

硼酸与硫酸镁分离过程中浮选工艺的研究与应用

赵传立

(青海大通辰光硼业有限公司, 青海大通 810100)

摘要:在硫酸分解硼镁矿法生产硼酸过程中, 会伴生一定当量的母液, 母液中的硼酸和硫酸镁的分离通常没有很好的办法来解决。研究了用浮选工艺分离经过浓缩后的硼酸母液中硼酸和硫酸镁, 有效地分离出硼酸和硫酸镁, 并且完成该工艺工业化生产。

关键词:浮选工艺; 硼酸; 硫酸镁; 母液; 分离

中图分类号: TQ128.54

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0053-03

Study on flotation process for boric acid and magnesium sulfate separation

ZHAO Chuan-li

(Qinghai Datong Time Boron Industry Co., Ltd., Datong 810100, China)

Abstract: In the process of boric acid mine production through PengMei mine decomposition by sulfuric acid method, the equivalent of mother liquor will be accompanied, the separation of boric acid and magnesium sulfate in the mother liquor usually has not a good way. The separation of boric acid and magnesium sulfate in concentrated mother liquor is studied by the flotation process, which is proved to separate boric acid and magnesium sulfate effectively, and the technology production is also industrialized.

Key words: flotation process; boric acid; magnesium sulfate; mother liquor; separation

利用硫酸法分解硼镁矿法生产硼酸, 每生产 1 t 硼酸会产生 7 m³ 母液。母液经过蒸发浓缩、冷却结晶, 硼酸和硫酸镁会同时结晶出来, 结晶出来的硼镁混合物的分离用浮选工艺可以有效地分离出硼酸和七水硫酸镁。笔者经过多年的研究和试验之后, 发现在浮选分离过程中不需要浮选剂, 而是利用硼镁的相对颗粒度大小和密度差进行浮选分离, 得出最佳的浮选工艺, 工艺流程简单, 降低了生产成本, 并在硼酸生产过程中得到较好的应用。

1 实验部分

1.1 原料、试剂和仪器

原料: 硼酸母液(青海大通辰光硼业有限公司硼酸工艺线上采制, 母液组成 $w(\text{B}_2\text{O}_3) = 1.6\% \sim 2.0\%$, $w(\text{MgSO}_4) = 20\% \sim 22\%$), 饱和蒸汽压力 $(2 \sim 3) \times 10^5 \text{ Pa}$ (青海大通辰光硼业有限公司锅炉车间饱和蒸汽)。

实验设备: 蒸发器(20 m³ 外循环式, 青海大通辰光硼业有限公司制造)、硼镁结晶器(6 m³, 外套是结晶器青海联顺公司制造)、充气搅拌式浮选机(4 m³ 四槽充气搅拌式浮选机, 青海大通辰光硼业

有限公司制造)、离心机(1 000 mm 三足式离心机, 江苏张家港华翔离心机厂制造)、辅助输料泵 5 台(江苏镇江不锈钢泵厂制造)等。

分析仪器及试剂: 分析天平、甘露醇、硫酸、氯化铵、EDTA、三乙醇胺、氯化钡、pH 指示剂。

1.2 实验分析方法

硼酸含量按 GB/T 1268—2006 中 4.1 规定方法测定; 七水硫酸镁含量按 HG/2680—2009 规定方法测定^[1-2]。

1.3 实验过程

取硼酸生产过程中的母液, 将母液输入到外循环式蒸发器中进行负压蒸发浓缩, 浓缩完成后控制母液的组分含量, 以硫酸镁含量为第一指标, 母液组成为: $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 3\% \sim 4\%$ 、 $w(\text{MgSO}_4) = 36\% \sim 38\%$ 。将经过浓缩后的母液输送到硼镁结晶器内冷却结晶, 控制冷却后的温度在 20℃, 此时结晶器内的物料中过饱和部分的硼酸和七水硫酸镁同时结晶出来, 通过浮选机的自吸管道物料进入充气搅拌式浮选机内, 控制浮选机转动轴的转速和充气的气量, 物料在浮选机内的状态符合预期要求。浮在浮选机上层部分细小结晶颗粒为硼酸结晶, 浮选机中下部

为七水硫酸镁结晶颗粒,由浮选机上层出来的硼酸结晶通过汇集输送到硼酸生产线得以重新利用,浮选机下部分硫酸镁晶体输送到离心机脱去其中母液,得到七水硫酸镁半成品。离心机出来的母液则返回蒸发系统继续浓缩。调整浮选机的转速和充气流量,观察物料的分层起泡情况,待物料装满整个浮选机时开启浮选机的泡沫刮板同时调整好刮板的转速。确保刮板能刮走全部的泡沫。开启浮选机的出料闸板,注意开启的程度,以保证浮选机的稳定连续运行。在不同的转速和充气量下取样分析出料口和泡沫相硫酸镁中的硼酸和硫酸镁的含量,为确定浮选机工作参数提供依据。

