

# 碳热氯化法分解富硼渣的可行性研究

侯明艳<sup>1,2</sup>, 张丽清<sup>1,2</sup>, 董晓华<sup>1</sup>, 张凤春<sup>1</sup>

(1. 沈阳化工学院应用化学系, 辽宁 沈阳 110142;

2. 东北大学硼资源生态化综合利用与硼材料重点实验室, 辽宁 沈阳 110006)

**摘要:**富硼渣是硼铁矿高炉铁硼分离生产含硼生铁时得到的一种含硼、镁的重要产品。富硼渣的综合利用工艺研究是高炉直接冶炼硼铁矿能否工业化的关键,也是硼铁矿资源能否合理开发利用的关键。本文提出了一种富硼渣综合利用的新方法—富硼渣碳热氯化反应法,计算了富硼渣碳热氯化反应的标准摩尔反应吉布斯函数,应用热力学方法分析了富硼渣碳热氯化反应的可能性,得到反应进行所需要的热力学条件,富硼渣中各组分的氯化反应能力为  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 > 2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 > 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 > 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 。

**关键词:**富硼渣; 硼铁矿; 碳热氯化分解反应法; 热力学

**中图分类号:**TQ128 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2008)01-0024-04

## 1 富硼渣综合利用研究现状

在我国辽东—吉南地区有丰富的硼铁矿,储量达2.8亿t,其中 $\text{B}_2\text{O}_3$ 贮量约2516万t,占全国总贮量的64%。该硼矿结构复杂,主要有用矿物磁铁矿、硼镁石互相嵌布,浸染粒度微细,紧密共生,是一种实用价值很高的大型硼矿床。

目前对硼铁矿的综合利用研究主要有以下几种工艺路线:火法分离工艺、湿法分离工艺和磁选分离工艺<sup>[1]</sup>。火法分离工艺中的高炉直接冶炼硼铁矿工艺是国家“八五”重点科技攻关项目,目前对高炉直接冶炼硼铁矿工艺的研究较系统。高炉冶炼硼铁

矿时,矿物中的铁元素用于生产含硼生铁,硼、镁等元素则富集在富硼渣中,因此富硼渣是提取硼、镁等元素的原料。

目前对富硼渣的综合利用研究主要有熔态钠化—加压水浸制硼砂工艺<sup>[2]</sup>、碳碱法制取硼砂工艺<sup>[2]</sup>和硫酸浸出一步法生产硼酸工艺<sup>[4]</sup>。熔态钠化—加压水浸制硼砂工艺是将硼铁矿高温分离所得的处于熔融状态富硼渣,直接喷入碳酸钠高温钠化,生成不同硼钠比的硼酸钠盐,采用加压水浸法可提高浸出硼酸钠盐的速度<sup>[2]</sup>;碳碱法制取硼砂工艺是富硼渣中的含硼相遂安石与碳酸钠和二氧化碳反应生成硼砂和碳酸镁,采用高温加压并通入足量的二

## Study on Processing Technology for Konilite of Guiding, Guizhou

GUAN Jun-fang, JING Zheng-qiang, GAO Hui-min,

ZHANG Lin -yan, WU Li-juan, MAO Yi-lin, TANG Hua -wei

(Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

**Abstract:** This article describes three kinds of dry processing technologies, namely porcelain-balls-grinding, airflow-smashing and ultrafine-turbine-grinding to use for superfine grinding of Guiding konilite. The results indicate that all the three processing methods can produce superfine quartz powder that size is less than  $10\mu\text{m}$ . The SEM pictures of the superfine powder quartz show the quartz has uniformity size, high brightness and high silicon dioxide content and can be used as mineral filler.

**Key words:** Konilite; Superfine grinding; SEM

收稿日期:2007-07-17

基金项目:辽宁省教育厅科学研究资助项目(编号:05L336)

作者简介:侯明艳(1980-),女,硕士研究生,从事富硼渣综合利用研究。

氧化碳的方法使硼砂与碳酸镁分离<sup>[3]</sup>;硫酸浸出一步法生产硼酸工艺是在一定温度下于液相中以硫酸作用于富硼渣,使富硼渣中的硼元素以硼酸的形式转入液相中,部分镁元素以镁离子的形式进入液相形成硫酸镁溶液,再根据二者的结晶温度的差别控制结晶速度,使硼酸与硫酸镁分离<sup>[4]</sup>。

