



低品位硼镁矿制备硼酸及回收硫酸镁的研究

李杰, 刘艳丽, 刘素兰, 姜涛, 樊占国
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要:采用硫酸法浸出低品位硼镁矿制备硼酸,并采用高温结晶的方法回收母液中的硫酸镁。结果表明:在适当搅拌条件下,硫酸用量为理论用量的85%,硫酸浓度控制在20%~25%之间、反应温度控制在95℃、酸浸时间为100min时,硼酸的浸出率较高,可达93.80%,硼酸收率达到71.06%。硫酸镁浓度控制在25%以上、结晶温度为180℃、结晶时间为4h,一水硫酸镁有较高的收率,可达到45.03%。析出一水硫酸镁后的二次母液含有少量的硼酸和硫酸镁,可代替水加入到矿粉中,整个过程形成闭合循环,无废液排放。

关键词:硼镁矿; 硫酸浸出; 硼酸; 高温结晶; 一水硫酸镁

中图分类号:TQ016 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)01-0003-05

1 引言

我国硼矿资源丰富,主要分布在辽宁、青海以及西藏自治区,但富矿少、贫矿多^[1]。随着我国对硼镁矿资源的不断开发,高品位的硼镁矿资源越来越少。低品位的硼镁矿含硼较低,含镁高,不利于用来生产硼酸。因此,加强对中、低品位的硼镁矿及硼镁铁矿的综合开发和研究是当前普遍关注的问题。

硼酸是重要的工业原料,在半导体、陶瓷、电镀等工业制造业中得到广泛应用^[2]。随着科技发展,一水硫酸镁正逐渐引起人们的重视。一水硫酸镁是化妆品、洗涤剂、食品添加剂、饲料添加剂^[3]等的主要成分,可利用粗镁直接脱水生产一水硫酸镁^[4-6],也可从海洋型天然盐水和固体盐中制得。硫酸分离硼镁矿生产硼酸工艺是我国最早采用的方法,其优点是矿石不经焙烧,工艺技术成熟,流程简单^[7]。硫酸分解矿石得到的分解液中含有硼酸和硫酸镁,低温结晶可回收硼酸,结晶硼酸后的母液通过高温结晶的办法使硫酸镁以一水硫酸镁的形式析出,这样可使硼镁矿中的硼、镁资源都能被提取出来,实现资源的充分利用。

本实验以低品位的硼镁矿为原料,研究了影响

硫酸浸出硼镁矿的因素和影响母液回收一水硫酸镁的条件。

2 实验

2.1 实验原料

选用辽宁省宽甸花园沟硼镁矿为原料,其主要化学组成见表1。

表1 硼镁矿的主要化学组成/%

B ₂ O ₃	MgO	TFe	CaO	Al ₂ O ₃
10.87	37.56	6.01	0.95	1.16

2.2 试剂和设备

主要试剂有浓硫酸、氢氧化钠等,所用的水为去离子水;所用仪器有THD-0515型低温恒温槽,DZF-6020型真空干燥箱,恒温水浴锅,pH计,FCZ0.1~10升磁力驱动高压釜,PW3040/60X-射线衍射仪,电动搅拌器。

2.3 实验方法

将磨细(-200目)的矿粉加入烧瓶中,按配比加入去离子水,加热至95℃,在搅拌条件下加入浓硫酸,反应完毕后,向溶液中加入适量的双氧水,然后用碳酸钙调节pH为6,使铁离子转变为沉淀,对

收稿日期:2008-09-09; 改回日期:2008-10-09

基金项目:863 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA06Z368)

作者简介:李杰(1983-),男,博士研究生。

溶液进行热过滤,残渣用热水冲洗,滤液放入低温恒温槽中冷却,再进行固液分离得到硼酸晶体和含硫酸镁的母液,母液经高温结晶、过滤、干燥得到一水硫酸镁晶体。其实验流程如图1所示。

