

## 硼泥的熔碱浸出脱硅

宁志强, 李晓侠, 翟玉春, 贾超航  
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 为实现硼泥的综合利用, 采用熔碱介质对硼泥进行脱硅处理, 考察了反应时间、反应温度及碱矿质量比对硼泥中二氧化硅提取率的影响。在此基础上, 通过正交实验, 确定最佳的脱硅反应条件。研究结果表明, 最佳的脱硅反应条件: 反应时间 20 min, 反应温度 550 ℃, 碱矿质量比为 1.75:1。此时, 硅的提取率可达 91.9%, 硼泥脱硅渣中氧化镁的质量分数为 92.04%, 利用 X 射线衍射分析仪 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 对硼泥脱硅渣进行了表征。

**关 键 词:** 硼泥; 氢氧化钠; 脱硅; 氧化镁; 正交实验

**中图分类号:** TF 19      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-3026(2015)11-1596-05

## Desilication of Boron Mud Using Molten Sodium Hydroxide Media

NING Zhi-qiang, LI Xiao-xia, ZHAI Yu-chun, JIA Chao-hang

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: NING Zhi-qiang, E-mail: ningzq@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** To accomplish the comprehensive utilization of boron mud, the desilication of boron mud was studied using molten sodium hydroxide media. The effect on silicon dioxide extraction ratio caused by the factors, such as reaction time, reaction temperature and mass ratio of sodium hydroxide to boron mud, was analyzed. The optimum reaction condition of desilication was obtained through the orthogonal tests. The results showed that the extraction ratio of silicon dioxide reaches 91.9% and MgO content reaches 92.04% in the solid residuals under the optimum reaction conditions of desilication. The reaction time is 20 min, the reaction temperature is 550 ℃ and the mass ratio of sodium hydroxide to boron mud is 1.75:1. The solid residuals were characterized by XRD and SEM.

**Key words:** boron mud; sodium hydroxide; desilication; magnesium oxide; orthogonal test

随着硼及其化合物应用领域不断扩大<sup>[1]</sup>, 对硼的需要量日益增长。我国硼矿资源十分丰富, 但硼矿质量远低于其他主要硼资源国<sup>[2-9]</sup>, 可利用资源十分有限, 绝大多数硼矿石的品位较低, 主要以沉积变质再造型硼矿为主, 其主要矿物为镁硼酸盐矿物 (硼镁石、硼镁铁矿), 主要集中在辽宁和吉林两省。由于中国硼矿具有硼品位低、共伴生矿物多等特点, 因而, 决定了只能采用碱法生产硼砂来提取硼矿中的硼资源。从而, 导致了大量的碱性固体废物——硼泥的产生。

硼泥中的主要成分为 MgO 和 SiO<sub>2</sub>, 现有利用硼泥的方法基本上都是针对硼泥中的氧化镁<sup>[10-11]</sup>, 虽然所得产品附加值较高, 但其他有价元素废弃不用, 并未实现硼泥中有价元素的综合利用。本文针对硼泥中有价元素利用的现状, 采用熔碱介质对硼泥进行脱硅处理, 硼泥中的氧化硅进入到碱浸溶液中, 所得溶液可作为制备高纯白炭黑的原料; 硼泥中的氧化镁则留在脱硅渣中, 脱硅渣可作为制备高纯镁产品的原料, 从而实现了硼泥中有价元素的综合利用。

## 1 实 验

### 1.1 实验原料

本实验所用的硼泥为辽宁省丹东市某硼砂制

造厂提供,其成分及煅烧活化后的成分见表 1, XRD 图谱见图 1, SEM 图见图 2.

从表 1 中可以看出,硼泥中的主要有价元素是  $\text{MgO}$  和  $\text{SiO}_2$ . 从图 1 可以看出硼泥中的主要物相为碳酸镁和镁橄榄石 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 以及少量由

表 1 硼泥及其煅烧活化后的化学组成 (质量分数)

Table 1 Chemical composition of the boron mud and the calcined boron mud (mass fraction)

| 原料   | MgO   | CO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | TFe  | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Na <sub>2</sub> O | 其他   |
|------|-------|-----------------|------------------|------|-------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------|
| 硼泥   | 44.02 | 16.89           | 24.50            | 3.36 | 5.77                          | 2.09                           | 1.70 | 1.26              | 0.41 |
| 煅烧活化 | 51.08 | 1.53            | 29.88            | 3.96 | 7.05                          | 2.39                           | 2.18 | 1.44              | 0.49 |

