

富硼渣碳热还原过程中 MgO 的失重

刘 然,高 福,王杏娟,吕 庆

(河北联合大学冶金与能源学院现代冶金技术重点实验室,河北 唐山 063009)

摘 要:以富硼渣为原料,在热力学分析的基础上探讨了 MgO 在碳热还原过程中的失重规律。实验表明,试样中镁组分的失重率随温度的升高而增大,MgO 以镁蒸汽的形式挥发而造成失重,1470 °C、8 h 时 MgO 的失重率为 90.79%,挥发过程中又被重新氧化,和硼、硅组分一起形成白色粉末沉积在炉管口部,证明富硼渣碳热还原过程中存在 MgO 挥发现象。

关键词:富硼渣;碳热还原;B₂O₃;挥发

中图分类号:TF052

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2014)01-0041-06

1 引 言

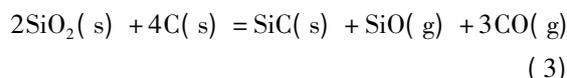
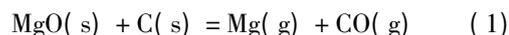
硼铁矿经火法铁硼分离之后,硼在渣中得到富集,称之为富硼渣。经 XRD 分析和岩相分析表明,富硼渣中主要物相是遂安石(2MgO·B₂O₃)和镁橄榄石(2MgO·SiO₂)以及少量的钙黄长石(Ca₂Al₂SiO₇)^[1]。其化学组成为 B₂O₃ 14%~17%,SiO₂ 20%~23%,MgO 43%~46%,Al₂O₃ 6%~8%,CaO 4%~6%。从化学组成和相组成看,它与焙烧后的硼镁矿相似^[2],可以代替硼镁矿作为硼和镁的来源,是宝贵的二次资源^[3]。本实验的思想是通过在固相中配加还原剂,使其破坏掉富硼渣中原来的化合物(2MgO·B₂O₃·H₂O)的含 MgO 和结晶水的复合结构而生成简单的化合物,并利用气-固相反应对原矿中的化合物进行选择分离,进而使 MgO 游离出来,达到硼镁分离。基于这种想法,本文以富硼渣为原料,用碳黑为还原剂,研究了合成温度对碳热还原过程的影响,

探讨富硼渣碳热还原失重的机理,全面了解渣中 MgO 的还原行为,从而能为富硼渣分离镁组分积累新的实验事实和数据。

2 实验原料及方法

本研究采用的主要原料为富硼渣。富硼渣主要成分见表 1。图 1 为富硼渣的 XRD 图谱,由图 1 可知,富硼渣中的主要矿石组成为遂安石相、橄榄石相和钙铝黄长石相。富硼渣的 SEM 图见图 2。由图 2 可见,破碎细磨后的富硼渣颗粒均匀,渣中含有部分玻璃相,破碎颗粒边缘整齐。另外,采用碳黑(抚顺石油化工公司)作还原剂,其固定碳质量分数为 95.44%。

在碳热还原过程中,富硼渣主要发生以下直接还原反应。



收稿日期:2013-09-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50904022);河北省自然科学基金资助项目(E2011209010)

作者简介:刘 然(1979-),男,博士,副教授,主要从事冶金资源综合利用研究。

通信作者:高 福。Email:gaof159@126.com。

表 1 实验富硼渣的主要成分

Table 1 Main quality index of boron-rich slag							w/%
B ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	TFe	P ₂ O ₅	S
12.01	28.03	34.55	7.30	15.03	1.18	0.02	0.60