1.4 实验流程

实验流程如图 1。

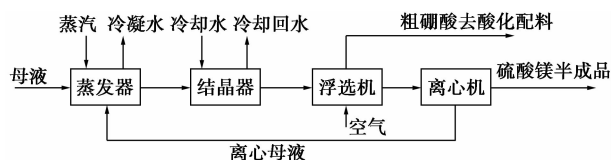


图 1 浮选流程图

2 实验讨论

2.1 硼酸生产中母液的组成

硼酸生产中母液的组成相对比较稳定,尤其是矿源一定时母液的组成基本变化不大,母液的 $\text{pH} = 2.5 \sim 3.0$, $w(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2.5\% \sim 3.5\%$, $w(\text{MgSO}_4) = 20\% \sim 22\%$,其中阳离子为铁离子和钙离子,阴离子

(上接第 52 页)

微生物挂膜生长,而上浆填料表面的水泥层因其表面粗糙且具有亲水性,能为微生物的生长提供有利的场所。笔者发现在反应器启动 1 个星期左右时,1 号反应器填料表面即有一层明显的生物膜,而 2 号反应器不明显,这也说明了新型填料具有亲水性,利于微生物生长。

3 结论

(1) 新型亲水性填料制作中,采用 $m(\text{水泥}):m(\text{水}) = (1.5 \sim 1.8):1$, PVA 加入量为 $0.5\% \sim 1.0\%$,混凝土改性添加剂 B 加入量为 $0.5\% \sim 1.0\%$,既可以保证一定的上浆率,又能保证填料的抗摔性能。由亲水性实验和填料挂膜情况可以证明,新型填料与未上浆的塑料填料相比具有良好的亲水性能。

主要为氯离子,由于含量极低,对整个实验和生产影响不大,可以忽略不计,温度为 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 。

2.2 蒸发浓缩后母液组成指标的确定

25、35、100 $^\circ\text{C}$ 硼酸、硫酸镁的溶解度如表 1^[3]。

表 1 各温度下 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系的溶解度

| 温度/ $^\circ\text{C}$ | 液相质量分数/% | | 固相 |
|----------------------|-------------------------|-----------------|---|
| | H_3BO_3 | MgSO_4 | |
| 25 | 5.51 | 0.00 | H_3BO_3 |
| | 5.03 | 7.50 | H_3BO_3 |
| | 3.09 | 26.00 | $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| | 2.50 | 26.10 | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| | 0.00 | 26.63 | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| 35 | 7.13 | 0.00 | H_3BO_3 |
| | 6.21 | 9.23 | H_3BO_3 |
| | 4.60 | 17.01 | H_3BO_3 |
| | 3.62 | 23.70 | $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| | 2.76 | 28.10 | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| 100 | 0.00 | 29.40 | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| | 27.51 | 0.00 | H_3BO_3 |
| | 11.93 | 31.41 | $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |
| | 0.00 | 36.46 | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ |

蒸发操作时母液的温度在 $68 \sim 75^\circ\text{C}$ 恒温蒸发,浓缩过程实际上可以看作是恒温蒸发过程,蒸发过程中没有盐类析出。根据相系中物料的溶解特性,确定蒸发至硫酸镁质量分数为 $36\% \sim 38\%$ 时为最佳,而此时硼酸的质量分数在 $4\% \sim 6\%$ 。根据各温度下 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系的溶解度可以绘制出三元相图,如图 2。

(2) 采用新型填料处理垃圾渗滤液中的 COD,反应器能快速适应废水水质,运行期间亲水性填料反应器的 COD 去除效果总体比未上浆的塑料填料反应器效果好 $5\% \sim 10\%$ 。

参考文献

- [1] 张近. 塑料塔填料表面改性技术[J]. 现代塑料加工应用, 1999, 11(2): 51-55.
- [2] 汪晓军, 胡勇有, 唐一. 水处理弹性亲水性塑料填料制备方法: 中国, 01129834.0[P]. 2002-05-29.
- [3] 田砾, 朱桂红, 郭平功, 等. PVA 纤维增强应变硬化水泥基材料韧性性能研究[J]. 建筑科学, 2006, 22(5A): 47-49.
- [4] 林水东, 程贤更, 林志忠. PP 和 PVA 纤维对水泥砂浆抗裂和响度性能的影响[J]. 混凝土与水泥制品, 2005, (1): 43-45.
- [5] 谢可蓉, 温旭志, 谢璨楷, 等. SBR 法在垃圾渗滤液治理中的研究及应用[J]. 广东工业大学学报, 2001, 18(4): 90-92.
- [6] 汪晓军, 罗芳旭, 何翠萍, 等. 弹性填料表面亲水性对厌氧生化过程的影响研究[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(12): 62-67. ■

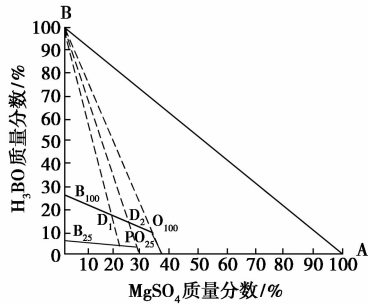


图2 25、100℃ H_3BO_3 - $MgSO_4$ - H_2O 体系相图

根据相图可以计算出母液蒸发浓缩后硫酸镁和硼酸在冷却结晶析出量。硫酸镁在结晶时晶体颗粒随着过饱和度、降温速度、搅拌形式等的变化而发生很大变化。硼酸在结晶时到时基本以细小颗粒或鳞片状的形式发生。获得2种物料的结晶最大差别可以为浮选创造良好的操作前提,有利于硼、镁的完全分离。