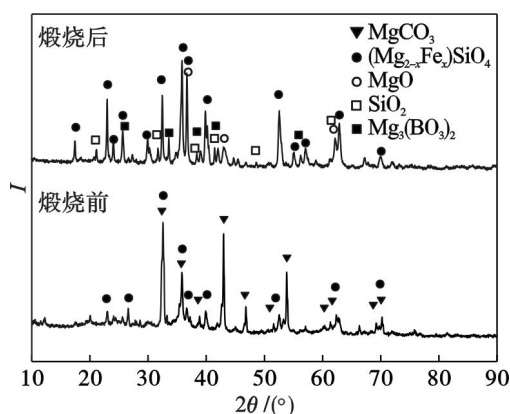


图 1 硼泥煅烧前后的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of the boron mud and the calcine boron mud

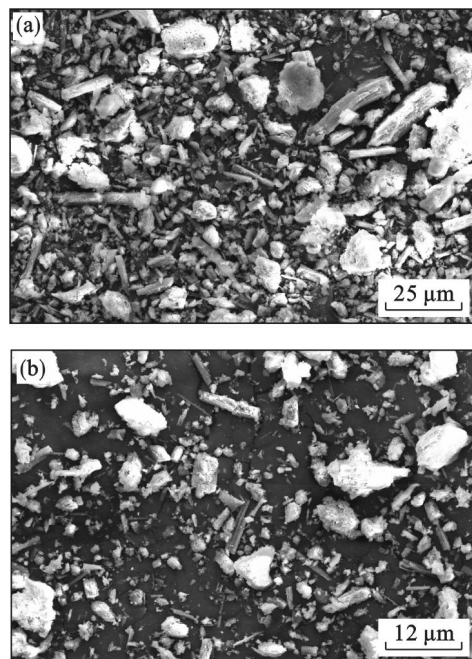


图 2 硼泥煅烧前后的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of the boron mud and the calcine boron mud

(a)—煅烧前; (b)—煅烧后.

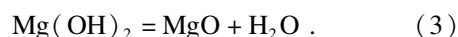
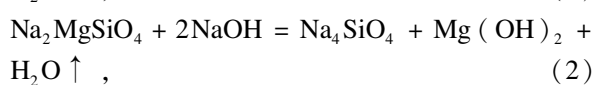
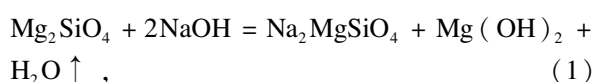
铁取代镁而形成的镁橄榄石的异质同构体. 由于

碳酸镁会降低碱的活性,不利于脱硅过程的进行. 因此,先将硼泥在高温下煅烧使其活化,煅烧活化后硼泥中碳酸镁分解生成氧化镁,同时产生了少量的游离态的二氧化硅. 从图 2 中可以看到,硼泥高温煅烧活化后表面形貌并未发生明显变化,主要有棒状和块状颗粒组成. 棒状直径约为  $1\ \mu\text{m}$ ,长度约为  $10\ \mu\text{m}$ ,块状颗粒直径大部分小于  $5\ \mu\text{m}$ ,少部分为  $10\ \mu\text{m}$  左右.

实验所用碱为工业苛性碱;所用水均为二次蒸馏水;分析用药品均为分析纯.

### 1.2 实验过程及相关反应

将一定量活化后的硼泥与氢氧化钠按一定比例混合均匀后放入不锈钢坩埚中,将装有物料的坩埚放入电阻丝炉内,按照设定的反应条件进行焙烧. 反应一定时间后,取出物料与去离子水按一定比例在一定温度下溶出,过滤分离,分别得到碱浸液和脱硅渣. 此过程中发生的主要化学反应:



所得碱浸溶液按照文献[12]采用化学滴定法测定溶液中  $\text{SiO}_2$  的含量,并按式(4)计算  $\text{SiO}_2$  的提取率. 测定  $\text{SiO}_2$  含量所需的氢氧化钠和盐酸的标准滴定溶液的配制按照 GB/T 601—2002 执行.

$$\alpha_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}(\text{液})}{m_{\text{SiO}_2}(\text{硼})} \times 100\%. \quad (4)$$

