

研究论文

硼精矿钠化焙烧-水浸制取硼砂

姜涛^{1,2,3}, 殷璐¹, 朱蕾¹, 薛向欣^{1,2,3}

(¹ 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; ² 辽宁省冶金资源循环科学重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

³ 辽宁省高校硼资源生态化综合利用技术与硼材料重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 以硼精矿为原料、 Na_2CO_3 为钠化剂, 在 TG-DTA 热分析基础上, 研究了硼精矿钠化焙烧-水浸制取硼砂过程中 Na_2CO_3 用量、焙烧温度、焙烧时间、成型压力对 B_2O_3 浸出率的影响, 采用 X 射线衍射和扫描电镜对硼精矿钠化焙烧产物和硼砂制品的相组成和显微形貌进行了表征分析。结果表明: 在 5 倍 Na_2CO_3 理论用量、样品成型压力 5 MPa、温度 850℃、保温 3 h 最优条件下, 硼精矿中主要含硼矿物硼镁石 $[\text{MgBO}_2(\text{OH})]$ 转变为可溶性硼酸钠盐 Na_3BO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 实现了硼矿物活化和碱解过程同步完成。焙烧产物经常压水浸, B_2O_3 浸出率达 91.05%。水浸滤液经除杂、蒸发、浓缩后获得了结晶良好的硼砂制品。

关键词: 硼精矿; 钠化焙烧; 浸取; 硼砂

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.02.052

中图分类号: TQ 110.2

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 02—0737—07

Preparation of borax from boron concentrate by sodium-roasting and leaching

JIANG Tao^{1,2,3}, YIN Lu¹, ZHU Lei¹, XUE Xiangxin^{1,2,3}

(¹ School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning; ² Liaoning Key Laboratory for Recycling Science of Metallurgical Resources, Shenyang 110819, Liaoning; ³ Liaoning Key Laboratory for Ecologically Comprehensive Utilization of Boron Resource and Materials, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Based on TG-DTA analysis, a sodium-roasting and water-leaching process were employed for the preparation of borax from boron concentrate, using Na_2CO_3 as sodium treatment reagent. The effects of Na_2CO_3 content, roasting temperature and holding time on leaching rate of B_2O_3 were investigated. Phase compositions and morphologies of roasted products and borax were analyzed by XRD and SEM. The results indicate that the optimal processing parameters are fivefold theoretical amount of Na_2CO_3 , molding pressure of 5 MPa, roasting temperature of 850℃ and holding time of 3 h. Under these conditions, activation and alkaline hydrolysis of boron mineral are completed synchronously, which make transformation of $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ into soluble Na_3BO_3 and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. The leaching rate of B_2O_3 in roasted products reaches 91.05%. Well-crystallized borax is obtained from leached filtrate after treatments of removing impurity, evaporation and concentration.

Key words: boron concentrate; sodium roasting; leaching; borax

2013-04-15收到初稿, 2013-10-10收到修改稿。

联系人及第一作者: 姜涛(1973—), 男, 博士, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51374052); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-0074); 中华环保基金会“123”工程项目(CEPF2011-123-2-6)。

Received date: 2013-04-15.

Corresponding author: Prof. JIANG Tao, jiangt@smm.neu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51374052) and the Century Excellent Talent in University (NCET-11-0074).

引 言

硼矿是一种重要的化工原料矿物, 主要用于生产硼砂、硼酸、硼化合物以及单质硼等产品, 广泛应用于化工、冶金、建材、机械、电器、医药、农业、核工业、航空航天等领域^[1]。近年来, 随着世界和我国经济的快速发展, 各领域对硼产品的需求不断增长, 因此硼资源的开发利用对于现代工业的发展具有越来越重要的作用。

我国硼矿资源储量居世界第四位, 大多数集中在辽、吉、青、藏四省区。其中, 辽宁省硼矿储量占全国总储量的 64%, 主要为硼镁石矿和硼铁矿, 分别约占我国硼资源总量的 6% 和 58%^[2]。硼镁石矿经 60 多年的开采利用, 导致品位不断降低, 资源已尽枯竭, 现已无法满足硼工业发展需求。硼砂、硼酸是重要的基础无机化工原料, 也是众多硼精细化工和含硼材料的母体原料^[3-5]。受我国硼矿资源的制约, 国产硼砂、硼酸生产工艺复杂、生产成本低, 且难于满足国内市场需求。据统计, 2009 年我国硼砂产量 29 万吨, 进口 39 万吨; 硼酸产量 13 万吨, 进口 17.8 万吨, 供需缺口较大。因此, 作为硼镁石矿的替代矿物——硼铁矿的开发利用迫在眉睫。

