

MgO-B₂O₃-SiO₂ 渣系组成对硼提取率的影响^①

张培新 罗冬梅 隋智通

(东北大学冶金系, 沈阳 110006)

马荣骏

(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

摘 要

采用化学分析、X射线衍射技术(XRD)等方法研究了 MgO-B₂O₃-SiO₂ 三元渣系组成对硼提取率的影响。研究表明:渣组成在三元相图中 2MgO·B₂O₃ 和 2MgO·SiO₂ 连线附近,硼提取率高;偏离连线愈远,硼提取率愈低。利用多元线性回归建立了硼提取率与组成之间的数学模型,模型与实验结果相吻合。

关键词: 含硼渣组成 硼提取率 碱度

硼镁铁矿经高炉冶炼完成铁—硼分离后,90%硼富集到渣相,使含硼渣成为提硼的“原料”,不再是“废料”。因此,有效地从硼渣中提取硼是十分关键和重要的问题。在研究了硼渣中含硼组分析出行为、晶核剂对硼渣中含硼组分性质以及硼提取率影响的基础上^[1,2],本文进一步探讨渣组成对硼提取率的影响。

1 实验

1.1 原料

实验所用原料: B₂O₃、MgO、SiO₂ 均为分析纯试剂,渣样组成见表1。

表1 渣样组成

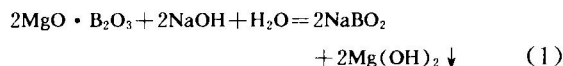
编 号	组成(wt.-%)			编 号	组成(wt.-%)			编 号	组成(wt.-%)		
	MgO	SiO ₂	B ₂ O ₃		MgO	SiO ₂	B ₂ O ₃		MgO	SiO ₂	B ₂ O ₃
1	40	30	30	8	53	22	25	15	55	18	27
2	45	25	30	9	54	26	20	16	56	24	20
3	45	30	25	10	55	15	30	17	57	28	15
4	50	20	30	11	55	20	25	18	60	15	25
5	50	25	25	12	55	25	20	19	60	20	20
6	50	30	20	13	55	30	15				
7	52	23	25	14	55	28	17				

1.2 渣样制备

原料经干燥脱水后,按表1配制试样,充分研磨混匀后置于石墨坩埚,在感应炉中快速熔化后于空气中冷却至室温。

1.3 硼提取率测定

采用常压碱解法测定渣样的硼提取率,原理如下:在常压及定温下,硼镁复合氧化物与氢氧化钠反应,生成可溶于水的偏硼酸钠(NaBO₂)和不溶于水的氢氧化镁。反应方程式为



$$\text{硼提取率} = [(A - B)/A] \times 100\% \quad (2)$$

式中 A—碱解前 B₂O₃ 的百分含量;

B—滤渣中残余 B₂O₃ 的百分含量

1.4 X射线衍射分析

粉末试样经 XRD 鉴定,确定物相组成。

2 结果

2.1 组成对硼提取率的影响

图1及表2给出了硼提取率与组成的实验测定值。结果表明:渣组成在 2MgO·B₂O₃ 和 2MgO·SiO₂ 连线附近时,硼提取率很高;而在

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期:1993年5月25日;修回日期:1993年8月15日

