

硼资源开发全流程中的关键性加工技术 现状及展望

钱洪伟, 薛向欣, 安 静

(东北大学材料与冶金学院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 110004)

摘要: 提出发展硼工业生态系统与行业生态工业的理念; 对硼资源开发全流程中加工环节的关键性技术进行了可行性评价, 对其中的生产加工技术进行了定性与定量有机分析, 并提出了改进建议。

关键词: 硼资源; 生态工业; 环境管理; 资源利用

中图分类号: TN304.16

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)04-0028-04

Status and prospect of key process technology in boron resource exploitation process

QIAN Hong-wei, XUE Xiang-xin, AN Jing

(Liaoning Key Laboratory for Ecologically Comprehensive Utilization of Boron Resources & Materials,
School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The concept of developing boron industrial ecosystems and ecological industry is put forward. And a feasibility evaluation on the key processing technology in boron resource exploitation process, and a qualitative and quantitative organic analysis of the processing techniques are done. Finally, an improved proposal is given.

Key words: boron resources; ecological industry; environmental management; resource utilization

1 硼工业生态系统与生态工业

硼资源的开发利用是一个将资源、能源和劳动转化为产品和废料的代谢过程, 这一过程会破坏生态、污染环境、引发次生地质灾害。硼资源开发所产生的污染物已成为硼矿区及其邻近区域的一大公害。硼矿山生态环境恶化已经成为影响国民经济持续、稳定、协调发展的主要因素之一。为此, 进行硼资源开发全流程的环境优化配置研究, 即构建硼工业生态系统, 发展硼行业的生态工业是体现资源和环境两大战略主题在国民经济持续发展策略下的路径选择。

在硼资源开发全流程中, 主要的加工环节是含硼母体产品——硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、硼酸的加工环节, 该环节是硼工业生态系统的关键性技术中的关键。具体如图1。

针对流程工业的特点, 国内一些研究机构目前已经陆续开展了相关研究, 取得了一定的成果, 并

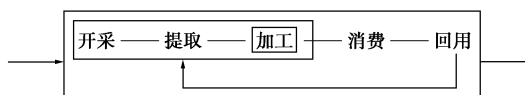


图1 硼工业生态系统

得到实践验证^[1-2]。硼资源开发全流程属于典型的流程工业, 所以构建硼工业生态系统, 发展生态工业最根本的是硼行业的关键性技术的研发问题。我国硼资源加工技术已经取得了较大的成果^[3-5], 但由于受相关涉硼研究机构分散、资金等条件约束, 造成目前大多涉硼关键性技术分散, 不能很好地集成链接, 这对于构建硼工业生态系统, 发展生态工业的技术链接集成技术以及产业链条设置了很大的障碍。基于此, 笔者试图对硼资源开发全流程中加工环节的关键性技术进行可行性评价, 并对未来硼行业的一些若干技术提出一些看法, 希望能对发展硼行业生态工业有所益处。

收稿日期: 2008-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50374022)

作者简介: 钱洪伟(1979-), 男, 博士生, 从事硼镁铁矿资源环境评估研究, hwqian88@yahoo.com.cn; 薛向欣(1954-), 男, 教授, 博士生导师, 从事冶金资源与环境保护研究。

2 硼砂的生产加工技术

硼砂是一种重要的化工产品,作为硼产品的一种,广泛应用于冶金、陶瓷、航天等工业部门。我国自硼砂生产工业化以来,曾短时采用过酸法,即先用硫酸法制硼酸,再用纯碱中和制硼砂的工艺路线。但是酸法腐蚀严重,对设备材质要求高,母液不能回收,硼收率低,又需要较高硼矿品位,因此该法被淘汰。与此同时,我国开始研究具有中国特色的碱法生产流程,即常压碱解法、加压碱解法、碳碱法等。

2.1 西藏天然硼砂矿生产硼砂

西藏天然硼砂矿所含杂质少、硼矿品位高,具有疏松、多孔、比表面积大的特性,因此该矿容易加工。目前工业上生产硼砂多采用碳碱法,但此法存在工业流程长、设备繁多等缺陷。目前已经研究出运用有机絮凝剂通过絮凝沉降的途径来提取硼砂,不仅工艺流程短、设备简单、“三废”少,而且收/得率可高达94%,具有良好的经济效益和社会效益^[6]。

2.2 硼镁矿制硼砂

硼镁矿在我国的硼资源中储量较大,主要分布于辽宁、西藏等地。辽宁的硼镁矿由于矿石坚硬,不易直接加工,需首先进行焙烧,然后在加压的情况下通入二氧化碳进行碱分解制取硼砂,工艺流程长,投资大,回收率低,资源浪费严重。近几年,在我国西藏发现的硼镁矿属于库水硼镁矿,所含杂质少,矿石品位较高,且具有疏松多孔,比表面积大的特性,所以加工相对容易。

