

白云石悬浮煅烧实验研究： 一种高效节能的煅烧新路径

Experimental Study on Suspension Calcination of Dolomite: A Highly Efficient and Energy-saving Novel Approach

供稿|李晓峰¹, 张林进², 张玉² / LI Xiaofeng¹, ZHANG Linjin², ZHANG Yu²

内容 导 读

为探索白云石煅烧的新方式,本研究搭建了一套日处理量为1 t的悬浮煅烧实验平台,系统研究了白云石在悬浮状态下的煅烧行为。实验表明,当烟气入口温度控制在1320℃时,所得煅白产品的灼减率仅为0.2%~0.4%,水化活性度达30%~34%,完全满足皮江法炼镁的工艺要求。在后续真空还原炼镁实验中,其料镁比低至6.150,优于传统块状煅烧工艺。此外,该技术的理论热耗可低至4600 kJ/kg(以煅白计),比新型节能回转窑降低16.4%。需要注意的是,悬浮煅白在露天存放时吸湿性强,低温下还易与烟气发生逆反应,因此实际生产中需强化料仓密封与旋风分离效率。

镁及镁合金作为最轻的金属材料,广泛应用于汽车、航空航天、军事装备、医疗、3C产品等领域,被誉为“21世纪绿色环保工程材料”^[1-2]。我国在世界上属于产镁大国,原镁产量占全球产镁量的90%以上^[3],其中皮江法因生产成本低、工艺简单以及制得的粗镁纯度高,成为目前应用最为广泛的炼镁工艺^[4-5]。皮江法炼镁的核心过程如下^[6]:将煅烧后的白云石(煅白)、硅铁和萤石按配比粉磨、混合、压球,以堆积的方式填充至高温真空还原罐中,通过还原反应得到镁蒸气,再经过结晶器冷凝后得到粗镁。

煅白作为皮江法炼镁的基本原料,目前主要生产设备为回转窑。受工艺限制,回转窑煅烧白云石存在以下问题:(1)白云石颗粒与热烟气之间的传

热条件差,煅烧所需时间长,单线产能低;(2)窑体纵向热量分布不均,白云石易出现“欠烧”或“过烧”的问题^[7];(3)窑体温度高,壁面散热损失多,产品吨能耗高^[8];(4)小粒径或粉状白云石无法回收利用。

悬浮煅烧是一种新型煅烧方式,物料呈粉态依次通过旋风预热器、悬浮煅烧炉和旋风冷却器,并在悬浮状态下与高温烟气发生传热与分解反应^[9]。凭借高效的传热和高品质的产品,越来越多的行业开始探索悬浮煅烧替代传统煅烧方式的可行性。韩跃新等^[10]搭建了1条5000 t/a的难选铁矿石悬浮磁化焙烧半工业实验平台,成功将精矿铁品位提高到60.60%,铁回收率提升到85.62%。包先法等^[11]建成1条1000 t/d的粉石灰悬浮煅烧生产线,得到活性

度为 330~380 mL 的高活性生石灰。张玉等^[12]打造 1 条处理量为 70 万 t/a 的湿电石渣悬浮煅烧生产线, 得到 CaO 质量分数为 92% 左右的高品质生石灰。但是, 目前仅单智伟等^[13]从理论上分析了白云石悬浮煅烧的可行性。

虽然铁矿石、石灰石和电石渣等行业均已实现悬浮煅烧的工业化生产实践, 但受原料组分差异的影响, 上述物料的生产实践经验难以直接应用于白云石悬浮煅烧。为此, 本文搭建了生产规模为 1 t/d 的悬浮煅烧实验平台, 通过实验研究白云石悬浮煅烧技术, 以验证白云石悬浮煅烧的可行性, 并为其大规模工业化生产提供技术指导。

原料分析

化学成分

白云石原料来自安徽省某矿山, 经强压摆式磨机粉磨后供实验使用。对白云石进行 X 射线荧光光谱 (XRF) 分析, 得到的主要化学成分如表 1 所示。由表 1 可知, 该白云石原料杂质的质量分数较低, 仅为 0.77%, 杂质成分主要包括 SiO₂、Al₂O₃ 和 P₂O₅。

表 1 白云石化学成分 (质量分数) 及烧失量 %

质量分数					烧失量
CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	(LOI)
32.10	20.89	0.24	0.146	0.057	46.60