### 1.3 分析测试

采用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪分析产品物相结构,测试条件:辐射源  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 15.4\ \text{nm}$ ),工作电压  $40\ \text{kV}$ ,工作电流  $40\ \text{mA}$ ,采用连续扫描,扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$ ,步长  $0.02^\circ$ ,扫描速度  $10^\circ/\text{min}$ . 样品形貌采用 SSX-550 型扫

描电子显微镜表征。

## 2 结果和讨论

### 2.1 反应时间对二氧化硅浸出率的影响

在反应温度为 550 ℃, 碱矿质量比 1.75:1 的条件下, 考察不同反应时间 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 80 min 对硼泥中  $\text{SiO}_2$  提取率的影响。固定溶出条件: 溶出温度 90 ℃, 溶出时间 40 min, 液固质量比 5.0:1, 搅拌速度  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应时间对  $\text{SiO}_2$  提取率的影响结果如图 3 所示。

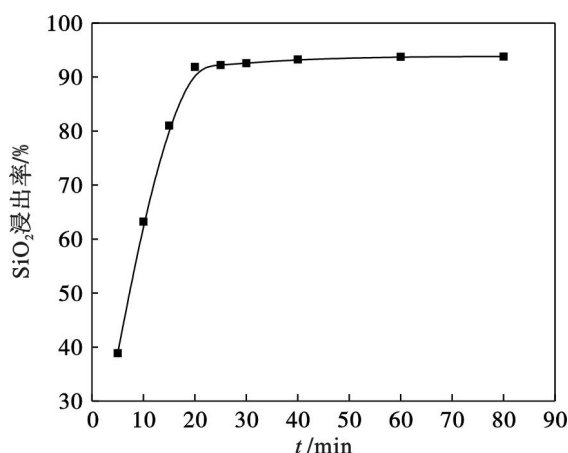


图 3 反应时间对二氧化硅的浸出率影响关系  
Fig. 3 Effect of reaction time on silicon dioxide extracted

由图 3 可知: 在 20 min 之前,  $\text{SiO}_2$  的提取率随反应时间的延长而增大; 20 min 后,  $\text{SiO}_2$  的提取率随反应时间的延长而变化不大。这是由于在 20 min 以前, 反应朝着  $\text{SiO}_2$  提取率增大的方向进行的; 随着反应的不断进行, 当反应时间为 20 min 时, 硼泥中的硅(主要是正硅酸镁)与氢氧化钠的反应基本结束。因此, 20 min 后,  $\text{SiO}_2$  的提取率没有明显的变化。

### 2.2 反应温度对二氧化硅浸出率的影响

在碱矿质量比 1.75:1, 反应时间为 20 min 的条件下, 考察不同焙烧温度 350, 400, 450, 500, 550, 600 ℃ 对硼泥中  $\text{SiO}_2$  提取率的影响。固定溶出条件: 溶出温度 90 ℃, 溶出时间 40 min, 液固质量比 5.0:1, 搅拌速度  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应温度对  $\text{SiO}_2$  提取率的影响结果如图 4 所示。

由图 4 可知: 反应温度较低时  $\text{SiO}_2$  提取率并不高, 随着温度的升高,  $\text{SiO}_2$  提取率逐渐升高, 当反应温度为 550 ℃ 时,  $\text{SiO}_2$  提取率达到最大, 此后, 随着温度继续升高,  $\text{SiO}_2$  的提取率略有降低。这是由于温度过低时, 氢氧化钠不能完全溶解, 整个体系的能量并未达到反应(1)的活化能, 因此,

碱与硼泥中的  $\text{SiO}_2$  反应也就不充分, 从而导致  $\text{SiO}_2$  的提取率较低; 随着温度的升高, 氢氧化钠逐渐溶解直至完全溶解, 整个体系的能量也逐渐达到并超过反应(1)的活化能, 碱与硼泥中的  $\text{SiO}_2$  反应充分, 因此,  $\text{SiO}_2$  的提取率随温度的升高逐渐提高; 当反应温度过高时, 硼泥中的复杂成分会使其与氢氧化钠反应后出现板结现象而导致硼泥中的部分  $\text{SiO}_2$  不能与碱反应, 进而导致  $\text{SiO}_2$  的提取率降低。实验结果表明, 反应温度为 550 ℃ 时,  $\text{SiO}_2$  的提取率最高。