辽宁凤城翁泉沟硼铁矿是我国储量最大的硼、铁、镁共伴生资源。目前, 硼铁矿经磁-重选流程分选出含硼铁精矿和硼精矿^[6]。硼精矿作为硼镁石矿的替代原料现已用于工业化生产, 但因其 B_2O_3 品位低、结构复杂、物化性质与硼镁石矿差异较大、活性差, 导致其加工利用难度较大。赵庆杰等^[7]研究了固定床焙烧工艺对硼精矿 (B_2O_3 约 13.13%) 活性的影响。结果表明, 硼精矿经 750~800℃ 焙烧后活性达 90% 左右, 可满足碳碱法硼砂生产工艺要求。但近年来随着硼精矿品位 (B_2O_3 约 10%) 的降低, 直接影响了硼资源中硼组元的高效分离与回收, 导致硼回收率下降。据了解, 目前丹东凤城化工集团公司采用硼精矿闪速焙烧-碳碱法工艺制取硼砂过程中, 硼收率仅为 50% 左右, 导致大量硼资源被浪费, 而且碳碱法工艺设备条件要求高、能耗较大。因此, 无论从硼资源综合利用还是可持续发展的角度, 开展适合现有硼资源特点的硼精矿高效制取硼砂新工艺的研究都是非常必要和迫切的。

钠化焙烧技术是在矿物原料中加入钠化剂 (如碳酸钠、硫酸钠、氢氧化钠等), 在一定温度和气氛条件下, 利用钠化剂分解产生的 Na_2O 活性大、易与其他元素结合生成可溶性钠盐的特点来破坏矿物

的结构, 有利于下一步元素的浸出。目前, 钠化焙烧技术主要用于钒、镓、锗等有色金属的提取^[8-11]。对含硼矿物采用钠化焙烧工艺可实现硼矿物活化和碱解过程同步完成, 使硼矿中的硼转化为硼酸钠盐, 有利于提高硼矿物反应活性和简化工艺流程, 但目前关于含硼矿物的钠化焙烧工艺及反应机理国内外研究较少。刘宏伟^[12]采用不同钠化剂对硼精矿钠化焙烧过程进行了初步研究, 确定了碳酸钠为较好的钠化剂, 钠化焙烧产物加压水浸后可得到较高的 B_2O_3 浸出率 (91.01%), 但常压水浸时 B_2O_3 浸出率较低 (76.72%)。由于加压浸出对设备要求较高, 工艺较复杂, 故需进一步优化焙烧工艺以提高 B_2O_3 常压浸出率。

为此, 本文以硼铁矿磁-重选分后的产物硼精矿为研究对象, 根据硼精矿矿物组成特点, 将硼精矿和钠化剂 Na_2CO_3 进行混合焙烧, 重点考察钠化焙烧过程中 Na_2CO_3 用量、焙烧温度、焙烧时间等对 B_2O_3 浸出率的影响, 确定最佳焙烧工艺条件。在此基础上, 对钠化焙烧产物进行常压浸出、净化、浓缩结晶制取硼砂。

1 实验材料和方法

1.1 材料

实验所用主要原料: 硼精矿 (凤城化工集团有限公司); Na_2CO_3 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。硼精矿主要化学成分见表 1。硼精矿 XRD 分析见图 1。由图 1 可见, 硼精矿的主要物相组成为 硼 镁 石 $[MgBO_2(OH)]$ 、黑 云 母 $[K[Mg,Fe]_3[Al,Fe]Si_3O_{10}(OH,F)_2]$ 、磁铁矿 (Fe_3O_4)、硼 镁 铁 矿 $[(Mg,Fe)_2Fe[BO_3]O_2]$ 和 蛇 纹 石 $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ 、镁橄榄石 (Mg_2SiO_4)、石英 (SiO_2) 等。

1.2 实验方法

称取硼精矿 12 g, 以其中 B_2O_3 含量为基准按照化学计量比计算出参加反应的钠化剂 Na_2CO_3 理论用量。将硼精矿和 Na_2CO_3 按照一定配比进行配料,

表 1 硼精矿主要化学成分

Table 1 Chemical composition of boron concentrate

Component	Content/%(mass)
B_2O_3	9.73
MgO	37.90
SiO_2	27.74
Fe_2O_3	12.14
Al_2O_3	1.31
CaO	0.80

