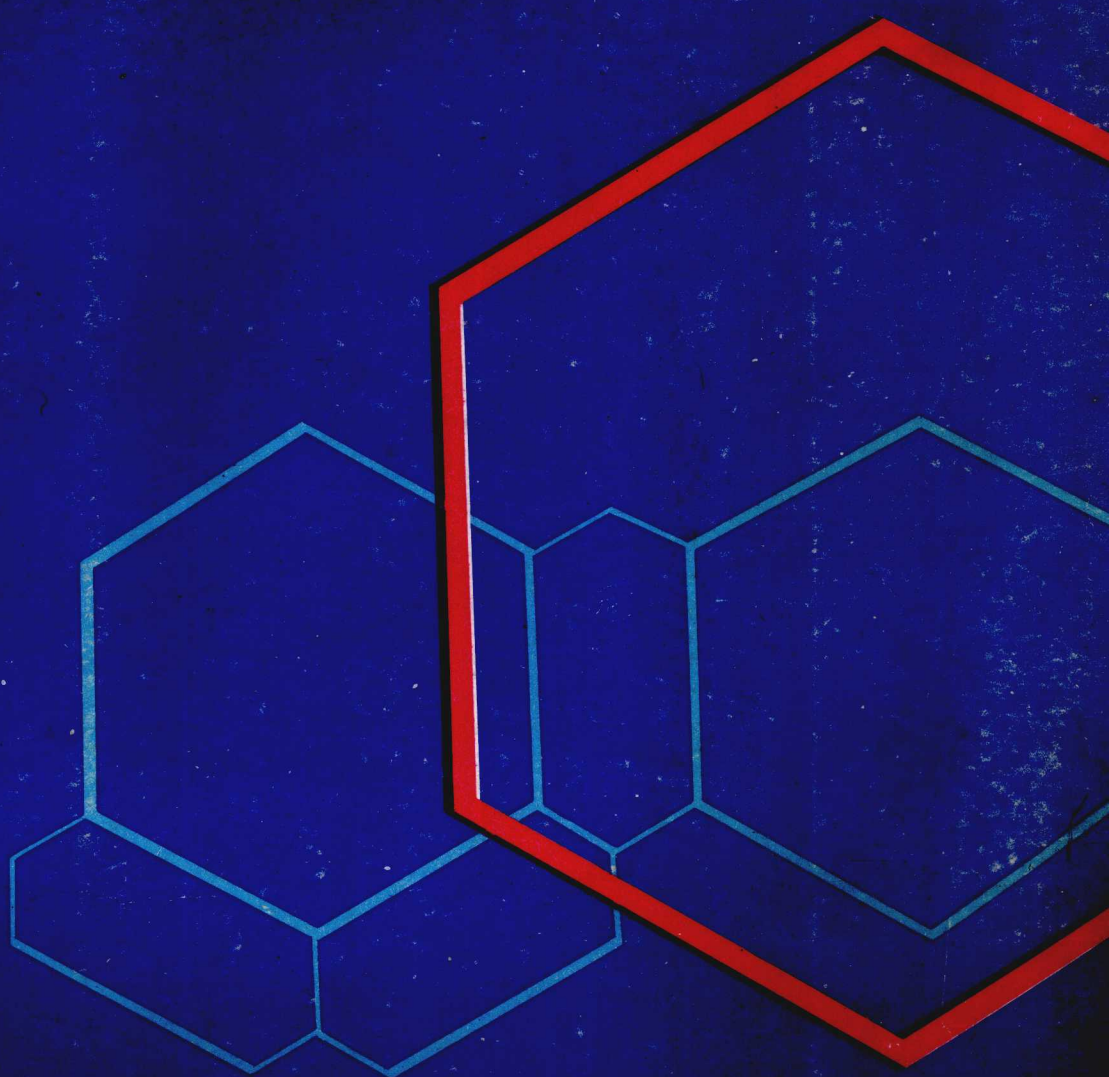


硼化物的制造与应用

冉启培 姚 健 主编
郑学家 杨子怀



penghuawu

内 容 提 要

本书主要论述硼镁矿加工制取硼砂、硼酸和34种精细硼产品的生产工艺,简要介绍了硼矿资源开发及选矿,反映了辽宁乃至全国硼化工发展的历史概况及现状,并对硼肥的制造与应用做了系统介绍。

本书还搜集了有关硼化物的各种物理化学数据,以供查阅。本书可供从事硼工业生产的工人、技术人员和干部阅读,也可供轻工、纺织、电子、日用化工、建材、医药、土壤肥料、植保、国防尖端、无机盐生产部门以及大专院校教学和科研参考。

硼化物的制造与应用

Penghuawu De Zhizao yu ying yong

冉启培 姚 樾 主 编
郑学家 杨子怀

辽宁科学技术出版社出版 (大连版)

大 连 第 二 印 刷 厂 印 刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 43 5/8 字数: 1,050 千字

1985年12月第1版 1985年12月第1次印刷

责任编辑: 郑学家 王玉哲 插 图: 矫 捷

封面设计: 李文章

印数: 1—3,000

统一书号: 15205·144 (委托出版) (平) 定价: 9.75 元

大 8 8 0 1 (精) 定价: 11.70 元

前 言

一九五六年我国第一座硼矿山和利用国产硼镁矿制取硼砂的加工厂在辽宁诞生。

建国以来，在党的领导下，在我们敬爱的周总理亲自过问和关怀下，经过广大工人、技术人员和干部的辛勤努力，我国硼工业的发展突飞猛进。硼矿加工制成的含硼产品，除满足国内各部门需用外，还可出口。

辽宁省素有“硼省”之称，硼矿的蕴藏量得天独厚，占全国第一位。迄今，全省已经建立起硼矿开采、选矿、含硼基本产品和硼精细化工产品的加工制造和比较完整的工业体系，对改变我国硼工业的面貌，做出了一定的贡献。同时对硼矿综合利用和三废治理进行了多种途径的探索，取得了一些经验和成果。我国在硼镁矿加工技术方面确有许多独创之处，甚至可以说有的加工技术为国外所不及，很需要我们加以总结和整理。

