

富硼渣常压碱解浸出液的净化及硼砂制备

薛向欣, 董梦格, 杨 合, 宋 丽
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以富硼渣为原料、NaOH 为钠化剂, 在常压碱解的基础上, 考察了浸出液中杂质的产生、去除机理和去除效果. 采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜表征了富硼渣常压碱解及净化后的沉淀物和硼砂结晶产物的物相组成和显微形貌. 结果表明: 含硼浸出液中主要杂质是 Ca^{2+} 和 Si^{4+} ; NaHCO_3 对 Ca^{2+} 的去除效果明显且 NaHCO_3 的最佳添加量为 3 g; 浸出液 pH 值的改变对 Si^{4+} 的去除效果明显, pH 值为 9.0 时 Si^{4+} 的去除率最高, 可达到 99%. 实现“一步法”净化工艺, 具有良好的去除杂质的效果. 净化后的浸出液经蒸发、浓缩后获得了结晶良好的硼砂制品.

关 键 词: 富硼渣; 常压碱解; 含硼浸出液; Ca^{2+} 杂质; Si^{4+} 杂质

中图分类号: TQ 110.9

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)06-0786-05

Purification of the Leaching Liquid from the Boron-Rich Slags by the Alkaline Leaching Method Under Ordinary Pressure and the Preparation of Borax

XUE Xiang-xin, DONG Meng-ge, YANG He, SONG Li

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG He, E-mail: yangh@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Based on the alkaline leaching method under ordinary pressure, the generation, removal mechanism and effects of the impurities in the boron leaching liquid were investigated, using NaOH as sodium treatment reagent and boron-rich slags as raw materials. Phase compositions and the morphologies of the precipitates after the purification and crystallization products of borax were analyzed by XRD and SEM. The results indicated that the primary impurities in the boron leaching liquid were Ca^{2+} and Si^{4+} impurity. The removal effect with NaHCO_3 for Ca^{2+} was obvious and the optimal amount of NaHCO_3 was 3 g. There was great effect of the pH value of the leaching liquid on the removal of Si^{4+} when the pH value was 9.0, the removal rate of Si^{4+} reached its maximum value of 99%. Thus “one-step method” purified technology which combines the process of removing Ca^{2+} and Si^{4+} impurity was achieved and with great removal efficiency. Well-crystallized borax was obtained from the purified leaching liquid after treatments of evaporation and concentration.

Key words: boron-rich slag; alkaline leaching method under ordinary pressure; boron leaching liquid; Ca^{2+} impurity; Si^{4+} impurity

我国硼矿资源丰富, 但矿种结构复杂, 共生矿多, 富矿少、贫矿多. 辽宁是全国的硼化工主要生产地, 基础硼产品的生产能力及产量占全国的 80%, 而主要原料就是硼铁矿^[1]. 硼铁矿经火法冶炼后实现硼与铁的分离, 得到含硼生铁及含硼

炉渣. 矿石中大部分的 B_2O_3 , SiO_2 与 MgO , CaO , Al_2O_3 形成炉渣, 其中 B_2O_3 在渣中得到富集, 这种渣被称为富硼渣^[2-3]. 富硼渣中的 B_2O_3 品位要高于硼铁矿, 最高可达 17%, 远高于一级硼矿品位 12% 的标准^[4]. X 射线衍射分析表明, 富硼

渣主要为遂安石相($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)和镁橄榄石相($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)^[5],并且富硼渣与焙烧后的硼镁矿石化学组成相似,可代替硼镁矿石作为生产硼砂、硼酸的原料。目前,富硼渣中硼的提取比较成熟的方法是碳碱法和硫酸法,但是碳碱法存在很多问题:需要高温、高压(一般 $>0.6\text{ MPa}$)、较长的反应时间;而硫酸法会产生大量污染物^[6-7]。目前,常压碱解法已有部分应用,如1997年以西藏硼镁矿常压碱解制取硼砂工艺在青海格尔木投产^[8],但对于富硼渣的常压碱解浸出液净化的研究不多。