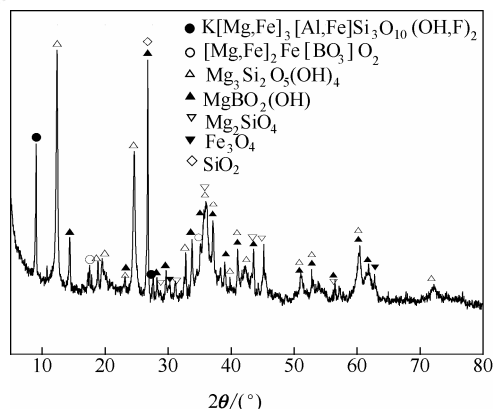


图1 硼精矿 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of boron concentrate

其中 Na_2CO_3 用量分别为理论用量的 1~7 倍。将配好的混合料放入聚氨酯球磨罐中干混 10 h, 以确保混合均匀。本实验中部分混合料采用 769YP-15A 型粉末压片机模压成型, 成型压力为 5 MPa。文中如不作特殊说明均指未进行模压成型处理。当马弗炉温度升至预设温度 350~850℃ 时, 将装有混合料的刚玉坩埚置于马弗炉内焙烧 0.5~7 h, 随后将焙烧产物从炉内取出自然冷却至室温。焙烧产物经称重、破碎、磨细后进行水浸处理, 水浸温度为 99℃ (水浸时间为 2 h, 液/固比为 10/1)。水浸渣经过滤、离心、冲洗、干燥后, 采用化学分析法测定渣中 B_2O_3 含量, 并按式 (1) 计算 B_2O_3 的浸出率。最后, 将水浸滤液经除杂、蒸发、浓缩、结晶、分离、干燥后得到硼砂制品。

$$\bar{Q} = \left(1 - \frac{m_2 W_2}{m_1 W_1} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中 $\bar{Q}$ 为钠化焙烧产物中 B_2O_3 的浸出率, %; m_1 为硼精矿的质量, g; m_2 为水浸残渣的质量, g; W_1 为硼精矿 B_2O_3 的质量分数, %; W_2 为水浸残渣中 B_2O_3 的质量分数, %。

采用荷兰 Panalytical 公司 X'PERT PRO MPD/PW3040 型 X 射线衍射仪对钠化焙烧产物和硼砂制品进行相组成分析, 测试条件为 Cu 靶 K_α 辐射, 波长 0.15406 nm, 工作电压 40 kV, 电流 50 mA, 扫面速率 $8(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$, 步长 0.03° , 扫描范围为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。采用日本岛津公司 SSX-550 型扫描电镜观察焙烧产物和硼砂制品的显微形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 硼精矿焙烧过程的 TG-DSC 分析

图 2 为硼精矿焙烧过程的 TG-DSC 曲线。由图

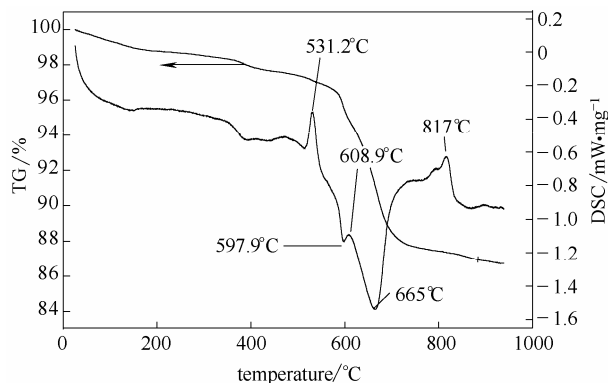


图2 硼精矿 TG-DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curve of boron concentrate

可见, 从开始升温到约 580℃ 时, TG 曲线缓慢下降, 说明样品有少量失重, 这主要是由于矿样脱除表面吸附水所致。此时, 对应的 DSC 曲线上未见明显吸热峰; 在 531.2℃ 时, DSC 曲线上有一个较小的放热峰, 这主要是由于矿石中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 产生的, 但因该过程增重较小或其他矿物脱水失重较其增重大, 故在 TG 曲线上未见增重。在 530~730℃ 之间, 有一个连续且明显的吸热峰, 峰温 665℃, 此时 TG 曲线伴随有快速连续的失重。这是由于在此过程中硼镁石和蛇纹石脱水分解, 硼镁石失去结构水后变为活性较高透安石 ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$) [13-14], 蛇纹石脱水分解生成中间体 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 。817℃ 时 DSC 曲线上出现一个小的放热峰, 这是中间体 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 转变为橄榄石和石英所致。硼精矿焙烧过程的主要反应见式(2)~式(4)

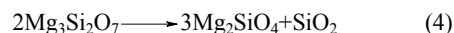
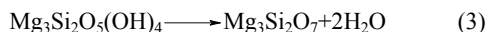
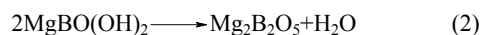


图 3 为硼精矿/碳酸钠焙烧过程的 TG-DSC 曲线。由图可见, 536.5℃ 出现 Fe^{2+} 氧化的放热峰, 这与图 2 中硼精矿的焙烧过程基本相同。之后整个钠

