; 无水乙酸钠,分析纯,天津恒兴化学试剂制造有限公司。

恒温水浴,余姚市东方电工仪器厂; 电动搅拌机,江苏金坛仪器厂; 高温电动鼓风干燥箱,南京盟博科技有限公司; X射线衍射仪,D/MAX-3B型。

2.2 实验方案设计

本实验选择了温度、时间、液固比、陈化时间,以及氧化镁水化转化剂乙酸、乙酸钠、氢氧化钠和洗水量、搅拌时间9个因素来考查氧化镁水化率、纯度与这些变量之间的关系,如表2。

应用均匀实验设计,DPS数据处理软件分别以水化率 Y_1 和纯度 Y_2 作为评价实验结果优劣的指标。水化转化剂的选择在该实验中至关重要,合适的水化转化剂不仅会提高原料的水化率,缩短水化时间,而且可以改善水化产物的过滤性能。

表2 实验因素表

Table 2 Experimental factors table

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9
温度/ $^{\circ}\text{C}$	水化时间/h	液固比	陈化时间/h	乙酸量/%	乙酸钠量/%	氢氧化钠量/%	洗水量/倍	搅拌速度/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$

表3 水化率和纯度实验结果

Table 3 Hydration rate and purity test results

编号	因素									水化率 $Y_1/\%$	Logistic Y_1	纯度 $Y_2/\%$	Logistic Y_2
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9				
N1	30	20	4	1	4	0	3	3	2	85.76	1.795 5	97.57	3.692 7
N2	40	95	5	0	0	4	3	2	1	67.58	0.734 5	97.78	3.785 2
N3	40	120	4	4	1	2	2	4	3	86.73	1.877 3	99.50	5.293 3
N4	30	45	7	4	2	4	3	2	3	43.20	-0.273 7	98.06	3.922 9
N5	20	70	8	2	3	2	4	4	1	72.81	0.985 0	98.73	4.353 4
N6	60	70	4	2	3	4	1	5	2	100.00	16.118 1	98.65	4.291 5
N7	20	95	5	2	2	0	1	1	3	94.73	2.889 0	98.32	4.069 4
N8	50	45	6	0	1	1	4	5	3	42.00	-0.322 8	98.37	4.100 2
N9	40	70	8	0	4	3	0	3	3	82.10	1.523 1	99.49	5.273 4
N10	20	20	6	3	0	3	0	4	2	77.43	1.232 8	99.21	4.724 2
N11	50	120	6	3	4	3	4	1	2	96.99	3.472 7	97.65	3.727 0
N12	50	120	5	4	3	1	0	2	1	100.00	16.118 1	98.62	4.269 2
N13	30	120	7	1	2	1	1	5	1	99.70	5.806 1	99.21	4.833 0
N14	60	20	7	1	1	2	2	1	1	82.79	1.570 8	98.05	3.917 6
N15	60	95	8	3	0	0	2	3	2	82.19	1.529 3	99.86	6.569 9

3 结果与讨论

3.1 建模分析

通过 DPS 设计 9 因素 15 水平均匀实验方案,通过 3 次重复实验,取实验结果平均值。结果如表 3。

对实验数据进行二次多项式逐步回归时,对于指标在 0~100 的百分数直接建模、优化分析得到的最优组合,求最大值时其观测值有可能大于 100,这明显不合理。因此,对百分率数据进行建模、分析前先将观测值进行 Logistic 转换,公式为 $X' = \ln [X / (1 - X)]$,应用 Logistic 转换值进行建模,优化,最后对结果进行 algic 转换得到实际所需结果。

3.2 二次多项式模型回归

采用 DPS 数据处理系统对均匀实验数据进行处理,对 Logistic Y_1 进行二次多项式逐步回归,得到各因素同水化率之间关系的数学模型:

$$\text{Logistic } Y_1 = 0.984\ 05 + 0.024\ 291X_2 - 0.000\ 447\ 73X_2X_2 - 0.469\ 91X_5X_5 + 0.066\ 489X_7X_7 + 0.158\ 71X_1X_5 - 0.079\ 219X_1X_7 + 0.010\ 332X_2X_3 + 0.002\ 228\ 0X_2X_4 - 0.016\ 015X_3X_4 - 0.65\ 461X_3X_5 + 0.587\ 81X_7X_8 - 0.520\ 82X_8X_9。$$