一九六四年化学工业部在内部发行了《硼镁矿制取硼砂》一书以来，还没有关于硼工业的比较完整的专门书籍。从事硼工业的工作人员迫切盼望反映我国硼工业现状、具有中国特色的比较系统的书籍问世。

为了适应四个现代化建设的需要，总结近三十年来辽宁硼工业所取得的基本经验和成果，我们在辽宁省石油化学工业局的支持和帮助下，根据多年来辽宁硼工业在生产、科研及矿山开发积累起来的资料，并吸取借鉴国内外近年来的经验和新成果，加以系统整理，编写了这本书，把它奉献给从事硼工业的工人、技术人员和干部。同时也期望此书能够对硼化物在轻工、纺织、电子、日用化工、建材、医药、土壤肥料、植保、国防尖端技术等行业和部门的扩大推广使用，为无机盐生产和大专院校的教学，提供一些参考，并有所裨益。如果本书对我国硼工业的发展能起到一点承前启后的作用，编者将感到欣慰和受到鼓舞。

参加本书编写的有：冉启培、郑学家、杨子怀、陈树萱、刘廷刚、汪长敏、姚樾、王守立、郭云德。

冉启培、姚樾、郑学家、杨子怀担任本书主编，对原稿进行修改、补充和增删，并多方征求意见，最后定稿，完成了本书的编写。

本书承蒙大连工学院吕秉玲副教授、中国科学院林业土壤研究所朱琦副研究员、辽宁省石油化学工业局副总工程师李太俊、辽宁省石油化学工业局乐久成处长校验和审阅。

化学工业部和辽宁省石油化学工业局的领导以及各市、地主管局，各生产厂、矿山、省、市科研所的领导对本书的编写工作给予了莫大关心、支持和鼓励，对此，我们表示深切的谢意！

本书编写过程中，承蒙化工部天津化工研究院以及全国从事硼工业的同志和辽宁各生产厂、矿山及科研单位，提供了许多宝贵的资料和很好的意见，给编写工作以很大的支持和帮助。对他们的热忱，我们也表示深切的谢意！

编写本书是一次尝试和探索。由于我们的水平不高，缺乏经验，可能存在一些错误和不当之处，敬请读者批评指正。

编写的几点说明

(1) 本书涉及到的无机硼化物,根据中国化学会《无机化学命名原则》命名。其中通称的硼酸铅、硼酸钙和硼酸镁,实际上属于偏硼酸盐类,故把这一类化合物归属到偏硼酸盐一节中。有机硼化物也按规定命名。在叙述时,除列出分子式外,并附结构式。

(2) 本书引用的数据和资料,不单独列注,均附备章后面的参考文献和资料中。

(3) 关于硼矿石的焙烧在硼砂制取的章节中进行了专门介绍,故在硼酸制取中涉及到焙烧工艺时,均不再赘述。

(4) 为全面了解辽宁省精细硼产品全貌,除了介绍工业品外,其他规格如试剂产品也一并列入。在介绍个别品种时参照了国内产品标准及消耗定额。

(5) 微量元素肥料日益引起人们的重视,特别是硼肥,本书较系统地进行了介绍。

(6) 对辽宁省尚未生产的几种精细硼产品及金属硼化物的制取方法与性质,在附录中也进行简介。

(7) 为便于参考和查阅,着眼于实用,使本书带有手册性,我们较广泛地搜集了国内外有关硼化物的物理化学数据、产品技术标准等列为附录,详见目录。

目 录

第一章 结 论	(1)
第一节 硼工业概况	(1)
第二节 硼工业的发展	(3)
第三节 硼工业的展望	(10)
参考文献及资料	(12)
第二章 硼矿资源及开发	(13)
第一节 概 述	(13)
第二节 硼矿资源的开发	(14)
第三节 硼矿的选矿	(19)
参考文献及资料	(25)
第三章 硼镁矿加工工艺	(26)
第一节 硼镁矿加工制取硼砂	(26)
一. 国外硼砂生产工艺简介	(26)
二. 国内硼砂生产工艺发展简述	(29)
三. 工业硼砂质量指标	(41)
四. 硼镁矿的焙烧	(42)
五. 熟矿石的粉碎	(62)
六. 碳碱法制取硼砂	(63)
七. 加压碱解法制取硼砂	(113)
八. 硫酸法制取硼砂——先制取硼酸再加纯碱中和	(138)
九. 酸碱联产法制取硼砂	(139)
第二节 硼镁矿加工制取硼酸	(141)
一. 国内外发展概况	(141)
二. 工业硼酸质量指标	(142)
三. 硫酸法制取硼酸	(143)
四. 硼砂硫酸酸化法制取硼酸	(170)
五. 碳氨法制取硼酸	(173)
六. 盐酸法制取硼酸	(189)
七. 电解电渗析法制取硼酸	(202)

八. 盐酸分解——有机溶剂萃取法制取硼酸.....	(207)
九. 多硼酸钠法制取硼酸.....	(210)
参考文献及资料.....	(227)
第四章 精细硼产品	(229)
第一节 概 述.....	(229)
第二节 单 质 硼.....	(231)
一. 综 述.....	(231)
二. 晶体元素硼.....	(232)
三. 无定形元素硼.....	(233)
四. 高纯元素硼.....	(234)
五. 硼—10同位素.....	(235)
第三节 氧化硼.....	(237)
第四节 硼酸及硼砂.....	(239)
一. 电容器硼酸.....	(239)
二. 试剂硼酸.....	(240)
三. 电容器硼砂.....	(241)
四. 试剂硼砂.....	(242)
五. 无水硼砂.....	(243)
六. 五水硼砂.....	(244)
第五节 偏硼酸盐.....	(246)
一. 偏硼酸钡.....	(246)
二. 偏硼酸钙.....	(248)
三. 偏硼酸铅.....	(250)
四. 偏硼酸镁.....	(252)
五. 偏硼酸钠.....	(252)
第六节 硼酸盐及过硼酸盐.....	(255)
一. 五硼酸铵.....	(255)
二. 硼酸钾.....	(256)
三. 硼酸锌.....	(258)
四. 过硼酸钠.....	(259)
第七节 硼氢化合物.....	(261)
一. 乙硼烷.....	(261)
二. 硼氢化钠.....	(262)
三. 硼氢化钾.....	(264)
第八节 硼的卤化物.....	(265)
一. 三氟化硼.....	(265)
二. 三氯化硼.....	(266)

