



硼化合物 生产与应用

第二版

郑学家 主编

PENG HUAHEWU
SHENGCHAN YU YINGYONG



化学工业出版社

硼化合物 生产与应用

第二版

郑学家 主编

李 武 陈 雯 肖景波 卢秉亮 副主编



化学工业出版社

本书是一本介绍硼化合物的专著，从含硼原料的分布、硼矿的开采及预处理、硼砂生产、硼酸生产、硼肥生产，到硼精细化学品的生产以及硼泥综合利用和硼化合物在各领域的应用，系统而全面。书中对近些年出现的新技术、新工艺、新材料尽量收集齐全，对于那些正处在开发阶段尚未实现产业化的品种，也尽量收录其中。修订过程中，对硼酸生产工艺、盐湖中硼的利用、硼晶须、硼精细化工产品以及硼铁矿综合利用等内容进行了修改补充。

本书适合从事硼化合物研究、生产的技术人员参考，对硼化合物经销人员或需要应用硼化合物的相关行业，亦有一定借鉴作用。

图书在版编目（CIP）数据

硼化合物生产与应用/郑学家主编. —2 版. —北京：化学工业出版社，2014. 9

ISBN 978-7-122-20975-7

I. ①硼… II. ①郑… III. ①硼化合物-化工生产②硼化合物-应用 IV. ①TQ128

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2014）第 131543 号

责任编辑：靳星瑞

装帧设计：关 飞

责任校对：陶燕华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 30 字数 609 千字 2014 年 10 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：98.00 元

版权所有 违者必究

第一版 序

由郑学家主编的《硼化合物生产与应用》一书的出版是我国硼工业发展进程中的一大喜事，它标志着我国硼工业迈向新世纪的崭新面貌，将为振兴硼工业，拓宽应用领域做出贡献。

我国硼工业从建立到发展，半个世纪来取得了巨大的成就。我们几经市场的波折，可以说我们已经有了自己的民族制硼业。近些年来，由于中央的政策扶持和全体硼行业员工和科技人员的努力，硼行业重振雄风，全硼行业有了较大的发展。在这种大好形势下，郑学家和他的伙伴们研究新的方略，收集了新资料、新工艺和科研的新成果，拓宽了新产品的应用领域，编写了这本专著。书中对原来硼镁矿资源补充了西藏硼镁矿和青海湖底硼矿石，以及辽宁硼铁矿加工资源开发，增加不少硼化物新品种。同时，又能针对行业长期存在的硼砂生产固体排出物问题，从循环经济角度进行系统论述，这是一件利国利民的好事，“变废为宝”拓宽了硼的市场需求。在读此书时，老者欣慰，壮者奋发有志。本书为硼化工的发展扩展了思路，确实是对硼化工从业人员很有价值的一本参考书，值得一读和收藏。

冉启培
二〇〇七年六月于铁岭

第一版 前言

中国是世界上最早发现和最先使用天然硼砂的国家，有较丰富的硼资源。被誉为“中国历史上最伟大的科学家之一”的沈括在其传世之作《梦溪笔谈》中就曾提及硼砂的止血作用。但是，在旧中国历史上却没有建立起自己的民族硼工业。

也许有的行业对硼化合物尚欠了解，但硼却像空气一样时时刻刻伴随在我们周围。这样说并不过分，从我们日常所用的搪瓷品、热水瓶、包扎用的纱布，到航空航天所用的火箭燃料中，硼都扮演着不可替代的角色。