本文以常压碱解法对富硼渣进行处理,对处理后的含硼浸出液中产生的杂质种类及杂质的去除工艺进行探讨,为得到高纯度的硼砂提供理论依据。

1 实验材料和实验方法

实验所用主要原料:富硼渣(来自营口广大实业有限公司,是高炉火法冶炼硼铁矿后硼与铁分离后得到的副产品);氢氧化钠(分析纯);碳酸氢钠(分析纯);盐酸(分析纯)。富硼渣的化学成分如表1所示。富硼渣的XRD分析如图1所示,从图1中可以看出矿石组成为遂安石相($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)、镁橄榄石相(Mg_2SiO_4)、原硅酸钙相(Ca_2SiO_4)。

表1 富硼渣的化学成分(质量分数)
Table 1 Compositions of boron-rich slags
(mass fraction) %

B_2O_3	MgO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	S	TFe	FeO
14.01	36.23	23.09	12.48	4.74	0.82	3.40	4.34

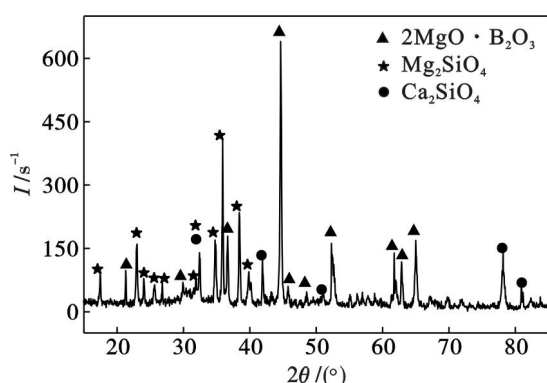


图1 富硼渣的XRD图谱
Fig. 1 XRD pattern of boron-rich slags

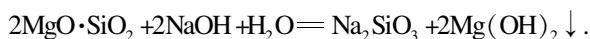
实验方法:将磨细($0.074 \sim 0.080\text{ mm}$)、焙烧后的富硼渣矿粉 60 g 放入锥形瓶中,在温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌速度为 $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,液固比 $3:1$ 和碱量 $1.2:1$ 的条件下反应 5 h ,反应结束经过滤得到含硼浸出液,将浸出液蒸干后磨细进行XRD分

析。将过滤后的含硼浸出液蒸发浓缩至 150 mL ,向其中加入小苏打和盐酸来调节 pH 值,加热搅拌,待蒸发至 100 mL 时停止反应,从而去除杂质离子并得到纯净的含硼浸出液。对上述净化后的含硼浸出液过滤后,对滤出物进行XRD分析。将滤液进行结晶处理后在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温烘箱中烘干 5 h ,结晶产物细磨,对结晶产物进行XRD和SEM分析。

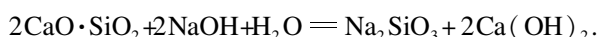
2 结果与讨论

2.1 浸出液中杂质产生的机理及种类

富硼渣中除 B_2O_3 ,还含有较多的 CaO 和 SiO_2 。由图1可知富硼渣中 Si^{4+} 主要以镁橄榄石($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)的形式存在,在碱解过程中,镁橄榄石与 NaOH 溶液发生如下化学反应:



富硼渣中 Ca^{2+} 主要以原硅酸钙石($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)的形式存在,在碱解过程中,原硅酸钙石与 NaOH 溶液会发生如下化学反应:



Ca^{2+} 、 Si^{4+} 与硼离子一起共存于浸出液中。对水浸渣进行元素定量分析表明:水浸渣中 CaO 的质量分数约为 0.01% , SiO_2 的质量分数约为 2.2% ,可知在碱解反应过程中, Ca^{2+} 的浸出率高达 99% , Si^{4+} 的浸出率高达 92% 。

图2为含硼浸出液烘干后的XRD图,主要是 NaBO_2 相,同时还有 $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ (水硅硼钠石)和 CaNaB_5O_9 (钠硼解石)相,说明含硼浸出液中含有 Si^{4+} 和 Ca^{2+} 杂质。可知,为了得到较纯净的硼砂晶体,最需要去除 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 杂质。