第九节	氟硼酸及氟硼酸盐	(268)
一.	氟硼酸	(268)
二.	氟硼酸铵	(269)
三.	氟硼酸钾	(271)
四.	氟硼酸钠	(273)
第十节	耐热硼化物及材料	(275)
一.	氮化硼	(275)
二.	硼纤维	(277)
第十一节	有机硼化物	(279)
一.	三氟化硼乙醚络合物	(279)
二.	四苯硼化钠	(281)
三.	硼酸三甲酯	(285)
	参考文献及资料	(286)
第五章	硼肥及其应用	(288)
第一节	概 述	(288)
第二节	我国硼肥的种类和制取方法	(296)
一.	硼砂	(296)
二.	硼酸	(296)
三.	硼镁肥(硼泥)	(297)
四.	硼镁磷肥	(298)
五.	硼钙镁磷肥	(302)
六.	晶体硼镁肥	(305)
七.	多硼酸铵	(306)
八.	其他含硼混合肥或复合肥	(307)
第三节	硼肥的应用	(308)
一.	硼在作物生长发育过程中的作用	(308)
二.	硼肥的施用技术	(313)
三.	硼肥在各种作物上的应用	(321)
四.	施用硼肥的经济效益	(347)
五.	硼肥的展望	(347)
	参考文献及资料	(348)
第六章	硼镁矿的综合利用	(350)
第一节	概 述	(350)
第二节	原矿的综合利用	(350)
第三节	废液废渣的治理和利用	(353)
	参考文献及资料	(365)

附 录

一、辽宁硼工业大事记.....	(371)
二、为开发硼工业做出贡献的人名录.....	(382)
三、几种含硼产品的毒性和安全管理.....	(383)
四、国内外几种硼矿及盐湖卤水的化学组成.....	(385)
五、硼及硼化物物理化学数据.....	(390)
六、我国硼镁矿、硼砂、硼酸的技术标准.....	(509)
七、国外硼及硼化物技术标准和参考规格.....	(531)
八、几种精细硼化学品及金属硼化物制取方法简介.....	(575)
九、世界硼化学及硼生产大事简表.....	(590)
十、硼化学品的用途.....	(591)
十一、近期国内外硼化学品生产厂家及产销概况.....	(598)
十二、中华人民共和国法定计量单位.....	(678)
十三、温度换算表、比重和波美度等的换算表、各种标准筛的关系表、 国际原子量表.....	(681)
十四、参考文献及资料.....	(690)

第一章 绪 论

第一节 硼工业概况

我国是世界上最早发现和最早使用天然硼砂的国家。古代中医就曾以天然硼砂为药（冰硼散）。相传两千年以前，巴比伦人从远东输入了用硼砂焊接金子的技术，1320年马可·波罗把我国西藏的天然硼砂（西月石）和使用硼砂的技术传入欧洲，1563年我国已经在西藏建立了手工作坊从事天然硼砂的加工。1884年美国在加利福尼亚州开始生产硼砂，1930年苏联发现印捷尔地区的硼矿以后，才开始建立硼砂工业，都比我国晚三百多年。1950年美国在硼城发现硼钙矿和硼砂矿以后，才大规模地生产硼砂。现在国外主要产硼的国家是美国、土耳其、苏联和阿根廷。这四国几乎囊括了国外全部的硼产量。以1979年为例，国外硼的总产量约为288.5万吨（以 B_2O_3 计），其中：美国为136万吨，占47.1%；土耳其为118万吨，占40.9%；苏联为22.7万吨，占7.8%；阿根廷为7.8万吨，占2.7%；其它各国约4.0万吨左右，占1.4%。其生产技术和规模也迈向自动化、大型化，具有较高的水平。我国解放前硼化物的产量很小，国内需要的硼砂主要依赖进口。解放后，我国于1956年才开始创建自己的硼矿开采工业和加工工业，经过近三十年的努力，到1982年全国已有23个生产硼砂的工厂，总生产能力约10万吨/年；还有17个生产硼酸的工厂，总生产能力约1.2万吨/年。两硼总产量以 B_2O_3 计已达3.2万吨，占全世界总产量的1.6%，居世界第五位。

辽宁省于1955年首先开发凤城硼镁矿，随即建成我国第一座硼矿山，进行露天开采。1956年在开原县又建起我省第一个、也是我国第一个硼镁矿加工生产硼酸和硼砂的工厂，从此我国发展了新兴的硼工业。现在辽宁省有国营矿山三座，选矿厂一座，还有三十多个地方矿点。加工硼镁矿生产硼砂的工厂有七个，生产硼酸的工厂有四个。在省化工研究所和丹东市化工研究所中还没有硼化物研究室，各硼砂生产厂都办有科研试验所、室，为解决生产中出现的问题、开发新产品、治理三废都做了大量工作，也培养造就了一支万余人的职工队伍，其中科技人员就有200多人。从1956年到1982年二十七年间共生产了硼矿石800万吨，硼砂50万吨，硼酸3万吨，仅上缴利税就达两亿多元。目前全省硼矿石年产量约35万吨，占全国硼矿总产量的90%以上；硼砂年产量约2.7万吨，占全国硼砂总产量的41%；硼酸年产量约0.4万吨，占全国硼酸总产量的37.5%。为我国发展硼工业做出了较大的贡献。

