

Hydration Preparation Principle of
Magnesium Slag Desulfurizer

镁渣水合制备 脱硫剂原理

樊保国/著



科学出版社

镁渣水合制备脱硫剂原理

Hydration Preparation Principle of
Magnesium Slag Desulfurizer

樊保国 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书利用皮江冶炼镁的废弃物——镁还原渣(镁渣),采用水合方法获得了在中高温条件下(循环流化床燃烧)具有较高脱硫活性的脱硫剂;并在水合过程中采用激冷、添加剂等方法,使其脱硫活性进一步提高。对镁渣、镁渣水合脱硫剂(水合产物)、脱硫产物的化学组成以及微观特性进行分析,借助反应动力学和分形理论,得出镁渣水合制备脱硫剂的基本原理。

本书可供高等学校能源与动力工程相关专业的本科生、研究生以及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

镁渣水合制备脱硫剂原理 = Hydration Preparation Principle of Magnesium Slag Desulfurizer / 樊保国著. —北京: 科学出版社, 2018.11

ISBN 978-7-03-059163-0

I. ①镁… II. ①樊… III. ①脱硫—理论研究 IV. ①X701.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第240891号

责任编辑: 耿建业 武 洲 / 责任校对: 彭 涛

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 无极书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年11月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2018年11月第一次印刷 印张: 8 3/4

字数: 165 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

镁(Mg)作为一种重要的金属,在工业上有着广泛的用途。镁的冶炼几乎全部通过热还原法,即外部加热还原罐间歇式硅热工艺(皮江法)。中国镁的产量占世界总产量的80%以上。热还原法镁冶炼工艺中,每生产1t镁,相应产生6~7t废弃物——镁还原渣(镁渣)。镁渣主要成分为硅酸二钙(C_2S)以及少量氧化钙(CaO)等其他物质。镁渣经还原罐排出自然冷却后会即刻粉化,对大气、土壤以及水体产生污染。目前,尚无特别有效的消纳处理方法。如果通过一定的改性方法,提高其反应活性,用于燃煤烟气脱硫,可以形成以废治废、多种污染物综合解决方案。

本书采用水合的方法获得了在中高温条件下具有较高脱硫活性的脱硫剂,并采用炽热镁渣激冷水合、添加剂水合等方法,使其脱硫活性进一步提高。通过对镁渣、水合脱硫剂(脱硫剂)、脱硫产物的化学组成以及微观特性的分析,借助于反应动力学和分形理论,得出了镁渣水合制备脱硫剂的基本原理。本书呈现了本领域最新的研究成果,既体现出其学术特点,又密切联系工程背景。

全书共分六章,主要由作者以及课题组老师多年的研究成果组成。在编写过程中,课题组金燕教授、宋凯副教授、郑仙荣副教授、刘海玉副教授、乔晓磊工程师、徐樑工程师给予了很大的支持。博士研究生李经宽、贾里和硕士研究生王旭涛、王兴、段丽萍、姬克丹、侯宇、冯乐等同学做了一系列的研究工作;博士研究生贾里、硕士研究生韩飞做了大量文稿整理工作,在此一并感谢。

感谢山西泛镁科技有限公司和山西八达镁业有限公司在相关现场试验给予的大力支持。

本书的出版得到了国家自然科学基金委员会、山西省科技厅等部门的资助,在此表示感谢。

由于本领域国际上相关研究较少,加之著者水平所限,书中难免存在不足,恳请广大读者批评指正。

樊保国

2018年7月

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 镁的基本性质与用途	1
1.2 镁的生产工艺	1
1.2.1 电解法	2
1.2.2 热还原法	2
1.3 镁渣的基本性质	6
1.3.1 镁渣的物理性质	7
1.3.2 镁渣的化学性质	7
1.4 镁渣的环境危害	9
1.5 镁渣的潜在利用途径	10
1.6 本书的主要内容	11
参考文献	11
2 水合的基本过程	13
2.1 水合的基本反应	13
2.1.1 火山灰反应	13
2.1.2 生石灰的水合反应	13
2.1.3 水泥的水合反应	14
2.1.4 湿法冶金中的水合反应	14
2.2 影响水合过程的主要参数	15
2.2.1 水合反应物的化学性质	15
2.2.2 水合过程的条件	16
2.3 水合反应改性特征	17
2.3.1 火山灰反应改性特征	17
2.3.2 水泥水合反应改性特征	20
2.4 小结	21
参考文献	22
3 镁渣水合制备脱硫剂	23
3.1 镁渣水合脱硫剂的制备	23
3.1.1 镁渣水合试验装置	23