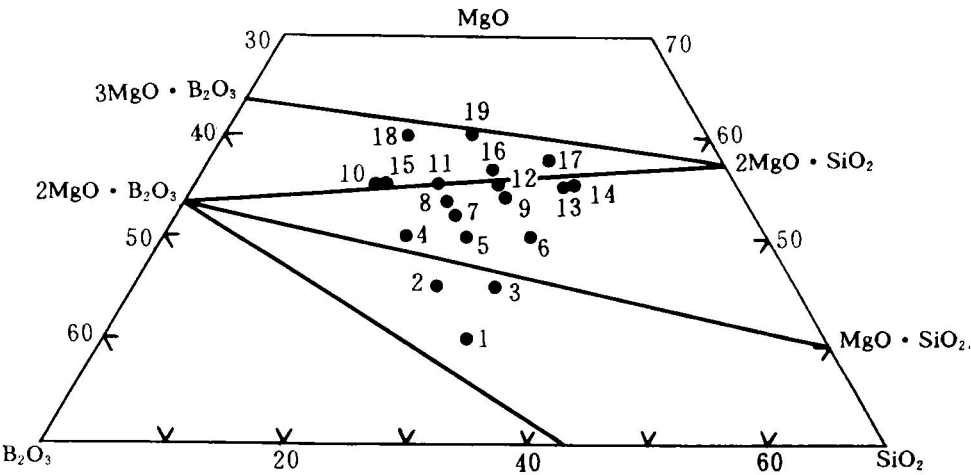


图 1 组成—碱度—硼提取率关系

3MgO · B₂O₃ 和 2MgO · SiO₂ 连线附近, 硼提取率也较高; 偏离 2MgO · B₂O₃ 和 2MgO · SiO₂ 连线愈远, 硼提取率愈低。

表 2 不同组成的硼提取率和碱度

编号	硼提取率 %	碱度	编号	硼提取率 %	碱度	编号	硼提取率 %	碱度
1	66.9	0.7	8	89.6	1.1	15	88.8	1.2
2	73.4	0.8	9	89.5	1.2	16	89.2	1.3
3	75.4	0.8	10	88.6	1.2	17	82.7	1.3
4	80.4	1.0	11	91.2	1.2	18	82.3	1.5
5	88.0	1.0	12	91.6	1.2	19	74.1	1.5
6	86.8	1.0	13	94.1	1.2			
7	87.4	1.1	14	91.7	1.2			

2.2 X 射线衍射分析

1, 12, 18 号样品 XRD 分析结果如图 2 所示。1 号样品是典型的玻璃态, 12 号样品 2MgO · B₂O₃ 和 2MgO · SiO₂ 是主晶相, 18 号样品 3MgO · B₂O₃ 和 2MgO · SiO₂ 为主晶相。

3 讨论

3.1 硼提取率与组成间数学模型的建立

根据表 1 实验结果, 利用多元线性回归法, 建立硼提取率与组成间数学模型如式(3);

$$Y = -0.011 + 4.7X_1 - 0.059X_1^2 - 0.17X_2X_3 + 0.0033X_1X_2X_3 \quad (3)$$

式中 Y 为硼提取率; X₁, X₂, X₃ 分别为

MgO, SiO₂, B₂O₃ 的重量百分含量(wt.-%)。
硼提取率按式(3)计算与实验数据比较, 列于表 3。从表可见, 建立的数学模型与实验结果基本吻合。

表 3 计算值与实验数据比较

编 号	组 成 (wt.-%)			计算值	实验值	相对误差 %
	MgO	SiO ₂	B ₂ O ₃			
1	40	30	30	61.6	66.9	8.0
2	45	25	30	76.4	73.4	3.9
3	45	30	25	76.4	75.4	1.3
4	50	20	30	85.0	80.4	5.7
5	50	25	25	84.9	88.0	3.5
6	50	30	20	85.0	86.8	1.8
7	52	23	25	86.3	87.4	1.3
8	53	22	25	86.6	89.6	3.3
9	54	26	20	86.6	89.5	3.3
10	55	15	30	85.8	88.6	3.2
11	55	20	25	87.8	91.2	3.7
12	55	25	20	87.8	91.6	4.1
13	55	30	15	85.8	91.1	5.8
14	55	28	17	86.1	91.7	6.1
15	55	18	27	86.2	88.8	2.9
16	56	24	20	85.8	89.2	3.8
17	57	28	15	83.8	82.7	1.3
18	60	15	25	80.7	82.3	1.9
19	60	20	20	81.4	74.1	9.4