推动硼工业的发展，主要有三个因素：即资源、用途和科学技术进步。

1. 资 源

国内外都因为发现了硼资源而推动了硼工业的发展。如美国在硼城发现了硼砂矿，

苏联发现了印捷尔硼矿区，土耳其发现了白硼钙石、钠硼解石，我国东北硼镁矿的开发，都加速了硼加工工业的建立。没有资源，工业的发展是很难设想的。资源是工业发展的首要条件，当然不是唯一的条件。地球上大多数土壤中都含有痕量的硼，海水中含硼量约百万分之几，地壳中含硼平均约为10ppm，可供工业利用的硼资源在自然界中也广泛存在。如意大利、美国、苏联、阿根廷、加拿大、英国、法国、印度、伊朗、纽芬兰、几内亚、秘鲁、叙利亚等国和我国的东北、西北、西南地区也都有含硼资源。迄今世界上已知的含硼矿物就有200余种，总储量以 B_2O_3 计约两亿吨。但目前实际开发利用的却只有斜方硼砂矿、硬硼钙矿、硼镁矿、盐湖卤水等少数几种。具有商业价值的硼矿床只有少数产地，如：美国硼城的大型粗硼砂矿，年产量80万吨以上，矿石品位为25%；土耳其的爱曼特硬硼钙矿，年产量45万吨，品位高达43%；粗硼砂矿，年产量40万吨，品位30%。美、土两国是世界硼资源的主要产地。我国硼资源约有3900万吨（以 B_2O_3 计），辽宁一省就拥有2516万吨，占全国的64.2%，只是品位太低，约10%左右，而且矿点分散、矿种复杂，不如美国和土耳其的资源易于加工。我省的2516万吨硼资源中，硼镁矿只有300多万吨，其余2000多万吨还是不易加工、品位更低的硼镁铁矿。因此，如何充分利用、爱惜我们现有的硼镁矿资源，如何加强勘探寻找新的资源、研究新的加工方法，就成为我省、也是我国发展硼工业的重要任务。

2. 用途

推动硼工业发展的第二个因素是硼产品的广泛用途。硼化物大多耐高温、耐磨，具有错综复杂的键型结构，所生成的多种化合物具有独特的物理化学性质，广泛应用于国民经济各个部门，举凡农、轻、重、吃、穿、用、尖端国防技术、科教卫生等部门都有直接或间接的用途。据粗略统计，在十一个部门中就使用六十余种含硼产品（见附录十）。现代农业不仅使用氮、磷、钾化学肥料，而且还必须施用微量元素肥料，硼就是一种微量元素肥料。国内外施用硼肥的结果表明，对油菜、小麦、棉花、果树、蔬菜等都有增产10~30%的效果，严重缺硼的土壤，施用硼肥后产量能成倍的增长，同时硼还是防治病虫害的安全农药。在冶金工业中，生产高强硼钢、耐三酸腐蚀的特殊钢，都离不开硼。硼也是有色金属熔炼的助熔剂、去氧剂、导电铝材的净化剂。在机械工业中，硼是制造高硬耐磨、耐腐蚀的材料以及特殊焊药不可缺少的原料。在原子能、火箭、航天、电子等方面它都有不可代替的用途，特别是在人民日常生活中常用的洗涤剂、化妆品、防火织物、合成纤维、陶瓷、搪瓷、玻璃制品等都缺少不了硼。这些硼的新老用途，就为发展硼工业创造了极其有利的条件。没有用途的产品就没有市场，即使资源很多，也无用武之地。随着科学技术的进步，硼化物在各个领域里具有越来越多的用途，因此，科研单位、生产部门都把硼产品的应用放在很重要的地位来考虑、研究，从而又推动了硼产品产量的不断扩大。新品种、新用途的不断增长，也促进了资源的开发。近六十年来世界各国硼化物的消费量与日俱增，产量和规模也不断地扩大。最近五年来美国硼化物的生产量增长28%，而消费量却猛增到36%，因此，从1977年以来每年要从国外进口上万吨硼酸。现在国外常用的硼产品大约有六十余种，辽宁省至今已生产出的硼化物产品为三十三种，在扩大应用方面与国外相比还有较大差距，这说明辽宁省的硼工业还有广阔的发展前景。现在国内所有的硼产品，辽宁省都能生产，大多数还

实现了工业化,有一定规模的生产能力,有一定的生产技术水平,并有多种硼产品是辽宁省首先在国内研制成功的:如硼砂、硼酸、五水硼砂、硼¹⁰、硼酸铵、硼酸铅、晶体硼等,产品质量也不断提高,有的被评为辽宁省优质产品,有的获得国家优质银牌奖,在国内、外市场上赢得了一定的声誉。随着我国四个现代化建设的进程,硼化物的应用将更加广泛,硼工业也必将得到更大的发展。

3. 科学技术的进步

推动硼工业发展的第三个因素是科学技术的进步。我国虽然有丰富的硼资源,又是最先生产和应用硼砂的国家,但由于科学技术十分落后,硼工业一直得不到应有的发展。而西方各国在五十年代以前,科学技术进步就很快,工业发达,迫切需要多种硼化物产品,一些没有硼资源的国家也由进口硼化物产品转而进口硼资源,并研究、生产了多种硼化物,建立起本国的硼工业。如法国Borax Francais S.A.公司完全用从土耳其和美国进口的原料生产硼酸盐,西班牙、英国使用来自美国的精选矿,日本也靠进口土耳其和美国的资源建立了本国的硼工业。有资源的美国,硼工业的发展更快,先后研制了数百个品种和规格的硼化物,每年生产的硼化物折成十水硼砂相当250万吨之多,用以满足科学技术的发展和人民生活的需要。因此不管资源情况怎样,科学技术进步了,也会促进本国硼工业的发展。科学研究就象催化剂一样促进生产、市场、资源三者的连锁反应。六十年代初期,我国用硼砂偿还对苏联的外债,需要我们也发展硼工业。1976年以来,国家十分重视科学技术的进步,各行业百废俱兴,生产迅速发展。为了满足国内外市场和科学技术发展的需要,我们对硼工业进行了技术改造。硼砂普遍推行了碳碱法新工艺,移植了其它行业的回转窑、密压机、连续离心机等新设备,并不断地试验研究新的焙烧选矿技术和沸腾焙烧设备。硼酸生产也由原来的二步法(硫酸中和法)过渡到碳氨法,还中试了电解电渗析法、盐酸萃取法。所有这些硼工业本身在科学技术上的进步,促进了资源的开发和有效的利用,降低了成本,增加了品种,扩大了市场,推动了我省硼工业的迅速发展。现在硼工业的科学技术正以一日千里之势向各个工业领域突飞猛进,为了在本世纪末赶超世界先进水平,大力发展硼工业就是从事硼科研、生产、教学、经营管理的同志们的历史责任。