2.3 结晶液的 pH

硼酸母液在浓缩前的 pH 为 2.5 ~ 3.0, 经过浓缩、冷却结晶以后 pH 有些变化, 但是变化基本不大, 理论上数值应该减小, 酸性增强, 但在蒸发时也有部分游离酸被蒸发掉, pH 基本在 2.0 ~ 2.5, 在此 pH 下硼酸结晶大多表现为鳞片状, 对硫酸镁的结晶析出量也有帮助。

2.4 浮选机选型和参数的确定

2.4.1 浮选机的选型

浮选的最终目的就是实现硼酸和硫酸镁的完全分离, 这也是本工艺的核心和重点。参照国内其他行业的浮选经验, 尤其是盐湖钾肥的浮选经验, 笔者选择了充气式搅拌浮选机, 浮选机为四槽单机作业。叶轮和浮选刮板转速均控制采用变频控制系统, 可以控制转速; 充气管为 80 mm 的管道 4 组, 配有进气阀门。

2.4.2 浮选机工作参数的确定

浮选机参数主要是叶轮转速和吸气管进气量 2 个参数, 通过实现取得表 2 中的参数。

从实验现场的情况可以得知, 硼酸、硫酸镁 2 种物料在浮选机内很容易达到分离效果, 由于硼酸的结晶很细且呈现出鳞片状, 而硫酸镁的结晶是柱状大颗粒结晶, 使得 2 种物料在受到叶轮的搅拌和气流作用下很容易分层, 比其他浮选简单, 单机就可以作业, 硼酸的起泡状态非常理想, 不需要任何起泡剂之类的物质, 非常适合硼镁分离。转速和充气量 2 个指标可以从实验数据上找到理性的操作指标, 在叶轮转速为 30 r/min 左右、充气管开启 2/3 时最佳, 在实际作业中可以根据物料变化随时调节。

表 2 浮选机实验数据表

| 叶轮转速/ $r \cdot \min^{-1}$ | 泡沫相组分质量分数/% | | | | | |
|------------------------------|----------------------|-----|-----|-----------|-----|-----|
| | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | | | H_3BO_3 | | |
| 20 | 14 | 6 | 8 | 20 | 23 | 25 |
| 30 | 24 | 8 | 10 | 23 | 24 | 25 |
| 40 | 26 | 23 | 20 | 16 | 20 | 18 |
| 60 | 38 | 27 | 30 | 6 | 10 | 9 |
| 气管开启度 | 1 | 1/2 | 2/3 | 1 | 1/2 | 2/3 |

| 叶轮转速/ $r \cdot \min^{-1}$ | 硫酸镁相组分质量分数/% | | | | | |
|------------------------------|----------------------|-----|-----|-----------|-----|-----|
| | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | | | H_3BO_3 | | |
| 20 | 62 | 55 | 58 | 4 | 4 | 4 |
| 30 | 60 | 54 | 60 | 0.5 | 0.8 | 0.5 |
| 40 | 58 | 54 | 58 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 60 | 58 | 54 | 58 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 气管开启度 | 1 | 1/2 | 2/3 | 1 | 1/2 | 2/3 |

2.5 实验结果

母液的浓度经过蒸发浓缩后, 根据物料的特性制定浓缩后的母液指标, 送入结晶器冷却结晶, 得到硼酸和硫酸镁混合物, 结晶混合物料经过浮选的合理操作实现了硼酸和硫酸镁的有效分离。粗硼酸中硫酸镁质量分数为 10%, 经过物料泵被输送到酸化工序利用。七水硫酸镁经过离心机脱去母液, 制成含硼酸质量分数为 0.5% 的七水硫酸镁半成品。半成品经过干燥质量符合工业级化工行业标准 (HG/T 2680—2009), 有效实现了硼酸工业生产中硼酸、硫酸镁分离, 该成果经过完善已经在青海大通辰光硼业有限公司得以应用, 取得很好的硼镁收率, 硼的收率可达 92%, 镁的收率可达 88%。给企业带来很好的经济效益。

3 结论

硫酸分解硼镁矿法生产硼酸时产生的母液一直以來没有可靠的利用办法, 国内其他同行也做过类似研究, 但大多没有找出有效的利用途径。经过大量研究和探索, 优化浮选工艺参数以后, 就能够非常有效地分离出其中的硼酸和硫酸镁, 该浮选工艺已经在青海大通辰光硼业有限公司应用, 实现了工业化运行, 而且运行情况非常稳定, 生产出的硫酸镁质量也得到广大客户的认可。

参考文献

- [1] 国家标准化管理委员会. GB/T 538—2006 世界各国和地区名称代码[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 1-2.
- [2] 国家工业和信息化部. HG/T 2680—2009 世界各国和地区名称代码[S]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 1-7.
- [3] 郑学家. 硼化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 117. ■