



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03128749.2

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1202005C

[22] 申请日 2003.5.9 [21] 申请号 03128749.2

[71] 专利权人 大连理工大学

地址 116012 辽宁省大连市中山路 158 号

[72] 发明人 胡德生 仲剑初 王洪志

审查员 孙跃飞

[74] 专利代理机构 大连星海专利事务所

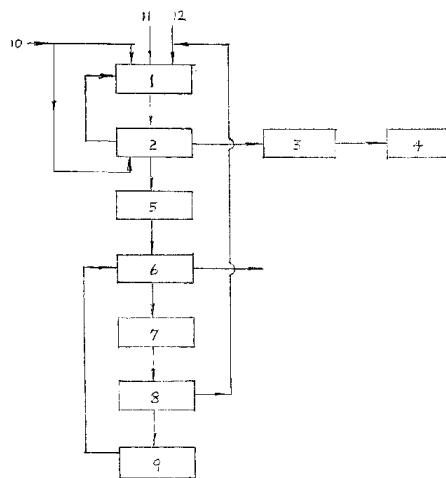
代理人 史学松

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 由硼砂和石灰制造偏硼酸钙的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种由硼砂和石灰制造偏硼酸钙  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (其中:  $n = 2, 4$  或  $6$ ) 及副产物综合利用工艺过程。该方法由(1)钙化, (2)过滤, (3)干燥, (4)产品, (5)蒸发, (6)碳酸化, (7)冷却结晶, (8)离心分离, (9)硼砂车间工艺过程组成。将硼砂和石灰直接在  $\text{pH} \geq 11$ , 低于  $45^\circ\text{C}$  钙化反应 3 - 16 小时, 产物经过滤, 干燥获得。滤液经蒸发、碳酸化、冷却结晶、离心分离回收硼砂, 以及含有大量碳酸钠和少量硼酸二钠的母液和洗水作为由硼镁矿制造硼砂的原料, 实现钠盐和硼酸盐充分有效利用, 降低了生产成本, 适应市场需要。



1、一种用硼砂和石灰制备偏硼酸钙的方法，其特征在于本方法是直接用原料硼砂和石灰，按它们的摩尔配比  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} : \text{CaO}$  为 1: 0.8—1.1，钙化反应的 pH 值  $\geq 11$ ，温度低于  $45^\circ\text{C}$ ，液固比为 2—8: 1，在搅拌下反应 3—16 小时，产物经过滤、干燥，得到偏硼酸钙的二水合物产品；滤液经蒸发、碳酸化、冷却结晶、离心分离回收硼砂；含有大量碳酸钠和四硼酸二钠的母液及洗涤水作为由硼镁矿制造硼砂的原料。

2、按照权利要求 1 所述偏硼酸钙的制备方法，其特征在于所用原料石灰为石灰粉或消石灰粉或除去杂质配制成的石灰乳；粉体物料可直接加入或调成浆状后加到反应罐。

3、按照权利要求 1 所述偏硼酸钙的制备方法，其特征在于钙化反应的料浆分离是用板框压滤机过滤，滤饼用清水洗涤，洗水返回到钙化配料。

4、按照权利要求 1 所述偏硼酸钙的制备方法，其特征在于偏硼酸钙的干燥过程是采用旋转闪蒸干燥机或流化床干燥机或中空桨叶搅拌式干燥机，制取二水偏硼酸钙时，干燥温度为  $120-300^\circ\text{C}$ 。

5、按照权利要求 1 所述偏硼酸钙的制备方法，其特征在于滤液通过蒸发除水后，在浓缩液的比重为 1.25—1.30 时，用通入二氧化碳气体使料液碳酸化，将偏硼酸钠转化为四硼酸钠  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和碳酸钠回收利用；碳酸化的条件为：碳酸化气体压力为 0.2-0.7Mpa，二氧化碳浓度高于 5%，温度为  $55-70^\circ\text{C}$ ，终点的料液 pH 值为 9.0-10.2。