第二节 硼工业的发展

1955年以前,辽宁没有硼矿加工工业,也没有生产硼产品。硼砂在五十年代还是战略物质,美帝国主义对我进行封锁禁运。就是医药上用的硼酸或作化学试剂用的硼砂,都要从国外进口。1953年抗美援朝战争停战以后,军工转向民用,二机部要求辽宁省开原化工厂供应硼酸。当时苦于没有资源,虽然发现日伪时期曾在宽甸县利用过低品位硼矿,但这个线索只有简单的文字记载。后来经过进一步寻找,于1955年在凤城县二台子找到了品位较高的硼镁矿(B_2O_3 含量在30%以上),从此进行了小规模露天开采,并在开原化工厂用硫酸法加工制得硼酸和硼砂。此后在省内扩大生产,又有营口火柴厂、丹东木器厂、辽阳冶建化工厂、沈阳农药厂等三十多个单位先后开始生产硼砂,但产量都不大,最大的生产能力只有3吨/日。辽宁省化工局根据硼工业发展的需要,曾在沈阳化学

厂建设了一个年产硼砂3000吨的车间,后来因故停产。开原化工厂也由省投资五万元,建立了一个年产一千吨硼砂车间。五万元除了修建500平方米厂房外,资金就所剩无几,只能因陋就简,利用大厂拆除的旧大罐改制设备,加工硼矿的技术装备十分落后,如用石碾粉碎硼矿,平锅烧煤蒸发等,就这样终于在1956年建成了我国历史上第一个用硫酸法加工硼镁矿制造硼砂的车间。在粉尘飞扬、烟雾弥漫的生产环境中,靠手工劳动生产出了质量较好的硼砂。其它小厂都有过类似的艰苦历程。1958年辽宁省在辽阳庆阳化工厂曾新建了两个五千吨级的硼砂车间,但为时不久也因故停产。1962年调整国民经济计划,实行关停并转,全省原有加工硼镁矿的三十多个厂点缩减为五个。经过整顿和提高,采用了加压碱解法工艺,在此前后又试验了碳酸法新工艺,不久也正式投入生产。当时,这两个工艺路线的生产,技术经济指标在全国同行业中都名列前茅,辽宁和全国的硼工业也蓬勃发展,蒸蒸日上。但是,十年内乱使辽宁省硼砂工业出现了历史上的大倒退,经过一段时间的徘徊,到1976年,特别是党的十一届三中全会以来,全省的硼工业才逐渐得到恢复和继续发展。辽宁省石油化工局认真贯彻党中央的调整、改革、整顿、提高的八字方针,帮助五个老厂逐步实现了不同程度的技术改造,本着就近资源的原则,又增建了两个硼砂厂。迄今这七个硼砂厂除沈阳农药厂的年生产能力为3000吨外,其余六个厂都达到5000吨以上,开原化工厂接近一万吨,且都有较高的机械化水平,是辽宁省硼工业生产的骨干,也是全国硼工业生产的重点厂。

矿山的开发,初期情况比较好。经过国家地质勘探,全国有重点地进行了矿山建设。后来因受“边勘探、边建设、边生产”错误指导思想的影响,留下了一些问题,但当时除加工部分西藏原硼外,辽宁省的硼镁矿还能供应全国加工厂的需要。不久,十年内乱把艰苦创业建立起来的行之有效的一整套勘探、开拓、采矿等规章制度以及宝贵的地质资料全部摧毁殆尽,资源被破坏,硼矿石品位急剧下降,有的乱掺脉石,造成人为的贫化,给加工带来了严重的后果,增加了各种原材料和能源的消耗,降低了生产能力。但在此期间,不少矿山工人冒着生命危险,保护矿山资源和资料,在极端恶劣的条件下坚持开采矿石。特别是有的小矿,不仅靠人工打眼放炮,还要自己打钢钎,缺少焦炭,还得自己伐木烧炭。辽宁硼砂、硼酸、硼矿生产的历史,是一部艰苦创业史,是未来“三硼”生产的可贵教材。它激励我们珍惜祖先留给我们的、为数不多又是宝贵的硼资源;激励我们继承艰苦奋斗的优良传统,不屈不挠的钻研科学技术,更加充分和合理地利用我省硼资源,发展硼工业。

辽宁硼工业是发展比较迅速的一个行业,在科学技术、产品产量、品种、质量等方面都取得了一定的成就,归纳起来有以下五个方面:

一、改革工艺路线

“三硼”生产工艺路线有很大进步。硼矿从小型露天开采到井下开采,选矿从手选发展到磁浮联选。1974年在凤城县建起了我国第一座硼矿选矿厂,现在又进行营口矿焙烧磁选的试验,不久也可建设选矿厂,将为实现国家的精料政策做出贡献。硼酸、硼砂生产的工艺路线,经过全省各厂工人、技术人员和科研所、大专院校的共同开发努力,也取得了显著的成绩。例如:

1. 硼砂工艺路线的变革

硫酸法（先酸解制得硼酸，再加纯碱中和制取硼砂）

一九五五年初，经过我们对硼镁矿加工工艺进行技术经济比较，决定采用硫酸分解硼镁矿。这样，可以不用焙烧就可获得较高的分解率，一般都在92~95%；其次，硫酸法对矿粉细度要求不高，一般100目就可用，而且生产流程短，不用蒸发大量水分，耗用蒸汽量少，总能耗也较小；硫酸法生产的矿渣较少，三废较易治理，矿渣选铁后还可以做玻璃拼料，含硼硫酸镁溶液可用于木材防腐或者制成硼镁肥供农业使用；硫酸法生产设备不复杂，投资少，上马也快。加上当时磷肥在农业上还未大量使用，硫酸供应比较缓和，我省大连、葫芦岛均大量生产，供应比较现实可靠，因此，首先采用了硫酸法。几年后，矿石品位逐渐下降，选矿又没有跟上，设备、防腐技术和材料都还不过关，硫酸供应也日趋紧张，这条工艺路线逐渐不适应变化了的国情而放弃，至今只有宽甸磷肥厂还沿用硫酸法生产少量硼酸。

常压碱解法

一九五八年前后辽宁省各硼砂厂先后都采用过常压碱解法工艺。并且把小苏打中和偏硼酸钠改成二氧化碳空气碳化，把自然沉降改成叶片吸滤。但是硼的收率不高，碱耗却比较高。特别是常压碱解分解温度的高低受碱的浓度所左右，使分解率难于进一步提高，烧碱法的优越性不能充分发挥出来，各厂不得不研究其它的工艺。

加压碱解法

一九六三年全国推广加压碱解法，降低配碱量，并在五公斤压力下进行分解。这就提高了分解温度，也使硼镁矿的分解率，从70%提高到85%，有的达到90%。后来加强矿石焙烧，使分解率又提高到90%以上；加之叶片真空过滤机的进一步完善，使硼的收率达到90%左右。因此，辽宁省有四个厂采用这条工艺路线。

碳碱法

一九五九年沈阳农药厂与省化工研究所合作，进行了碳碱法试验。一九六三年在我国第一个成功地实现了碳碱法加工硼镁矿的工业化生产，建立了年产2000吨硼砂规模的加工装置。生产实践证明，硼的收率可达74%，其它各项经济技术指标都达到当时国内先进水平。鉴于碳解塔容易发生堵塔堵管现象，影响正常生产，该厂于一九六五年又增建了一组具有搅拌装置的碳解罐，运转正常，并不断改进操作，加强管理，到一九六六年硼的总收率提高到88%以上，碱利用率稳定在84%左右。

推广碳碱法的技术改造

一九七二年，全国硼行业在宽甸县开会，讨论通化硼砂厂的技术改造方案。会上辽宁省提出要在沈阳农药厂的基础上推广碳碱法，并提出不用塔设备直接将二氧化碳密气通入加压碱解罐和不用富集二氧化碳的建议。一九七三年上海硼砂厂首先实现了碳碱法这一技术改造，各项经济技术指标比改造前有显著提高，硼的收率达到76%。一九七五年全国硼行业在无锡开会，化工部在会上肯定了这一技术改造的成果和可行性，认为它能适应较低品位的硼镁矿加工，并号召全国推广。至此，我省开原、辽阳、宽甸矿的硼砂厂都陆续采用了这条工艺路线，进行第二次技术改造，取得了较好的效果。

加工硼镁矿制取硼砂所采用的硫酸法、碳碱法两条工艺路线，都是辽宁省首先应用到

工业生产的。研究单位和生产厂都克服了许多困难,深入地做了很多科学试验,解决了一些关键性问题,使这两条工艺路线逐步完善。在实现工业化生产过程中,沈阳化工研究院(部分于一九五八年迁往天津组建为天津化工研究院)、辽宁省化工研究所、大连工学院都为硼砂生产技术的发展做出了重大的贡献。一九八一年天津化工研究院和宽甸县硼砂厂合作,对碳碱法加工钙镁含量较高的二人沟硼镁矿,做了较大的工艺改进,解决了料浆粘稠干涸、碳解率低和不易过滤的关键问题。这些都充分说明,辽宁省硼砂工艺的改革是科研和生产紧密结合的成果。

2. 硼酸工艺路线的变革

二步法

我国生产硼酸,多年来一直是用硫酸中和硼砂、通常称为“二步法”的生产工艺。至今采用这条工艺路线所生产的硼酸仍占全国硼酸总产量的80%以上。大家都认为这条工艺路线不合理,既耗酸又耗碱,要求加以改革。但实际上至今国内除青海化工厂仍用硫酸分解硼矿制取硼酸和四川张家坝化工厂用盐酸从卤水中提取硼酸外,绝大多数厂家还是由于这条工艺路线比较简便而继续使用。辽宁省营口化工厂和辽阳冶建化工厂两家沿用此法,但也在积极谋求改进。

碳氨法

一九六七年开原化工厂与天津化工研究院协作,完成了碳氨法加工硼镁矿制硼酸的中间试验。经过鉴定,省石油化工业局积极支持这条工艺路线,并投资把中试装置添平补齐,扩大生产能力,在开原化工厂建成了我国第一个加工硼镁矿不用酸、碱而制取硼酸的车间,年产硼酸600吨。经过十余年的生产实践,多项指标已达到国内先进水平,只是工艺设备较复杂,能源消耗较高,没有推广。

电解电渗析法

一九八〇年开原化工厂与中国科学院盐湖研究所协作,为解决碳氨法脱氨能源消耗太高的问题,试验了电解电渗析脱氨以制取硼酸的方法。小试以后,脱氨总能耗虽有下降,但仍不够理想。经盐湖所同志改用硼砂电渗析脱钠以制取硼酸,放大试验后证明可降低总能耗。为此,厂、所结合改用与多硼酸盐法相类似的低碱量碳碱分解硼镁矿,生成多硼酸钠,再经电解电渗析脱钠而得到硼酸。目前已建成年产100吨的扩试车间,进行生产性的考核试验,以求进一步降低电耗。这不仅是为了完善硼酸生产新工艺,也开拓了电渗析新技术在硼工业生产中的应用途径。