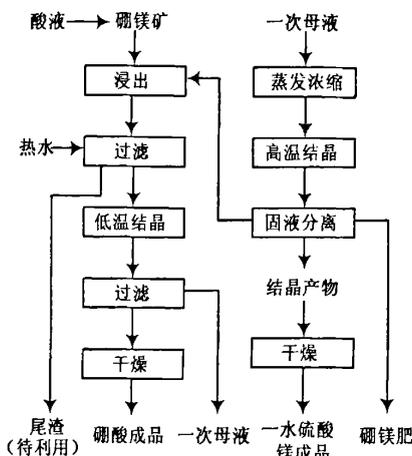


图1 实验流程

3 结果与讨论

3.1 影响硼酸浸出率的因素分析

3.1.1 硫酸用量对 H₃BO₃ 浸出率的影响

在强酸与硼镁矿的反应过程中,若酸加入量不足,矿石中的硼酸盐不能完全被分解,同时会使铁、铝的氢氧化物呈沉淀析出,影响 H₃BO₃ 浸出率。若硫酸加入过量,不但增加了硫酸的消耗,还使矿石中的杂质转入液相中的数量增多,同时易使设备腐蚀^[8]。因此,必须合理控制硫酸的用量。在其他条件相同的情况下,H₃BO₃ 浸出率与硫酸用量的关系如图2所示。

由图2可知,硼酸浸出率随硫酸用量的增加而提高,当硫酸用量为理论用量的85%时,H₃BO₃ 浸出率较高,用量再增加,H₃BO₃ 浸出率增加缓慢。因此,确定硫酸用量为理论量的85%。

3.1.2 硫酸浓度对 H₃BO₃ 浸出率的影响

硫酸浓度影响反应速度,在其他条件相同的情况下,H₃BO₃ 浸出率与硫酸浓度的关系如图3所示。

由图3可知,H₃BO₃ 浸出率随硫酸浓度的增加而增加,当硫酸浓度达到20%时,H₃BO₃ 浸出率已经超过了92%,硫酸浓度继续增加,H₃BO₃ 浸出率增加不大。因此,浸出过程中硫酸浓度控制在20%~25%即可。

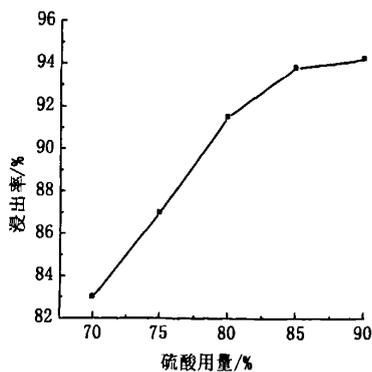


图2 硫酸用量对 H₃BO₃ 浸出率的影响

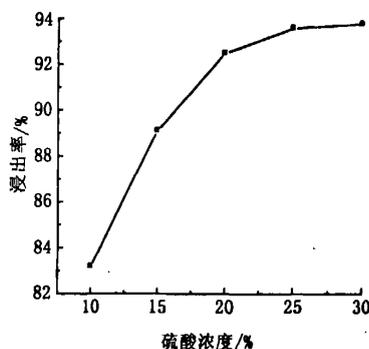


图3 H₃BO₃ 浸出率与硫酸浓度的关系

3.1.3 反应时间对 H₃BO₃ 浸出率的影响

反应时间越长,硫酸与矿石中化学组分反应越完全,生成的硼酸也越多。但是,只要能达到预定的浸出率,浸出的时间越短,能耗就越少,浸出时间越长,反而会降低设备处理能力,增大投资和生产费用。在其他条件相同时,H₃BO₃ 浸出率与反应时间的关系如图4所示。

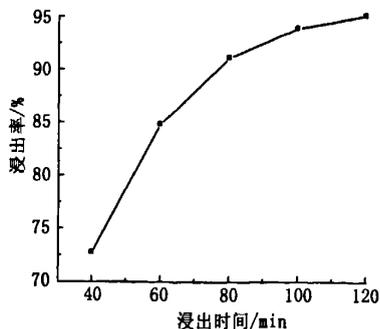


图4 反应时间对 H₃BO₃ 浸出率的影响

由图 4 可知, H_3BO_3 浸出率随时间延长而增长, 当浸出时间为 100min 时, H_3BO_3 浸出率已经达到 93% 以上, 再继续延长时间, 浸出率提高不大。因此, 硼镁矿的最佳浸出时间为 100min。