注: 针对不同元素的检测, 均以特定的氧化物形式存在, 但实际样品中可能存在非氧化的元素如硫化物、氯化物等, 或者以非标准价态的氧化物形式存在, 从而导致一定误差

粒径分布

采用筛分法检测粉磨后的白云石粒径分布, 结果如表 2 所示。其中, 99.16% 的粉料粒径集中在 75 μm 以下, 85.71% 的粉料粒径分布在 48~58 μm。

分解特性

对白云石进行热重分析, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 白云石的热分解过程可分为 2 个阶段: 第 1 阶段反应温度为 450~800 °C, 质量损失 23.84%, 主要发生碳酸镁的分解反应; 第 2 阶段反应温度为 800~870 °C, 质量损失 24.38%, 主要发生碳酸钙的分解反应^[14]。2 个阶段的反应方程式分别见

表 2 白云石粒径分布

目数	粒径/μm	质量分数/%
<140	>109	0.13
140~160	96~109	0.16
160~180	80~96	0.44
180~200	75~80	0.11
200~250	58~75	3.81
250~300	48~58	85.71
>300	<48	9.64

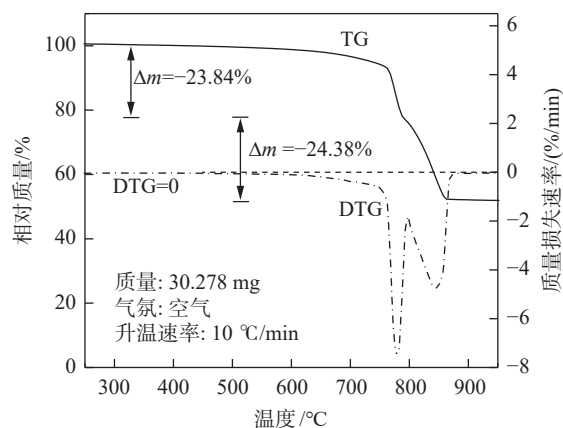
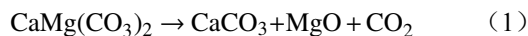


图 1 白云石热重分析曲线

式 (1) ~ (2) ^[15]。



实验

实验装置

悬浮煅烧装置如图 2 所示, 其中悬浮煅烧炉炉体为管式炉结构, 如图 3 所示。煅烧白云石所需的热烟气由热风炉提供, 燃料为液化石油气, 热烟气进口温度为 1320 °C。白云石粉料通过燃烧室上方的进料口送入炉内, 由于未经预热处理, 直接以冷态