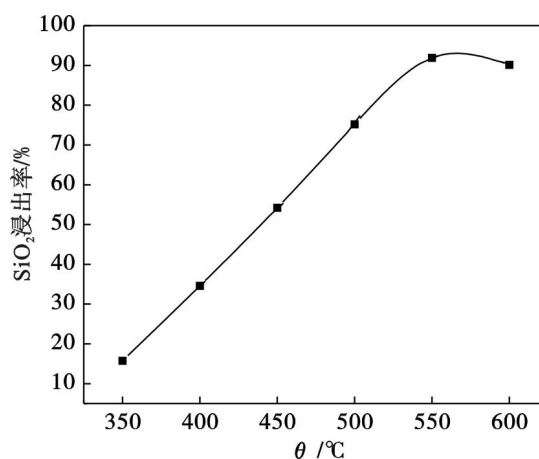


图 4 反应温度对二氧化硅的浸出率影响关系  
Fig. 4 Effect of reaction temperature on silicon dioxide extracted

### 2.3 碱矿质量比对二氧化硅浸出率的影响

在反应温度为 550 ℃, 反应时间 20 min 的条件下, 考察不同碱矿质量比 0.75:1, 1.0:1, 1.25:1, 1.50:1, 1.75:1, 2.0:1 对  $\text{SiO}_2$  提取率的影响, 固定溶出条件: 溶出温度 90 ℃, 溶出时间 40 min, 液固质量比 5.0:1, 搅拌速度  $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 碱矿质量比对  $\text{SiO}_2$  提取率的影响结果如图 5 所示。

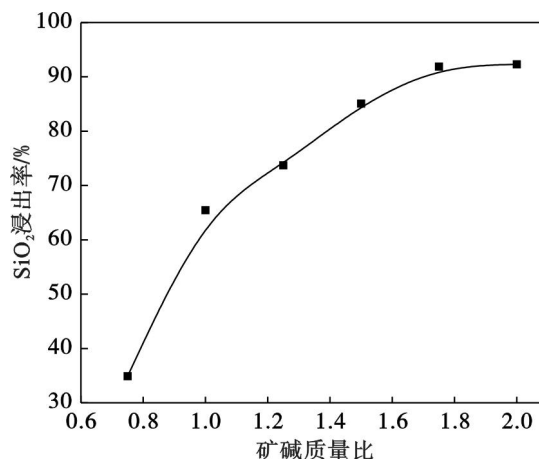


图 5 碱矿质量比对二氧化硅浸出率的影响关系  
Fig. 5 Effect of mass ratio of sodium hydroxide to boron mud on silicon dioxide extracted



由图 5 可以看出:当碱矿质量比过低时, $\text{SiO}_2$  的提取率较低,随着碱矿质量比的增加, $\text{SiO}_2$  提取率会随之逐渐增加,当碱矿质量比大于 1.75:1 时, $\text{SiO}_2$  提取率随碱矿比的增加而增加较小.这是由于,碱矿质量比较低时,碱欠量,硼泥与碱的接触不充分,硼泥中的硅与碱的反应也就不完全,因此, $\text{SiO}_2$  提取率较小;随着碱矿质量比的增加,碱不欠量甚至过量,硼泥与碱接触充分且硼泥中的硅与碱也反应完全,因此, $\text{SiO}_2$  提取率会随碱矿质量比的增加而增加,当碱矿质量比过高时,硼泥中的硅已基本与碱反应完,此时,过量的碱不能明显提高  $\text{SiO}_2$  的提取率.实验结果表明碱矿质量比为 1.75:1 时,硼泥中的硅已基本反应完.

2.4 正交实验结果与分析

在上述单因素实验的基础上,采用  $L_9(3^4)$  设计实验,各因素与各水平见表 2.