3.1.4 浸出温度对 H_3BO_3 浸出率的影响

浸出温度对浸出过程的化学反应速率和扩散速率都有影响^[9,10]。温度升高, 硼镁矿物溶解的化学反应速率加快, 溶液中离子的扩散速率也随之加快。反应温度太低, 硼酸盐不能完全被分解, 对过滤也不利, 会使过滤速度减慢^[11,12]。当其他条件相同时, 反应温度与 H_3BO_3 浸出率的关系如图 5 所示。

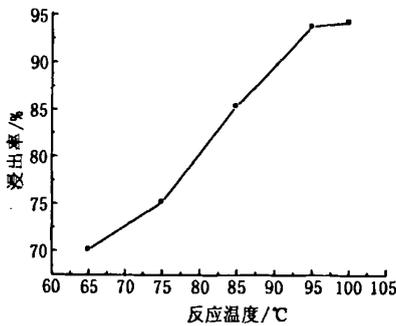


图 5 浸出温度对 H_3BO_3 浸出率的影响

由图 5 可知, H_3BO_3 浸出率随反应温度的增高而增长, 当温度为 95℃ 时, H_3BO_3 浸出率已经超过 93%, 温度再增加对 H_3BO_3 浸出率影响不大。因此, 控制反应温度为 95℃。

3.1.5 浸出 H_3BO_3 的最佳工艺条件试验

在硫酸用量为理论用量的 85%、硫酸浓度为 20%、浸出时间为 100min、浸出温度为 95℃ 的最佳工艺条件下进行了硼酸浸出试验, 结果表明: H_3BO_3 浸出率可达 93.8%, 滤液放入 10℃ 低温恒温槽中冷却结晶 10h, 固液分离后得到硼酸晶体, 硼酸收率可达 71.06%。

3.2 母液中一水硫酸镁的回收

浸出液低温结晶回收硼酸后, 母液中含有 10%~20% 的硫酸镁, 如果直接排放不但会造成资源的浪费, 还会污染环境。利用硫酸镁在高温下溶解度很小这一性质, 可采用高温结晶方法析出一水硫酸镁。但母液中硫酸镁的浓度没有达到其饱和浓度, 母液直接高温结晶回收硫酸镁, 收率很低, 所以应将母液先加热浓缩再进行高温结晶, 以提高一水硫酸镁的收率。

3.2.1 硫酸镁浓度对一水硫酸镁收率的影响

溶液的过饱和度是一水硫酸镁进行结晶的驱动力, 是控制一水硫酸镁结晶的决定性因素, 过饱和度的高低决定了结晶过程中成核及结晶的快慢, 从而决定了晶体质量^[13]。硫酸镁的极限饱和度为 8.43%^[14], 当溶液中硫酸镁的浓度超过 8.43% 时, 一水硫酸镁被析出。当溶液中硫酸镁的浓度较低时, 极限过饱和度较小, 形成一水硫酸镁的推动力较小, 结晶时间比较短, 很快达到结晶-溶解平衡, 所以生成的一水硫酸镁较少, 而且晶粒很小。因此, 一水硫酸镁结晶时需要有较高的过饱和度。

浓缩结晶不同母液, 得到一系列不同浓度的硫酸镁溶液, 控制高压釜温度为 180℃、恒温时间 4h、恒温前 30min 以 100r/min 的速度搅拌, 不同硫酸镁浓度与一水硫酸镁产量、收率的关系见图 6。

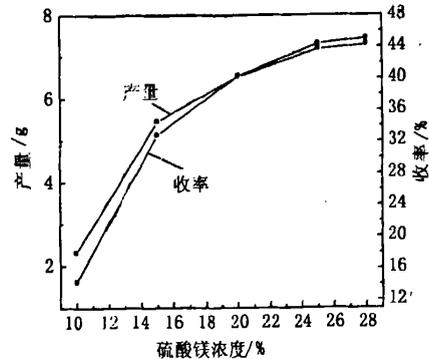


图 6 硫酸镁浓度与一水硫酸镁产量、收率的关系

由图 6 可知, 随着硫酸镁浓度的增加, $MgSO_4 \cdot H_2O$ 的产量、收率也在不断的提高。当硫酸镁浓度为 25% 时, $MgSO_4 \cdot H_2O$ 收率达到了 44.37%, 当硫酸镁浓度为 28% 时, 硫酸镁溶液趋于饱和。因此, 硫酸镁浓度应控制在 25% 以上。