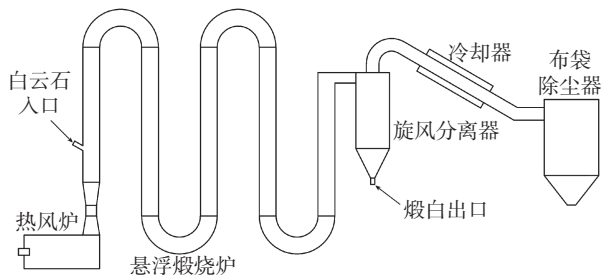


图 2 悬浮煅烧工艺原理

方式入炉。入炉后，粉料被烟气携带后吸热并发生分解反应。完成煅烧的白云石粉料由旋风分离器收集，烟气则依次经过冷却器和布袋除尘器后通过烟囱排出。



图3 悬浮煅烧炉

检测方法

煅白产品的质量通常用灼减率（也被称为灼烧减量）和水化活性度来评价^[16]。灼减率的检测方法如下：

（1）称取 1.0 g 的样品平铺于经 1050 °C 灼烧至恒重的铂坩埚中并称量，记为 m_1 ；

（2）将铂坩埚放入低于 300 °C 的高温炉中，升温至 1050 °C 并保温 60 min；

（3）将灼烧完成的铂坩埚置于干燥器中冷却至室温并称量，记为 m_2 。灼减率 (W_{LOI}) 的计算见式（3）^[17]。

$$W_{LOI} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (3)$$

式中， m 为样品质量。

水化活性度 (W_{HA}) 的检测方法如下：

（1）称取 3.0 g 样品置于恒量的称量瓶中并称量，记为 M_1 ；

（2）加入 5.0 mL 水后，密封反应 5 min；

（3）将称量瓶置于烘箱，在 150 °C 下干燥 90 min；

（4）将称量瓶密封后置于干燥器，冷却 30 min 后称量，记为 M_2 。水化活性度的计算见式（4）^[18]。

$$W_{HA} = \frac{M_2 - M_1}{m} \times 100\% \quad (4)$$

结果与讨论

煅烧温度分布

悬浮煅烧装置的烟气温度分布曲线如图 4 所示，其中 TT1 位于悬浮煅烧炉入口，TT2~TT5 分别位于 4 个弯头中心，TT6 位于悬浮煅烧炉出口，TT7 位于旋风分离器烟气出口，TT8 位于冷却器出口。由图 4 可知，在煅烧区域内，烟气温度从 1320 °C 降至 885 °C，其中 TT1 与 TT2 之间的温差最大，为 221 °C。产生该现象的原因如下：未经预热的白云石在刚进入悬浮煅烧炉时，会吸收大量的热量；升温后的白云石开始发生分解反应，进一步吸收热量。随着煅烧的进行，烟气温度和反应物含量逐渐降低，导致分解反应速率越来越慢，烟气温度变化越来越小。烟气温度的降低除了白云石分解，还包括炉体散热。

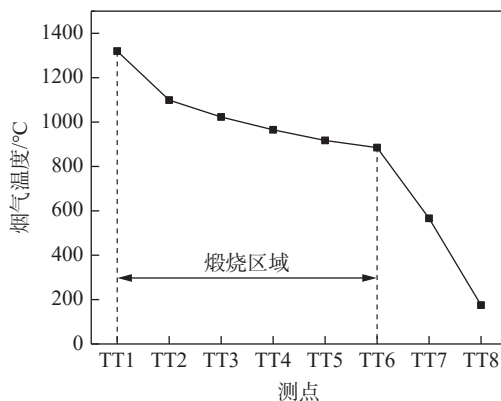


图4 悬浮煅烧烟气温度分布

在离开悬浮煅烧炉和旋风分离器后，受冷空气掺混和冷却器降温的作用，烟气温度大幅降低。在到达布袋除尘器时，烟气温度仅为 175 °C。

灼减率与水化活性度

在旋风分离器出料口连续取样 5 次，取样间隔 1 h，检测煅白的灼减率与水化活性度，结果如表 3 所示。由表 3 可知，悬浮煅烧得到的煅白品质稳定，灼减率为 0.20%~0.40%，平均值为 0.30%；水化活性度为 30%~34%，平均值为 31.44%，符合皮江法炼镁的指标要求^[6]。

微观形貌分析

对旋风分离器出料口的煅白进行扫描电镜

表 3 煅白灼减率与水化活性度 %

取样编号	W_{LOI}	W_{HA}
1	0.35	33.89
2	0.39	30.60
3	0.20	31.49
4	0.21	31.10
5	0.36	30.12
平均值	0.30	31.44

(SEM) 分析, 并与块状煅烧的煅白进行对比, 结

果如图 5 所示。其中, 块状煅烧的煅白是将数块 30~40 mm 的白云石经 1050 °C 的电阻炉煅烧 180 min, 干燥冷却至室温后, 在研钵中手动破碎研磨并过 200 目筛网所得。由图 5 可知, 2 种不同煅烧方式下的煅白微观形貌非常相似, 颗粒内部均呈多孔状, 且表面附着大量球形晶粒, 晶粒尺寸与数量相差不大, 这表明 2 种煅烧方式得到的煅白品质较为接近。

