

富硼渣综合利用试验研究

李金生¹, 李杰², 雷丽¹, 王亮娟¹, 樊占国¹

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要:富硼渣与焙烧后的硼镁矿的化学组成相似,可代替硼镁矿作为硼和镁的来源。以富硼渣为原料,采用硫酸一步法分解制取硼酸和一水硫酸镁,以及用碳碱法制取硼砂均得到了较佳结果,硼酸的回收率达到71.86%,一水硫酸镁的回收率为55.77%,硼砂的回收率达到71.93%。硼酸、一水硫酸镁和硼砂纯度均很高,符合国家质量标准。比较两种方法,综合环保与市场因素,采用硫酸分解一步法生产硼酸更为合适。

关键词:富硼渣;硫酸一步法;碳碱法;综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.03.010

中图分类号:TD985,TF534 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2013)03-0045-04

近年来,硼酸在半导体、陶瓷、电镀等工业制造中得到广泛应用^[1],它是重要的工业资源;一水硫酸镁是阻燃材料、催化剂载体、化妆品、洗涤剂、食品添加剂、医疗盐溶等的主要成分,具有良好的商业价值;硼砂在冶金、医疗、钢铁、机械、军工、刀具、造纸、电子管、化工及纺织等部门中都有着重要而广泛的用途。我国生产硼酸、一水硫酸镁、硼砂的硼矿资源丰富,但富矿少,贫矿多^[2]。随着我国对硼镁资源的开发,高品位的硼镁矿越来越少,低品位硼镁矿含硼低,含镁高,不利于用来加工。富硼渣是硼铁矿经过高炉铁硼分离后得到的一种重要产品,它与焙烧后的硼镁矿相似,可代替硼镁矿作为抽取硼和镁的来源。

富硼渣是一种含硼炉渣,可作为硼化工原料,国内外研究很少。硼酸和硼砂是硼系列品种中最主要的品种,绝大部分的硼系列品种都是以它们为起点制成的。我国生产硼酸的方法一般有硫酸法、硼砂硫酸酸化法、碳氨法、盐酸法等;生产硼砂的方法有碳碱法、加压碱解法、硫酸法、酸碱联合法等。将各种硼矿的加工方法优缺点加以比较,考虑到富硼渣的组成和结构特点,以及我国硼化工的历史和现状,采用硫酸分解一步法制取硼酸和碳碱法工艺制取硼砂比较合适。本文通过对比以富硼渣为原料硫酸分

解法制硼酸与碳碱法制取硼砂工艺的优劣,考察哪种方法更为环保、合适。

1 试验

1.1 试验原料

富硼渣采集自营口广大实业有限公司,其主要化学组成见表1。

表1 富硼渣化学成分/%

Table 1 The chemical composition of boron-rich slag

B ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TFe	FeO	S
11.91	34.45	26.76	14.82	7.22	1.65	1.16	0.67

1.2 试验方法

将磨细(-74 μ m)的富硼渣加入三口烧瓶中,按一定液固比加入去离子水,加热至95℃,在搅拌条件下加入浓硫酸,反应完毕后,浆液趁热过滤,残渣用热水冲洗,在一定pH条件下,利用活性炭对铀的吸附作用,使铀富集。然后向溶液中加入适量的双氧水,用碳酸钙调节pH,使铁离子和铝离子转变为沉淀,对溶液进行热过滤,残渣用热水冲洗,滤液放入专门制作的聚四氟乙烯烧杯中,然后放入高压釜中进行硫酸镁的高温结晶,母液经低温结晶得到硼酸。试验流程见图1。

收稿日期:2012-09-11;改回日期:2012-10-18

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:李金生(1986-),男,博士。

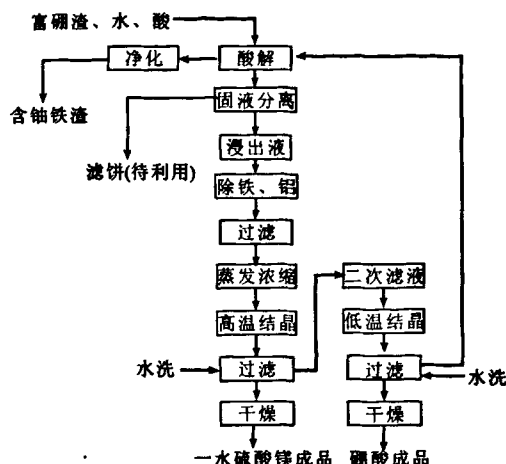


图1 回收硼酸和一水硫酸镁的试验流程

Fig. 1 The flowsheet of preparation of boric acid and recovery of magnesium sulfate