3.2.2 结晶温度对一水硫酸镁收率的影响

温度为 180℃ 时, 硫酸镁的溶解度急剧减小, 此温度下有利于一水硫酸镁析出, 因此分析温度对结晶的影响时, 选择开始温度为 180℃。在硫酸镁浓度为 25%、恒温时间为 4h 的条件下, 不同的结晶温度对一水硫酸镁收率的影响见表 2。

由表 2 可知, 控制在 180℃ 时, 一水硫酸镁的结晶率较好, 再提高温度, 一水硫酸镁的收率变化不大。同时, 还要考虑到提高温度会导致能耗增加。所以, 选 180℃ 为结晶温度较好。

3.2.3 恒温时间对一水硫酸镁收率的影响

硫酸镁浓度为 24.08%、反应温度为 180℃ 的条件下,不同恒温时间对一水硫酸镁收率的影响见表 3。

表 2 不同温度对 MgSO₄ · H₂O 收率的影响

结晶温度/℃	产量/g	收率/%
180	12.17	44.12
185	12.08	43.78
190	12.35	44.76

表 3 不同恒温时间对 MgSO₄ · H₂O 收率的影响

恒温时间/h	产量/g	收率/%
3	7.45	30.17
4	10.41	42.15
5	10.67	43.21
6	10.75	43.53

由表 3 可知,恒温时间为 4h 时,收率达到 42.15%,时间继续延长,对一水硫酸镁收率的提高影响不大。因此,恒温时间以 4h 为宜。

3.2.4 回收一水硫酸镁的最佳工艺条件试验

在硫酸镁浓度为 28%、结晶温度为 180℃、结晶时间为 4h 的最佳工艺条件下进行了一水硫酸镁回收试验,结果表明:一水硫酸镁能够被有效的回收,其收率可达 45.03%。

4 结 论

1. 硼镁矿制取硼酸最佳的反应条件为:硫酸用量为理论量的 85%、酸浸时间为 100min,反应温度控制在 95℃,硫酸浓度控制在 20%~25%。反应过程中要适当的搅拌,搅拌的强度以使矿粒混合均匀为佳。在最佳工艺条件下,硼酸的浸出率可达 93.80%,收率能达到 71.06%。

2. 硼镁矿硫酸法制硼酸的母液在硫酸镁浓度为 25% 以上、结晶温度为 180℃、结晶时间为 4h 的条件下,一水硫酸镁可被有效回收。

3. 低品位硼镁矿硫酸法制硼酸,母液高温结晶

制一水硫酸镁是可行的。

参考文献:

[1] 龚殿婷,李凤华,刘素兰,等. 硼酸的生产应用现状及市场前景[J]. 化学工业与工程技术,2007,28(6):50~53.

[2] Itakura T, Sasai R, Itoh H. Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization[J]. Water Research,2005(39):2543~2548.

[3] 贺春宝,王秀萍. 一水硫酸镁的生产、应用及展望[J]. 无机盐工业,2008,40(5):13~15.

[4] 贺春宝. 盐湖粗镁生产精制一水镁新工艺实验研究[J]. 苏盐科技,2006,9(3):7~8.

[5] 贺春宝. 利用粗镁生产精制一水合硫酸镁新工艺的研究[J]. 无机盐工业,2004,36(5):31~33.

[6] 冉启培. 我国硼工业的现状和动向[J]. 化学世界,1998,39(11):567~570.

[7] 冉启培,姚越,郑学家,等. 硼化物的制造和应用[M]. 辽宁:辽宁科学技术出版社,1985.

[8] 贺春宝,张喜荣. 利用粗镁生产精制一水硫酸镁的研究[J]. 无机盐工业,2000,32(6):31~32.

[9] 廖步勇,肖应凯,魏海珍,等. 硼酸溶液蒸发时温度对硼的挥发和硼同位素分馏的影响[J]. 盐湖研究,2003,11(2):24~28.

[10] Spivack A J, Edmond J M Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation[J]. Anal Chem,1986(58):31~35.

[11] Davidson G R, Bassett R L. Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater[J]. Environ Sci Technol,1993,8(27):172~176.