2.2.1 西藏硼镁矿制取硼砂

鉴于西藏硼镁矿自身特点,在常压下利用碳酸钠、碳酸氢钠作分解剂制取硼砂的生产工艺^[7],不仅省去了矿石煅烧、加压碱解、碳化处理,蒸发浓缩工序,缩短了工艺流程,节约了建厂投资,而且分解率达97%,收/得率达95%,产品质量符合GB 537—97一等品标准(如图2)。

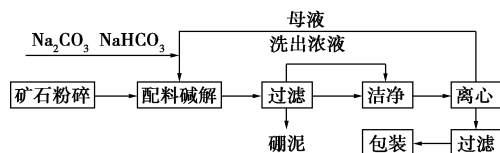
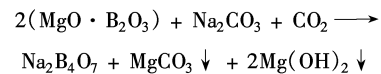


图2 工艺流程图

2.2.2 其他地方硼镁矿制取硼砂

工业上由硼镁矿生产硼砂多采用碳碱法,还有常压碱解和加压碱解工艺,这3种工艺都需要经过预处理,即选矿、焙烧和粉碎。碳碱法生产硼砂是用

碳酸钠作分解剂,碳解总反应如下^[8]:



碳碱法加工硼镁矿制硼砂有操作条件好、适于加工低品位矿石的特点,还可应用于硼镁铁矿的综合利用。

2.3 钠硼解石复合矿制取硼砂

西藏北部和青海海西地区有较大储量的高品位钠硼解石-硼镁石复合矿,由于矿型特殊,缺乏经济合理的加工方法。为了更好地利用青藏地区的硼资源,根据该矿型的特点,用两步碱解法制取硼砂新工艺^[9]的试验表明(图3),该方法具有收率高、耗碱量低,与碳碱法相比工艺流程短,设备投资少,更易于工业化实施。

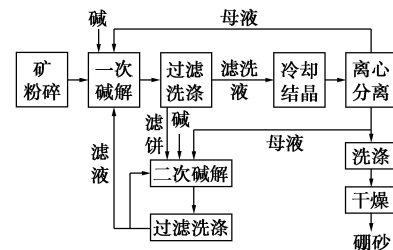


图3 两步碱解法制取硼砂工艺流程

3 硼酸的生产加工技术

硼酸是一种重要的化工原料,在我国目前工业硼酸生产中,有硫酸分解一步法和硼砂硫酸中和二步法。

3.1 硼酸一步法工艺

硫酸法^[10]是从硼镁石矿制取硼酸的主要方法。该法是在一定温度下用硫酸分解硼镁石矿,使矿石中的 B_2O_3 以 H_3BO_3 的形式转入液相中,然后分离出残渣和含硼酸的滤液,控制滤液中 H_3BO_3 和其他杂质的浓度,利用硼酸溶解度随温度降低而减小的性质,冷却滤液使硼酸从液相中析出。

该工艺具有无需焙烧、工艺技术成熟、流程简单等优点,被国内许多硼酸生产厂采用。一步法生产硼酸的预选提取率不高是其发展的主要障碍。

3.2 二步法硼酸工艺

两步法^[11]硼酸生产主要是靠硼砂硫酸中和法,该法生产的硼酸量占全国总产量的90%,分析此生产工艺,硼砂硫酸中和的产物是硼酸和硫酸钠,它们的分离是依据在水溶液中不同温度下的溶解度特性,先低温冷却结晶出硼酸,后高温蒸发分离出硫酸钠,分离出硫酸钠后的母液返回溶解硼砂进行循环。

该法具有流程短、技术成熟、无环境污染等优点(如图 4)。

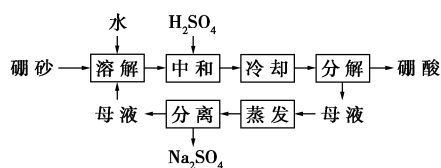


图 4 硼砂中和生产硼酸的工艺流程图

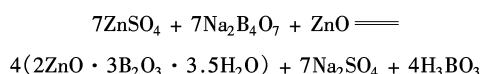
4 金属硼酸盐的生产加工技术

4.1 硼酸锌阻燃剂

硼酸锌(ZB)为白色结晶细微粉末^[12],是一类无机添加型阻燃剂,其中产量最大、应用最广泛^[13]的是 2335 型(2ZnO·3B₂O₃·3.5H₂O)。该产品是 1970 年由美国硼砂和化学品公司(U. S. Borax & Chem. Corp.)开发的专利产品商品名为 FirebrakeZB。硼酸锌简称 ZB,按其组成不同常用的硼酸锌有许多牌号^[14],目前应用最广泛的是 2335 型硼酸锌。硼酸锌的生产有硼砂复分解法和硼酸中和法。