3.2 氧化物的影响

氧化物在渣中的作用由其物理化学性质决定^[4~6]。酸性氧化物如 SiO₂、B₂O₃ 是以其共价

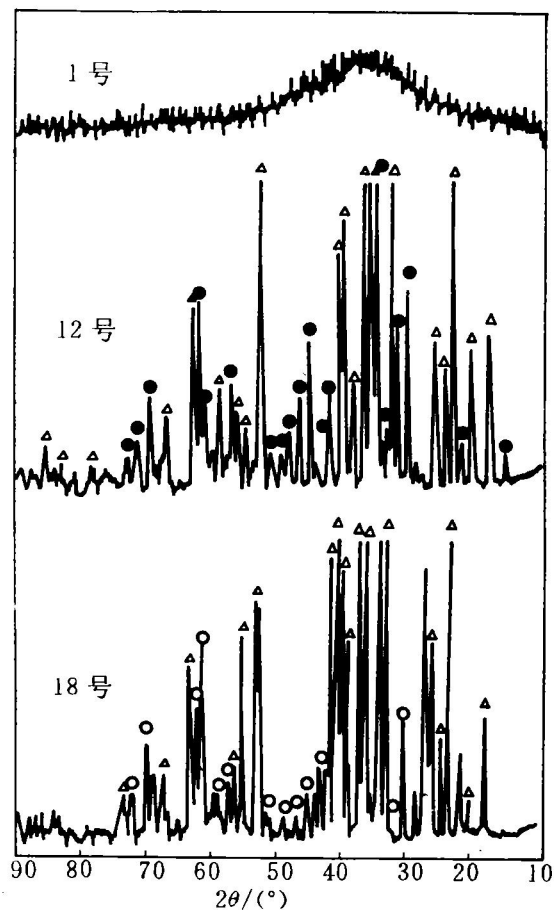


图2 X射线衍射图谱

○— $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; ●— $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$;
△— $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$

键为主的网络形成氧化物,易形成链状或环状网络结构,以玻璃(非晶)态存在,使进入网络中的硼的化学位降低,稳定性提高,难浸出,因此硼提取率低。相反,碱性氧化物 MgO 是离子键网络改性氧化物,它存在于渣中促使 Si-O-Si 和 B-O-B 共价氧键断裂,破坏玻璃相的网络结构,有利于硼以 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 或 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 结晶相析出,易浸出,硼提取率高。

关于 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 的化学稳定性,根据文献报道^[3],在 $900 \sim 1300\text{K}$ 范围的标准反应自由能与温度关系分别为式(4)、(5)所示。显然, $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 的化学稳定性比 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 高,即使外推到浸出温度也具有同样规律。

$$\Delta G^\circ_{(3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)} = -147.0 - 29.34 \times 10^{-3} \cdot T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ_{(2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3)} = -139.6 + 3.93 \times 10^{-3} \cdot T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (5)$$

XRD 分析结果证实, $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 连线附近的组成以 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 形式析出,硼提取率高; $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 连线附近的组成以 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 形式析出,硼提取率比前者略低。偏离 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 连线较远的 1 号,主要以玻璃态存在,硼提取率很低。

3.3 碱度与硼提取率关系

碱度是反映渣酸碱性相互关系的重要参数,通常渣碱度以 $\sum$ 碱性氧化物与 $\sum$ 酸性氧化物的比值来表示^[7]。本文碱度取 $R = \text{MgO}/(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$,据此绘出硼提取率与碱度间的关系(图3)。由图可见,当碱度为 1.2 时,硼提取率最高。参照图 1, R 为 1.2 时,各组成点均位于 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 连线附近。XRD 证实,该碱度下渣的组成相主要为 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 。由前分析知,硼以 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 形态存在时,硼提取率高。

碱度在 1.0~1.2 之间的各组成点,处于相图中 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 三角形区域内,硼主要以 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 形态存在,硼提取率也较高。

碱度小于 1.0 时,各点位于 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — SiO_2 区域内,以玻璃相为主,硼提取率低。

碱度大于 1.2 的各点处于 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ — $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 三角形区域内,XRD 证实,硼主要以 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 形态存在,故硼提取率稍低些。