[12] 肖应凯,肖云. 海水蒸发时蒸气相硼的浓度及硼同位素分馏研究[J]. 盐湖研究,2001,9(4):15~23.

[13] 金鑫. 硼资源的深加工[J]. 辽宁化工,2001,30(7):320~322.

[14] 张丽清,朱建新,刘素兰,等. MgSO₄ · H₂O 体系高温结晶动力学研究[J]. 沈阳化工学院学报,1999,13(2):147~149.

Preparation of Boric Acid from Low-grade Ascharite and Recovery of Magnesium Sulfate

LI Jie, LIU Yan-li, LIU Su-lan, JIANG Tao, FAN Zhan-guo

(Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Boric acid was prepared from low-grade ascharite by sulfuric acid method and monohydrate magnesium sulfate was recovered from mother liquor by high temperature crystallization method. The influence of amount of H₂SO₄, concentration of H₂SO₄, reaction temperature and reaction time on the leaching rate of boric acid were

提高某银多金属矿综合回收率的选矿试验研究

戴新宇¹, 于克旭²

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041;

2. 鞍钢集团矿业公司设计院, 辽宁 鞍山 114000)

摘要:某银多金属矿为铜、铅、锌、银复杂共生难选多金属矿,其生产现场采用铜、铅、锌顺序优先浮选工艺流程,因长期达不到设计指标,该矿拟走铜、铅、锌混合浮选—冶金联合流程的工艺路线。为此,笔者对矿石性质及浮选工艺流程、浮选药剂制度进行了研究,结果表明:在磨矿细度-200目含量为91.20%的情况下,能够得到含杂低且铜、铅、锌、银综合回收率较高的混合精矿,同时还可回收其中的硫。

关键词:铜铅锌银多金属矿;混合浮选;细磨

中图分类号:TD952 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)01-0007-04

1 前言

某银多金属矿床位于中国西南三江地区,是我国有代表性的大型海相火山岩型多金属硫化物矿床,含Pb、Zn、Cu、Ag、Au等多种有价值组分,具有储量大、有价值组分多、矿石中各有价矿物间嵌布关系复杂、选别分离较难的特点。目前,该矿采用铜、铅、锌顺序优先浮选工艺流程,但在生产过程中发现两大问题:一是选矿产品的回收率较低;二是选矿产品中互含较高,不能作为单一的选矿产品出售。为此,该矿准备对生产现场工艺流程进行技术改造,拟走铜、铅、锌混合浮选—冶金联合流程的工艺路线。受对

方的委托,笔者对该矿石进行了系统的选矿试验研究。

2 矿石性质

2.1 矿石的化学组成

原矿的化学组成见表1。从表1可以看出,该矿样中可供利用的有价值元素为Cu、Pb、Zn、Ag、Au等,此外还含若干有价值伴生组分,如Cd、Sb、Ba等,有害元素主要为As。

2.2 原矿粒度组成

试验矿样粒度筛析结果见表2。筛析结果显示:各粒级原矿中铜、铅、锌、银含量相差无几,说明

examined. The results show that under following conditions, namely, the amount of H_2SO_4 is 85% theoretical dosage, the concentration of H_2SO_4 is 20% ~ 25%, reaction temperature is 95°C and reaction time is 100minutes, the leaching rate of boric acid can reach 93.80%. Agitation is necessary to make the ascharite powder suspended. The recovery of boric acid reached to 71.06%. Monohydrate magnesium sulfate was obtained by high temperature crystallization method. The effects of mass fraction of magnesium sulfate, crystallization temperature and crystallization time on the recovery of monohydrate magnesium sulfate were investigated and the optimal crystallization conditions were established as follows: the mass fraction of magnesium sulfate is controlled at >25%, crystallization temperature is 180°C and crystallization time is 4h. The recovery of monohydrate magnesium sulfate reached to 45.03%, the second mother liquor containing a little boric acid and magnesium sulfate was put into ascharite instead of water, the whole process is a closed circle without discharging waste liquid.

Key words: Ascharite; Sulfuric acid; Boric acid; High temperature crystallization; Monohydrate magnesium sulfate

收稿日期:2008-08-29

作者简介:戴新宇(1970-),女,副研究员,主要从事矿产资源综合利用研究工作。