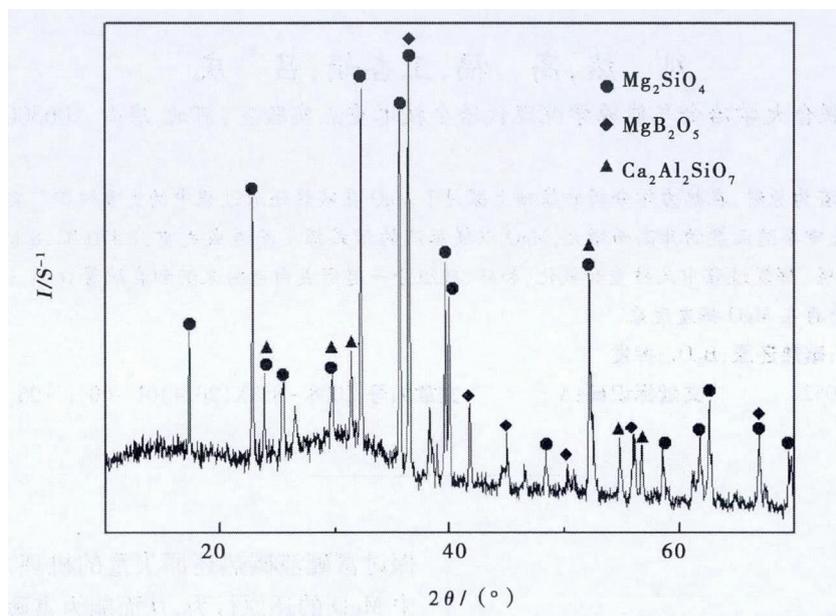


图 1 富硼渣的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of boron-rich slag powder

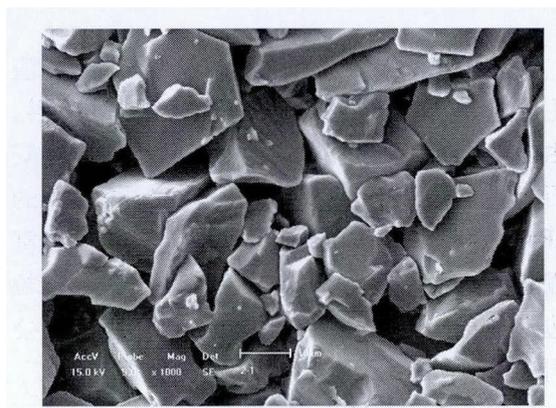


图 2 富硼渣的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of boron-rich slag

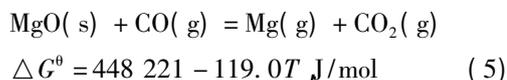
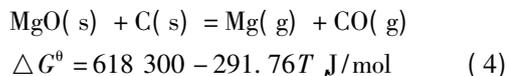
富硼渣与碳黑化学质量配比按反应式(1)~式(3)计算。取配碳量为等化学剂量的1.5倍。将富硼渣与炭黑充分混合,将混合好的坯料放入钢模中,压制直径为15 mm左右的小圆坯试样。将5片试样装入石墨坩锅中,置于MoSi₂电阻炉恒温带处,炉底连续通入Ar,

流量为800 mL/min,将试样分别加热至1 200、1 300、1 350、1 380、1 410、1 440和1 470 °C,恒温时间8 h。用Mettler AL204型电子天平记录试样在不同的温度下试样的变化,感量为1 × 10⁻⁴ g。采用PhilipsPW1700型XRD测定反应后的试样物相组成。

3 结果与分析

3.1 热力学分析

富硼渣中MgO的质量分数大于30%,远比普通铁矿高(0.32%~2.28%)。MgO可以被C或者CO还原为Mg蒸气,随着气流不断上升而造成挥发,具体的反应方程式如下。



在标准状态下两个反应的起始温度分别为

1 846 °C 和 3 453 °C ,似乎不可能发生。假设反应体系内的 CO 的分压为 3×10^{-5} MPa ,CO₂ 的平均分压为 8×10^{-6} MPa^[4] ,本实验条件下 ,由于保护气的通入 ,近似一个大气压 ,所以体系内 CO 和 CO₂ 的分压远小于假设的值。在 1 200 ~

1 450 °C 范围内 ,设 P_{Mg} 分别为 1×10^{-5} 、 1×10^{-7} 、 1×10^{-9} MPa ,各固相物质的活度均为 1(如不作特别说明 ,以下参与反应的固相物质活度均为 1) ,计算两个反应的自由能变化 ,分别作图 3 和 4。