1955年在辽宁发现第一块硼镁矿石后，1956年建立了新中国自己的硼工业。经过50年的努力，相继建立了硼矿山、硼加工企业和硼专业研究院所。并在自己开发的硼化合物生产工艺上历经多次改革，可以说已经建立起包括硼矿开采、选矿、硼矿加工、硼精细化工初步的硼工业体系，已由原采用酸法发展到碱法、碳碱法生产硼砂，由原采用硫酸法生产硼酸发展到碳铵法、多硼酸钠法、硼砂酸化法等，并且自行设计、改进和移植了其他化工行业的化工单元设备，不断提高了生产技术水平。在硼砂、硼酸“两硼”生产工艺日臻完善的基础上，又研制成功了具有我国自主知识产权的碳碱法生产硼砂新工艺，利用低品位硼镁矿(B_2O_3 12%)生产和加工了优质的硼砂和硼酸产品，产品质量达到了ISO标准。我国现有硼矿、硼砂及硼酸的总生产能力达到36t(以 B_2O_3 计)左右，仅低于美国、土耳其、俄罗斯，居世界第四位。目前，国内开发和生产的硼化合物产品品种约有五十几个，除硼砂、硼酸外，其余的为硼精细化工产品。但其中有的品种生产吨位小，没有形成规模，这和国外主要产硼国家相比差距还是很大的。这也激发了我们硼工业战线上的广大科技工作者和职工奋发努力的热情。

有鉴于此，可以看出我国硼工业仍存在巨大的发展空间需要我们去填充和扩展，使其更加完善。

虽然在20世纪八九十年代期间国内先后出版了几本硼专著，但我们深感这个领域这方面资料太少了，硼行业也渴求这方面的知识和作品问世，以适应日益发展的硼工业生产的需要。基于这一点，我们受化学工业出版社之约，承

担了本书的编写任务。

本书由郑学家担任主编，肖景波、李武、高佳令、杨惠明任副主编。书中共分十二章、一个附录，其编写分工是：第一章 郑学家、徐惠娟；第二章 李洪岭（青海硼资源）、杨凤清（西藏硼资源）、赵庆杰、王德民、郑学家；第三章 赵庆杰、王德民、杨凤清、李洪岭、郑学家；第四章 吕秉玲、卢秉亮、顾文龙、方建超、郑学家、肖景波；第五章 肖景波、吕秉玲、董亚萍、杨惠明、孙新华、郑学家；孔庆山 硫酸硼砂法；孔庆山、王明德、郑学家 硝酸硼砂法硼酸；汤建良 二氧化硫法硼酸；郑学家 其他方法生产硼酸；第六章 董亚萍、李武、汤建良（离子交换法一个工艺）；第七章 乃学瑛、董亚萍、李武（晶须）、郝占忠（稀土元素硼化物）；邓敏智、周伟克（有机硼化合物）；第八章 孟宪友 碳化硼；王明德 部分氟硼酸盐；张吉昌 硼-10 同位素、硼酸锌；倪坤 无定形元素硼、硼化钛、硼化锆、氮化硼；郑学家 其他品种；第九章 孔庆山；第十章 高佳令、徐惠娟；第十一章 孙新民，郑吉岩；第十二章 郑学家。最后由郑学家统编整理完成。

本书在内容编排上有以下几点说明。

1. 硼矿资源是“硼工业之母”，除硼镁矿含硼资源介绍外，我们也把盐湖资源卤水、硼铁矿也列入其中，硼铁矿作为后备资源虽然正待开发，我们认为有必要写进去，主要是展示一种前景。

2. 我们把选矿作为本书的组成部分，主要思路是对已接近枯竭的辽吉硼镁矿资源，一些矿山企业也正在考虑对这种边界品位 8% B_2O_3 以下的矿进行选矿以达到工业加工品位，这是一个好思路，以缓解硼矿的供应，尽量延长矿山的服务年限。不仅在辽吉地区，而且青藏地区硼矿，都在进行选矿工作，我们也将这些信息收录书中。

3. 在书中专门加上了一点基本理论的内容，这和过去国内已出版的硼化物专著有些不同，我们期望加上这些内容能对实际生产起到一些指导作用和开发硼化物新品种能有所启迪。

4. 书中列入的有些品种尚未实现产业化或正处在开发阶段的硼化物新品种，我们收录其中，设想能在硼产品精细化方面提供一些必要的信息。对近几年来出现的新技术、新工艺、新材料尽量写进去。

