

硼矿石中镁资源的综合利用研究^{*}

张丽清¹, 刘素兰², 朱建新², 于洋²

(¹ 沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110021)

(² 东北大学, 辽宁 沈阳 110006)

摘要:采用高温结晶法处理硼矿石硫酸法制硼酸后的母液,进行硫酸镁和硼酸的分离。结晶实验在 FXY-0.5A 高压釜中进行。在 180℃ 温度下, $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系结晶生成固相 $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。研究了硫酸镁浓度、硼酸浓度、结晶时间对 $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结晶产率的影响,最后确定母液中 MgSO_4 结晶生成固相 $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的最佳工艺条件为:溶液中硫酸镁的浓度为 25%—28%,硼酸的浓度小于 4%,结晶时间 4h,结晶温度 180℃,一水硫酸镁产率为 57.6%。

关键词:一水硫酸镁;高温结晶;分离;硼矿石;综合利用

中图分类号:TQ⁰¹⁶ **文献标识码:**A **文章编号:**1000-5632(1999)05-0012-03

1 引言

硼矿物十分稀疏,具有工业价值的高品位矿曹少。我国的硼资源除青海、西藏外,最重要的是辽宁的硼镁矿和硼铁矿,这两种矿产均含有一定量的氧化镁,在生产硼酸的同时,矿石中镁资源的综合利用是目前急需解决的问题。

硼镁矿和硼铁矿中 B_2O_3 的品位不同,生产硼酸采用的方法亦不同。硼镁矿主要采用硫酸分解矿石生产硼酸^[1];硼铁矿主要采用东北大学提出的硼铁矿高炉铁硼分离生产含硼生铁及富硼渣、富硼渣硫酸浸出一步法生产硼酸的火法工艺路线^[2-3]。用这两种矿石生产硼酸的收率只能达到 70% 左右,矿石中的镁以硫酸镁的形式存在于母液中。在硫酸浸出过程中,硼矿石中其他成分也不同程度地反应,主要以固相存在,母液经浓缩过滤,主要成分为硫酸镁、硼酸和水,由于硼酸和硫酸镁在水中的溶解度特点^[4],在常温下将两者分离是不可能的。因此国内外硫酸法分解

硼矿石生产硼酸的加工厂只好将母液排弃,这不仅造成镁资源的大量浪费,而且严重污染环境。俄罗斯有人主张将母液加工成硼酸-硫酸镁混合肥料,由于作物对硼和镁的需要量相差悬殊,这种肥料能否为农民所欢迎值得怀疑。

根据硫酸镁的溶解度在 80℃ 以上随温度升高而降低、硼酸的溶解度随温度的升高而升高的特点^[4],通过高温结晶法,选择合适的温度可使母液中硫酸镁结晶,实现硼酸和硫酸镁分离,综合利用矿石中的镁资源。

2 实验

2.1 试剂与设备

一水硫酸镁(工业品);硼酸(A·R); FXY-0.5A 高压釜;MD100-1 型电子天平,精度为 0.001g;比重计,精度为 0.01g/cm³;pHS-25 型酸度计,精度为 0.01;减压过滤装置。

2.2 实验方法

用一水硫酸镁、硼酸和水配制不同浓度的硫酸镁-硼酸水溶液,取 250ml 该混合液于高压釜的内筒中,加热、搅拌、恒温,在 97℃

时抽取浊液减压过滤,结晶物烘干进行 X 射线衍射分析。

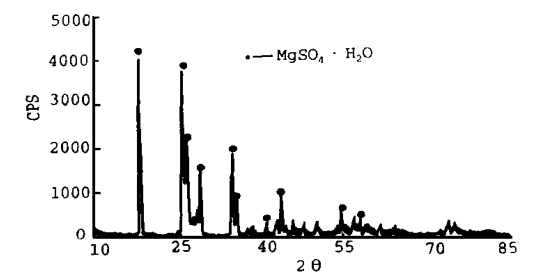
3 实验结果与讨论

3.1 硼酸浓度对硫酸镁高温结晶的影响

根据现场扩大实验数据^[5],结合物料衡算确定富硼渣硫酸浸出制硼酸后,母液硼酸和硫酸镁的浓度分别为 2.1%和 16.35%。在 $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中固定硫酸镁的浓度为 20%,硼酸的浓度在母液实际浓度 2.1%基础上进一步扩大范围(从 0%—4%),控制结晶温度 180℃^[6],恒温时间 4h,实验结果如表 1 所示,结晶物经 X 射线衍射分析,其结果如附图所示。

表 1 H_3BO_3 浓度对 MgSO_4 溶液结晶的影响

H_3BO_3 浓度(%)	H_3BO_3 加入量(g)	$\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 产量(g)	$\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 产率(%)
0.0	0.0	27.76	37.17
1.5	4.94	30.29	40.56
2.5	8.35	30.35	40.62
3.5	11.78	31.47	42.14
4.0	13.53	33.03	44.23