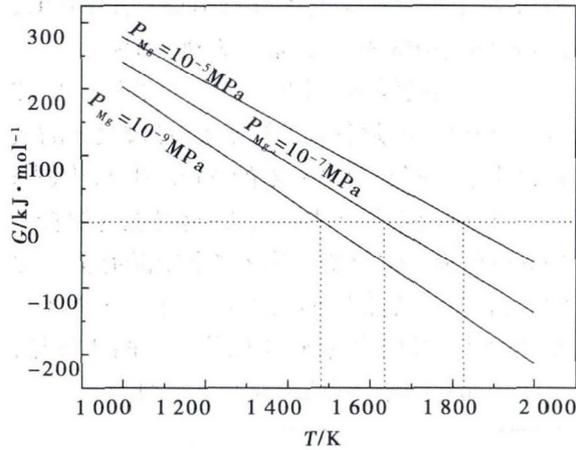


图 3 碳热还原 MgO 的自由能变化与温度的关系

Fig.3 Relationship of temperature and ΔG for MgO in CR

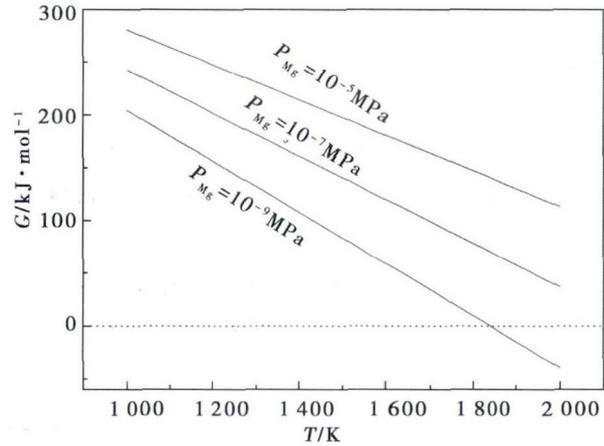


图 4 MgO 与 CO 反应的自由能变化与温度的关系

Fig.4 Relationship of temperature and ΔG for reactions between MgO and CO

由图 3 和 4 可知 ,在 1 200 ~ 1 450 °C ,低 P_{Mg} 的条件下 ,体系中的 MgO 可以生成金属镁蒸气而挥发。 P_{Mg} 分压越低 ,反应进行的趋势越大。此外 ,由于镁是活泼的金属 ,在随炉气上升的过程中 ,肯定会再次被氧化 ,使 P_{Mg} 进一步降低 ,趋近于零。反应体系中生成的 CO 也被 Ar 气不断带走 , P_{CO} 也变得非常小 ,因此 硼铁矿中的 MgO 能还原挥发而造成试样的失重。

3.2 实验结果与讨论

实验中试样的失重因素很多 ,本文主要考虑镁、硼、硅组分的失重。对富硼渣碳热还原后

的试样进行化学分析 ,记录试样在反应体系中总的失重量(表 2)。由表 2 可知 ,当实验温度在 1 200 °C 时 ,富硼渣几乎没有失重。这是因为富硼渣在高炉冶炼的过程中 ,形成了比较稳定的物相。随着反应温度的升高 ,富硼渣失重率开始增加 ,反应温度达到 1 470 °C 时 ,富硼渣的失重率达到 46.993%。由进一步分析可知 ,在高温体系中可能生成稳定物质 ,反应后试样经化学分析和 XRD 分析可知 ,试样中不但有大量的 SiC 出现 ,而且硼与富硼渣中的 CaO 结合生成了硼酸钙 ,稳定存在于试样中不挥发。

表 2 不同温度条件下试样失重变化

Table 2 Mass loss rate of samples as a function at various reaction temperature

$t/^\circ\text{C}$	试样质量/g	富硼渣质量/g	反应后质量/g
1 200	11.760	8.178	8.110
1 300	11.886	8.258	7.580
1 350	11.782	8.186	7.142
1 380	12.013	8.347	6.706
1 410	11.995	8.334	6.079
1 440	12.685	8.814	5.569
1 470	11.221	7.796	4.133