以上研究成果尚处于实验研究阶段,工艺尚待优化,暂不能为高炉直接冶炼硼铁矿的工业化生产提供有力的技术支持。因此,优化和改进富硼渣的综合利用老工艺,提出和研究富硼渣的综合利用新工艺,是高炉直接冶炼硼铁矿工业化生产的必由之路。

本文以富硼渣为研究对象,提出用碳热氯化法分解富硼渣,研究碳热氯化方法分解富硼渣的可行性,为富硼渣碳热氯化反应工艺提供理论依据。

## 2 富硼渣的组成

本文所研究的富硼渣是某地 13m<sup>3</sup> 高炉直接冶炼硼铁矿所得的富硼渣。经 X-射线衍射分析(见图 1)可知,该渣主要物相组成为遂安石(2MgO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、硼酸三镁(3MgO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和镁橄榄石(2MgO · SiO<sub>2</sub>)。对富硼渣的研究表明,富硼渣的活性决定于硼在渣中的存在形式和显微结构<sup>[5]</sup>。硼在富硼

渣中以硼酸盐和玻璃体两种形式存在。当以玻璃体形式存在时,富硼渣的活性低,以硼酸盐形式存在时,富硼渣的活性高<sup>[6]</sup>。富硼渣的显微结构主要受熔渣冷却固化时冷却制度和渣成分的影响<sup>[7]</sup>。适宜的缓冷条件可防止玻璃体的析出和提高晶化程度。该富硼渣的化学成分如表 1 所示,其中 TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 是后加入的,作为晶核剂,以促进分相,降低晶化活化能,从而有利于含硼组分以 3MgO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 2MgO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 析出<sup>[8]</sup>。大部分的钙和铝的存在是高炉冶炼硼铁矿时加入的焦炭和石灰石所产生的,它们可能以钙黄长石形式存在<sup>[2,9]</sup>。

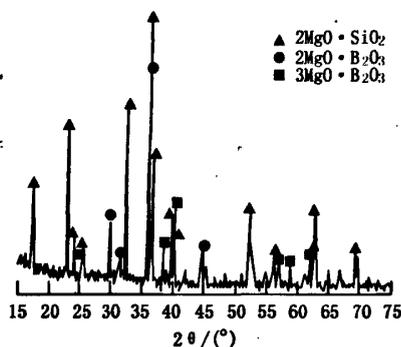


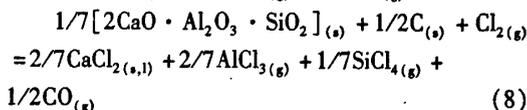
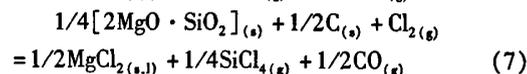
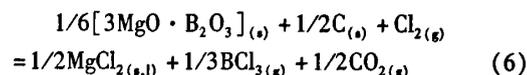
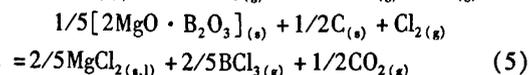
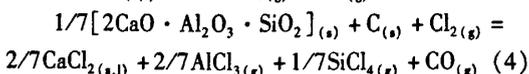
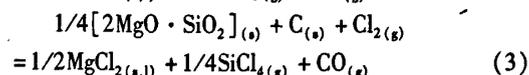
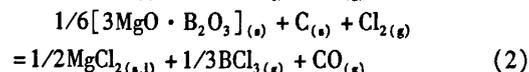
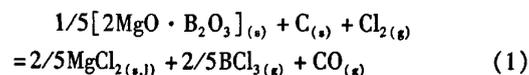
图 1 富硼渣的 X-射线衍射图谱

表 1 富硼渣的化学组成

组分	TFe	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	U
含量/%	0.08	10.40	39.79	28.18	12.79	6.88	0.02	0.02	0.003

## 3 富硼渣碳热氯化反应方程式

富硼渣碳热氯化反应主要是富硼渣中各种成分在还原剂活性炭作用下与氯气发生的反应,其可能发生的反应方程式如下:



氯化反应后富硼渣中的各种元素均以其相应的氯化物形式存在,其中硼、铝、硅元素的氯化物以气态形式存在,镁、钙元素的氯化物则以凝聚态形式存在,由此可实现富硼渣中主要元素硼、镁的初步分离。