3.1.2	镁渣水合参数设计	24
3.2	镁渣水合脱硫剂的特征分析	25
3.2.1	镁渣水合脱硫剂的矿物组成	25
3.2.2	镁渣水合脱硫剂的微观特征	25
3.2.3	镁渣水合脱硫剂的表观形貌	28
3.3	镁渣水合脱硫剂的脱硫性能	29
3.3.1	脱硫系统装置及脱硫性能评价方法	29
3.3.2	镁渣水合脱硫剂的钙转化率	30
3.4	镁渣/粉煤灰水合脱硫剂的特征分析	31
3.4.1	镁渣/粉煤灰水合脱硫剂的矿物组成	32
3.4.2	镁渣/粉煤灰水合脱硫剂的微观特征	34
3.5	镁渣/粉煤灰水合脱硫剂的脱硫性能	36
3.5.1	脱硫性能评价	36
3.5.2	水合参数对水合脱硫剂钙转化率的影响	37
3.6	镁渣添加剂水合脱硫剂的特征分析	40
3.6.1	镁渣添加剂水合反应	41
3.6.2	镁渣添加剂水合脱硫剂的矿物组成	41
3.6.3	镁渣添加剂水合脱硫剂的微观特征	42
3.7	镁渣添加剂水合脱硫剂的脱硫性能	46
3.7.1	镁渣乙二酸水合脱硫剂的钙转化率	46
3.7.2	镁渣柠檬酸水合脱硫剂的钙转化率	48
3.7.3	氢氧化钠水合脱硫剂的钙转化率	49
3.8	小结	52
	参考文献	52
4	镁渣激冷水合制备脱硫剂	55
4.1	镁渣激冷水合脱硫剂制备参数的确定	56
4.1.1	水合反应程度	56
4.1.2	镁渣激冷水合参数正交试验	56
4.2	镁渣激冷水合脱硫剂的特征分析	58
4.2.1	镁渣激冷水合脱硫剂的矿物组成	58
4.2.2	镁渣激冷水合脱硫剂的微观特征	60
4.2.3	镁渣激冷水合脱硫剂的表观形貌	61
4.3	镁渣激冷水合脱硫剂的脱硫性能	63
4.3.1	镁渣激冷水合脱硫剂的钙转化率	63
4.3.2	镁渣激冷水合脱硫剂与脱硫产物的特征	63
4.4	镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂的特征分析	65

4.4.1	镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂的矿物组成	65
4.4.2	镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂的微观特征	65
4.5	镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂的脱硫性能	67
4.5.1	灰钙比对镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂钙转化率的影响	67
4.5.2	水合时间对镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂钙转化率的影响	68
4.6	镁渣添加剂激冷水合脱硫剂的特征分析	69
4.6.1	镁渣添加剂激冷水合脱硫剂的矿物组成	70
4.6.2	镁渣添加剂激冷水合脱硫剂的微观特征	72
4.6.3	镁渣添加剂激冷水合脱硫剂的表现形貌	73
4.7	镁渣添加剂激冷水合脱硫剂的脱硫性能	74
4.7.1	镁渣/Cl ⁻ 激冷水合脱硫剂的钙转化率	74
4.7.2	镁渣/SO ₄ ²⁻ 激冷水合脱硫剂的钙转化率	76
4.7.3	镁渣/CO ₃ ²⁻ 激冷水合脱硫剂的钙转化率	77
4.8	小结	78
	参考文献	79
5	镁渣激冷水合反应动力学	81
5.1	水合反应动力学	81
5.1.1	化学反应动力学	81
5.1.2	水合反应动力学研究方法	82
5.2	镁渣激冷水合反应动力学	83
5.2.1	三种激冷温度的反应程度	84
5.2.2	三种激冷温度对应最佳液固比的反应程度	85
5.3	镁渣激冷水合反应动力学模型	86
5.3.1	单变量水合反应动力学分析	86
5.3.2	多变量水合反应动力学分析	92
5.3.3	表现形貌与反应动力学	95
5.4	水合反应程度与脱硫性能	96
5.4.1	激冷温度与水合反应程度和钙转化率	96
5.4.2	水合时间与水合反应程度和钙转化率	97
5.4.3	激冷水合脱硫剂的钙转化率与水合反应程度	98
5.5	小结	100
	参考文献	100
6	镁渣/粉煤灰水合脱硫剂的分形特征	102
6.1	分形理论的应用	102
6.1.1	分形理论在多孔材料中的应用	103
6.1.2	基于实验的分形维数计算方法	104