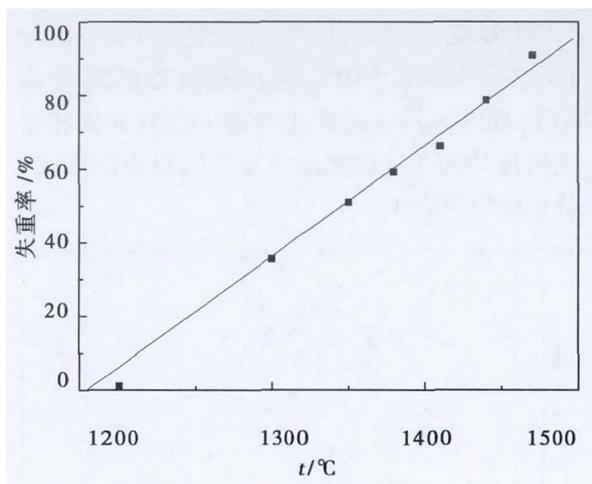


图 5 碳热还原过程中 MgO 失重率随温度的变化

Fig. 5 Mass loss rate of MgO content at different temperature for 8 h

根据计算得到 MgO 的失重曲线(图 5)。由图 5 得知,反应温度在 1 200 °C 时, MgO 的失重率在 1% 以下,几乎没有 MgO 的还原。随着反应温度的升高,富硼渣中的 MgO 随反应温度的升高失重率变大。当温度达到 1 440 °C 时,富硼渣中的 MgO 的失重率为 78.632%, 1 470 °C, 8 h 富硼渣中的 MgO 失重率为 90.79%。

挥发出来的镁随保护气上升,在炉管上部和硼、硅组分一起附着在炉管壁上,形成大量的灰白色粉末。图 6 为该粉末的 XRD 图谱,由图 6 可知,该物质大部分为非晶态,这可能与炉管上部温度较低,挥发物来不及完全结晶有关。化学分析证实结晶物相为 SiO₂、MgO 和 B₂O₃。图 7 为管口沉积物的 SEM 照片。由图 7 可见,沉积物晶粒细小,颗粒基本上呈球型。

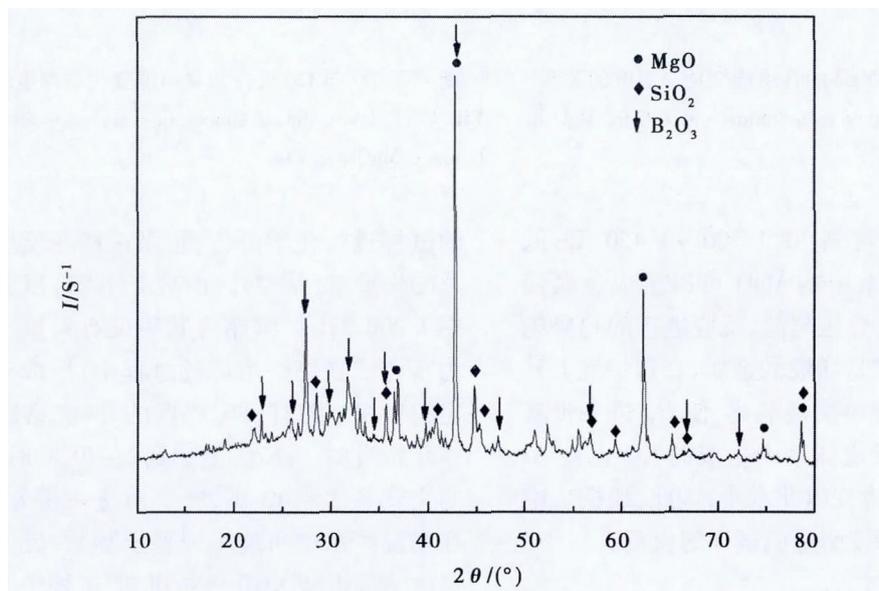


图 6 管口沉积物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the deposits at tube orifice