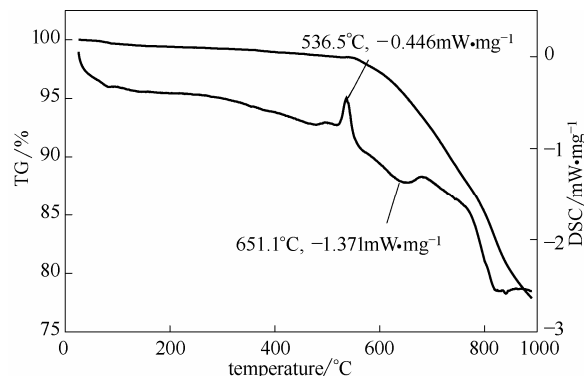


图3 硼精矿/碳酸钠 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curve of boron concentrate/ Na_2CO_3

化焙烧过程表现为较强且持续的吸热反应,但此时 DSC 曲线上未出现图 2 中明显且尖锐的吸热峰。而且,在反应过程中样品伴随有比硼精矿焙烧过程更大的失重。这一方面是由于硼精矿在加热过程中发生硼镁石和蛇纹石脱水分解反应,另一方面是钠化剂 Na_2CO_3 与硼镁石和蛇纹石的脱水产物发生钠化吸热反应过程中产物 CO_2 挥发损失造成的。

2.2 焙烧温度对 B_2O_3 浸出率的影响

图 4 为 Na_2CO_3 用量为理论量的 6.5 倍、焙烧时间 3h 条件下焙烧温度对硼精矿中 B_2O_3 浸出率的影响。由图可见,焙烧温度对钠化焙烧后 B_2O_3 浸出率有很大影响。随焙烧温度的升高, B_2O_3 浸出率逐渐增大。在 850°C 时, B_2O_3 的浸出率为 85.34%。考虑到能耗问题,本实验未进一步提高反应温度,而是随后通过改善硼精矿与钠化剂间的接触面积来加快钠化反应,进一步提高 B_2O_3 的浸出率。

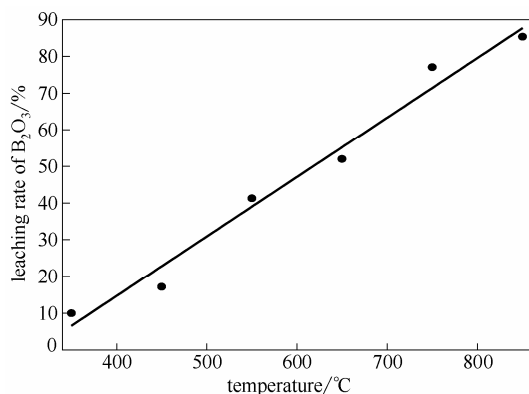


图 4 焙烧温度对 B_2O_3 浸出率的影响

Fig.4 Influence of different calcining temperatures on leaching rate of B_2O_3

图 5 为不同温度下钠化焙烧产物的 XRD 谱图。由图可见,焙烧温度在 350°C 和 450°C 时,硼精矿中的硼镁石和蛇纹石尚未分解完全,加入的 Na_2CO_3 也未发生熔融,此时钠化反应尚未开始进行。当温度升高到 550°C 和 650°C 时,硼镁石与蛇纹石发生分解,硼镁石分解生成了 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相,蛇纹石分解生成 Mg_2SiO_4 相,产物中 Mg_2SiO_4 相逐渐增多,这一规律符合差热分析的结果。在 550°C 和 650°C 的焙烧产物中除 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 和 Mg_2SiO_4 相外,还有 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ 、 MgO 、 $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 生成,且在 650°C 时还有 Na_3BO_3 相出现。可见, 550°C 后硼精矿的钠化反应开始进行, Na_2CO_3 与硼精矿中的 Mg_2SiO_4 、 SiO_2 和 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 反应分别生成 $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和 Na_3BO_3 ,

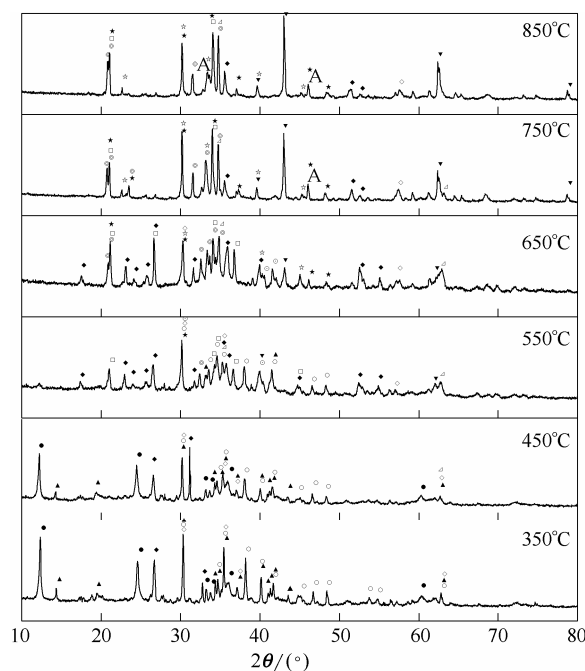
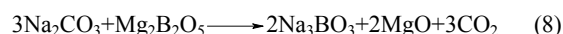
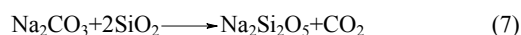
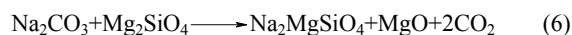
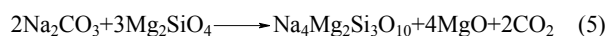