## 4 富硼渣碳热氯化反应热力学分析

根据文献<sup>[10,11]</sup>的热力学数据,计算不同温度下

方程(1)~(8)的标准摩尔反应吉布斯函数变  $\Delta_r G_m^\ominus$  (kJ/mol), 结果如图 2 和图 3 所示。

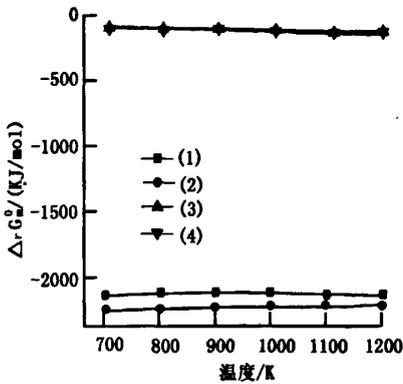


图 2 反应(1)~(4)不同温度的标准摩尔反应吉布斯函数变

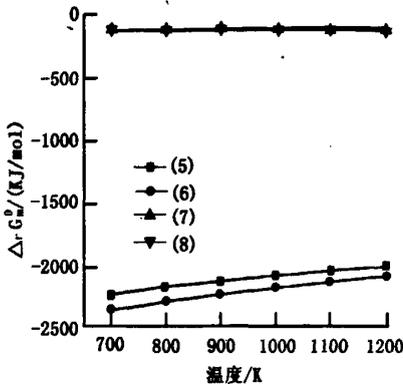


图 3 反应(5)~(8)不同温度的标准摩尔反应吉布斯函数变

实际上,氯化过程并非在标准状态下进行,对于非标准状态下体系,判断反应进行方向的  $\Delta_r G_m$  可用化学反应等温方程式计算:

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln \prod_B \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (9)$$

其中  $p_B$  为参加反应任一气相组分 B 的分压;  $\nu_B$  为 B 组分的化学反应计量系数。在氯化反应过程中,控制反应物氯气的流量远大于其他气相反应组分的流量,即氯气分压远大于气相反应组分的分压,使  $RT \ln \prod_B \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$  项小于零,使  $\Delta_r G_m < \Delta_r G_m^\ominus$ , 这样可用标准状态下氯化反应的摩尔反应吉布斯函数变  $\Delta_r G_m^\ominus$  (kJ/mol) 判断反应进行的方向。从图 2 和图 3

可知,富硼渣中的各物相与碳和氯气反应的标准反应吉布斯自由能的数值都小于零,根据热力学判断,在 700~1200K 时上述氯化反应是可行的,其吉布斯自由能函数的大小顺序为  $\Delta_r G_m^\ominus(2) < \Delta_r G_m^\ominus(1) < \Delta_r G_m^\ominus(3) \approx \Delta_r G_m^\ominus(4) < 0, \Delta_r G_m^\ominus(6) < \Delta_r G_m^\ominus(5) < \Delta_r G_m^\ominus(7) \approx \Delta_r G_m^\ominus(8) < 0$ , 所以富硼渣中各组分的氯化反应能力  $3MgO \cdot B_2O_3 > 2MgO \cdot B_2O_3 \gg 2MgO \cdot SiO_2 > 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 。

### 5 结 论

以活性炭为还原剂,氯气为氯化剂分解富硼渣的碳热氯化反应是可行的。碳热氯化反应后,富硼渣中的遂安石和硼酸三镁分解为三氯化硼和氯化镁,镁橄榄石分解为四氯化硅和氯化镁,钙黄长石分解为氯化钙、氯化镁、氯化铝和四氯化硅,根据富硼渣中各组分的氯化能力及生成的氯化产物物理化学性质的不同可以实现对富硼渣中硼、镁元素的初步分离。

