

文章编号:1000-582X(2004)11-0148-03

# 毒重石钡矿高温分解的实验研究\*

伍成波, 郑斌, 施瑞盟, 邹德余

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400030)

**摘要:**基于生产中的实际问题,研究了碳酸钡分解的机理,通过一系列毒重石分解的实验,最终确定了毒重石钡矿分解的最佳条件,为半工业性试验积累了经验。实验研究认为,在1300℃下煅烧毒重石比较符合实际要求,加入10%左右的焦粉有利于毒重石分解。

**关键词:**毒重石;分解;煅烧

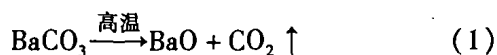
**中图分类号:**TD98

**文献标识码:**A

在我国西部大巴山地区渝陕交界城口—镇巴一带有独特的毒重石钡矿资源,储量大,品位高,且分布集中,实属国内外少见<sup>[1]</sup>。从钡矿物中提取的钡盐和钡化合物产品广泛用于电子、钻探、化工、建材、轻工、医药、冶金等部门<sup>[2]</sup>,是重要的工业矿物资源。用高温煅烧把不溶于水的毒重石钡矿转化为易溶于水的氧化钡(BaO),从而将固体矿物转换成液体组份,不用盐酸,直接制取钡盐和钡化合物,成本低,生产率高,环境污染少,是毒重石钡矿资源制取钡盐产品的新途径。该技术的关键是如何使毒重石中的BaCO<sub>3</sub>在高温下完全、充分地分解为氧化钡。目前,某化工厂在采用这种方法生产钡盐产品的过程中,矿石中钡的分解率不到60%,这导致成本过高,此问题急需解决。

## 1 毒重石钡矿高温分解的理论

对于高温分解法的研究,目前主要有两方面,一是直接煅烧,二是加辅助原料煅烧<sup>[3,4]</sup>。直接煅烧的方法是将毒重石破碎成粒状,在马弗炉中,于1250℃以上的温度进行煅烧分解。其煅烧的基本反应式为:



加辅助原料(通常是焦粉)的方法跟上面的方法类似,只是在矿石中加入辅助原料一起煅烧。

根据式(1),可由下式计算其分解温度<sup>[5]</sup>。

$$T = \frac{-23\,096}{\lg p_{\text{CO}_2} - 12.67} \quad (2)$$

可算得其开始分解温度(即 $p_{\text{CO}_2} = 29.4 \text{ Pa}$ 时)为:

$$T = 1\,169 \text{ K} \quad (\text{即 } 896 \text{ } ^\circ\text{C})$$

而BaCO<sub>3</sub>分解的沸腾温度(即 $p_{\text{CO}_2} = 98 \text{ kPa}$ )为:

$$T = 1\,705 \text{ K} \quad (\text{即 } 1\,432 \text{ } ^\circ\text{C})$$

## 2 实验研究

首先将毒重石矿破碎筛分,在煅烧前应先将矿石在烘箱中烘干,排除水分的影响;然后,准备好后续实验所需要的标准盐酸等物品。煅烧实验设备有硅钼炉、刚玉坩埚和电子天平(毫克级)。

### 2.1 温度对毒重石分解的影响

设计了四个实验来研究温度对毒重石分解率的影响,实验中不加焦粉,直接对毒重石进行煅烧。实验条件及结果如表1所示。

表1 不同温度下毒重石煅烧的结果

编号	矿石重量 / g	煅烧温度 / °C	矿石粒度 / mm	煅烧时间 / h	分解率 / %
B18	150	1 200	5~8	1	32.4
B17	150	1 250	5~8	1	40.6
B07	150	1 300	5~8	1	45.9
B16	150	1 350	5~8	1	50.4

从表1可知,当四个矿样的煅烧温度从1200℃升到1350℃时,对应的分解率从32.4%增加到50.4%。由此看来,温度越高,毒重石的分解率越高,然而,总的来看,分解率较低,最高为50.4%。实验中还

\* 收稿日期:2004-07-30

基金项目:重庆市科委资助项目(7737)