图 5 不同温度下钠化焙烧产物 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of sodium products at different calcining temperatures

▲ $\text{MgBO}_2(\text{OH})$; ◆ Mg_2SiO_4 ; ● $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; □ $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$;
 ◎ $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$; ○ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$; ★ $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ☆ Na_3BO_3 ; ▼ MgO ;
 ▲ NaBO_2 ; ◇ Fe_3O_4 ; △ Fe_2O_3 ; ○ Na_2CO_3

其反应方程式见式(5)~式(8)。



当温度升高到 750°C 时,焙烧产物中出现 NaBO_2 相。 850°C 时,体系中碳酸钠开始熔化,且随反应时间的延长,熔融的碳酸钠不断增多,使钠化焙烧过程由固固反应向固液反应转变,加速了钠化反应的进行。此时,产物中 NaBO_2 的衍射峰强度较 750°C 时有所增加。 NaBO_2 生成反应的化学方程式见式(9)。由此可见,提高焙烧温度,有利于原料中更多的硼转化为结晶良好的硼酸钠盐,提高了 B_2O_3 的浸出率。

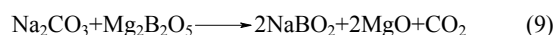


图 6 为 850°C 时钠化焙烧产物的 SEM 照片。由图可见, 850°C 时钠化焙烧产物中出现了含有较多孔洞且结构疏松的团块,这些孔洞主要是由钠化反应过程中 CO_2 逸出时产生的。这些孔洞的产生增加了试样的比表面积,当 Na_2CO_3 用量充足时,有利于

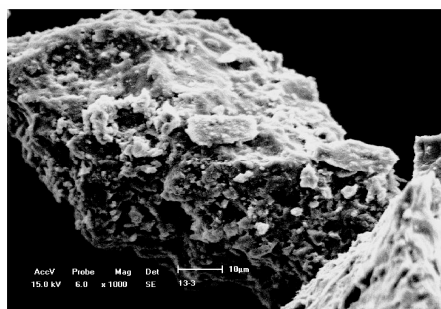


图6 850℃时钠化焙烧产物的SEM照片

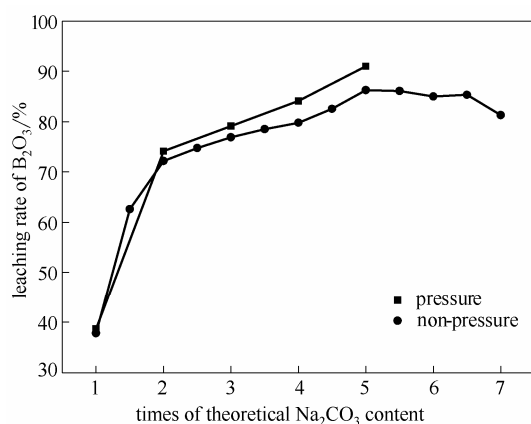
Fig.6 SEM micrograph of sodium product at 850℃

强化矿碱间的化学反应。并且, 焙烧产物疏松的孔洞结构也促进了水浸时可溶性硼酸钠盐的浸出, 从而提高了 B_2O_3 的浸出率。

2.3 碳酸钠用量对 B_2O_3 浸出率的影响

在焙烧温度 850℃, 焙烧时间 3 h 时, 考察了不同 Na_2CO_3 用量条件下硼精矿中 B_2O_3 的浸出率及钠化焙烧产物的相组成。图7为 Na_2CO_3 用量与 B_2O_3 浸出率关系。由图可见, 当原料未采取加压成型时, 随 Na_2CO_3 用量的增多, 钠化焙烧产物中 B_2O_3 的浸出率先增大后减小。当 Na_2CO_3 用量为理论量 5 倍时, B_2O_3 浸出率达最大值 86.27%。继续增加 Na_2CO_3 用量, B_2O_3 浸出率逐渐下降。对于 5 MPa 压力下预成型的样品, 增加 Na_2CO_3 用量, 焙烧产物中 B_2O_3 浸出率逐渐增加, 且浸出率比相同碱量下无压力时的样品均有一定程度的增加, 碱量越大增加幅度越明显。在 Na_2CO_3 用量为理论量 5 倍时, 钠化焙烧产物中 B_2O_3 浸出率达 91.05%。这主要是由于原料加压成型后, 硼精矿与 Na_2CO_3 颗粒间接触更加紧密, 增大了彼此间的接触面积, 从而改善了反应动力学条件, 加速反应的进行。