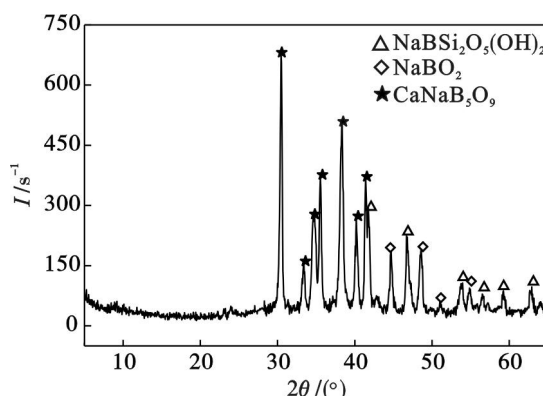
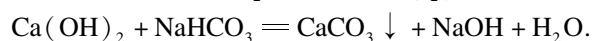
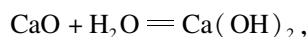
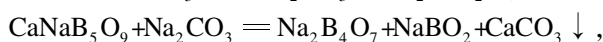


图2 含硼浸出液烘干产物的XRD图
Fig. 2 XRD pattern of the dried leaching liquid

2.2 浸出液中 Ca^{2+} 杂质的去除

由2.1可知,浸出液中硼离子是以偏硼酸根阴离子(H_2BO_3^-)的形式存在的,向其中加入

NaHCO_3 , 可以使 H_2BO_3^- 反应生成多硼酸根离子 ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$), 进而生成硼砂. 其反应方程式分别为



从以上反应可以看出, 向浸出液中加入过量的 NaHCO_3 , 会使全部的 Ca^{2+} 反应生成 CaCO_3 沉淀, 且与偏硼酸钠反应生成硼酸钠, 可使浸出液中的 Ca^{2+} 基本去除.

向蒸发浓缩至 150 mL 的浸出液中分别加入 1, 2 和 3 g NaHCO_3 , 待反应结束后, 将浸出液过滤后得到的白色沉淀物进行 XRD 分析, 如图 3 所示, 从图中可以看出白色沉淀物由 CaCO_3 单相组成, 说明向溶液中添加 NaHCO_3 能够有效去除 Ca^{2+} 杂质.

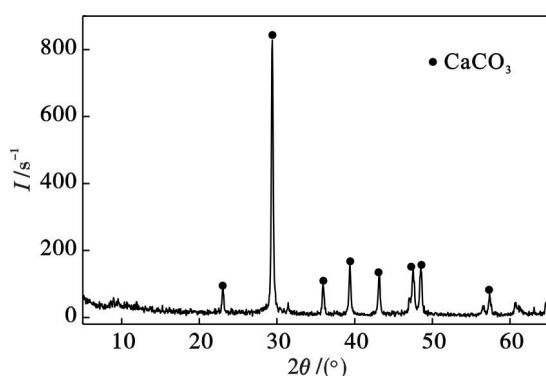


图 3 白色沉淀产物的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of the white precipitate

去除 Ca^{2+} 后硼砂结晶产物的 XRD 图谱如图 4 所示, 图 4a ~ 图 4c 分别是加入 1, 2 和 3 g NaHCO_3 后所得结晶产物的 XRD 图谱, 从图 4 中可以看出, 当 NaHCO_3 的添加量为 1 g 时, 硼砂结晶产物中含有 NaBO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 另有一部分 $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 和 CaNaB_5O_9 未分解. 当 NaHCO_3 的添加量为 2 g 时, 硼砂结晶产物含有 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaBO_2 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 仍有部分 $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 未分解. 当 NaHCO_3 的添加量为 3 g 时, 硼砂结晶产物中含有 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的存在是烘干时部分 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水转化而来的. 从以上结果可以看出, 当 NaHCO_3 添加量为 3 g 时, Ca^{2+} 杂质完全去除. 而图中均有 $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 相的衍射峰出现, 说明在硼砂的提纯过程中, Si^{4+} 的存在影响了硼砂的纯度. 所以进一步去除 Si^{4+} 对硼砂的提

纯结晶至关重要.