### 参考文献:

- [1] 仲剑初,胡德生. 硼镁铁矿综合利用研究进展及开发前景[J]. 辽宁化工,1995(5):20~23.
- [2] 刘素兰,张显鹏,崔传孟. 富硼渣提硼研究[J]. 化工矿山技术,1997,26(5):38~40.
- [3] 陈吉,刘素兰,张显鹏. 富硼渣酸碱法制取硼砂[J]. 东北大学学报(自然科学版),1996,17(5):508~511.
- [4] 刘素兰,陈吉,张显鹏. 富硼渣硫酸浸出试验研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),1996,17(4):378~380.
- [5] 郎建峰,曹文华. 高炉铁硼分离富硼渣的活性研究[J]. 无机盐工业,1994(4):4~6.
- [6] 郎建峰,等.  $B_2O_3 - MgO - SiO_2$  系富硼渣活性的研究[J]. 东北大学学报,1993,14(1):32~35.
- [7] 郎建峰,艾志,张显鹏. “高炉法”综合开发硼铁矿工艺中硼铁分离基本原理及工艺特点[J]. 矿产综合利用,1996(3):1~3.
- [8] 张培新,隋智通,赵建华.  $TiO_2$  和  $ZrO_2$  在  $B_2O_3 - MgO - SiO_2$  系晶化过程中的作用[J]. 材料研究学报,1998,12(3):303~306.
- [9] 郎建峰,曹文华,张显鹏,葛军. 化学成分对富硼渣活性及相结构的影响[J]. 矿产综合利用,1997(1):41~44.
- [10] Hauck. D, M üller. F. Thermochemie des Systems  $MgO - B_2O_3$  [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1979, 118:79~87.
- [11] 叶大伦,胡建华. 实用无机热力学数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2002. (下转 42 页)

- [1] 侯祥麟. 油页岩和页岩油工业前景[A]. 油页岩和页岩油国际讨论会论文集[C]. 北京:北京工业出版社,1998. 7~15.
- [2] 王树荣, 骆仲决, 董良杰, 等. 生物质闪速热裂解制取生物油的试验研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(1): 5~8.
- [3] 刘荣厚, 牛卫生, 于晓芳, 等. 生物质快速热裂解主要参数对产物产率及其分布的影响[J]. 农业工程学报, 2003, 11(9): 204~207.
- [4] 于海龙, 姜秀民. 桦甸油页岩热解特性的研究[J]. 燃烧化学学报, 2001, 19(2): 453~455.
- [5] DUAN Yi, WU Baoxiang, ZHENG Guodong, ect. The specific carbon isotopic compositions of branched and cyclic hydrocarbons from Fushun oil shale[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(2): 370.
- [6] 陈明东, 董良杰, 史宇亮. 小颗粒油页岩热裂解制取页岩油可行性分析[J]. 矿产综合利用, 2007(6): 30~32.

### Pyrolysis Technology of Small-size Oil Shale and Its Influencing Factor

SHI Yu-liang<sup>1,2</sup>, DONG Liang-jie<sup>1</sup>, CHEN Ming-dong<sup>1</sup>

(1. Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin, China;

2. Qingdao Agricultural University, Qingdao, Shangdong, China)

**Abstract:** Pyrolysis mechanism of small-size oil shale was described, and its technological flowsheet was introduced. Based on the fluidized bed reactor structure developed by ourselves and related literature at home and abroad, the factors influencing pyrolysis of small-size oil shale were analyzed. The results indicated that main influencing factors are reaction temperature, particle size of oil shale and feed rate.

**Key words:** Oil shale; Pyrolysis; Fluidized bed reactor

(上接 26 页)

### Study on Feasibility of Decomposition of Boron - rich Slag by Carbonchlorination Reaction

HOU Ming-yan<sup>1,2</sup>, ZHANG Li-qing<sup>1,2</sup>, DONG Xiao-hua<sup>1</sup>, ZHANG Feng-chun<sup>1</sup>

(1. Shenyang Institute of Chemical Engineering, Shenyang, Liaoning, China;

2. Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

**Abstract:** The boron-rich slag is an important product with rich boron and magnesium. It is produced from ludwigite by blast furnace separating to make into pig iron containing boron. The process research of the boron-rich slag is the key which affects the industrialization of blast furnace separating and the reasonable development and utilization of ludwigite. The new method of comprehensive utilization of boron-rich slag was proposed, that is, carbonchlorination decomposition reaction method. Standard free energy changes of boron-rich slag carbonchlorination reaction were calculated. The feasibility of boron-rich slag carbonchlorination process was analyzed by thermodynamics, then, the thermodynamic conditions were gained. The carbonchlorinational ability of different components in the boron-rich slag was:  $3MgO \cdot B_2O_3 > 2MgO \cdot B_2O_3 > 2MgO \cdot SiO_2 > 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

**Key words:** Boron-rich Slag; Ludwigite; Carbonchlorination decomposition reaction method; Thermodynamics

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告