图8为不同 Na_2CO_3 用量条件下焙烧产物的

图7 Na_2CO_3 用量对 B_2O_3 浸出率的影响Fig.7 Influence of Na_2CO_3 content on B_2O_3 leaching rate

XRD 谱图。由图可见, 当 Na_2CO_3 用量为理论量 1.5 倍时, 钠化焙烧产物主要为 Fe_2O_3 和 Mg_2SiO_4 , 未见明显的可溶性硼酸钠盐生成。当 Na_2CO_3 用量为理论量 5 倍时, 焙烧产物中有硼酸钠盐 $Na_2B_4O_7$ 生成。这是由于 850℃时 Na_2CO_3 处于熔融状态, 此时原料间的反应由固固反应转化为固液反应, 增加 Na_2CO_3 用量使体系中液相反应物浓度增加, 促进了钠化反应的进行。继续增加 Na_2CO_3 用量, 产物中开始有 $Na_4Mg_2Si_3O_{10}$ 生成, 此时 B_2O_3 浸出率逐渐减小。由于 Mg_2SiO_4 熔点高, 易于析晶。当熔体开始冷却时 Mg_2SiO_4 最先析出, 形成微小的晶粒, 均匀分布在熔体中, 对硼酸钠盐结晶起到了“诱导析晶”的作用, 促进了硼组分析晶^[15]。进一步增加 Na_2CO_3 用量, 剩余的 Na_2CO_3 和 Mg_2SiO_4 反应生成熔点较低的 $Na_4Mg_2Si_3O_{10}$, 使 Mg_2SiO_4 晶粒减少, 导致“诱导析晶”作用减弱, 硼酸钠盐析晶量减少, 从而导致 B_2O_3 浸出率减少。

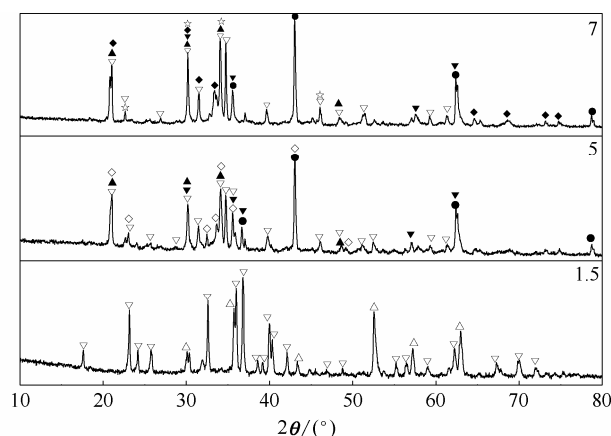


图8 不同碳酸钠理论用量时钠化焙烧产物的XRD谱图

Fig.8 XRD pattern of sodium product at different Na_2CO_3 content

◆ $Na_4Mg_2Si_3O_{10}$; ☆ Na_3BO_3 ; ◇ $Na_2B_4O_7$; ▲ $Na_2Si_2O_5$; ▼ Fe_3O_4 ;
● MgO ; ▽ Mg_2SiO_4 ; △ Fe_2O_3

2.4 焙烧时间对 B_2O_3 浸出率的影响

图9为 5 倍 Na_2CO_3 理论用量、焙烧温度 850℃条件下, 焙烧时间对 B_2O_3 浸出率的影响。由图可见, 随焙烧时间的延长, B_2O_3 的浸出率逐渐增大后略有下降。焙烧时间 4 h 时 B_2O_3 的浸出率最大为 87.04%。当焙烧时间为 0.5 h 时, 钠化焙烧产物主要为 Mg_2SiO_4 、 MgO 、 Fe_3O_4 、 $Na_4B_{10}O_{11}$ 和 Fe_2O_3 (图10)。由于焙烧时间较短, Na_2CO_3 与硼精矿中的 $Mg_2B_2O_5$ 反应不充分, 只生成了极少量的硼酸钠盐 $Na_4B_{10}O_{11}$ 。延长焙烧时间, 可溶性硼酸钠盐 $Na_2B_4O_7$ 生成量增多 (图8), 使 B_2O_3 浸出率提高。