附图 $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系结晶产物 X 射线衍射图

从表 1 数据可知,体系中如不含硼酸, $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 产率为 37.17%,体系中硼酸的浓度由 0%增加至 4%, $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的产率均大于 40%,这说明硼酸的加入有利于 $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体的生成,但硼酸浓度的改变对 $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的产率影响不大。分析结晶物 X 射线衍射图,只有 $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 一种

衍射峰,无硼酸的衍射峰。这说明硼酸的浓度在 1.5%—4.0%范围内它不与 $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 同时结晶析出。根据高温下硼酸和硫酸镁的溶解度的差别,在 1.5%—4.0%浓度范围内,硼酸没有达到过饱和,处于稳定状态,因而硼酸不能结晶析出,这与实验结果相符。

3.2 硫酸镁浓度对 $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系高温结晶的影响

配制硼酸的浓度为 2.5%、不同浓度的硫酸镁-硼酸水溶液,控制结晶温度 180℃、恒温时间 5h,实验结果如表 2 所示。

表 2 不同浓度的 $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液结晶结果

MgSO_4 浓度(%)	3.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	28.0
$\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 产量(g)	0.0	0.2	3.85	17.49	31.80	50.54	66.75
$\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 产率(%)	0.0	1.28	11.51	32.54	42.58	48.34	57.60

从表 2 中数据可以看出,当硫酸镁溶液的浓度较低时,所形成的过饱和度小,结晶推动力小,结晶持续时间短,很快达到结晶—溶解平衡,所以生成的一水硫酸镁很少,而且晶粒因没有足够粒度而长不大,晶粒细小,使一水硫酸镁产率低,当硫酸镁的浓度达到一定值时,溶液在高温时具有较大的过饱和度,有利于晶粒持续长大,这时一水硫酸镁的产率增加,由表 2 数据得知,硫酸镁的浓度应控制在 25%—28%之间。富硼渣硫酸浸出制硼酸后母液中硫酸镁浓度小于此值,在高温结晶之前需浓缩处理,使母液中硫酸镁的浓度位于 25%—28%之间。

3.3 结晶时间对 $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系高温结晶的影响

配制含 MgSO_4 20%、含 H_3BO_3 2.5% 的水溶液,控制结晶温度为 180℃,不同结晶时间的实验结果如表 3 所示。

实验中固定其他条件,在硫酸镁溶液过饱和的情况下,随着结晶时间延长,一水硫酸镁产率增加,即结晶时间长,有利于一水硫酸

表 3 结晶时间对 $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系结晶影响

结晶时间(h)	0	1	2	3	4	5	6
$\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 产率(%)	0.00	25.00	28.13	33.87	40.62	43.21	47.26
溶液中 pH	5.40	4.50	4.45	4.42	4.30	4.28	4.09

镁晶粒充分长大。考虑到工业生产效率,若结晶时间长,则能耗高、生产周期长、产量低。综合各方面因素由表 3 数据得出: $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系结晶时间选 4h。

4 结 论

- 1. 硼矿石硫酸法生产硼酸后母液中硫酸镁在 180℃ 结晶生成固相 $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。
- 2. 母液中硼酸的存在使硫酸镁溶液稳定性降低,有利于 $\text{MgSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结晶生成。
- 3. $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系高温结晶工

艺条件为:硫酸镁的浓度在 25%—28% 之间,硼酸的浓度小于 4%;结晶时间为 4h;结晶温度 180℃。在上述条件下,一水硫酸镁产率为 57.6%。

[参 考 文 献]

[1] 冉启培,等. 硼化物制造与应用[M]. 沈阳:辽宁科学出版社,1985,141—227

[2] 刘素兰,等. 用硼铁矿制取硼砂的研究[J]. 东北大学学报,1990,11(2):139

[3] 刘素兰,等. 富硼渣硫酸浸出一步法生产硼酸工艺[J]. 东北大学学报,1996,17(4):378

[4] 梁英教、车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳:东北大学出版社,1993,573—574

[5] 张显鹏,等. 硼铁矿资源综合利用鉴定材料之五[R]. 沈阳:东北大学风城钢铁厂,1996

[6] 张丽清,等. 硫酸镁溶液高温结晶规律的研究[J]. 湿法冶金,1999,待发表

Study on Comprehensive Utilization of Magnesium Resources in Minerals Containing Boron

ZHANG Li-qing¹, LIU Su-lan², ZHU Jian-xin², YU Yang²

(¹Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning, China)

(²Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract:In this paper, the boric acid and magnesium sulfate in matrix solution after mineral containing boron were leached by sulfuric acid to produce boric acid were separated by means of high temperature crystallizing. The experiments were carried out in FXY-0. 5A autoclave. At 180℃, the kieserite were crystallized from system of $\text{MgSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$. The effect of concentration of MgSO_4 , concentration of H_3BO_3 and duration of constant temperature on productivity of kieserite was studied. According experimental results and industrial magnification consideration, the optimum conditions were determined ,which are keeping the concentration of magnesium sulfate in the range of 25%_ 28%, the concentration of boric acid less than 4%, crystallizing temperature at 180℃, and the duration at constant temperature for 4h, yield of kieserite was 57. 6%.

Key words:Kieserite; High temperature crystallization; Separation; Boron ore; Comprehensive utilization