作者简介:伍成波(1965-),男,重庆人,重庆大学副教授,研究方向为冶金热能工程。

发现当温度超过 1 300 °C 后,毒重石矿就会出现粘结现象。

## 2.2 添加物对毒重石分解率的影响

若在矿石中加入适量的焦粉将会发生式(3)所示的反应,从而降低气氛中  $\text{CO}_2$  的浓度,促使反应式(1)向右进行,从而提高毒重石的分解率。



通过对两组有无添加焦粉的矿石煅烧后分解率的对比来分析焦粉对矿石分解率的影响,此实验保持粒度和煅烧时间不变。煅烧的对比情况如表 2 所示。

表 2 添加物的结果对比

编号	矿石重量/g	焦粉重量/g	煅烧温度/°C	矿石粒度/mm	煅烧时间/h	分解率/%
B16	150	0	1 350	5~8	1	50.4
B01	108	12	1 350	5~8	1	77.7
B07	150	0	1 300	5~8	1	45.8
09	108	12	1 300	5~8	1	71.8

由表 2 可知,在 1 350 °C 下,没加焦粉的 B16 号矿样在煅烧一个小时之后,毒重石的分解率是 50.4%,而相同温度下的 B01 仅仅加了 10% 的焦粉,其煅烧分解率就达到了 77.7%;而 1 300 °C 下的两组实验与 1 350 °C 下的情况类似,B07 和 09 号矿样的煅烧分解率分别为 45.8% 和 71.8%,而产生这种差别的原因也是因为前者没有在矿中添加焦粉。由此可知,在毒重石的高温分解中,焦粉是一种十分有效的添加剂,在毒重石中加入焦粉进行煅烧,将会大大提高其分解率。

## 2.3 添加物的量对毒重石分解的影响

实验中,在毒重石中加入的焦粉的量分别为 6%, 8%, 10%, 12.5% 四种情况。实验的具体数据如表 3 所示

表 3 添加的焦粉量对毒重石分解率的影响

编号	矿石重量/g	焦粉重量及百分比	煅烧温度/°C	矿石粒度/mm	煅烧时间/h	分解率/%
B19	94	6 g(6%)	1 350	5~8	1	57.8
B20	92	8 g(8%)	1 350	5~8	1	65.4
B01	108	12 g(10%)	1 350	5~8	1	77.7
B02	105	15 g(12.5%)	1 350	5~8	1	78.7

由表 3 可知,从 B19, B20 到 B01,焦粉含量从 6% 升到 8%,直至 10%,毒重石的分解率从 57.8% 升到了 77.7%,说明焦粉含量的增加会大大提高毒重石的分解率。然而,当焦粉的量增加到 12.5% 时,分解率却只增加到 78.7%,其效果并不明显。

由此可知,在毒重石中加入焦粉的量以 10% 为

宜。因为少于这个比例,毒重石的分解率会有大幅度的下降,若大于此比例,毒重石的分解率却不会有明显的增大,考虑到生产成本等因素,不宜加入超过 10% 的焦粉。而且从实验的效果看,若加入超过 10% 的焦粉,则在煅烧后的毒重石熟料中有明显过剩的焦粉存在。

## 2.4 毒重石粘结性的探讨

毒重石分解过程中的粘结是实际生产中所遇到的一个很棘手的问题。因为一旦出现粘结,将会对煅烧所用容器造成损伤,缩短其使用寿命,增加成本。图 1 是煅烧实验中出现的粘结现象。温度升至 1 300 °C 时,毒重石矿就会出现较为明显的粘结。

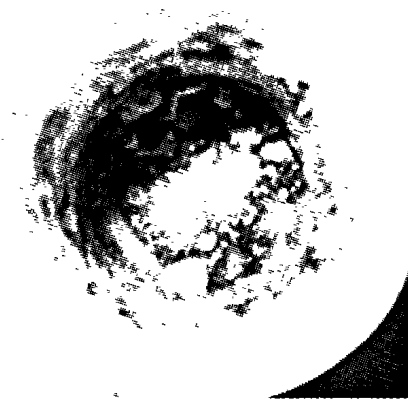


图 1 毒重石焙烧时的粘结现象

是什么原因导致了粘结现象出现呢?由烧结的相关知识得知,烧结包括固相反应、液相反应及冷凝结晶三个过程。在毒重石的煅烧过程中,毒重石矿中的氧化物很难熔化,因为它们的熔点大都在 1 400 °C 以上。但由于固相反应的结果,产生了某些低熔点物质,当煅烧温度进一步升高时,这些新生的低熔点物质之间,以及低熔点物质与矿石中的其他组分之间还会进一步发生反应,生成低熔点化合物或共熔体。使得在较低的温度下发生软化熔融,生成部分液相,造成煅烧熟料粘结。