各因素的方差分析及总方差分析见表 4、表 5。

方程中缺少 X_1 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 、 X_9 的一次项,说明这些变量对于回归模型的贡献很小,显著水平大于 0.05,予以剔除。根据模型结果分析可知,所选 4 种变量中只有 X_2 项对回归方程影响最显著,说明水化时间对水化率的影响最显著。另外, X_2X_2 、 X_5X_5 、 X_7X_7 各项对水化率也有一定影响。

对 Logistic Y_2 进行二次多项式逐步回归,得到各因素同纯度之间关系的数学模型:

$$\text{Logistic } Y_2 = 6.583\ 86 - 1.164\ 54X_3 + 0.117\ 08X_3X_3 + 0.000\ 221\ 29X_1X_2 - 0.096\ 265X_4X_5 + 0.089\ 514X_4X_9 - 0.064\ 194X_6X_7$$

各因素的方差分析及总方差分析见表 6、表 7。

表 4 方程各因素方差分析

Table 4 Each factor variance analysis of equation

	回归系数	标准回归系数	偏相关	t 值	p 值
X_2	0.024 3	0.175 3	0.996 6	17.174 7	0.003 4
X_2X_2	-0.000 4	-0.468 0	-0.999 6	48.163 9	0.000 4
X_5X_5	-0.469 9	-0.544 5	-0.999 9	120.721 6	0.000 1
X_7X_7	0.066 5	0.077 1	0.990 0	9.928 4	0.010 0
X_1X_5	0.158 7	2.007 5	1.000 0	414.223 9	0.000 0
X_1X_7	-0.079 2	-0.980 1	-1.000 0	177.710 6	0.000 0
X_2X_3	0.010 3	0.466 1	0.999 8	64.418 0	0.000 2
X_2X_4	0.002 2	0.070 6	0.990 7	10.314 4	0.009 3
X_3X_4	-0.016 0	-0.027 3	-0.965 9	5.276 6	0.034 1
X_3X_5	-0.654 6	-1.188 7	-1.000 0	219.487 9	0.000 0
X_7X_8	0.587 8	0.642 0	0.999 9	139.730 4	0.000 1
X_8X_9	-0.520 8	-0.403 2	-1.000 0	179.986 5	0.000 0

表 5 总方差分析表

Table 5 Total variance analysis table

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	Durbin-Watson 统计量
回 归	388.707 7	12	32.392 3	40.927.422 3	0.000 0	$R = 0.999\ 998$	$R^2 = 0.999\ 996$	$d = 1.834\ 7$
残 差	0.001 6	2						
总变异	388.709 3	14	0.000 8					

表6 方程各因素方差分析

Table 6 Each factors analysis of variance equation

	回归系数	标准回归系数	偏相关	t 值	p 值
X_3	-1.164 5	-2.182 9	-0.766 5	3.375 5	0.009 7
X_3X_3	0.117 1	2.646 5	0.823 3	4.102 0	0.003 4
X_1X_2	0.000 2	0.555 3	0.947 5	8.378 7	0.000 0
X_4X_5	-0.096 3	-0.515 6	-0.923 6	6.814 2	0.000 1
X_4X_9	0.089 5	0.452 0	0.922 8	6.772 6	0.000 1
X_6X_7	-0.064 2	-0.388 6	-0.898 7	5.797 2	0.000 4

表7 总方差分析表

Table 7 Total variance analysis table

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	Durbin-Watson 统计量
回 归	8.289 6	6	1.381 6	44.422 6	0.000 0	$R=0.985\ 322$	$R^2=0.970\ 860$	$d=2.627\ 7$
残 差	0.248 8	8	0.031 1					
总变异	8.538 4	14						

方程中缺少 X_1 、 X_2 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 、 X_8 、 X_9 的一次项,说明这些变量对于回归模型的贡献很小,显著水平大于 0.05,予以剔除。根据模型结果分析可知,所选 4 种变量中只有 X_3 项对回归方程影响最显著,说明液固比对纯度影响较大,液固比越高,纯度越低。另外, X_3X_3 、 X_1X_2 、 X_4X_5 、 X_4X_9 、 X_6X_7 对方程也有贡献。

主要结果解释 二次多项式回归模型 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,不适合建立二次多项式模型分析。显著水平 p 应该小于等于 0.05,说明该因子具有显著性,在回归方程过程中,各因素间互作项的显著水平 $p > 0.05$ 的均予以剔除。对于剩余标准偏差及调整后的相关系数值越大,越说明回归方程回归良好,而