6、按照权利要求 1 所述偏硼酸钙的制备方法，其特征在于四硼酸钠与碳酸钠的分离是经冷却降温，四硼酸钠以硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  形式结晶出来，冷却结晶的终点温度  $25-35^\circ\text{C}$ ，硼砂结晶与母液用离心机分离，用清水洗净硼砂中的碳酸钠，硼砂回收作原料。

## 由硼砂和石灰制造偏硼酸钙的方法

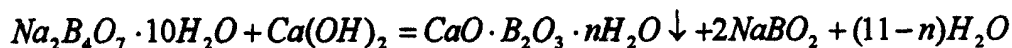
**技术领域** 本发明涉及一种硼砂和石灰制造偏硼酸钙  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (其中:  $n=2, 4$  或  $6$ ) 及副产物综合利用工艺过程。

**背景技术** 偏硼酸钙在自然界中不存在。前人研究结果表明:“合成偏硼酸钙的复杂性在于它必须在 pH 值高于 11 时才能生成;而在这样高的 pH 值下,过剩的钙就会成为氢氧化钙析出,这通常会降低偏硼酸钙结晶的纯度。”因此,文献中推荐的实验室合成的方法是用  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=0.93-0.50$  (即硼砂与氢氧化钠的混合物) 溶液去沉淀氯化钙溶液,而且前者必须比氯化钙大大过量 (三倍)。

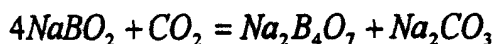
工业上以硼砂为原料直接制造偏硼酸钙的方法,只有以硼砂、钙盐与石灰乳进行复分解反应的方法,其中钙盐可以是氯化钙、硫酸钙或硝酸钙,也可以是氧化钙与相应的酸的混合物。严格控制原料的配比,可以制出工业适用的偏硼酸钙。这类方法的共同缺点是为了获取理想的产品,母液中除了钠盐外,还有一定数量的硼酸盐,两种盐难于完全分离,这就限制了回收钠盐的应用领域及市场价格,降低了生产的经济效益。

**发明内容** 本发明由硼砂和石灰制造偏硼酸钙  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (其中:  $n=2, 4$  或  $6$ ) 的工艺过程是直接原料硼砂和石灰 (石灰粉、消石灰粉或石灰乳),按它们的摩尔比  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} : \text{CaO}$  为  $1 : 0.8-1.1$  进行钙化反应, pH 值  $\geq 11$ , 温度低于  $45^\circ\text{C}$ , 液固比为  $2-8 : 1$ , 在搅拌下反应  $3-16$  小时,产物经过滤、干燥,得到偏硼酸钙的二水合物或四水合物产品;滤液经蒸发、碳化、冷却结晶、离心分离回收硼砂;含有大量碳酸钠和四硼酸二钠的母液及洗涤水作为由硼镁矿制造硼砂的原料,从而实现了钠和硼的充分有效综合利用。

本发明的特点是按照以下反应实现的,钙化反应为:



反应以  $\text{NaBO}_2$  来保持介质 pH  $\geq 11$  碱性条件和移出硼砂带入的钠,副产  $\text{NaBO}_2$  水溶液经过碳化反应:



转化成的  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  经过冷却,以  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  形式结晶出来。经离心分离后,硼砂返回制偏硼酸钙;母液含大量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和少量  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  送往以硼镁矿为原料制造硼砂的车间作为原料使用。

因此,本工艺过程实质上是以硼镁矿和石灰石为原料制造偏硼酸钙,而硼砂只是中间产品。

**附图说明** 本发明偏硼酸钙的生产工艺过程可见说明书附图 1:

其中：1—钙化，2—压滤，3—干燥，4—产品（偏硼酸钙），5—蒸发，6—碳酸化，7—冷却结晶，8—离心分离，9—硼砂车间，10—清水，11—石灰，12—硼砂。

本发明所用的石灰原料（11）可以是质量合乎化工用的石灰粉（CaO）或消石灰粉  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。可以直接使用粉体，也可以在调浆罐里将粉体物料与硼钙洗水混合成浆状，用压缩气体或泵打入钙化罐中。若石灰质量不理想，则可设置化灰机将灰中的杂质未分解的石灰石及过烧的石灰块粒除去，制成石灰乳使用。