4.1.1 硼砂复分解法

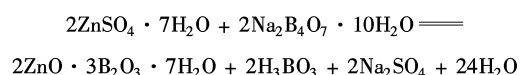
以硼砂和硫酸锌为原料,在水溶液中加热搅拌进行合成(复分解)反应:



从反应可知,生成硼酸和硫酸钠 2 种副产品,要使 2 种副产品分离出来并使用母液循环使用,处理工序是相当繁杂的。

4.1.2 七水硼酸锌合成方法

采用硫酸锌、硼砂合成七水硼酸锌,反应式如下^[15]:



4.2 硼酸铝晶须材料

硼酸铝晶须^[16]($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3$)晶须材料具有耐高温、耐酸和碱等化学性能^[17]。硼酸铝晶须的制备方法不少,从工艺路线上可以分为气相法、熔融法、助熔法和水热法^[18]。助熔法是在供氧化铝和供氧化硼的物质中加入助熔剂,生长硼酸铝晶须,水热法是用硼酸铝凝胶在反应器中加热、加压反应制得硼酸铝晶须。不同的制备方法制取的晶须,其组成和大小不同,收率也不等。

4.3 硼酸钙

硼酸钙($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)是一种重要的新兴化工产品,在我国尚处于研究开发阶段,还未形成一定

规模的生产,其产品主要依赖进口^[19]。硼酸钙的生产方法很多,如硼酸石灰乳法、硼砂氯化钙石灰乳法、与硼砂生产配套的硼砂石灰乳法等,但由于工艺及成本等因素,限制了这些方法的发展。根据营口地区的硼矿优势,由多硼酸钠、石灰乳法制取硼酸钙的新工艺,以硼镁石制取硼砂的设备可直接生产硼酸钙,大大地降低了设备投入,原材料、能源的消耗,开辟生产硼酸钙的新途径。

5 其他硼化合物的生产加工技术

国外的含硼产品及硼精细化学品发展十分迅速,品种也很多,我国的硼化物工业近年来已经有了很大的发展,除了上面介绍的几种外,还有很多无机、有机硼酸盐产品,如用于核防护的重要材料¹⁰B 系列产品,随着我国核电站的建立和发展,其需求量将十分可观^[20];随着化学工业、汽车工业的发展,也将催生有机硼化物硼酸酯^[20]、烷基硼类迅猛发展起来。此外还有氟硼酸盐系列化合物、硼金属化物及氮化硼^[20]等硼化合物。

6 硼铁矿火法分离的生态工艺衍生关键性技术

辽东翁泉沟硼铁矿是我国特大型硼资源基地,位于辽宁省凤城市刘家河乡与西门子乡的交界处,是一个硼、铁共生并含铀的特大型沉积变质再造型硼矿床。由于选矿及铀的放射性问题^[21],因此使之至今未能得到较好的开发利用。东北大学、本钢集团等单位在国家“十五”科技攻关课题支持下,开发了硼铁矿火法分离工艺,掌握了提炼硼铁矿的关键性技术工艺。该工艺首先将硼铁矿进行粗粒抛尾选矿,选出含硼铁精矿,尾矿为硼精矿,是硼化工的优质原料。然后,将含硼铁精矿入高炉进行第一次铁硼分离,得到产品为含硼生铁,同时产生富硼渣。经缓冷处理后用于生产硼酸或硼砂,值得强调的是,该工艺经评价属于清洁生产工艺^[22]。

以硼铁矿火法分离关键性技术工艺为主线,参照并借鉴已有化工矿产资源关键性技术研发特点以及产业链系统,初步构建了硼铁矿火法分离关键性技术工艺的相关产业链系统(如图 5)。当然,由于火法分离工艺以及相应生态产业链在实际过程中,无论是在技术还是成本上都存在暂时难以克服的障碍,需要在以后发展硼工业生态系统进程中不断完善。