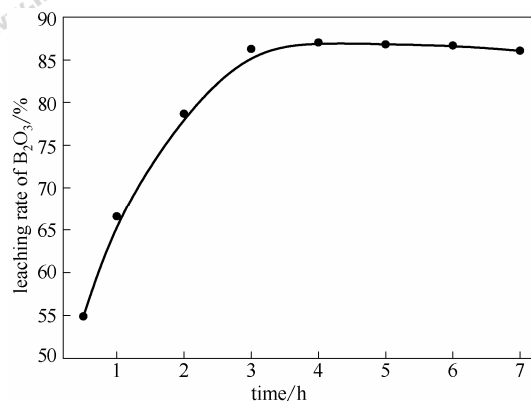
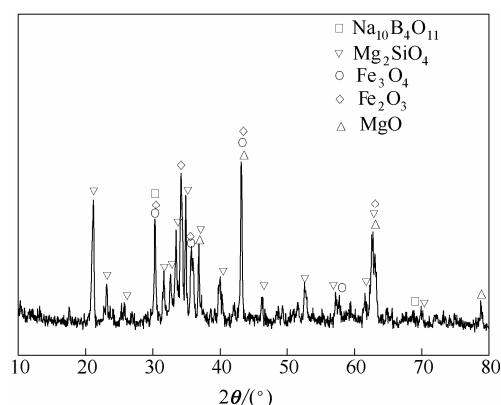
图 9 焙烧时间对 B₂O₃ 浸出率的影响Fig.9 Influence of different calcining time on leaching rate of B₂O₃

图 10 850°C焙烧 0.5 h 后钠化焙烧产物的 XRD 谱图

Fig.10 XRD pattern of sodium product at 850°C for 0.5 h on leaching rate of B₂O₃

继续延长焙烧时间, B₂O₃ 浸出率基本不变甚至有所下降。这是由于随焙烧时间增加, 硼精矿中硅酸盐矿物与 Na₂CO₃ 反应生成的 Na₄Mg₂Si₃O₁₀ 增多, 使部分硼酸钠盐被包裹, 阻碍了 B₂O₃ 的浸出。焙烧时间为 3 h 的产物中 B₂O₃ 浸出率为 86.27%, 略低于焙烧时间为 4 h 时的浸出率 87.04%。因此, 从能耗方面考虑, 适宜的焙烧时间确定为 3 h。

2.5 硼砂结晶

硼酸根在水溶液中的形态与溶液的 pH 值有关^[16]。室温下, 多硼酸根离子(B₄O₇²⁻)只有在碱性溶液中稳定, 随着温度的升高, 稳定区变大, 在酸性或者碱性溶液中都能稳定存在。偏硼酸根离子(H₂BO₃⁻)只能在碱性溶液中稳定存在, 当温度升高时, 稳定区向 pH 值增大方向移动。由于本实验焙烧产物水浸后的溶液中含有硅酸盐杂质, 为了结晶出较高纯度硼砂, 首先调节 pH 值至 9 左右^[17], 使硅酸盐沉淀, 沉淀物经过滤、干燥后进行 XRD 检测分析, 结果为无定形水合 SiO₂。随后, 将滤液在

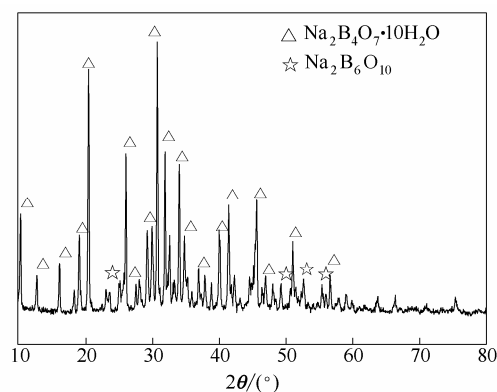


图 11 结晶产物硼砂的 XRD 谱图

Fig.11 XRD pattern of borax product

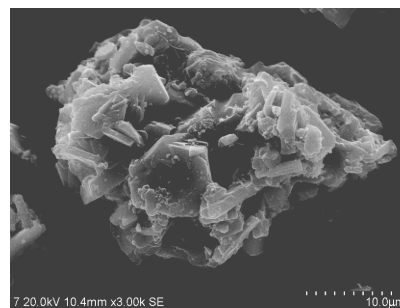


图 12 结晶产物硼砂的 SEM 照片

Fig.12 SEM micrograph of borax product

50°C 条件下进行蒸发、浓缩、结晶后进行 XRD 分析, 结果见图 11。由图可见, 结晶产物主要为 Na₂B₄O₇ · 10H₂O 和少量 Na₂B₆O₁₀。经化学分析, 产物中硼砂 (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) 含量为 98.2%, 高于工业硼砂国家标准 (GB/T 537—1997) 中一等品硼砂的含量 95.0%。图 12 为结晶产物硼砂的 SEM 照片。由图可见, 硼砂晶体呈块状或片状, 晶体发育良好。对于硼浸出率为 91.05% 的硼精矿钠化焙烧产物, 硼一次回收率为 78.6%。若将母液进行闭路循环使用, 硼回收率可进一步提高。