6.2 镁渣/粉煤灰水合脱硫剂的分形特征	105
6.2.1 镁渣/粉煤灰水合脱硫剂 N_2 吸附/脱附过程分析	106
6.2.2 镁渣/粉煤灰水合脱硫剂孔结构	107
6.2.3 镁渣/粉煤灰水合脱硫剂的分形维数	110
6.3 镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂的分形特征	113
6.3.1 镁渣/粉煤灰激冷水合参数	113
6.3.2 镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂 N_2 吸附/脱附过程分析	114
6.3.3 镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂孔结构	114
6.3.4 镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂的分形维数	117
6.4 镁渣/粉煤灰水合脱硫剂的分形特征与脱硫性能	120
6.4.1 镁渣/粉煤灰水合脱硫剂的分形维数与钙转化率	120
6.4.2 镁渣/粉煤灰激冷水合脱硫剂的分形维数与钙转化率	124
6.5 小结	127
参考文献	128

1 绪 论

1.1 镁的基本性质与用途

镁元素在地壳中的蕴藏量极为丰富,在地壳所有组成元素中排第六位,占地壳总质量的 2.1%~2.7%,是仅次于铝、铁、钙居第四位的金属元素,主要蕴藏于白云石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)、菱镁矿(MgCO_3)、橄榄石($\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{SiO}_4$)、蛇纹石矿($\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$)、滑石($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$)、水镁石($\text{Mg}(\text{OH})_2$)海水和盐湖水中。因此,镁资源又分为固体矿和液体矿两大类。据统计,世界的菱镁矿保有资源储量约为 120 亿 t,水镁石上百万 t,海水中镁元素的总含量约为 60000 万亿 t。镁是元素周期表的第二族化学元素(原子序数为 12,原子量为 24.39),镁的熔点为 648.9°C 。单质镁为常见的金属,固体状态下镁的密度(20°C 时)等于 $1738\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,是铜的 19.5%、铁的 22.3%、铝的 64.4%;镁合金比同种金属单质构成的铝合金和锌合金分别轻 36%和 73%。在熔融状态下,镁的密度为 $1572\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。纯镁是柔软可锻的金属,铸镁的抗拉强度约为 $78.4\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$,而锻镁的抗拉强度则为 $196\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$,其延伸率相应为 6%和 8%,布氏硬度为 30 和 35^[1]。

镁和镁合金具有质轻、高阻尼性、可再生等优点,被誉为“新型绿色工程材料”,有可能成为继钢铁、铝之后的第三大实用金属材料^[2]。镁和镁合金还具有导热导电性能好、比强度和比刚度高的优点,比强度高于传统金属材料(铝合金和钢),略低于现有比强度最高的增强型纤维塑料,比刚度与铝合金和钢相当,远高于增强型纤维塑料;其电磁屏蔽好、减振性和阻尼性高、切削加工性好以及加工需要的能量小、成本低和易于回收;耐磨性能优于低碳钢和铝合金制品^[3]。由于镁的密度小,比强度高,并能与铝、铜、锌等金属构成高强度、高韧度合金,因此,镁是良好的合金元素,其最大消费领域是在金属材料科学中用作合金添加元素。

20 世纪 90 年代以来,随着各领域对镁的需求加大,镁及镁合金研发及应用进入高速增长期,受到各个国家的高度关注。近几年,镁及镁合金开始替代铝材和钢材,被广泛应用于飞船、飞机、导弹、汽车、计算机、通信产品、消费类电子产品的制造等,生产和消耗量呈快速上升趋势^[4]。

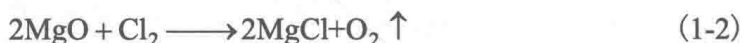
1.2 镁的生产工艺

生产金属镁的方法有熔融盐电解法和热还原法。前者的直接原料为氯化镁,

后者为氧化镁。

1.2.1 电解法

电解法生产金属镁的方法有很多，以白云石为例，先将白云石制成氧化镁，再氯化制得无水氯化镁，最后电解制取金属镁，如反应式(1-1)~反应式(1-3)所示^[5]。Dow 公司则用海水把烧结的白云岩制成泥浆，沉淀出氢氧化镁，再与盐酸反应生成氯化镁，然后掺入其他物质加热电解制取金属镁^[2]。所以，电解工艺是针对氯化镁为直接原料生产金属镁。