盐酸——冷冻法

一九七四年沈阳化工厂在沈阳药学院盐酸法小试的基础上,用该厂废酸分解硼镁矿制取硼酸,母液经冷冻回收因而硼的收率较高。一九七五年用这个方法在凤城矿建设了年产300吨硼酸车间,与该矿的选厂配套,使用硼精矿制取硼酸。由于冷冻量消耗较大,该车间没有回收母液中的剩余硼酸,但也维持了这条工艺路线的生产。

盐酸——萃取法

一九八二年营口县化工试验厂与华东化工学院合作,进行了盐酸——萃取法制取硼酸的试验。扩大试验了新的萃取剂,从盐酸分解硼镁矿提取硼酸后的母液中萃取剩余的硼酸,用以提高硼的收率;并利用母液中的氯化镁制苦土制品,用尾渣做玻璃拼料,以

综合利用硼镁矿，试验工作还在继续进行。

多硼酸钠法

辽宁省化工研究所在六十年代初期提出并研究了多硼酸钠法制硼酸，完成了模型试验研究，该工艺日益引起国内重视。近几年来，上海硼砂厂和开封化工厂已先后对此法进行大量的试验并进行试生产。此外，营口化工厂在一九六九~一九七〇年研究过二氧化硫法制硼酸。

综上所述，辽宁省在硼酸工艺的变革中，取得了不少进展，但至今工业化生产硼酸仍以二步法为主。营口化工厂和辽阳冶建化工厂，用该法建成的车间年产硼酸约4000吨，占全省硼酸总产量70%以上。目前仍亟须继续努力，开发一个比较完善、又符合我省实际并具有世界先进水平的独特生产工艺。

二、提高产品质量

用硫酸法制取硼砂，产品质量较好，纯度较高（99.5%），杂质较少，博得了用户的好评。特别是对苏联出口时，辽宁省开原、营口、辽阳三个厂生产的硼砂赢得了外贸商检部门的免检信誉。硼砂质量不仅达到国家标准，还赶上了美国，超过了苏联和波兰，为我国硼砂产品质量创造了一个良好的开端。当时从省局到各厂的各级领导部门都十分重视产品质量，强化了质量管理，从原料入厂、中间控制到产品出厂都建立了一系列标准和管理办法。同时还加强了科研试验，解决了生产中出现的质量问题。如绿色硼砂问题就是经过技术人员查明原因，起初用高锰酸钾、双氧水脱色，以后又控制硼矿石焙烧质量、窑气净化并采用“过碳化”、空气氧化等办法，使产品质量不断提高，这方面各厂都积累了丰富的经验。用碱法生产硼砂，初期出现过硫酸盐超标的问题，以后经过努力，强化洗涤，也都达到国家标准。自从全国开展“质量月”活动和推行全面质量管理以来，辽宁省硼砂已有一个工厂荣获国家优质奖，三个厂获得省优质产品称号，一个厂的硼酸被评为化工部的优质产品。营口化工厂生产的氮化硼还受到国防科委的嘉奖。不少硼化物的产品质量都受到用户的好评，如开原化工厂的硼酸，五机部指名定点供货等。但今后还要在产品的物理性能上进一步加以提高，以满足不同用户的不同要求，并生产出更多的品种、规格，做到物美价廉。

三、提高硼的收率

从五十年代中期开始，辽宁省利用硼镁矿制取硼砂、硼酸的工业，发展速度非常迅速，但是硼的收率却很低，大部分生产厂硼的收率不到50%，个别的仅达到30~40%，硼的损失十分惊人！收率的高低不仅关系着硼矿的有效利用，也直接影响硼矿、酸碱、能源和其它原材料的消耗，使产品的成本上升。提高硼的收率还意味着在现有设备的基础上增加硼砂产量，节省设备投资，具有增产节约的重大意义。当时化工部和省局都很重视这个问题，省局曾责成辽宁省化工研究所系统地开展了提高硼收率的试验研究。他们在对全省各硼砂厂普遍进行调查研究的基础上，确定在沈阳农药厂年产2000吨碱法硼砂车间进行试验。研究工作是从查找硼的损失去向着手的。该厂当时硼收率有的月份仅有30%，最高55%，一般都在40~50%左右，硼矿粉消耗高达4.0~4.9吨/吨。经查定

结果,不溶性硼损失13.8%,可溶性硼损失占31%以上,偏硼酸钠结晶收率70.9%,硼砂结晶收率79.2%。为此提出了提高收率的措施,从三方面改进,使当年月平均硼收率达到58.1%、64.05%、61.7%,每吨硼砂的硼矿粉消耗降低了近一吨。硼的收率提高以后,使碱法加工硼镁矿工艺得以发展。沈阳农药厂第一次在全省介绍领先的经验,省局组织了全省推广,使辽宁省硼砂生产达到一个新的水平。经过各厂不断实践,省化工研究所提出了《碱法制取硼砂生产工艺规程》和《硼砂生产分析规程》,供辽宁省各厂试用。

当时国内多数工厂生产技术水平也比较低。不仅硼的收率低,烧碱消耗高达450~1000公斤/吨,产品成本都在1500元/吨以上,有的厂甚至高达3600元~5000元/吨。一九六二年化工部组织全国硼工业的职工和科技人员,加强资源开发和企业管理,大搞科学试验,推广加压碱解法、真空叶片过滤机,提高了硼矿焙烧质量,使硼的收率从一九六二年的59.4%猛增到80%以上,少数厂超过90%,大大超过苏联的酸法收率,苏联专家为之惊叹。不经选矿直接使用较低品位的矿石能达到这样高的收率,在世界硼工业生产中还是个创举。硼收率的提高,使辽宁各硼砂厂产品成本显著下降,进一步促进了辽宁硼工业的迅速发展。

