

硼原料的综合利用

Д. Г. 别尔尼亚佐娃等

本文介绍了采用所拟定的综合流程处理品位不同的硼和硼原料,以制取硼酸钠、硫酸钙、碳酸钙和碳酸镁与一元羧酸钠盐的混合物研究结果,该流程能降低硼的损失,简化工艺,提高硼原料的利用率。

文中研究了化学成分和矿物成分不同的两种硼原料(见表)。所研究样品含有不同数量的硼酐和大量的石膏。必须指出的是,对于样品1用硫酸法制取硼酸是不标准的(B_2O_3 含量)。

在制取合成脂肪酸时所进行的液体石蜡氧化作用过程中形成酸流——冷凝液,其中有一元羧酸——甲酸、乙酸、丙酸和丁酸。冷凝液中含有24—25%的一元羧酸。

制取 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 的硼原料化学成分和矿物成分(%)

样品	Ca^{2+}	Mg^{2+}	B_2O_3	SO_4^{2-}	Na^+	硼镁石	水方硼石	钠硼解石	石膏	不溶于盐酸的
1	16.41	12.32	16.87	39.36	—	8.18	28.69	—	54.40	8.73
2	24.10	18.80	7.57	41.52	1.52	3.42	—	12.4	72.55	11.63

因此,可利用冷凝液作为硼原料分解的试剂,这种冷凝液产自舍别金化学公司,其成分如下(重量,%):甲酸12.0;乙酸7.0;丙酸5.0;丁酸1.0;剩余水。

众所周知,硼酸盐和围岩(石膏、硬石膏)在一元羧酸中的溶解速度是不同的。在硼酸盐原料中含量达80—85%的石膏很少溶于一元羧酸。

用晶体在流动溶剂中的溶解法初步研究了硼酸盐矿石中的主要矿物(钠硼解石和水方硼石)和围岩(石膏)在冷凝液中的溶解动力学。冷凝液的浓度(见图a, 6)对水方硼石和钠硼解石溶解速度的影响曲线的最大值移向高浓度和高温区。例如,如果在25℃用5%的冷凝液时,硼酸盐溶解速度最大,那么当90℃用15—20%的溶液就可达到最大值。石膏在这种混合溶液中的溶解速度(见图b)随着酸浓度的增加而减少,并且大大低于硼酸盐的溶解速度。

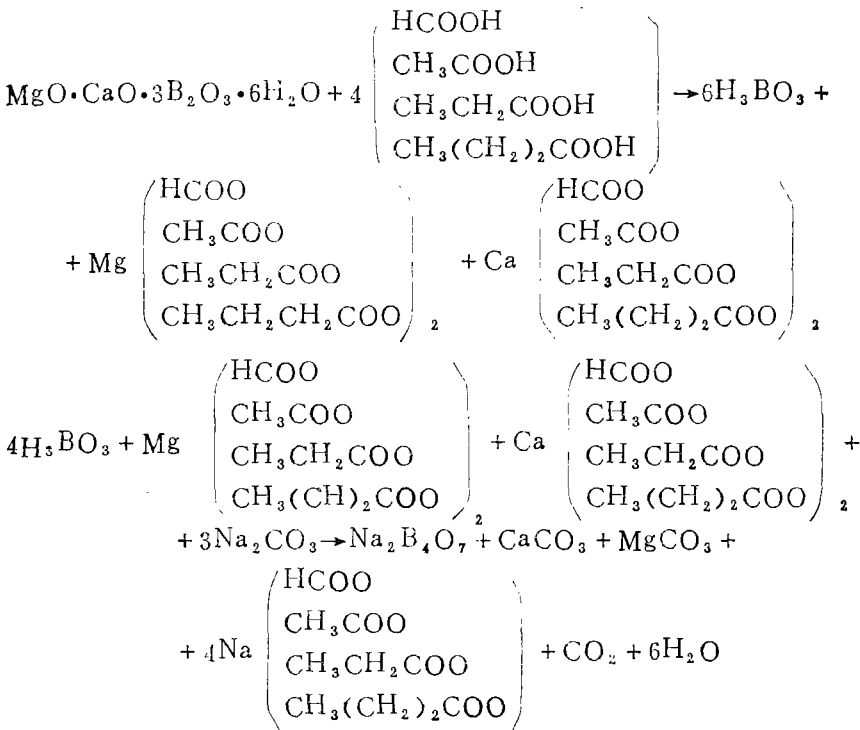
根据动力学曲线可选择从硼酸盐矿石中优先析出有用组份的条件,即用5—20%的冷凝液分解硼酸盐矿物,因为此时硼酸盐矿物溶解速度最大。

用所推荐的流程,可以从硼酸盐矿石分解液中直接获得硼砂。对高品位 B_2O_3 矿石来说,固相和液相(固:液)之比为1:3;而对含有 B_2O_3 7.57%的矿石来说,固相和液相之比为1:5。分解的延续时间为60分钟,温度为70℃。