1.2.2 热还原法

热还原法即皮江法，是加拿大化学家皮江·拉维里(Pidgeon L. M.)于1941年提出的利用白云石等通过加热还原获取金属镁的一种工艺，也称蒸发冷凝法(氧化镁被还原，镁蒸发再冷凝)。该工艺将白云石置于回转窑内煅烧，形成氧化镁，然后加入还原剂硅铁以及催化剂萤石(CaF_2)粉在真空还原炉内发生置换反应得到粗镁^[6]。皮江法炼镁的主要生产工艺流程如图1.1所示。金属镁的冶炼生产工艺主要可分为煅烧工序、球团制备工序和还原工序三个阶段。

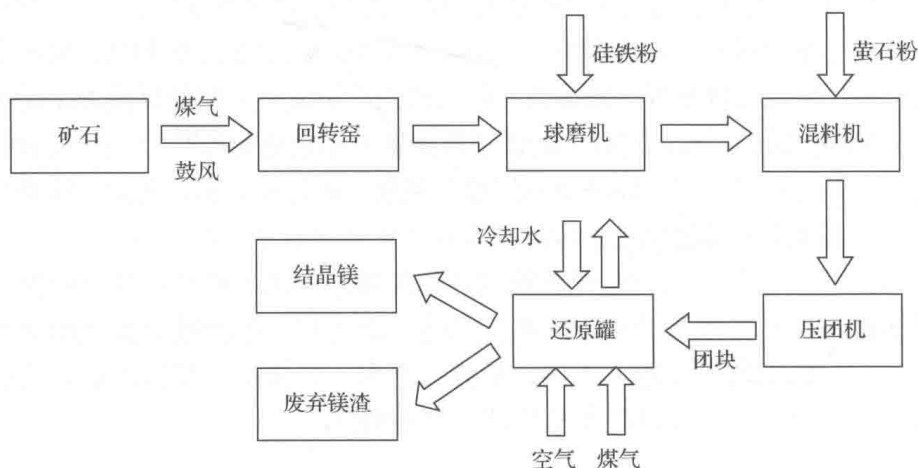


图 1.1 皮江法冶炼镁工艺流程

1) 煅烧工序

把经破碎筛分后粒径范围为 10~40mm 的白云石原料送入竖式预热器顶部料仓, 然后由加料管送入预热器的预热箱体内。白云石在预热箱体内缓慢下移, 并经 1000~1100℃ 的窑尾热气预热到 900℃ 左右, 进入回转窑。回转窑通过安装在炉窑前部的煤气烧嘴向窑内提供热量, 高温煅烧使白云石在 1150~1200℃ 发生 MgCO_3 和 CaCO_3 热分解反应(1-1), 生成 MgO 和 CaO (煅白)。

煅烧后的白云石在竖式冷却机内冷却, 冷却空气由二次风机提供。二次风机提供的冷却空气一方面把进入冷却器的煅白温度降至 100℃ 以下, 同时, 该冷却空气也被加热至 700℃ 以上, 作为燃烧系统的助燃空气。冷却后的煅白经竖式冷却机下部卸料机卸出, 经由板式输送机和斗式提升机转运至储库进行储存。

2) 球团制备工序

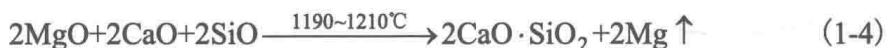
硅铁自原料堆场经颚式破碎机破碎成 10~20mm 的粒度, 与萤石以及煅烧后的合格煅白按照一定的比例(煅白: 硅铁: 催化剂萤石=100: 7.8: 0.06)进行混配, 然后进入球磨机中进行磨制, 磨成直径为 120 μm (120 目)左右的混合粉料。磨好的粉料经斗提机提升到压球机, 以 9.8~29.4MPa 的压力挤压成 40mm 左右的椭圆状球体并进行筛分, 小于 30mm 的球体和粉料返回重新压球, 制成的合格球体送至还原车间, 如图 1.2 所示。



图 1.2 制备合格的球团

3) 粗镁还原工序

将制成的小球装入还原罐中, 装入挡火板, 将罐口密封, 启动射流喷射泵使还原罐内部产生真空, 要求真空压力达到 15Pa 以下。还原罐外部用煤气作为燃料加热罐体, 罐体通过导热将热量传递给罐内的球团, 内部温度达到 1150~1200℃ 时, 在萤石的催化作用下, 硅铁中的硅原子将氧化镁中的镁离子还原为单质镁。硅热还原法的主要化学反应过程如式(1-4)所示。