表 2 正交实验因素水平表

Table 2 Select orthogonal test factors and levels

| 水平 | 时间/min | 温度/℃ | 碱矿质量比 |
|----|--------|------|-------|
| 1  | 10     | 500  | 1.25  |
| 2  | 20     | 550  | 1.50  |
| 3  | 30     | 600  | 1.75  |

以  $\text{SiO}_2$  的提取率为考察指标,实验结果如表 3 所示.对正交实验结果采用极差法分析,由极差  $R$  的大小可知,在各因素选定的范围内,影响硼泥中  $\text{SiO}_2$  的提取率各因素之间的主次关系为:反应时间 > 碱矿质量比 > 反应温度,即反应时间的影响最为显著,其次是碱矿质量比,反应温度影响最小.由表3可以得出脱硅反应的最优组

表 3 正交实验结果

Table 3 Results of the orthogonal test

| 序号   | 温度/℃  | 时间/min | 碱矿比    | 提取率/% |
|------|-------|--------|--------|-------|
| 1    | 500   | 10     | 1.25:1 | 42.28 |
| 2    | 500   | 20     | 1.50:1 | 82.08 |
| 3    | 500   | 30     | 1.75:1 | 76.49 |
| 4    | 550   | 10     | 1.50:1 | 55.20 |
| 5    | 550   | 20     | 1.75:1 | 91.90 |
| 6    | 550   | 30     | 1.25:1 | 75.28 |
| 7    | 600   | 10     | 1.75:1 | 62.15 |
| 8    | 600   | 20     | 1.25:1 | 72.31 |
| 9    | 600   | 30     | 1.50:1 | 85.98 |
| 平均 1 | 66.95 | 53.21  | 63.29  | —     |
| 平均 2 | 74.13 | 82.10  | 74.42  | —     |
| 平均 3 | 73.48 | 79.25  | 76.85  | —     |
| $R$  | 6.53  | 26.04  | 13.56  | —     |

合为  $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_3$ ,即反应温度为 550 ℃,反应时间为 20 min,碱矿质量比为 1.75:1.按此方案进行实验所得  $\text{SiO}_2$  的提取率可达到 91.9%,实验的结果与单因素实验的结果一致.

2.5 脱硅渣的分析

由正交实验得到最佳脱硅条件下硼泥与碱的反应熟料 XRD 图如图 6 所示,可以看到:熟料中并没有正硅酸镁的衍射峰,硅酸镁钠的衍射峰出现了,但正硅酸钠的衍射峰却没有出现.这说明,在高温熔碱浸出硼泥脱硅过程中发生的反应为反应(1);熟料水浸过滤后烘干的脱硅渣 XRD 图如图 7 所示,可以看到:硼泥脱硅渣中只有氧化镁和少量未分解的氢氧化镁,其物相较纯,并无明显其他物相的杂峰.这说明,在水浸过滤时有反应(2)发生,烘干时有反应(3)发生,由此,也可以证明在高温反应时并未生成正硅酸钠,正硅酸钠只是在水浸熟料时产生.水浸过滤后, $\text{SiO}_2$  以正硅酸钠的形式溶解在滤液中; $\text{MgO}$  则留在脱硅渣中,经检测脱硅渣中  $\text{MgO}$  的质量分数为 92.04%,可作为制备高纯镁产品的原料.

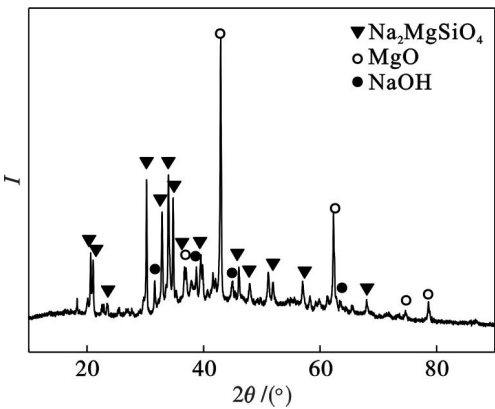


图 6 硼泥脱硅熟料的 XRD 图谱  
Fig. 6 XRD pattern of roasted boron mud

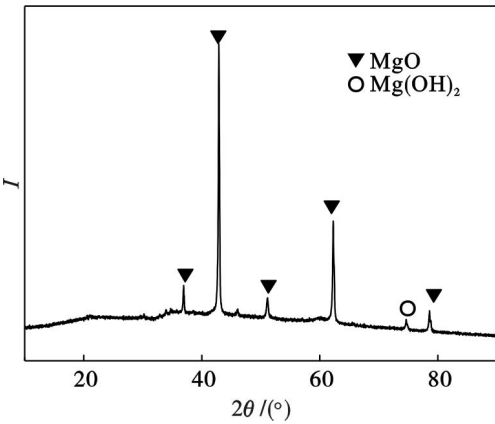


图 7 脱硅渣的 XRD  
Fig. 7 XRD pattern of the solid residuals

脱硅熟料和脱硅渣的 SEM 图如图 8 所示,可知:硼泥经过高温碱熔脱硅后其表面形貌被完全破坏,水浸过滤后的滤渣颗粒大小不一,大部分小于  $2\ \mu\text{m}$ ,这为脱硅渣的后续处理制备高纯镁产品提供了便利。