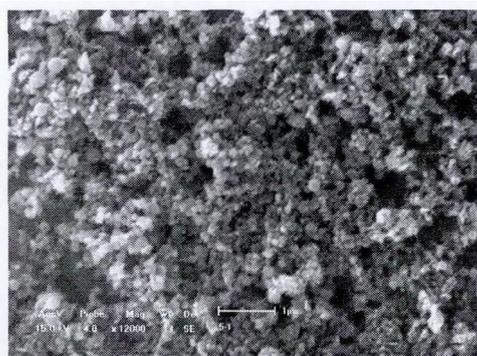


图 7 沉积物的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photograph of the deposit

为了考察试样中各物相间所发生的反应,采用 X 射线衍射(XRD)来确定富硼渣碳热还原后的主要物相。图 8 是富硼渣试样在 1 200 ~ 1 470 °C, 恒温 8 h 后产物的 XRD 图谱。从图 8 可以看出,1 200 °C 时反应复杂,试样中的部分镁除了挥发损失,主要以 MgAl₂O₄ 和 Ca₂MgO₇Si₂ 的形式存在。B₂O₃ 主要以 B₂O₂ 的形式挥发^[5-7]。随着反应温度的升高,产物中开始出现少量 SiC,热力学分析表明,在标准状态下 SiC 只有在较高的温度下才能生成。由于本研究所用的初始原料为冶金废渣,内含较多

杂质相,降低了体系中液相的形成温度,促使 SiC 在 1 300 °C 较低温度开始形成,这和相关文献的实验结果一致^[8]。同时,渣中的橄榄石相逐渐减少,当反应温度达到 1 440 °C 时完全消失。反应温度达到 1 380 °C 时,产物中出现少量 MgO 相,1 470 °C 时 MgO 相消失。随着反应温度的升高,产物中的 SiC 相含量逐渐增加。

反应温度达到 1 470 °C 时,硼、镁、硅的氧化物都已反应完全,产物中存在的物相为 SiC、 $MgAl_2O_4$ 、 $Ca_2B_2O_5$ 和 $Ca_2MgSi_2O_7$ 。经过 XRD 分析,反应中没有 B_4C 的生成,化学分析得知在富硼渣中, CaO 的含量高达 15.03%,渣中 Mg、B 组分和 Ca 形成稳定的物相,影响了镁的继续挥发。

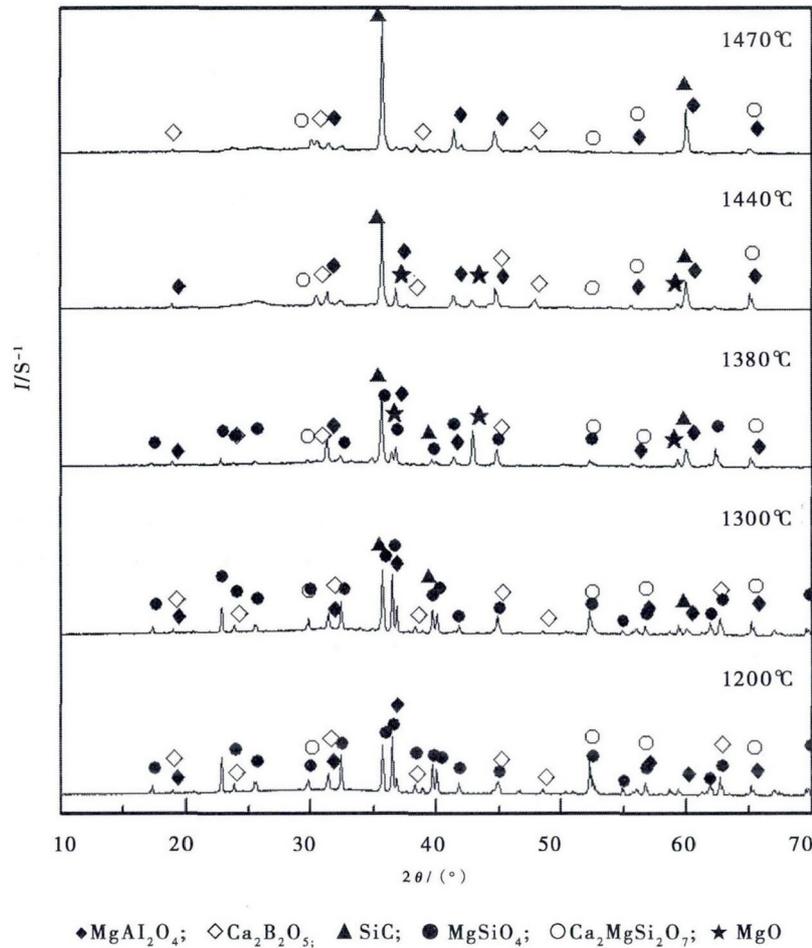


图 8 不同温度条件恒温 8 h 试样的 XRD 图谱(1 200 ~ 1 470 °C)