高温下的单质镁升华成金属镁蒸气，在还原罐头部被循环水冷却，镁蒸气冷凝成为固体粗镁，如图 1.3 所示。一般反应时间为 12h，当球体中的 MgO 几乎全部还原成金属镁后，将还原罐盖打开，靠液压机将金属镁取出。还原罐中剩余的还原渣(镁渣)在高温下排出还原罐，转运堆放冷却，如图 1.4 所示。

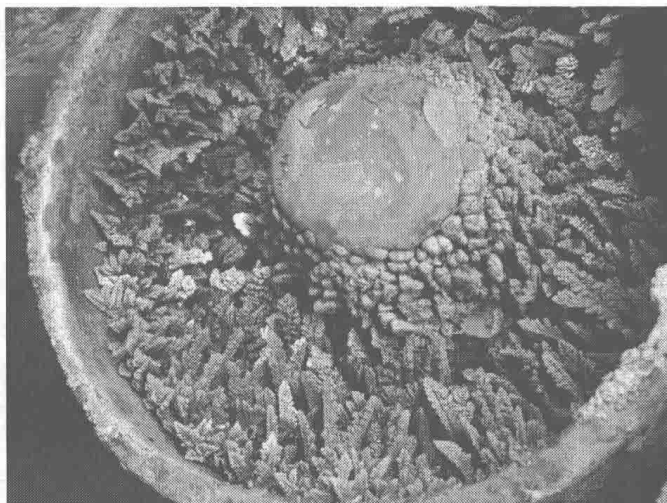


图 1.3 还原罐得到的粗镁

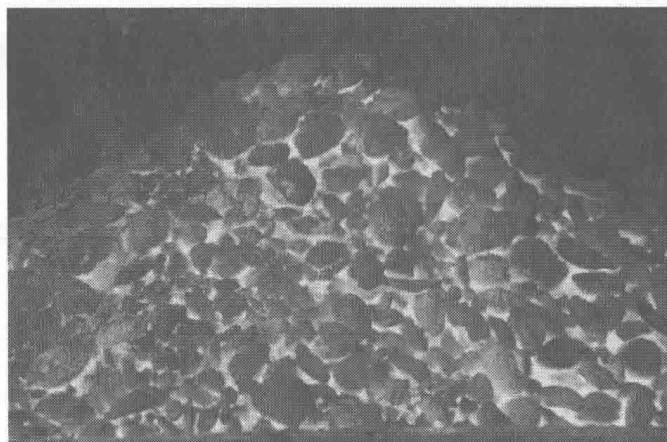


图 1.4 还原罐排出的炽热镁渣

影响镁还原过程的因素主要有^[7]:

(1) 煅白的活性度、灼减度和杂质含量。煅白的活性度在 30%~35%之间时，镁的产出率显著升高。煅白的灼减度大于 0.5%时，会严重影响罐内真空度，同时还会使析出的 H_2O 和 CO_2 同镁蒸气发生反应，影响还原速度。另外，其他杂质如 SiO_2 、 Al_2O_3 等太高时，会与 CaO 、 MgO 生成炉渣，相应地降低了 MgO 的活性

度。同时,生成的炉渣容易结瘤,给操作带来困难。当球团中的 K_2O 和 Na_2O 总含量大于 0.15% 时,会使金属镁从还原罐离开时产生氧化燃烧损失,从而降低镁的实收率。

(2) 硅铁还原能力。生产实践证明,采用含硅量小于 50% 的硅铁还原时,镁的产率较低。当采用含硅量大于 75% 的硅铁还原时,镁产出率显著提高。但是,进一步提高硅铁中的硅含量时,对镁的产率提高不太明显。因此,采用含硅量大于 75% 的硅铁还原是经济合理的。

(3) 配料比。随着 Si 与 MgO 摩尔比的提高,镁的产出率提高,但是硅的利用率随此摩尔比的提高而降低。为了合理利用硅铁还原能力,并有效提高镁的产出率,应保持此摩尔比在 1.8~2.0 之间,同时,在生产过程中,根据来料构成、硅铁含量等变化,及时调整配料比。

(4) 还原温度和真空度。正常生产过程中,还原温度应控制在 $1150\sim 1200^{\circ}C$,真空度控制在 $10\sim 15Pa$ 。如果再提高还原温度,虽然能提高还原速度和金属镁的回收率,但是对还原罐和加热炉的寿命影响很大,所以应该均衡考虑。

(5) 催化剂。在硅热还原法过程中,按白云石及还原罐的生产情况,在球团物料中加入 1%~3% 的萤石,目的是加速 SiO_2 和 CaO 生成 $CaSiO_3$ 的反应,提高还原速度,增加产出率。