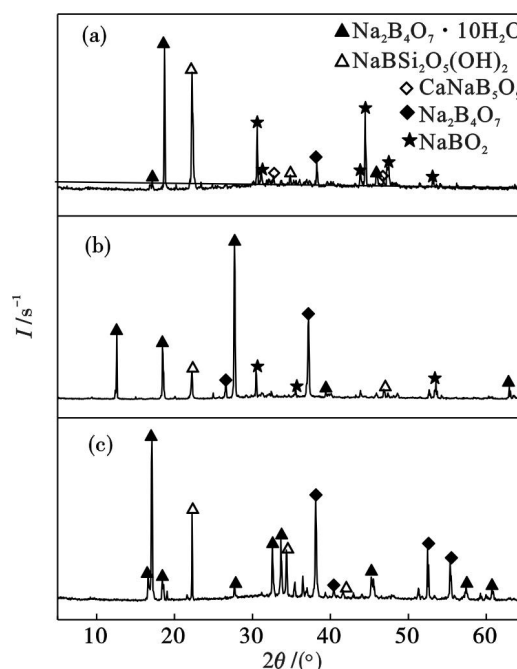


图 4 去除 Ca^{2+} 的硼砂结晶产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the crystallization of borax without Ca^{2+}

(a)—1 g NaHCO_3 ; (b)—2 g NaHCO_3 ; (c)—3 g NaHCO_3 .

2.3 浸出液中 Si^{4+} 杂质的去除

碱解后浸出液中硼离子是以偏硼酸根阴离子 (H_2BO_3^-) 的形式存在的, 室温下, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 在水溶液 pH 值在 8.80 ~ 10.82 时能稳定存在^[9], 所以可以根据电位—pH 值来调节硼离子在溶液中的存在形式, 控制浸出液 pH 值在 8.80 ~ 10.82 之间, 溶液中硼离子以 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在, 从而形成硼砂.

由 2.1 的分析可知, Si^{4+} 碱解过程后主要存在于 SiO_3^{2-} 中, 向浸出液中加入盐酸调节 pH 值时, SiO_3^{2-} 会与盐酸反应生成白色沉淀 SiO_2 , 使 Si^{4+} 杂质沉淀出来, 经过滤得到纯净浸出液.

向 5 份相同的浸出液中加入 HCl 使 pH 值分别为 8.8, 9.0, 9.2, 9.4, 9.6, 过滤后将滤出的白色沉淀进行 XRD 分析, 结果如图 5 所示.

图 5 中没有明显的锐利衍射峰, 只在衍射角 $15^\circ \sim 40^\circ$ 区间内出现了一个馒头峰, 经化学分析表明该白色沉淀物为 SiO_2 . 图 6 显示了 pH 值对 Si^{4+} 去除率的影响, 当 pH 值为 8.8 和 9.0 时, Si^{4+} 的去除率最高为 99%, 随着 pH 值的缓慢升高, Si^{4+} 的去除率呈明显的下降趋势. 同时, 由于酸化的作用, pH 值逐渐变小, 因此 pH 值最佳值为 9.0, 此时能够在保证 Si^{4+} 去除率的同时还可以降低盐酸的消耗量.