Durbin-Watson 统计量得值维持在 2 附近最好。由表 4~表 7 可知,本实验设计 DPS 拟合值与实验观测值之间拟合误差非常小,相对误差均小于 0.1%,说明方程回归非常好。而两回归方程的 F 值、 p 值、相关系数、Durbin-Watson 统计量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。

制备硅钢级氧化镁的前驱体氢氧化镁经过洗涤、烘干、气流粉碎、高温煅烧得到硅钢级氧化镁,前驱体原料的水化率是制备硅钢级氧化镁的关键因素,这就要求其水化率及纯度越高越好。运用 DPS 数据处理系统对氧化镁水化率(Logistic Y_1)最优指标求解,并据此条件的各因素值,求解氢氧化镁前驱体纯度(Logistic Y_2)的值,所得结果如表 8。

表8 最优组合表

Table 8 The optimal combination table

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9	Logistic Y_1	$Y_1/\%$	Logistic Y_2	$Y_2/\%$
60	104.601 9	4	3.994 8	4	3.151 2	0	1.000 0	1	26.217 4	99.99	4.007 321	98.21

氯化镁热解得到的氧化镁制备硅钢级氧化镁的前驱体氢氧化镁,氧化镁水化的最优条件是水化温度(X_1) 60℃、水化时间(X_2) 105 min、液固比(X_3) 4(固体与液体质量比)、陈化时间(X_4) 4 h、水化剂乙酸(X_5) 4%、水化剂乙酸钠

(X_6) 3.15%、水化剂氢氧化钠(X_7) 0、水化后产物过滤后洗水量(X_8) 1 倍(原料质量的倍数)、搅拌速度(X_9) 1 档(120 r/min),预测的原料的水化率(Y_1) 为 99.99%、产物 $Mg(OH)_2$ 含量(Y_2) 98.21%。氢氧化钠(X_7) 0 说明氢氧化钠

对水化过程有负面影响,再者有氢氧化镁存在的情况下氢氧化钠影响其过滤性能。

由最优组合表可以得到硅钢级氧化镁前驱体原料的最佳水化条件,用理论最优水化条件进行实验,实验结果为水化产物 $Mg(OH)_2$ 含量为 99.25%,原料水化率 99.50%,实验结果优于理论计算值,说明均匀实验设计合理。最终得到的水化产物纯度高,满足制备硅钢级氧化镁原料的要求。

3.3 XRD、TG—DTG 分析

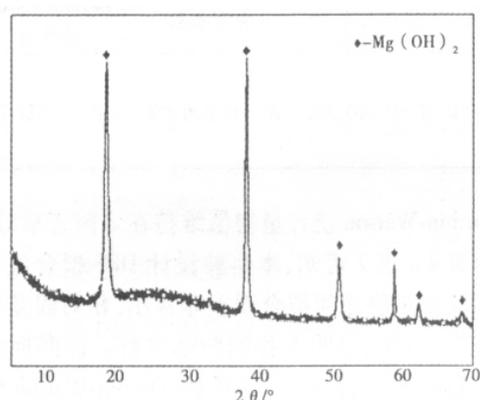


图1 氧化镁水化产物氢氧化镁的 XRD 图

Fig.1 XRD of $Mg(OH)_2$

图1为氧化镁水化产物氢氧化镁的 XRD,对照文献数据可知水化产物为氢氧化镁,XRD中无杂峰出现说明该产物中无杂质。用该氢氧化镁作为前驱体制备硅钢级氧化镁能满足硅钢级氧化镁高纯度的要求。

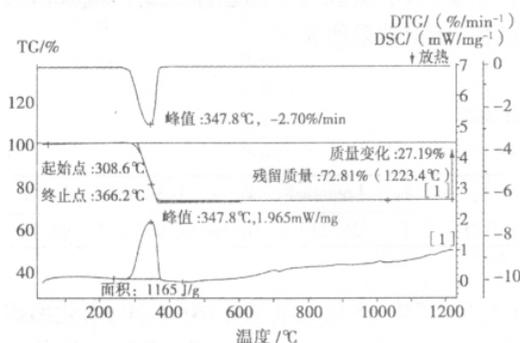


图2 氧化镁水化产物氢氧化镁的 TG—DTG 图

Fig.2 TG - DTG of $Mg(OH)_2$

图2为氧化镁水化产物氢氧化镁的 TG—DTG 图,从热分解曲线来看,样品共出现了一次失重,该产物只有氢氧化镁一个分解峰,对应的最高分解温度为 347.8°C,说明该产物氢氧化镁为纯相。