(6) 物料粒度。煅白和硅铁的粒度不仅对成团有影响,同时还影响镁的还原过程。颗粒细小、混合均匀的球团可以增大煅白和硅铁的接触面积,加速反应,提高还原速度,但是颗粒过细时,球团易热断裂和粉化,影响还原反应的正常进行。

(7) 球团的密实度和强度。提高制团压力、球团强度和密实度,可以减少破碎,提高装量,改善导热效果,加速反应,提高产量和镁的产出率。要求球团的密度为 $1900\sim 2100kg\cdot m^{-3}$,球团的强度要求为从 1m 高处自由落到水泥地板碎成 3~4 块而不能见到粉末。

中国是世界上镁资源最为丰富的国家之一,镁资源矿石类型全、分布广,总储量占世界总储量的 22.5%,居世界第一位。菱镁矿的已探明储量为 34 亿 t,占世界菱镁矿总储量的 28.3%,居世界首位;含镁白云石矿资源遍及我国各省区,特别是山西、宁夏、河南、青海、吉林、贵州等省份,探明储量已达到 40 亿 t 以上。我国原镁产量连续多年位居世界第一,年产量占世界总年产量的 65% 以上^[8]。中国近十年来的原镁产量如图 1.5 所示,总体来看,我国的原镁产量随着经济的发展而不断增加。2016 年,我国的原镁产量为 91.03 万 t,达到近十年原镁产量的最大值。山西省作为产镁大省,其原镁产量占全国总产量的 30% 以上。我国的金属镁冶炼企业普遍采用皮江法炼镁。由式(1-4)可以看出,每生产 1t 金属镁,必然会产 6~7t 镁还原渣。因此,镁渣的生成量也相当可观。为了消纳、利用镁渣,首先需要了解镁渣的基本性质。

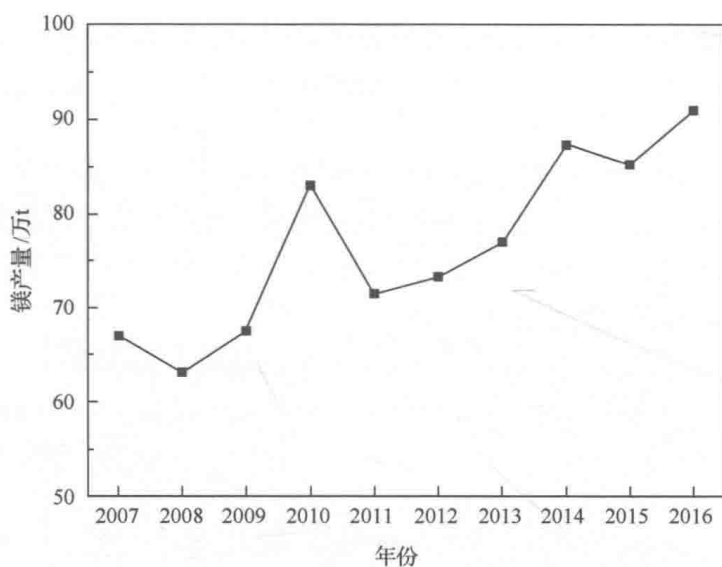


图 1.5 中国近十年原镁产量

1.3 镁渣的基本性质

镁渣是皮江法金属镁冶炼过程中产生的固体废弃物。还原罐中反应结束时，球团仍呈球状，镁渣均在炽热状态下，排出还原罐，如图 1.4 所示。由于机械作用，球团部分破碎。排出还原罐后，经自然冷却，渣球温度降低，块状及球团状镁渣很快粉化成细末状，如图 1.6 所示。



图 1.6 自然冷却后的镁渣(粉化)

1.3.1 镁渣的物理性质

自然冷却的镁渣几乎完全为粉末状, 经 65 目、120 目、250 目、325 目、400 目和 500 目的分析筛筛分后, 得到镁渣的粒径分布如表 1.1 所示。

表 1.1 镁渣粒径分布

项目	粒径范围/ μm						
	<30	30~39	39~44	44~62	62~125	125~210	>210
质量分数/%	21.22	13.04	26.77	8.96	16.29	6.92	6.80

表 1.1 的筛分结果表明, 镁渣的均匀性较差, 粉化后, 粒径小于 $30\mu\text{m}$ 的镁渣占 21.22%, 而粒径小于 $125\mu\text{m}$ 的镁渣占 86.28%。因此, 镁渣颗粒粒径以小于 $125\mu\text{m}$ 的为主, 这种细度的镁渣极易成为可吸入颗粒物(即 PM_{10})和总悬浮颗粒物(即 PM_{100})的来源。