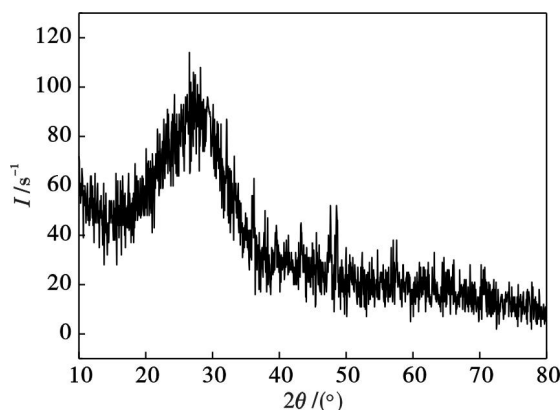


图5 白色滤出物的XRD图谱

Fig. 5 XRD pattern of the white filtrate

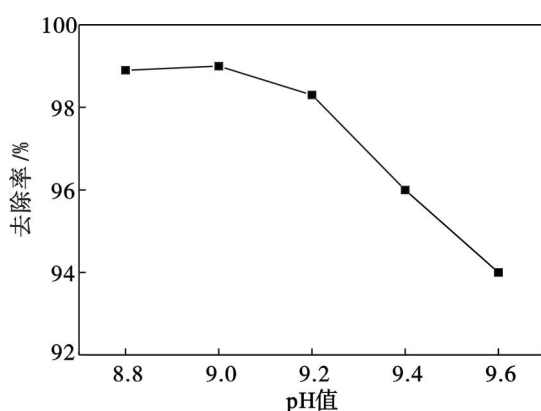
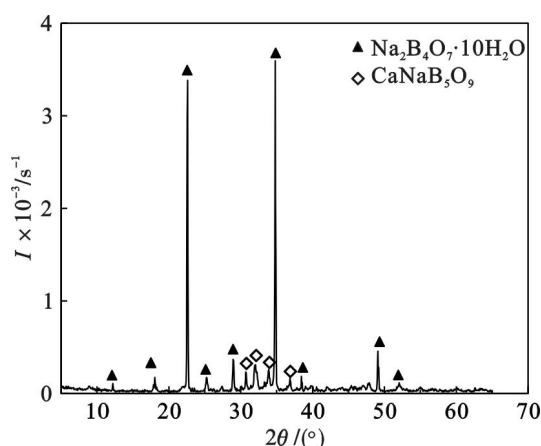
图6 pH值对 Si^{4+} 去除率的影响Fig. 6 The effects of different pH values on the result of Si^{4+} removal rates

图7是去除 Si^{4+} 的硼砂结晶产物XRD图谱(pH值为9),由图可知硼砂结晶产物中含有 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 CaNaB_5O_9 ,说明 Si^{4+} 杂质完

图7 去除 Si^{4+} 的硼砂结晶产物XRD图谱Fig. 7 XRD pattern of the crystallization of borax without Si^{4+}

全去除,溶液中的硼离子都以 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在.说明调节溶液pH值不仅可以使硼离子以 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在于溶液之中,还可以有效去除含硼浸出液中的 Si^{4+} 杂质.而图7中 CaNaB_5O_9

相衍射峰的出现,说明在单独去除 Si^{4+} 杂质时,浸出液中存在 Ca^{2+} 杂质.

2.4 “一步法”净化及硼砂结晶

参照单独去除 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 杂质去除的最佳工艺条件,向蒸发浓缩至150 mL的浸出液中先加入3 g NaHCO_3 ,然后将pH值调到9.0,当溶液中有细粉状 SiO_2 球形颗粒出现,此时停止反应,将反应后的体系过滤后,将滤液在50℃下进行蒸发、浓缩后,在5℃下结晶12 h后,对结晶产物进行XRD分析如图8所示.

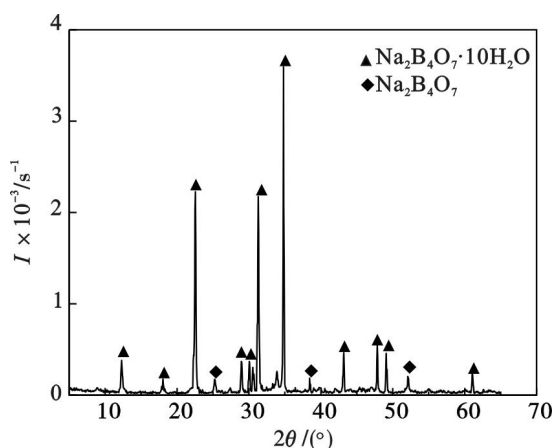


图8 净化后的硼砂结晶产物XRD图

Fig. 8 XRD pattern of the crystallization of borax without impurities

由图8可知,硼砂结晶产物以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为主,并含有 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,这是由于烘干过程中部分 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 转化为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.可以看出,经过同时去除 Ca^{2+} 和 Si^{4+} 杂质的提纯工艺,杂质基本去除,经化学分析后发现产物中硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)可以达到97%以上,符合国家硼砂质量二级标准(GB/T 537—2009),可应用于硼砂的工业生产.

3 结 论

1) 碱解浸出液中的杂质主要是 Ca^{2+} 和 Si^{4+} .

2) 添加 NaHCO_3 是去除 Ca^{2+} 杂质的有效途径,单独去除 Ca^{2+} 杂质时,150 mL含硼浸出液中 NaHCO_3 的最佳添加量为3 g,此时含硼浸出液中的 Ca^{2+} 几乎完全被去除,溶液中的偏硼酸根阴离子(H_2BO_3^-)全部转化为多硼酸根离子($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$).改变含硼浸出液的pH值是去除 Si^{4+} 杂质的有效途径,在单独去除 Si^{4+} 杂质工艺中,调节溶液pH值至9.0时, Si^{4+} 的去除率最高,可达到99%.

(下转第795页)