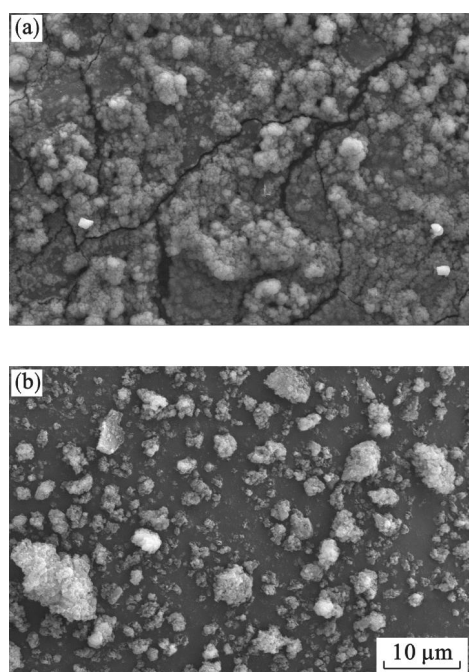


图 8 脱硅熟料和脱硅渣的 SEM 图

Fig. 8 SEM micrographs of the desilication clinker and the solid residuals

(a)—脱硅熟料; (b)—脱硅渣。

### 3 结 论

1) 在单因素的基础上进行了正交实验,确定了硼泥在熔碱介质中最佳的脱硅条件:反应时间 20 min,反应温度  $550\ ^\circ\text{C}$ ,碱矿质量比为 1.75:1;影响硼泥中二氧化硅的提取率各因素之间的主次关系依次为反应时间、碱矿质量比、反应温度。

2) 在最佳脱硅条件下硼泥中的  $\text{SiO}_2$  的提取率为 91.9%,脱硅渣中的  $\text{MgO}$  的质量分数为 92.04%,可作为制备高纯镁制品的原料。

3) 采用熔碱介质对硼泥进行脱硅处理技术上可行,为硼泥的高附加值综合利用提供了一条新途径。

#### 参考文献:

[1] 郑学家. 硼化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1-74.

(Zheng Xue-jia. Production and application of boron compounds [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 1-74.)

- [2] Alexandre J D. On elevated fluoride and boron concentrations in groundwaters associated with the lake saint-martin impact structure, Manitoba [J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 10 (3): 915-927.
- [3] Faruk D. Determination of mass attenuation coefficients of some boron ores at 59.54 keV by using scintillation detector [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2010, 68 (1): 175-179.
- [4] Nizamettin D. A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141 (1/2/3): 180-186.
- [5] Vimal C S, Indra D M, Indra M M. Optimization of parameters for adsorption of metal ions onto rice kashusing Taguchi's experimental design methodology [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140 (1/2/3): 136-144.
- [6] Ahmet E, Nizamettin D. Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions [J]. *Chemical Engineering Research*, 2008, 56 (86): 1011-1016.
- [7] Mehmet B P. Investigation of sodium borohydride production process: "ulexite mineral as a boron source" [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 161 (1): 4773-4779.
- [8] Aisim O, Necip A. Equilibrium and kinetic adsorption study of basic yellow 28 and basic red 46 by a boron industry waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 33 (132): 148-156.
- [9] Ünsal G, Gültekin T, Cahit H, et al. High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadic borate deposits (Western Turkey) [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 176 (23): 2464-2476.
- [10] Ma X, Ma H W, Jiang Q Q. Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers from boron mud via anti-drop precipitation method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 56: 113-118.
- [11] Yin Y X, Zhang Y H, Zhen Z C. Thermal degradation and flame retarding characteristics of polypropylene composites incorporated with boron mud [J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 85: 131-135.
- [12] 张月花, 姜棣, 田毓琪. GB/T 4209—2008 工业硅酸钠[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.  
(Zhang Yue-hua, Jiang Di, Tian Yu-qi. GB/T 4209—2008 sodium silicate for industrial use[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.)