1.3.2 镁渣的化学性质

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)是通过对材料进行 X 射线衍射, 分析其衍射图谱, 获得材料的成分、材料内部原子或分子的结构或形态等信息的研究手段。

镁渣的 XRD 分析结果如图 1.7 所示^[9]。由图谱可以看出, 镁渣中 Ca 元素的

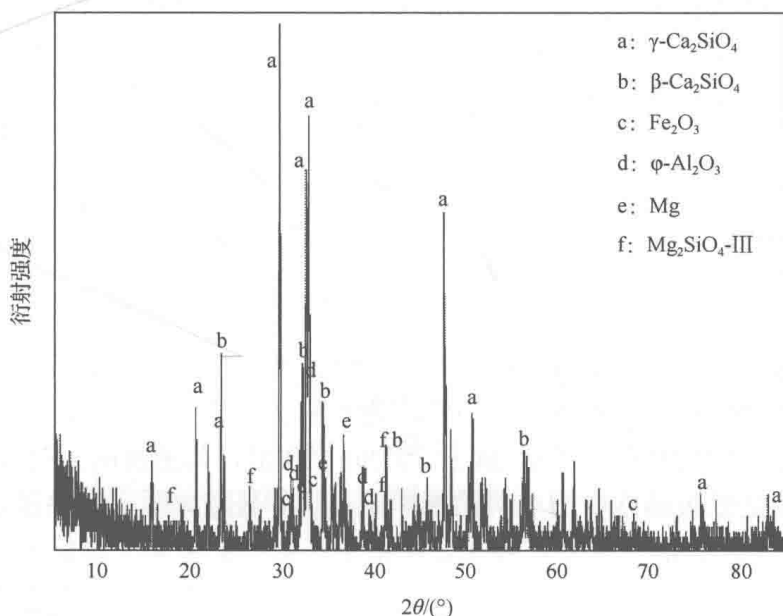


图 1.7 镁渣 XRD 分析

存在形式主要为硅酸二钙(Ca_2SiO_4 , 即 C_2S), 以 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 和 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 两种物相形式存在。Si 元素的主要存在形式为 Ca_2SiO_4 和 Mg_2SiO_4 , 并不是以往认为的 SiO_2 。Mg 元素主要以 Mg 和 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-III}$ 两种物相形式存在, 根据镁冶炼的工艺流程可以断定, Mg 为还原反应后留在球团内的镁。Fe、Al 等元素含量较少, 通过金属镁冶炼方程式以及对镁渣元素的分析, 推断其存在形式为 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 。

根据上述对镁渣的 XRD 分析及其元素的定量分析, 计算得出的镁渣物质组分见表 1.2。从表中结果可以看出, 在镁渣的物质组成中, 除了含有 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 等, 同时还有 Fe_2O_3 、少量的方镁石(MgO)、 Mg_2SiO_4 和 Al_2O_3 。镁渣的主要成分为 Ca_2SiO_4 , 质量份额占到了 90.16%; 其次是 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 , 分别占到了 6.20% 和 0.63%。镁渣中的 Mg、 Mg_2SiO_4 含量较少, 说明试验用批次金属镁冶炼过程中的还原程度比较高。

表 1.2 镁渣物质组分

项目	成分				
	Ca_2SiO_4	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mg	Mg_2SiO_4
质量含量/%	90.16	6.20	0.63	1.35	1.66

镁渣的主要成分为 C_2S , 其质量含量占到 90% 以上。然而, C_2S 在不同温度下存在着五种晶体类型, 分别是 α 型、 α'_H 型、 α'_L 型、 β 型和 γ 型, 如图 1.8 所示^[10]。针对本研究的温度范围, 镁渣主要存在两种晶体类型, 高温时以 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 为主, 低温下以 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 为主。因此, 自然冷却的镁渣中主要是 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。