钙化反应罐（1）一般可用敞口式，也可以是有封头的罐，但都应有搅拌装置。在钙化反应罐中按工艺要求的液固比 2—8：1 装入制钙过程的洗水和清水，然后，按钙化反应物料的摩尔配比，视所用石灰的质量以  $\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  为 0.8-1.1：1 在搅拌下加入所需的石灰粉（11）（消石灰粉或石灰乳）和硼砂（12），反应温度低于  $45^\circ\text{C}$ ，反应 3—16 小时。随后将钙化罐里的料浆送去用板框压滤机（2）过滤，滤饼经清水洗去偏硼酸钠后送去干燥，洗水返回到钙化配料。干燥（3）采用旋转闪蒸干燥机或流化床干燥机或中空桨叶搅拌式干燥机，制取四水偏硼酸钙时，干燥温度  $\geq 105^\circ\text{C}$ ，制取二水偏硼酸钙时，温度  $\geq 120^\circ\text{C}$ 。具体可按照用户要求，控制干燥温度和时间，可生产出含  $\text{B}_2\text{O}_3$  34—35% 的四水偏硼酸钙，也可生产出含  $\text{B}_2\text{O}_3$  40—42% 的二水偏硼酸钙；过滤出的钙化母液送往蒸发器（5），除水蒸发浓缩至比重 1.25—1.32，即送至碳酸化反应器（6），用硼砂车间（9）的碳解尾气将偏硼酸钠溶液碳酸化，温度  $55-72^\circ\text{C}$ ，碳酸化气体压力为 0.2-0.7Mpa，当溶液 pH 值降到 9.0-10.2 反应即结束。随后将料液排至冷却结晶器（7），冷却至  $25-35^\circ\text{C}$ 。硼砂以  $\text{Na}_2\text{O}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  形式结晶出来，经离心分离（8）后，用清水洗去硼砂中夹带的母液，得到的硼砂返回钙化罐作为原料，滤液送往硼砂车间（9）作为原料使用。（每一吨偏硼酸钙二水物产品，可回收碳酸钠 280—300 公斤， $\text{Na}_2\text{O}_4\text{O}_7$  25 公斤左右）。该硼砂车间是以硼镁矿、纯碱和石灰石为原料，采用传统的碳碱法工艺制造硼砂。

浓缩后的偏硼酸钠溶液，可用硼砂厂碳解罐排放尾气中的  $\text{CO}_2$  来碳酸化，条件是：压力 0.2-0.7Mpa，气体中  $\text{CO}_2$  浓度  $> 5\%$ 。碳酸化反应器可以是鼓泡塔、泡罩塔或两者的结合形式。

分去硼砂后的母液与洗水一并送往硼砂车间（9）作为原料使用，硼砂装置中设有许多带搅拌并有蒸汽夹套加热的碳解罐，其中装有焙烧后的硼镁石矿粉和补加入的碳酸钠溶液，通以石灰窑的窑气（含  $\text{CO}_2$  30—36% 的气体），在 0.5Mpa 压力以上，于  $125-135^\circ\text{C}$  将含硼矿物分解，生成可溶性的硼酸钠盐和不溶性的碱式碳酸镁及碳酸镁，经过压滤，将碳解液冷却，硼砂即结晶出来。从碳解罐排放出的尾气含  $\text{CO}_2$  在 5—20%，压力在 0.4Mpa 以上，可用来将偏硼酸钠溶液碳酸化。