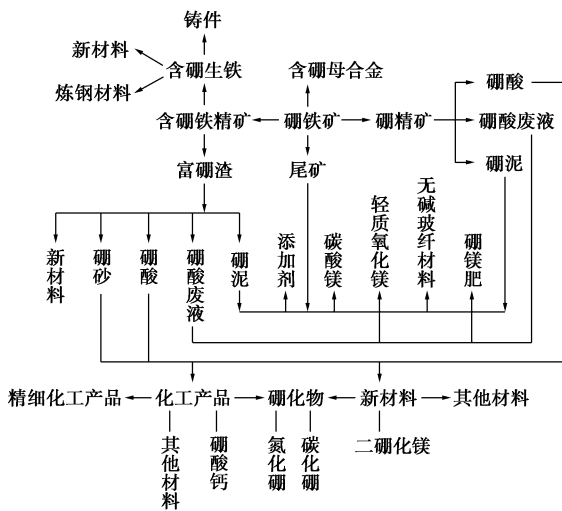


图5 硼铁矿火法分离关键性衍生技术及产业链

7 结论与展望

发展硼行业生态工业系统最为关键之处就是关键性链接技术的开发,因此全面掌握涉硼企业的工艺技术并进行合理的生态化技术改造或更新成为当前乃至以后进行硼工业生态系统构建的首要跨越的堡垒。而且,从硼产品需求意义上来说,我国的硼化物产品及含硼材料,虽然有几个品种达到了世界水平,但由于品种少,应用领域窄,产量低(有的只有几十千克),很难取得经济效益。因此,为适应国民经济各部门和我国高新技术产业发展的需求,硼行业要抓住技术进步这个关键,在已有涉硼科研院所的基础上,继续加大资金投入,进行产学研合作,开展替代技术、减量化技术、资源化技术、系统化技术的开发工作。例如对上述翁泉沟硼镁铁矿的火法分离技术进行重点突破^[23-24]。同时配合进行硼资源开发全流程优化体系的研究,为进一步发展硼行业生态工业的目标做好基础性研究工作。

参考文献

[1] 周哲,刘征,李有润,等.系统集成方法在磷煤化工生态工业示范基地规划中的应用[J].现代化工,2005,25(增刊):1-2.

- [2] 段宁,孙启宏,傅泽强.我国制糖(甘蔗)生态工业模式及典型案例分析[J].环境科学研究,2004,17(4):29-30.
- [3] 郑学家.硼及硼酸盐产品开发和前景[J].无机盐工业,2005,37(4):1-3.
- [4] 李光昕.利用硼泥综合技术点泥成“金”[J].建材工业信息,2002(6):34.
- [5] 徐惠娟,袁海涛,高佳令.相转移催化技术在无机化工中的拓展[J].当代化工,2002,31(2):105.
- [6] 王国宏,方正东.由西藏天然硼砂矿提取硼砂的工艺研究[J].海湖盐与化工,2002,32(4):5-7.
- [7] 赵龙涛,李入林,石昌.硼镁矿常压法制取硼砂的工艺研究[J].应用化工,2002,31(1):29-31.
- [8] 王黎明,王牧.硼镁矿粉转化成硼砂的机理研究[J].无机盐工业,2005,37(1):31-33.
- [9] 郭光远.钠硼解石复合矿制取硼砂新工艺中试研究[J].化学工程师,2005(3):58-59.
- [10] 朱建华,魏新明,马淑芬,等.硼资源及其加工利用技术进展[J].现代化工,2005,25(6):26-29.
- [11] 曹吉林,白鹏,谢英惠.硫酸中和硼砂制硼酸新工艺研究[J].河北工业大学学报,2000,29(5):37-40.
- [12] 张亨.硼酸锌的性质、生产及阻燃应用[J].合成材料老化与应用,2002(4):39-42.
- [13] 李玉玲,景晓燕,董国君,等.阻燃剂硼酸锌的合成[J].应用科技,2000,27(11):27.
- [14] 刘少敏,张明玖,吕秉玲.生产低水硼酸锌现状的分析及新生产工艺的提出[J].宁夏工学院学报:自然科学版,1996,8(4):69-71.
- [15] 石玲斌.七水硼酸锌的制备[J].昆明理工大学学报:理工版,2003,28(2):14-16.
- [16] 孙新华.硼酸铝晶须的应用和制备[J].化工新型材料,1998(4):33-35.
- [17] 陈若愚,王国平,刘小华.硼酸铝晶须的制备和表征[J].化工矿物与加工,2002(8):10.
- [18] 孙忠良,荣丽萍,姚国琦.硼镁石制取硼酸钙工艺研究[J].辽宁化工,2003,32(5):196-198.
- [19] 王文侠,李洪玲.硼酸钙的合成方法探析[J].河南化工,2001(5):4.
- [20] 金鑫.硼资源的深加工[J].辽宁化工,2001,30(7):320-321.
- [21] 朱训.中国矿情[M]//非金属矿产.3卷.北京:科学出版社,1999.
- [22] 安静,刘素兰,薛向欣.硼铁矿火法分离工艺清洁生产评价[J].东北大学学报:自然科学版,2006,27(9):998.
- [23] 冉启培.我国硼工业的现状和动向[J].化学世界,1998(11):569.
- [24] 冉启培.庆祝中国硼工业建立45周年[J].辽宁化工,2001,30(7):280-281. ■

欢迎登陆《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近10年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎登陆《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。