3 结 论

(1) 焙烧温度对 B₂O₃ 浸出率影响显著。随焙烧温度升高, 硼精矿中 B₂O₃ 浸出率呈线性增加。焙烧温度为 850°C 时, B₂O₃ 浸出率达 91.05%。

(2) Na₂CO₃ 用量增加, B₂O₃ 浸出率先增大后减小。Na₂CO₃ 用量不足时, 不利于可溶性硼酸钠盐的生成; Na₂CO₃ 用量过多时, 生成 Na₄Mg₂Si₃O₁₀, 不利于硼酸钠盐的析晶。最佳 Na₂CO₃ 用量为理论量的 5 倍。

(3) 随焙烧时间延长, B₂O₃ 浸出率先增大后略有下降。焙烧时间较短时, 不利于硼酸钠盐生成;

焙烧时间过长, 部分硼酸钠盐被生成的 $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 包裹无法浸出。最佳焙烧时间为 3 h。

(4) 钠化焙烧产物经水浸、除杂、蒸发、浓缩、结晶后得到硼砂制品, 硼砂晶体呈块状或片状, 晶体发育良好。

References

- [1] Zhang Xuejia (郑学家). Boron Compounds Production and Application(硼化合物生产与应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:349-380
- [2] Quan Yue(全跃). Research and development of boron and boron products[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008:27-30
- [3] Gwailya S E, Hassanb H H, Badawyb M M, Madani M. Natural rubber composites as thermal neutron radiation shields(II): $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NR}$ composites [J]. *Polymer Testing*, 2002, **21**(5): 513-517
- [4] Ergun B, Mustafa K Y, Mustafa A, *et al.* Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture[J]. *Construction and Building Materials*, 2007, **21**(9):1879-1885
- [5] Christoph K, Caroline K, Andreas K, *et al.* Boric acid gel enrichment of glycosylated proteins in human wound fluids[J]. *Journal of Proteomics*, 2011, **74**(4):502-509
- [6] Zheng Xuejia(郑学家). Paigeite Processing (硼铁矿加工) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 36-40
- [7] Zhao Qingjie(赵庆杰), He Changqing(何长清), Gao Minghui(高明辉). Reasonable utilization of boronic magnetite ore[J]. *Journal of East China University of Metallurgy*(中国华东冶金学院学报), 1997, **14**(3): 262-266
- [8] Li Qianwen(李千文), Liu Fengqiang(刘丰强), Deng Xiaobo(邓孝伯), *et al.* Study on roasting of pangang converter vanadium slag with soda in laboratory[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2012, **33**(4): 7-11
- [9] Bie Shu(别舒), Wang Zhaojun(王兆军), Li Qinghai(李清海), *et al.* Review of vanadium extraction from stone coal by roasting technique with sodium chloride and calcium oxide[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属), 2010, **34**(2): 291-297
- [10] Martahan S, Alan P P. The chemistry of vanadium losses in the alkali-roast process //Proceedings of the Australian institute of Mining and Metallurgy[C]. 1976
- [11] Zhang Yaping(张亚平). The process mechanism of comprehensive recovery of valuable elements from zinc-leaching residues[D]. Changsha: Central South University, 2003
- [12] Liu Hongwei(刘宏伟). Study on reactive activity of paigeite from wengquanguo[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008
- [13] Liu Jinxiang(刘金香), Gao Xiuying(高秀英), Yang Lixin(杨立新). Thermal analysis of Kuandian saibelyite ore[J]. *Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业), 1986, **5**: 25-30
- [14] Liu Ran(刘然). Primary study on the gas-solid reaction process between ludwigite crude ore and carbon [D]. Shenyang: Northeastern University, 2005
- [15] Li Jie(李杰). Comprehensive utilization of low-grade ascharite ore and boron-rich slag [D]. Shenyang: Northeastern University, 2010
- [16] Liu Sulan(刘素兰), Zhang Xianpeng(张显鹏), Cai Liping(蔡丽萍), *et al.* The figure of E-pH at high temperature of B- H_2O system [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报), 1998(16): 427-429
- [17] Yu Honghao(于洪浩), Xue Xiangxin(薛向欣), He Yan(贺燕), *et al.* Preparation of high purity precipitated silica from ironore tailings by melt en salt method[J]. *CIESC Journal*(化工学报), 2009, **60**(8): 2124-2129