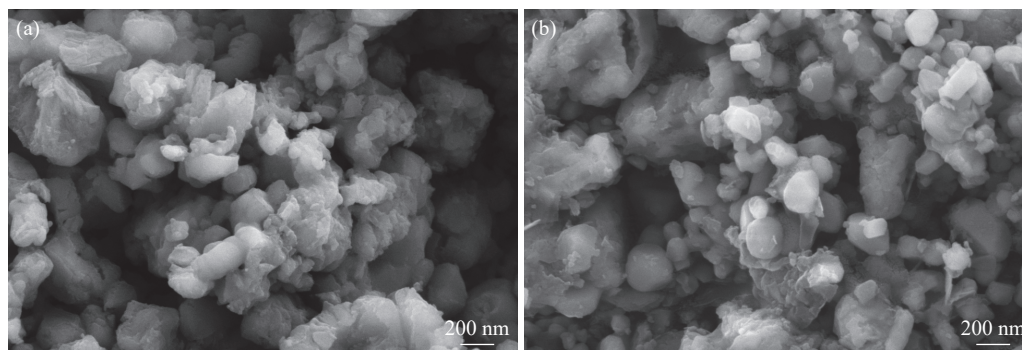


图 5 不同煅白表面微观形貌扫描电子显微镜图: (a) 悬浮煅烧; (b) 块状煅烧

真空还原炼镁

为进一步检测悬浮煅烧所得煅白的品质, 开展真空还原炼镁实验研究。按照 100 : 22 : 3 的质量比, 将煅白、75#硅铁和萤石粉在振动制样机上研磨混合, 过 80 目筛网后, 通过压力制样机在 98 MPa 的压强下制成 $\phi 40 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ 的圆柱状团块。每次

实验选取 18 个团块, 先将还原罐的压强预抽至 2.0 Pa, 再在 1120 °C 下还原 60 min。表 4 为 2 次真空还原炼镁的实验结果, 可见悬浮煅烧得到的煅白平均粗镁产率为 16.268%, 粗镁还原率为 86.636%, 平均料镁比 (团块质量与粗镁质量的比值) 为 6.150, 优于块状煅烧的平均水准 (料镁比为 6.2~6.7) [6]。

表 4 真空还原炼镁实验结果

样品	团块质量/g	理论镁质量/g	粗镁质量/g	粗镁产率/%	粗镁还原率/%	料镁比
1#	627.873	117.899	104.37	16.622	88.525	6.016
2#	633.458	118.948	100.805	15.913	84.747	6.284
平均值	630.666	118.424	102.588	16.268	86.636	6.150

热耗分析

目前, 普通回转窑热耗约为 8757 kJ/kg, 改进后的新型节能型回转窑的热耗约为 5500 kJ/kg [8]。本文采用的悬浮煅烧实验平台在不回收烟气余热与煅白余热的前提下, 热耗为 20500 kJ/kg。若采用旋风预热器将 885 °C 的烟气降至 350 °C, 采用旋风冷却器将 885 °C 的煅白降至 120 °C, 则悬浮煅烧热耗理论上可降至 4600 kJ/kg, 相较于新型节能型回转窑减

少 16.4%。单智伟等 [13] 通过理论计算得到悬浮煅烧的热耗为 4200 kJ/kg, 且煅白生产成本为 784 元/t, 显著低于回转窑的 1196 元/t。

悬浮煅烧之所以能显著降低热耗, 原因如下: 悬浮煅烧炉炉体为静态装置, 允许铺设更厚的耐火与保温材料, 以减少炉体表面的散热损失; 物料在炉内停留时间极短, 无需较长的炉体, 散热面积更小; 悬浮煅烧炉的炉膛空间利用率更高, 拥有更高

产能，从而减少单位质量煅白的热耗。

吸水性研究

考虑到生产实践中悬浮煅烧得到的煅白无法立即用于炼镁，需要开展煅白的吸水性研究。取 6 个烧杯，分为 2 组，每组 3 个，分别加入高径比 (r) 为

1.0、1.2 和 1.4 的煅白。第 1 组烧杯口完全敞开，模拟露天的料仓；第 2 组烧杯口加盖，但保留较小的空气通道，用于模拟轻微漏风的密封料仓，如表 5 所示。记录 48 h 内煅白的质量变化，结果如表 6 所示。

表 5 煅白吸水性实验结果

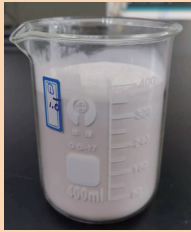
吸水性实验	$r=1.0$	$r=1.2$	$r=1.4$
烧杯口完全敞开			
烧杯口加盖			

表 6 煅白吸水率随放置时间的变化

放置时间/h	环境温度/ $^{\circ}\text{C}$	环境湿度/%	敞口吸水率/%			加盖吸水率/%		
			$r=1.0$	$r=1.2$	$r=1.4$	$r=1.0$	$r=1.2$	$r=1.4$
0	26.0	58.4	0	0	0	0	0	0
6	26.2	57.6	0.441	0.420	0.349	0.033	0.031	0.030
12	26.5	57.0	0.742	0.711	0.600	0.069	0.067	0.057
24	26.0	60.0	1.289	1.226	1.038	0.140	0.136	0.123
36	26.2	61.0	1.709	1.624	1.395	0.211	0.196	0.181
48	26.0	66.2	2.094	1.993	1.722	0.279	0.258	0.241