四、移植和改进加工设备

硼工业是从手工劳动开始,逐步发展起来的新兴工业。加工硼矿所用的单元设备,起初十分简陋。1958年才用雷蒙粉碎机代替古老的石碾子。采用碱法生产后,才用夹套带搅拌的反应釜。用压滤机代替自然沉降槽,用双效蒸发器代替平锅烧煤蒸发,用气流干燥机代替干燥室。虽然这些都是通用的化工单元设备,但移植到硼工业里来都是在应用中不断加以改进后才逐渐适用的。例如碳解塔、竖窑和破碎联动线、矿石焙烧出料装置、真空气动输送硼矿粉等都是经过多次小改小革方得以推广。又如雷蒙机防尘、矿粉投料计量,也在开原化工厂做了不少改进后才得以应用。类似这样的移植其它工业用的设备,然后结合硼工业的物料性质加以改进的,还有叶片定向柱、叶片上加搅拌、密压机的底阀、气流干燥机的加料耙、连续离心机的挡液板、回转窑焙烧碎矿、宽甸硼砂厂试验的沸腾焙烧粉矿等等,辽宁各厂都从小改小革入手做出了许多有实际应用意义的改进。

其中最具有使用价值、带有普遍推广意义的密压机,它原来是糖厂的专用设备。硼工业用以固、液分离的叶片过滤机,由于资源和工艺的变化,不可压缩性滤渣增多,叶片过滤机的过滤强度逐渐降低,国内各硼砂厂都曾想用增加叶片过滤面积的办法以解决生产中这一薄弱环节,但是由于叶片在敞口槽中进出,使大量水蒸汽弥漫车间,脱渣时又用空气吹渣,使劳动条件更加恶劣。各厂为改善劳动条件,解决冬季北方防雾问题,经过多次改革都未奏效。一九七〇年开原化工厂在引进快开过滤机的基础上,移植了糖厂的密压机,用于碳氨法硼酸的生产。一九七五年辽阳冶建化工厂做碱法改造时,又成功地把密压机用到硼砂生产中来,并研制成功了特有的排渣底阀,为硼工业推广密压机做出了关键的改进。密压机使用方法和效果,下章将要详述,但它还有不能干法排渣的缺点,有待于干排渣的工厂进一步研究解决。

另一个移植的设备是氮肥工业常用的连续卧式离心机。过去全国各硼砂厂分离硼砂,大都使用三足式离心机或上悬式离心机,不但劳动强度大,生产效率低,更不能连

续化生产。为此，许多厂试用连续卧式离心机，在试用中出现了一些问题：如布料不均、振动大，洗涤效果不好，还经常“跑稀”，使硼砂成品含水超过标准。国内有的厂不得不仍旧使用三足式离心机。一九七六年开原化工厂改变了结晶条件，改进了减振装置，增加了挡板，把连续卧式离心机成功地用于硼砂生产，此后，各厂也都先后借鉴使用。

上述这些改进和移植，为硼工业的大型化集中生产创造了有利条件。当然其它单元设备还必须继续引进，同时要狠抓双革，把更多新技术新设备移植到硼工业中来。如沸腾炉、高频、电渗析、萃取、催化反应等都需要加强在硼工业中的应用研究，为硼工业先进工艺配套。实践证明：先进的工艺必须用先进的设备、先进的技术装备起来，才能使我省的硼工业充分利用我省的资源，取得更大更多的经济效益。

五、改革产品结构、增加新的硼产品

辽宁和全国一样，生产十水硼砂已有二十多年的历史，但品种单一，不能满足用户需要。近几年来，在省局的直接领导下，经过不断努力，产品品种有很大发展。截至目前，经过鉴定和生产规模不等的硼化物产品，共有三十三种。有人认为辽宁硼资源虽然丰富，但能源、运输都很紧张，“三废”又不好处理，不如卖硼矿简单省事。这种认识很快被硼加工生产技术和国内外市场需要的增加所扭转，经过省内外科技人员的辛勤工作，终于使硼工业的产品品种得到进一步发展。一九八二年沈阳农药厂和辽宁省化工研究所受省局委托，制订了农用硼砂标准，并生产农用硼砂，为农业提供了新的微量元素肥料。一九八二年宽甸矿试制了五水硼砂，开原化工厂试验了两水硼砂。一九八三年营口化工厂鉴定并生产了不结块的五水硼砂，为出口、为玻璃工业增添了新品种。营口化工厂还在宽甸矿一九七〇年试制无水硼砂的基础上，试生产无水硼砂。全省硼砂由一个品种变成了四个品种，随着国民经济的发展将来还会有更多的品种规格。由于产品构成不象以往那样单一，市场就更加广阔，必然会进一步促进辽宁硼工业的发展。我省各厂认识到只搞原料工业不能取得更高的经济效益，必须发展硼的精细化工产品。多年来，厂、所就研制和生产了国内首创的硼精细产品。如：晶体硼，硼¹⁰同位素、三氟化硼乙醚络合物、氟硼酸钠、硼纤维、氮化硼、硼酸锌、硼酸钙、四苯硼钠、试剂和电容器硼砂、硼酸等。

从上述五个方面即可窥见我省硼工业在党的正确方针指引下，由于各级领导关怀重视，和省内外大专院校、科研单位的密切协作，二十多年来，不论在产品产量、生产规模、产品质量和产品品种、技术装备等方面的发展都是十分迅速的，在国内居于领先地位，有的工艺还是世界少见的，第一流的，本章只做了概括简单的介绍。至于矿山建设、资源开发、加工工艺更新细节和综合利用等方面的技术进步和发展情况，以下各章将要述及，这里不一一赘述。

第三节 硼工业的展望

硼具有特殊的物理性质，高强度、高熔点，硼纤维比重比铝轻15%。硼化物的用途