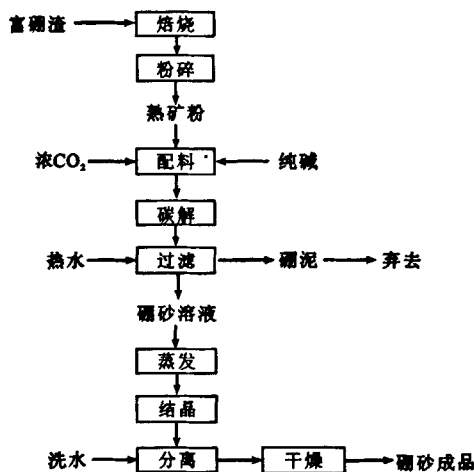


图2 富硼渣碳碱法制备硼砂流程

Fig. 2 The flowsheet of preparation of borax from boron-rich slag with carbonate-alkaline leaching

将磨细($-74\mu\text{m}$)的焙烧过的富硼渣加入聚四氟乙烯烧杯中,按一定液固比加入去离子水,再加入一定量的碱放入高压釜中,调节温度为 135°C 、转速为 150r/min ,用纯 CO_2 气体进行碳解,然后趁热过滤,用热水冲洗,得到硼砂溶液,蒸发分离,然后再用去离子水洗,最后在 50°C 下烘干,得到硼砂成品,流程见图2。

2 结果与讨论

2.1 硫酸分解法制备硼酸

在前期工作^[3]中采用硫酸法浸出低品位硼镁矿制备硼酸,然后采用高温结晶的方法回收母液中的一水硫酸镁。该方法的硼酸和一水硫酸镁一次性

回收率低,造成资源的浪费。

由文献^[4]得到的浓硫酸浸出富硼渣的较佳工艺条件为:硫酸用量为 95% ,浸出时间为 80 min ,浸出温度为 99°C ,浸出液固比为 $5:1$ 。采用先高温结晶—一水硫酸镁,再结晶硼酸共进行了五组平行验证试验,试验结果见表2。

表2 富硼渣浸出和回收试验结果

Table 2 The results of leaching and recovery of boron-rich slag

浸出率/%		产率/%	
B_2O_3	MgO	H_3BO_3	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
98.93	73.66	71.86	55.56
98.57	73.75	72.23	56.32
99.16	73.59	72.06	56.08
99.12	73.29	71.59	55.79
98.49	74.04	71.57	55.12
98.85	73.67	71.86	55.77

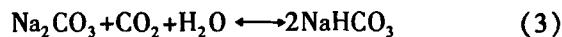
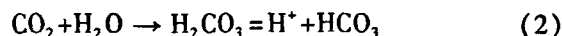
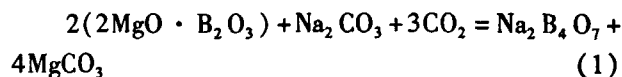
$$\text{浸出率} = \left[1 - \frac{(B_2O_3\%)_{\text{残渣}}}{(B_2O_3\%)_{\text{原渣}}} \times \text{泥渣率} \right] \times 100\%$$

式中,泥渣率随渣的组分不同而异,本试验经测定泥渣率为 1.04 ,扩大试验测定的泥渣率为 1.0 。

试验结果表明,随着硼酸浓度的增加,一水硫酸镁的产量和结晶率均得到提高,而一水硫酸镁的存在,几乎对硼酸的结晶没有影响。所以采用先高温结晶—一水硫酸镁再结晶硼酸的方法,得到了很好的效果。由表2可以看出, B_2O_3 和 MgO 的浸出率分别达到 98% 和 73% 以上, H_3BO_3 和 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的产率分别达到了 71.86% 和 55.77% ,并且纯度很高,得到了理想的结果。 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 的纯度很高,分别为 96.07% 和 99.55% ^[5]。这与化学分析的结果相一致。

2.2 碳碱法制备硼砂

碳碱法反应机理为:



在已有工作基础上^[6],进行各因素对碳解率影响的试验,获得较佳的碳解条件为:碳解时间为 10h ,反应总压力 0.8 MPa ,液固比 $2:1$,反应温度 135°C ,碱量为理论碱量的 1.1 倍,搅拌速度为 150r/min 。五组平行试验结果表明,残余 B_2O_3 已经很少了,只有 2.93% ,富硼渣碳解率达到 76.14% ,硼砂回收率也达到了 71.93% 。