由表 6 可知，煅白贮存于露天料仓时吸水速率极快，仅 6 h 就几乎达到 0.5% 的吸水量，导致煅白品质不满足皮江法炼镁的要求。在轻微漏风的密封料仓中，即使贮存 48 h，煅白的吸水率仍不足 0.3%。需要注意，增加煅白粉料高径比后，煅白的吸水速率显著降低，因此采用高密闭性、大高径比的料仓更有利于维持煅白品质。

逆反应

虽然旋风分离器收集的煅白灼减率处于 0.2%~0.4% 的较低水平，但对布袋除尘器收集的煅

白进行热重分析后发现，其灼减率高达 11.60%，如图 6 所示。由图 6 可知，布袋除尘器收集的煅白存在 2 个明显的分解峰，分别位于 400 和 780 $^{\circ}\text{C}$ 。其中，第 1 个分解峰对应 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解温度^[19]，第 2 个分解峰对应 MgCO_3 的分解温度，这表明经悬浮煅烧完成分解的煅白经旋风分离后，部分煅白随烟气一同进入后续冷却，温度降低后，煅白与烟气中 H_2O 及 CO_2 发生了逆反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 MgCO_3 ，且失重曲线中未有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 CaCO_3 对应的失重台阶，说明煅白中 MgO 与 H_2O 及 CO_2 的反应优先级高于 CaO 。

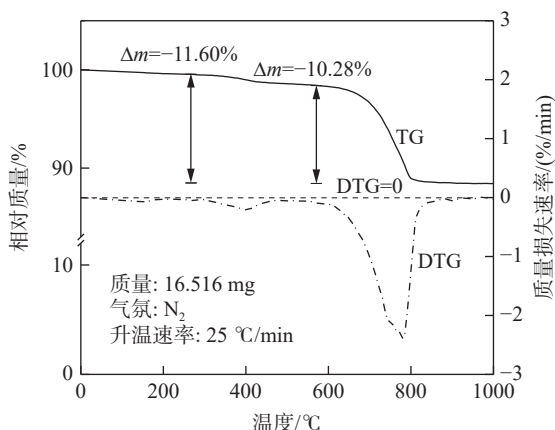


图6 布袋除尘器收集的煅白热重分析曲线

进一步观察可知,煅白从烟气中吸收的 CO_2 占总质量的10.28%,远高于吸收的 H_2O 量,这是因为除了 MgO 和 CO_2 反应生成 MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 也会和 CO_2 反应生成 MgCO_3 ^[20],特别是在低温条件下, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的作用更显著^[21]。

在空气中, CO_2 和 H_2O 的体积分数分别为0.031%和0.667%,而在布袋除尘器内的烟气中, CO_2 和 H_2O 的体积分数高达1.37%和1.42%(进除尘器前掺混大量冷风),且煅白在布袋除尘器内的停留时间远长于在旋风分离器内的停留时间,最终导致布袋除尘器收集的煅白灼减率大幅提高。

上述研究结果表明,采用悬浮煅烧工艺时,布袋除尘器收集的煅白不符合皮江法炼镁的指标要求,因此需尽可能提高旋风分离器的分离效率,以提高产品收集率。

结束语

(1) 搭建了生产规模为1 t/d的悬浮煅烧实验平台,并对白云石悬浮煅烧技术展开研究。

(2) 受物料吸热与炉体散热的影响,煅烧区域内的烟气温度从1320℃降至885℃,其中TT1到TT2之间的温差最大,为221℃。

(3) 悬浮煅烧得到的煅白品质稳定,灼减率为0.20%~0.40%,平均值为0.30%;水化活性度为在30%~34%,平均值为31.44%,符合皮江法炼镁的指标要求。

(4) 悬浮煅烧得到的煅白在微观形貌上与块状

煅烧相似,且在真空还原炼镁实验中的平均料镁比为6.150,优于块状煅烧的平均水准。

(5) 采用余热回收装置后,悬浮煅烧的理论热耗为4600 kJ/kg,相较于新型节能型回转窑减少16.4%。

(6) 悬浮煅烧得到的煅白在露天料仓中贮存时极易吸水,仅6 h就几乎达到0.5%的吸水量;但在轻微漏风的密封料仓中,即使贮存48 h,其吸水率仍不足0.3%,因此应尽可能将其贮存存在高密封性的料仓中。