4 结论

(1) MgO — B_2O_3 — SiO_2 三元相图中组成在 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 以及 $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 连线附近,硼提取率高。组成愈偏离 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 连线,硼提

(下转 44 页)

吸附, $\Delta H_{\text{吸}} = 53.31 \text{ kJ/mol}$ 与期望值 ($> 44.34 \text{ kJ/mol}$, 且超过不多) 相符, 我们认为, 活性炭吸附铼 (ReO_4^-) 就是物理吸附。

比较(2)式与(3)式的计算结果, 可知(2)式的比(3)式的低 8.4%, 亦即与期望值相符。所以, 可用(2)式判断活性炭吸附铼 (ReO_4^-) 的性质, 且方法简捷。

3 结论

(1) 高铼酸铵 (NH_4ReO_4) 15°C 时的溶解热, $\Delta H_{\text{溶}} = -44.34 \text{ kJ/mol}$ 。

(2) 直接量热法测得, 15.5°C 时活性炭吸附铼的放热量 $\Delta H_{\text{吸}} = 53.31 \text{ kJ/mol}$ 。

(3) 将活性炭吸附铼的热量 (53.31 kJ/mol) 与高铼酸铵溶解热的绝对值 (44.34 kJ/mol) 相比较, 可以说明活性炭吸附铼 (ReO_4^-)

在常温下属于物理吸附。

参考文献

- 1 全国稀有金属情报网编. 国外稀有金属公司和工厂, 1984.
- 2 泽列克曼 A H 等著. 稀有金属冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 332, 325.
- 3 陈德林等. 中国有色金属学报, 1993, 1: 94.
- 4 罗登源等编. 物理化学实验. 北京: 人民教育出版社, 1980, 3: 33.
- 5 株州冶炼厂编. 有色冶金中元素的分离与测定. 北京: 冶金工业出版社, 1979. 368, 388.
- 6 程兰征等编. 物理化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 16, 220.
- 7 顾庆超等编. 化学用表. 南京: 江苏科学技术出版社, 1979. 667.
- 8 戴安邦等编. 无机化学教程(上册). 北京: 人民教育出版社, 1964. 185.

(上接 40 页)

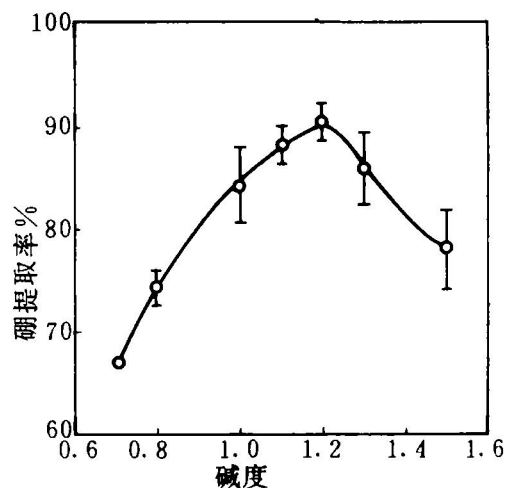


图3 硼提取率与碱度的关系

取率愈低。

(2) 硼提取率与组成之间的关系可用数学模型定量描述, 本文所建立的数学模型与实验

结果相吻合。

(3) 在硼渣组成范围内, 碱度为 1.2 附近, 硼提取率高。

参考文献

- 1 Sui Zhitong, Zhang Peixin *et al.* In: Proc of China-U. S. A Bilateral Conference. Shenyang, 1993, 5.
- 2 张培新, 姜海玲, 隋智通. 见: 首届中国有色金属冶金青年学术研讨会论文集. 长沙: 1993, 10.
- 3 Hauck D. und Muller Fuanz. Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, Bd 118, 1979, 79-87.
- 4 Bonsworth C, Bell H N. Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture. London: 1972.
- 5 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 科学出版社, 1984.
- 6 Turkdogan E T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Academic Press, 1980.
- 7 TERKEL ROSENQVIST. Principles of Extractive Metallurgy. Kingsport Press, 1974.