4 小 结

1) 本文将氯化镁喷雾热解得到的氧化镁进行水化,制备硅钢级氧化镁的前驱体氢氧化镁,重点考查了水化剂、水化温度、水化时间、液固比、搅拌速度、陈化时间等对水化率、过滤速度、产品纯度的影响,在实验过程中采用均匀实验设计、DPS 数据处理确定了原料氧化镁的最佳水化条件,其水化温度 60°C、水化时间 105 min、液固比 4、陈化时间 4 h、水化剂乙酸含量 4%、水化剂乙酸钠含量 3.15%、洗水量 1 倍、搅拌速度 120 r/min。在此条件下进行 3 组重复试验得到实验结果为原料氧化镁的水化率为 99.50%,得到的水化产物过滤性能良好。

2) 水化产物过滤、洗涤、烘干后进行衍射分析测试,XRD 分析结果表明,水化产物氢氧化镁杂质相微量。经化学分析,氢氧化镁纯度达 99.25%,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]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 93-108.
- [2] 王贵仁, 杨连龙. 取向硅钢用氧化镁的研制和使用[C]//第九届全国电工钢专业学术年会论文集, 2006, 9(1): 112-114.
- [3] 胡庆福, 胡晓湘, 宋丽英. 中国专用氧化镁开发现状及其发展建议[J]. 化工进展, 2005, 24(1): 28-31.
- [4] 马力言, 陈为亮, 李楠, 等. 硅钢级氧化镁的研究进展[J]. 无机盐工业, 2011, 43(1): 8-11.
- [5] 胡庆福, 宋丽英, 刘宝树. 中国工业镁化合物生产现状与展望[J]. 无机盐工业, 2009, 41(4): 8-10.
- [6] Zhou X Y, Li S, Li J. Preparation of special silicon steel grade MgO from hydromagnesite [J]. Metallurgy, 2007, 14(3): 225-230.
- [7] 徐旺生, 宣爱国. 由白云石制备特种硅钢级氧化镁工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31(1): 4-6.
- [8] 李俊丽, 徐徽, 陈白珍, 等. 盐湖卤水制备硅钢级氧化镁的研究[J]. 湖南有色金属, 2008, 24(1): 41-44.

- [9] 李增荣,徐徽,庞全世,等.盐湖镁资源开发技术进展及镁产业发展规划与设想[J].青海科技,2010(1):13-16.
- [10] 胡庆福,宋丽英,胡晓湘.卤水-碳酸铵法制取活性氧化镁工艺研究[J].盐业与化工,2007,36(6):17-20.
- [11] 黄西严,张琦,郭淑元,等.我国镁资源利用现状及开发前景[J].海湖盐与化工,2004,33(6):1-6.

Study on Hydration of Raw Material for Preparation Silica-steel MgO Precursor

DU Yong-sheng^{1,2}, SUN Qing-guo¹, 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: By spray pyrolysis method, bischofite in Qinghai salt Lake as primary raw material, was used to prepare precursor raw material MgO for silicon-steel MgO. The precursor raw material MgO was used for preparing Mg(OH)₂ which was the precursor of silicon-steel MgO by hydration method. In the hydration experiment of precursor raw material MgO, some experiment parameters were investigated systematically, such as the hydrated agent, the temperature and time of hydration, liquid/solid ratio that affected the hydration rate, rate of filtration and purity. The theoretical optimum conditions were obtained by uniform experimental design, DPS data processing, model analysis, quadratic polynomial regression model to establish the mathematical model, variance analysis of factors and the total variance analysis, and then, the theoretical optimum conditions were verified by repeated trials: hydration temperature 60°C, hydration time 105 min, liquid/solid ratio 4, ageing time 4 h, hydrated agent I 4.0%, hydrated agent II 3.15%, washing water 4, stirring speed 120 r/min. Under the conditions mentioned above, the hydration rate of raw MgO reached over 99.50% and the precursor Mg(OH)₂ for silica-steel MgO has such advantages that high purity and good filtration performance.

Key words: Uniform experiment; Quadratic polynomial regression; DPS; Silicon-steel magnesium oxide; Hydration

《盐湖研究》2013 年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993 年创刊并在国内外公开发行人。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A₄ 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本, 全年订价: 32.00 元。中国标准刊号: ISSN1008-858X; CN63-1026/P。邮发代号: 56-20。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971-6301683