在毒重石煅烧过程中,会有大量的氧化物生成,如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等,再加上毒重石中含有的  $\text{SiO}_2$  等物,在高温下会生成低熔点化合物,如图 2 所示<sup>[6]</sup>。作图中任意一点  $P$  的冷却曲线,冷却过程中,在温度为 1 290 °C 至 1 750 °C 之间都会有液相出现。由图 2 读出  $P$  点的平衡结晶过程的相变化组成,如表 4 所示。

由表 4 可以看到,在  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  三元系中,多种组合在 1 290 °C ~ 1 400 °C 有液相存在。因此,在毒重石煅烧过程中,会产生一系列的低共熔点物质,这些物质在 1 400 °C 之前就会熔化,造成了熟料的粘结。

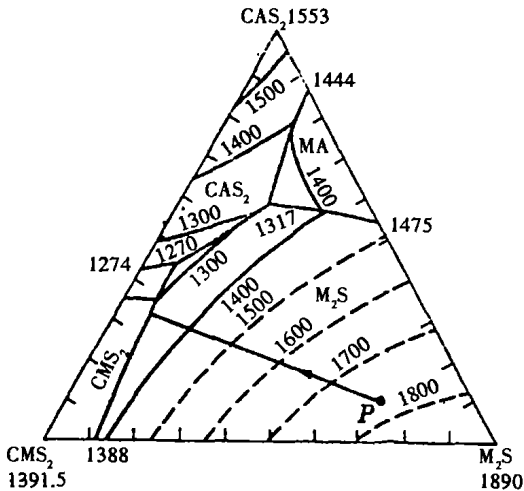
图2 CAS<sub>2</sub>—CMS<sub>2</sub>—M<sub>2</sub>S 三元系相图

表4 P点成分冷却时的平衡相组成

温度/℃	固相	液相组成(重量分数)		
		CAS <sub>2</sub>	CMS <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> S
1 500	M <sub>2</sub> S	0.233 3	0.466 7	0.300 0
1 400	M <sub>2</sub> S	0.275 0	0.550 0	0.175 0
1 310	M <sub>2</sub> S + CMS <sub>2</sub>	0.325 0	0.576 0	0.099 0
1 300	M <sub>2</sub> S + CMS <sub>2</sub>	0.340 0	0.561 0	0.099 0
1 290	M <sub>2</sub> S + CMS <sub>2</sub>	0.390 0	0.512 0	0.098 0

### 3 结论

通过以上的实验分析,得到如下结论:

1) 毒重石所需的分解温度越高越好,但从生产实际来考虑,控制在 1 300 ℃ 以下是比较合适的。

2) 毒重石煅烧时加入焦粉是十分必要的,其比例为 10% 左右时合适。

在以上条件下,煅烧分解率可以达到 70% 以上,达到了提高分解率的目的,为半工业性试验积累了经验。

### 参考文献:

- [1] 刘铁岩. 钡盐产品的研究开发和展望[J]. 化学世界, 2002, (2): 98 - 101.
- [2] 刘铁岩. 碳酸盐型钡矿制钡盐工艺研究与开发[J]. 无机盐工业, 1994, (4): 14 - 16.
- [3] 何勇. 毒重石制备碳酸钡工艺研究[J]. 无机盐工业, 1993, (4): 11 - 13.
- [4] 李刚. 碳酸盐型钡矿高温煅烧工艺生产八水氢氧化钡产品的研究[J]. 无机盐工业, 1992, (4): 19 - 21.
- [5] 伍成波. 毒重石钡矿高温分解特性[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2003, 26(1): 73 - 76.
- [6] 郭祝昆. 高温相平衡与相图[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 115 - 116.

## Experimental Research on Cracking of Witherite

WU Cheng-bo, ZHENG Bin, SHI Rui-meng, ZOU de-yu

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** For the practical problems in the production, the mechanism of the cracking of witherite is researched. From a series of experiments of cracking of witherite, the optimal conditions to make the witherite decompose in high temperature are given, which accumulates experience for the semi-industrial experiments. Through a series of experiments, the result shows that the appropriate temperature of the witherite decomposing is 1 300 ℃, and that to mix about 10 percent cokes to the witherite is helpful.

**Key words:** witherite; decomposition; baking

(编辑 张小强)