Fig. 8 XRD patterns for samples prepared at different temperatures for 8 h(1200 ~ 1 470 °C)

4 结 论

本文利用富硼渣采用碳热还原的方法对其中的镁的失重进行分析。实验条件下,试样的总失重率随温度的升高而增大,1 470 °C 达到最大,最大失重率为 46.993%。MgO 以镁蒸汽的形式挥发,试样中 MgO 失重率随温度的升高而增大,1 470 °C、8 h 时, MgO 的失重率达到

90.79%。挥发出的镁随保护气上升,和硼、硅组分一起沉积在炉管口部,沉积物晶粒细小,颗粒基本呈球形。

参考文献:

- [1] 钱洪伟,薛向欣,姜涛,等. 硼铁矿湿法与火法分离过程 AT&T 矩阵评价对比研究[J]. 钢铁, 2009, 44(5): 81 - 87.
- [2] Yang Z D, Liu S L, Li Z F *et al.* Oxidation of silicon and boron in boron containing molten iron [J]. Journal of Iron

- and Steel Research International 2007 ,14(6) : 32 - 36.
- [3] 刘然,薛向欣,姜涛,等. 硼铁矿综合利用概况与展望 [J]. 矿产资源综合利用 2006 (2) : 33 - 37.
- [4] 黄振奇,戴恒,刘赫亮,等. MgO 在高温的还原挥发现象 [J]. 东北大学学报(自然科学版) 2002 23(4) : 355 - 358.
- [5] Sinha A ,Mahata T ,Sharma B P. Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid - citric acid gel precursor [J]. J. Nucl. Mater. 2002 301(2 - 3) : 165 - 169.
- [6] Jung C H ,Lee M J ,Kim C J. Preparation of carbon - free B₄ C powder from B₂ O₃ oxide by carbothermal reduction process [J]. Mater. Lett. 2004 58(5) : 609 - 614.
- [7] Ma R Z ,Yoshio B. High purity single crystalline boron carbide nanowires [J]. Chemical Physics Letters 2002 364 (3 - 4) : 314 - 317.
- [8] Lin Y J ,Tsang C P. The effects of starting precursors on the carbothermal synthesis of SiC powders [J]. Ceram. Int. , 2003 29(1) : 69.

Volatilization of Boron From Boron-rich Slag in Carbothermic Reduction Process

LIU Ran ,GAO Fu ,WANG Xing-juan ,LV Qing

(College of Metallurgy & Energy ,Hebei United University ,Tangshan 063009 ,China)

Abstract: Based on thermodynamic analysis ,the reduction and volatilization of boron in boron-rich slag were studied using carbothermal reduction method. The experimental results show that the mass loss rate of magnesium in boron-rich slag increases with rising temperature ,of which the maximum is 90. 79% at 1 470 °C for 8h. Part of the volatilized matter formed white powder deposited at the opening of furnace tube and adhered to tube wall together with boron/silicon volatilized.

Key words: Boron-rich slag; Carbothermal reduction; Magnesia; Volatilization

《盐湖研究》合订本征订启事

《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。《盐湖研究》自公开发行以来 ,深受广大读者的厚爱 ,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏 ,编辑部藏有 94 - 95 年、96 - 97 年、98 - 99 年、2000 年、2001 - 2002 年、2003 年、2004 - 2005 年、2006 - 2007 年、2008 - 2009 年、2010 - 2011 年、2012 - 2 - 13 年合订本 ,每年册仅收取工本费 90 元。数量有限 ,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系 ,联系电话: 0971 - 6301683