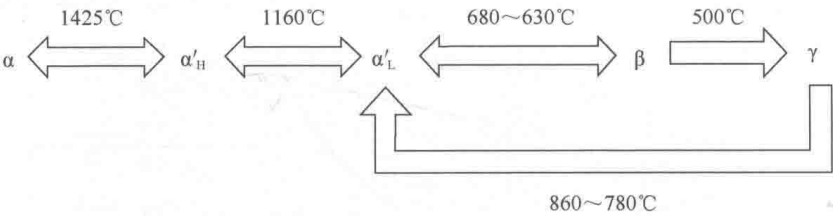
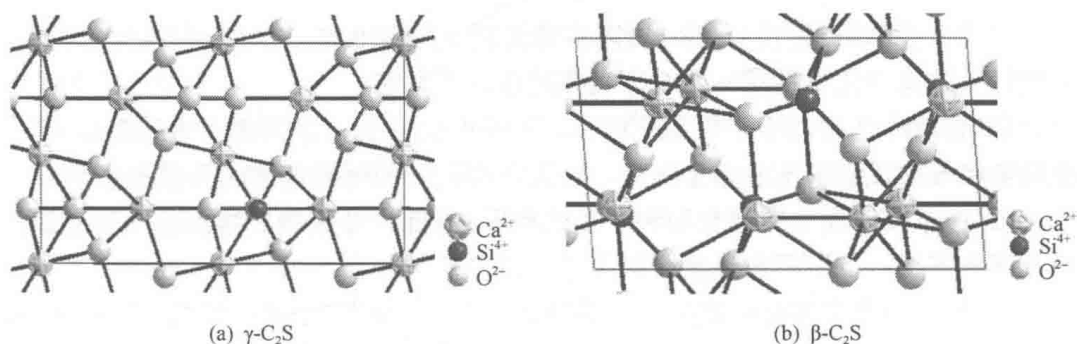


图 1.8 不同温度下 C_2S 晶型转变

$\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 属于 Pbnm 空间群, 晶胞棱间交角 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 是低级晶族中的正交晶系。图 1.9(a) 为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 晶胞, 其中 Ca^{2+} 为 6 配位, 配位规则, O^{2-} 电价饱和, 晶体结构稳定, 活性极低。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 属于 $\text{P}21/\text{n}$ 空间群, 晶胞棱间交角 $\alpha=\gamma=90^\circ$ 、 $\beta=94.594^\circ$, 是低级晶族中的单斜晶系^[11]。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 晶胞如图 1.9(b) 所示, Ca^{2+} 是以 6 配位和 8 配位混合的方式存在, 配位不规则, 阴阳离子电价失衡, 从而产生大量的离子空位和间隙缺陷, 造成了晶格的多种不规整性, 化学性质活泼, 活性较高。

图 1.9 C₂S 晶体的空间结构图

镁渣的出炉温度在 1100~1200℃, 该温度下以 α'_L -C₂S 晶型居多。随着出炉镁渣温度的降低, α'_L -C₂S 逐渐转变为介稳态的 β -C₂S, 在温度降低至 600℃ 以下后, β -C₂S 开始向 γ -C₂S 转变。由于密度相差较大, 因此晶型转变时, 会引起较大的体积效应, 由 β -C₂S 转变为 γ -C₂S 时, 体积发生膨胀, 从而发生粉化^[12]。镁渣中的钙主要以 β -C₂S 和 γ -C₂S 形式存在, 游离的 CaO 很少。随着温度的降低, 较高活性的 β -C₂S 大部分会转化为低活性(更为稳定)的 γ -C₂S。

因此, 镁渣的反应活性整体较低。但是, 镁渣遇水后, 其中的部分物质会溶解, 图 1.10 为不同水合温度下镁渣浆液的 pH, 显然镁渣浆液呈现较强的碱性。当镁渣露天堆放时, 伴随降雨将会对环境产生一系列影响。

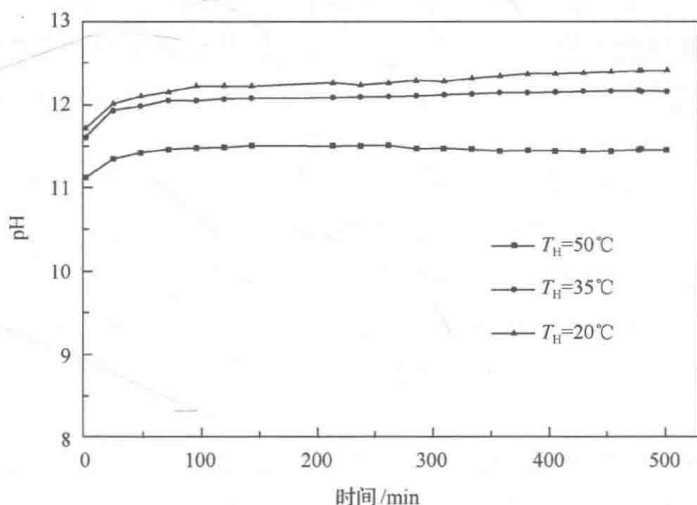


图 1.10 镁渣浆液的 pH

1.4 镁渣的环境危害

最近十年我国生产了 765.98 万 t 原镁, 由此产生了 4590 多万吨的镁渣。由于