用冷凝液处理含硼矿石,然后过滤,滤液用于制取四硼酸钠。未溶解的残渣是石膏和部分不溶矿石。

将化学计量的 Na_2CO_3 (对钙、硼、镁)添加到热滤液中,使其pH达到9.20。对得到

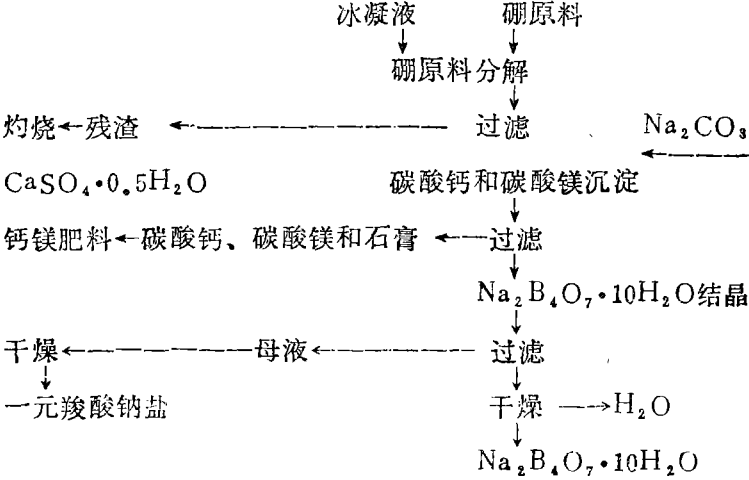
的矿浆搅拌和加热10—15分钟，使其中的碳酸钙、碳酸镁和部分溶解了的石膏完全沉淀。过滤沉淀物，通过两个主要反应（分解和置换）从滤液中结晶出四硼酸钠。例如，从水方硼石中制取硼砂的方法机理如下：

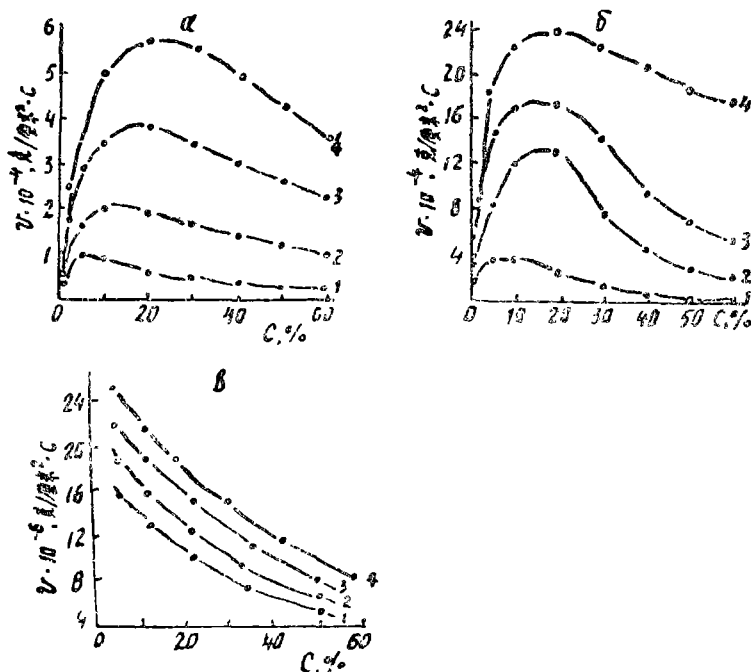


从上述反应中可得出，用冷凝液分解水方硼石的产品有含硼酸的溶液、一元羧酸钙、镁盐（甲酸盐、乙酸盐、钙丙酸盐和镁丙酸盐），以及丁酸钙和丁酸镁。

当分解液组份与苏打相互作用时，产生置换反应，而溶解较少的碳酸钙和碳酸镁沉淀，四硼酸钠和一元羧酸钠盐留在溶液中。

根据上述研究可以制定出将硼原料综合处理成四硼酸钠、硫酸钙、碳酸钙和碳酸镁混合物及一元羧酸钠盐的原则流程：





在不同温度 (°C): 1—25; 2—50; 3—70; 4—90 下, 钠硼解石 (a)、
水方硼石 (б)、天然石膏 (в) 在冷凝液中的溶解速度

在矿浆析出和硼原料分解后未溶解的岩石 (残渣) 含有 92% 的双水石膏和不溶于试剂的矿石 (砂、石膏等), 它们脱水后成为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, 可作为建筑石膏用于生产各种制品时的粘合剂。滤液用苏打 (按硼、钙、镁的化学计量) 进行处理, 加热碳酸盐使其凝结。

所形成的碳酸钙、碳酸镁和石膏的沉淀物可以分离, 并可用于生产钙镁肥料。在碳酸钙、碳酸镁和从矿石中溶出的石膏分离后, 从滤液中结晶出四硼酸钠。

有价产品的产量为 98%。硼原料利用率为 98.26%。蒸煮母液, 烘干含一元羧酸钠盐的沉淀, 然后使用。

由上述可见, 综合利用冷凝液, 即一元羧酸 (甲酸、乙酸、丙酸、丁酸) 混合物以及生产合成脂肪酸的废料, 就有可能采用少尾矿流程有效地综合处理硼含量和矿物成分不同的含石膏硼矿石。

李正忻 译自《Комп.испол.минер.сырья》, 1986, №11
田淑艳 校