由反应机理可知,碳解反应时间和 CO_2 分压是

影响碳解率和硼砂回收率的关键因素,而 NaHCO_3 是非常重要的中间产物,是实现碳解法分解富硼渣的关键一步,控制总反应速度。由此我们可以将

NaHCO_3 和 Na_2CO_3 各占一半的混合物代替碳酸钠进行碳解,得到的试验结果见表3。

表3 富硼渣碳解试验结果

Table 3 The results of carbonate-alkaline leaching for boron-rich slag

碱种类	液固比/ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$	时间/h	总压力/MPa	碱量(倍数)	残余 B_2O_3 /%	碳解率/%	硼砂回收率/%
Na_2CO_3	2:1	10	0.8	1.1	2.94	76.11	71.92
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	2:1	10	0.8	1.1	2.89	76.27	72.13
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	2:1	7	0.8	1.1	2.94	76.09	71.89
NaHCO_3	2:1	10	0.8	1.1	2.84	76.29	72.15
NaHCO_3	2:1	6	0.8	1.1	2.93	76.11	71.93

由表3可以看出,采用 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 各占一半的混合物时进行碳解,7h 也已经达到 76.09%, 时间缩短了 3h, 硼砂回收率达到 71.89%; 而用 NaHCO_3 代替 Na_2CO_3 , 试验发现, 进行 6h 的碳解, 碳解率已达到 76.11%, 时间缩短了 4h, 硼砂回收率也达到了 71.93%。经过综合比较, 我们选用 NaHCO_3 作为碱解用碱比较合适, 硼砂的纯度为 96.37%, 产物的纯度很高^[5]。这与化学分析的结果相一致。

2.3 富硼渣综合利用的比较研究

2.3.1 硫酸分解富硼渣法的优越性

以富硼渣为原料采用硫酸法制取硼酸的优越性:

(1) 富硼渣是经过高炉冶炼铁硼分离出的产品之一, 硼经过富集, 品位较高, 适于硫酸法分解制取硼酸的要求。

(2) 硫酸浸出时对富硼渣的活性要求不高, 故富硼渣无须经过缓冷处理, 节省了不少时间与能源。

(3) 对矿粉的要求不是太严格。当矿粉粒度达 $-74\mu\text{m}90\%$ 时, 酸解率就已经稳定在 90% 以上。

(4) 反应时间短, 约为 85min, 反应即达到了终点, 因而周期短, 生产效率高。

(5) 流程短, 反应在常压下进行, 富硼渣硫酸浸出得到的浸出液中硼、镁、铀含量比较高。除了分步结晶出硼酸、一水硫酸镁以外, 大部分铀也能富集回收, 达到了综合利用的目的, 减少了对环境的污染, 经济效益显著。

(6) 工艺能耗低, 洗水可循环使用, 硼损失少, 回收率高。

2.3.2 富硼渣碳碱法制硼砂工艺的优越性

硼铁矿高炉冶炼含硼生铁得到的富硼渣, B_2O_3 品位一般达到 12% ~ 16%, 已超过一级硼镁矿的品位 12% 的标准, 若对高炉冶炼的一些环节再加以控制, 可望使富硼渣达到更高的品位。试验表明, 以富

硼渣为原料, 碳碱法制取硼砂较用天然硼镁矿更具有很大的优越性, 表现在:

(1) 富硼渣本身为高炉冶炼得到的一种产品, 无水分, 属于热矿, 不需焙烧就可碳解, 而天然硼镁矿碳解必须进行焙烧后才能碳解。

(2) 富硼渣经过缓冷工艺的处理, 活性大大提高, 可满足碳解的要求。

(3) 碳解浸出过程中, 选择性好, 硼以硼砂的形式进入溶液, 而镁及大部分铀都留在硼泥中。硼泥可作为优良铀矿供将来进一步开发利用。

(4) 以富硼渣为原料解决了天然硼镁矿资源匮乏的问题, 为硼工业注入了新的活力。

2.3.3 富硼渣综合利用比较

以富硼渣为原料, 碳碱法制取硼砂和硫酸法制取硼酸尽管在理论上可行, 但是在实践上却各有优劣。碳碱法流程短, 溶液腐蚀性小, 操作安全, 但碳解时间长, 如若用碳酸氢钠碳解, 原材料 (NaHCO_3) 成本增加, 二氧化碳利用率低, 要求原料具有相当细的粒度, 对富硼渣活性要求严格, 如果不经过缓冷处理, 碳解率很低, 只有 30% 左右。硼泥碱性强, 在堆积的地方, 寸草不生, 附近农田也因淋溶入碱和硼而受害, 有的地方因长期渗溶污染了地下水^[7]。硫酸法要求矿石品位稍高, 溶液腐蚀性强, 但酸解时间短, 酸解率高, 用先高温结晶—一水硫酸镁后结晶硼酸的方法, 除了得到硼酸以外, 同时还得到一水硫酸镁和含铀的溶液(可作为核工业初级原料)两种副产品, 经济效益显著, 达到了综合利用的目的。

综合考虑上述诸因素, 比较碳碱法制硼砂工艺与硫酸法制硼酸工艺的优劣, 兼顾市场因素, 以富硼渣为原料, 采用硫酸分解一步法生产硼酸和一水硫酸镁比碳碱法生产硼砂更为合适。

3 结 论

(1) 以富硼渣为原料, 用硫酸分解一步法先高温结晶—水硫酸镁后结晶硼酸的方法效果较好, 硼酸和一水硫酸镁回收率较高。

(2) 以富硼渣为原料, 用碳酸氢钠碳解效果较好, 与碳酸钠相比, 节省了 4h。

(3) 硫酸分解法和碳碱法各有优劣, 综合考虑, 采用硫酸分解一步法生产硼酸和一水硫酸镁更为合适。

参考文献:

[1] Itakura T, Sasai R, Itoh H. Precipitation recovery of boron

from wastewater by hydrothermal mineralization [J]. *Water Research*, 2005, 39: 2543–2548.

[2] 龚殿婷, 李风华, 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.

[3] 李杰, 刘艳丽, 刘素兰, 等. 低品位硼镁矿制备硼酸及回收硫酸镁的研究[J]. *矿产综合利用*, 2009(1): 3–6.

[4] 李杰. 低品位硼镁矿及富硼渣综合利用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.

[5] 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二. 仪器分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 106–108.

[6] 陈吉, 刘素兰, 张显鹏. 富硼渣碳碱法制取硼砂[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 1996, 17(5): 508–511.

[7] 冉启培, 郑学家, 杨子怀, 等. 硼化物的制造与应用[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985. 354.

Experimental Research of Comprehensive Utilization of Boron-rich Slag

LI Jin-sheng¹, LI Jie², LEI li¹, WANG Liang-juan¹, FAN Zhan-guo¹

(1. School of Materials&Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Mongolia, China)

Abstract: The boron-rich slag is similar to ascharite in the chemical composition, which can replace the ascharite as the source of boron and magnesium. The sulfuric acid one-step method was determined for the preparation of boric acid and magnesium, and the carbonate-alkaline method for borax. The both results are very good. The recovery of boric acid, magnesium sulfate monohydrate and borax is 71.86%, 55.77% and 71.93% respectively, which fits national quality standards because of their high purity. Compared to the two methods and taking into account environmental and market factors, the production of boric acid and magnesium sulfate monohydrate using sulfuric acid one-step method is more appropriate.

Key words: Boron-rich slag; Sulfuric acid one-step method; Carbonate-alkaline method; Comprehensive tilization

(上接 38 页)

Research on the One-stage Desilication Process for the Mid-high Concentration of Sodium Aluminate Solution

WANG Ya-jing¹, WANG Li-si¹, PANG Chang-jian¹, ZHAI Yu-chun²

(1. College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning, China;

2. College of Material and Metallurgy, Northeast University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: The removal of silicon in the sodium aluminate solution is the most difficult among all the impurities. Alumina products will be lost if the content of silicon is too high. In this paper, the one-stage desilication optimal condition was obtained by changing the desilication temperature, desilication time, sodium aluminate solution concentration and calcium silicon slag content. The results showed when the desilication temperature is 100℃, the time is 100min, the dosage of the agent is 27g/L, the stirring speed is 300r/min and the concentration of the sodium aluminate solution is from 140g/L to 200 g/L, the desilication index is more than 1000. The first-stage desilication mechanism of sodium aluminate solution was obtained by measuring surface tension with desilication time, temperature; and by analyzing the XRD of calcium silicon slag. The sodium aluminate solution after the first-stage desilication can almost meet the requirement of the deep desilication process.

Key words: Sodium aluminate solution; Desilication; Silica modulus, XRD diffraction.