(7) 煅白在低温条件下会与烟气发生逆反应,生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgCO_3 ,导致布袋除尘器收集的煅白灼减率高达11.60%,因此在采用悬浮煅烧时,应尽可能提高旋风分离器的分离效率。

参考文献

- [1] 丁文江,吴玉娟,彭立明,等.高性能镁合金研究及应用的新进展.中国材料进展,2010,29(8):37
- [2] 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.中国有色金属学报,2022,32(6):1719
- [3] Hou D Z, Liu L, Ke Y P, et al. Thermodynamic study of magnesium (Mg) production by the pigeon process: The distribution of MgO and axial thermal field. *Appl Therm Eng*, 2024, 236: 121885
- [4] 梁冬梅.皮江法炼镁还原炉节能技术的现状与发展.有色冶金节能,2018,34(5):15
- [5] 梁文玉,孙晓林,李凤善,等.金属镁冶炼工艺研究进展.中国有色冶金,2020,49(4):36
- [6] 郑芮,杨博,王安,等.硅热法炼镁增产提质的原理探索与应用.中国有色金属学报,2023,33(7):2347
- [7] 陈延信,孙志,赵博,等.碳酸钙渣悬浮态煅烧试验.化工进展,2013,32(3):692
- [8] 罗序燕,徐祥斌,彭素红,等.新型白云石煅烧设备及其节能效果研究.冶金能源,2010,29(5):33
- [9] 徐帅,谢峻林,梅书霞,等.高岭土悬浮煅烧炉中气固二相流场的数值模拟.新世纪水泥导报,2023,29(2):51
- [10] 韩跃新,李艳军,高鹏,等.复杂难选铁矿石悬浮磁化焙烧-高效分选技术.钢铁研究学报,2019,31(2):89
- [11] 包先法,王仕群,马林.粉石灰悬浮煅烧工艺生产线的运行与思考.耐火与石灰,2018,43(6):14
- [12] 张玉,张林进,庞焕军.粉石灰悬浮煅烧技术及下游应用.水泥工程,2024(1):16
- [13] 单智伟,王悦存,王鹏飞,等.集成化白云石悬浮煅烧引领镁产业变革.中国材料进展,2024,43(1):46

- [14] 刘欢, 龙思远, 周玉乐, 等. 中国西南地区炼镁用白云石热分解过程动力学研究. 矿物学报, 2014, 34(1): 35
- [15] 陈永弟. 白云石的热分解规律及其应用 [学位论文]. 长春: 吉林大学, 2012
- [16] 熊呈辉, 周天瑞, 徐河, 等. 煅烧白云石质量对还原工序的影响. 有色金属 (冶炼部分), 2006(3): 26
- [17] 熊呈辉, 周天瑞, 徐河, 等. 影响皮江法炼镁还原工序的因素. 南方金属, 2005(2): 1
- [18] 白聿钦, 王廷金. 回转窑煅烧白云石过程中影响产品质量的因素分析. 轻金属, 1996(8): 38
- [19] 苏少龙, 曲晓龙, 钟读乐, 等. 工业氢氧化钙中氧化钙、氢氧化钙及碳酸钙测定方法的研究. 无机盐工业, 2020, 52(5): 75
- [20] 李慧赢. 氧化镁吸附剂制备及其吸附 CO_2 的试验研究 [学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2019
- [21] Feng H, Wu S Y, Huang S, et al. Regenerable magnesium-based sorbent for high-pressure and moderate-temperature CO_2 capture: Physicochemical structures and capture performances. *Fuel*, 2015, 159: 559

作者简介: 李晓峰 (1979—), 男, 浙江省嘉兴市人, 硕士, 工程师。主要研究方向: 金属冶炼。
通信地址: 上海市宝山区同济路 333 号 5 号楼;
E-mail: 354653@baosteel.com。

通信作者: 张林进 (1981—), 男, 博士, 高级工程师。主要研究方向: 无机非金属材料加工。通信地址: 南京市江宁经济技术开发区燕湖路 185 号;
E-mail: zhanglinjin@sinocalci.com。