本工艺过程实现了钠盐和硼酸盐的充分有效综合利用，降低了生产成本，适应市场价格。

## 具体实施方式

### 实施例 1

在一敞口带搅拌机的钙化反应罐中，加入硼钙洗水  $1.5\text{m}^3$ ，清水  $1.7\text{m}^3$ ，开动搅拌机，加入化工用石灰粉  $158\text{kg}$ ，加入硼砂  $1000\text{kg}$ （含回收的硼砂  $456\text{kg}$ ）在常温下反应 8 小时。反应结束后，用料浆泵将硼钙料泵送至板框压滤机过滤、进料压力  $0.4\text{Mpa}$ ，过滤出的母液自流入钙母液中，随后用加料泵将母液加入双效蒸发器中，控制末效料液的比重，当达到 1.28 时将溶液排至浓液槽。用浓液泵将浓液加入碳化塔，调节冷却水量保持塔底液体温度在  $65^\circ\text{C}$ ，通入硼砂车间来的碳解尾气，保持进气压力在  $0.4\text{Mpa}$ ，碳化后的尾气送入尾气罐，作为全厂压缩气源使用。当碳化塔底液体的 pH 值降到 9.8 以下，就可将塔料液内排放至硼砂冷却结晶罐，启动搅拌机，通入冷却水将料液冷却，使硼砂结晶出来，待料液的温度降至  $30^\circ\text{C}$  即可出料。含硼砂的结晶的料浆经过离心机分离，自用少量清水洗去硼砂中夹带的母液后，得到回收的硼砂  $456\text{kg}$ ，返回钙化罐作为制偏硼酸钙的原料，离心机分出的硼砂母液和洗水共  $736\text{kg}$ ，（其中含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $129\text{kg}$ ， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $26\text{kg}$ ）送往硼砂车间配料，再加入硼矿粉和少量纯碱，通入石灰窑气，进行加压碳解，使硼矿石中的硼转变成可溶性  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ，通过冷却结晶制成硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

在压滤机上的偏硼酸钙滤饼，经过清水洗去夹带的偏硼酸钠溶液，直至洗水的 pH  $< 9$  之后即可卸料。洗水全部返回配料。湿的滤饼送往旋转闪蒸干燥机，用温度高于  $280^\circ\text{C}$  的热风干燥，干燥后的成品为二水偏硼酸钙，成品含  $\text{B}_2\text{O}_3$   $41.5\%$ 、 $\text{CaO}$   $35.1\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$   $< 0.5\%$ ，重量  $411.5\text{kg}$ 。

### 实施例 2

在一敞口带搅拌机的反应罐中，加入硼钙洗水  $1.5\text{m}^3$ ，清水  $1.7\text{m}^3$ ，启动搅拌机，加入含  $\text{CaO}$   $71\%$  的消石灰粉  $213\text{kg}$ ，再加入硼砂  $1000\text{kg}$ （其中含回收的硼砂  $451\text{kg}$ ），在常温下反应 9 小时，反应结束。用泵将料浆压送至压滤机。压滤，滤饼洗涤，母液蒸浓，偏硼酸钠溶液碳酸化，冷却硼砂结晶和离心分离硼砂等操作过程同实例一，得到回收的硼砂  $451\text{kg}$ ，送硼砂车间的碳碱液（硼砂母液和洗水） $715\text{kg}$ ，其中含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $129\text{kg}$ ， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$   $22\text{kg}$ 。

从压滤机卸下的经过洗涤后的偏硼酸钙滤饼送往旋转闪蒸干燥机，用温度高于  $300^\circ\text{C}$  的热风干燥，得到成品  $427\text{kg}$ ，其含  $\text{B}_2\text{O}_3$   $41\%$ 、 $\text{CaO}$   $35.4\%$  和  $\text{Na}_2\text{O}$   $< 0.5\%$ 。

### 实施例 3

在一敞口带搅拌机的反应罐中，加入硼钙洗水  $1.5\text{m}^3$ ，清水  $0.8\text{m}^3$ ，启动搅拌机，加入含  $\text{CaO}$   $150\text{g/L}$  的石灰乳  $0.94\text{m}^3$ ，再加入硼砂  $1000\text{kg}$ （含回收的硼砂  $450\text{kg}$ ），反就 6 小时结束。用泵将料浆压送至压滤机。压滤，滤饼洗涤，母液蒸浓，偏硼酸钠溶液碳酸化，冷却硼砂结晶和离心分离硼砂等操作过程同实例一，得到回收的硼砂  $450\text{kg}$ ，送硼

砂车间的碳碱液（硼砂母液和洗水）710kg，其中含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  128kg， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  21.5kg。

从压滤机卸下的经过洗涤后的偏硼酸钙滤饼送往中空桨叶式搅拌干燥机，用 0.5Mpa 蒸汽加热干燥，物料停留时间 1 小时，出料温度 120℃，得到成品 422kg，其含  $\text{B}_2\text{O}_3$  41.6%、 $\text{CaO}$  33.4%和  $\text{Na}_2\text{O}$  <0.5%。

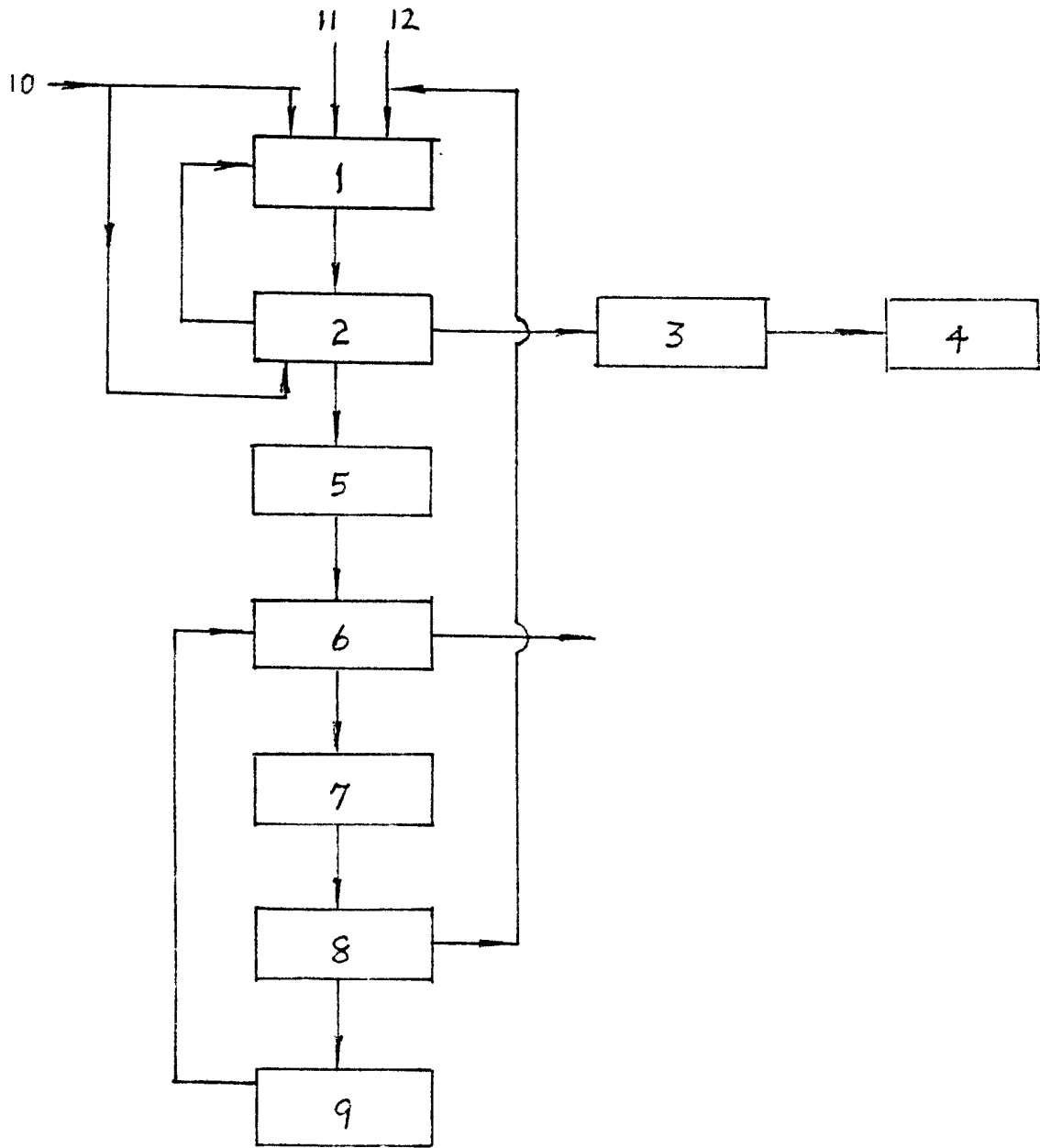


图 1