5. 我们参照了国内外的硼专著，把硼肥都放到了一定的位置，而国外如美国、日本都有硼肥专门的产品标准，俄罗斯以及拉美一些产硼国家也非常重视硼肥在农业方面的应用，因此，我们在书中专门安排了一章进行介绍。

6. 硼砂生产固体排出物的利用（硼泥）日益引起了行业的重视，我们将其专门安排了一章进行介绍，主要是还基于循环经济和环境保护这一点考虑，我们认为是必要的，也是当前和今后应当备受关注的。

7. 对硫酸法母液利用，无论辽吉硼镁矿还是青藏矿国内多年来在这方面都

做了大量的开发研究工作，从硼的利用率和环保角度来说都应当引起重视，书中我们利用较大篇幅论述了这一课题。

我国硼工业的开拓者，原化工部硼化物科学顾问组组长冉启培前辈为本书作序使我们感到莫大的荣耀。

在本书出版编写过程中，得到出版社领导和有关编辑及编委会领导刘幽若和顾问刘其昌等行业同仁们大力支持和帮助，大连理工大学教授、博士生导师吕秉玲对书中的某些章节做了一些修改并提出宝贵意见，我们向他们表示深切的谢意！

在这里我们也向编写本书中起到了借鉴和参考作用的有关硼专著和论文的编著者们致以诚挚的谢意！

如果本书的出版对硼工业能够起到一点承前启后的作用的话，我们将感到欣慰和受到鼓舞！

由于编者的水平有限，时间仓促，本书难免存在着许多不足，敬请读者提出宝贵意见。

郑学家

2007年5月于大连

第二版 前言

本书自出版发行以来，受到了硼行业从业人员及广大读者的欢迎。为了反映硼行业的最新进展，满足广大读者的需求，在化学工业出版社的指导下，对本书进行了修订。在修订过程中，对以下内容做了重点补充与修改。

一、作为我国硼资源的后备资源——硼铁矿的情况，原书介绍的比较简单，本书中进行了补充加强，对硼铁矿的选矿及综合开发利用都作了介绍，特别是对于硼铁矿中的铀的加工利用进行了补充介绍。

二、关于硼酸生产工艺，补充介绍了对西藏硼砂矿采用硝酸法和硫酸法加工制取硼酸的工艺。

三、对于盐湖中硼的利用技术，由于广大科技工作者的努力，有了不少进步，由第一版的作者对该部分进行了修改补充。

四、对硼晶须，补充修改了相关内容。

五、对硼精细化工产品，也补充了一些相关品种。

图书的修订再版工作得到了化学工业出版社和硼行业各部门的大力支持，我们在这里表示深切的谢意！

在修订过程中，硼铁矿加工利用及硼精细化工产品部分的内容，由郑学家、陈雯、卢秉亮、赵庆杰、刘海军、孙新华、郑吉岩、关玉姣负责修改补充；硼酸部分内容，由肖景波、孔庆山负责修改补充；盐湖和硼晶须部分内容，由李武、董亚萍、乃学瑛负责修改补充。本书的再版得到辽宁首钢硼铁有限责任公司周弘强总经理的鼎力支持，在此表示衷心感谢！

如果本书的再版对我国硼行业的技术进步能起到一些推动作用，我们将会由衷地感到欣慰和鼓舞！

在此，我们也期盼硼行业的广大从业人员对本书的再版提出批评和改进意见。

郑学家

2014年5月

目 录

■ 第一章 硼及硼化合物概论 / 1

第一节 硼化合物在国民经济中的地位和作用	1
一、硼化合物应用领域	1
二、世界、美国和中国的硼酸盐消费结构	3
第二节 硼化合物发展简史及其分类命名	4
第三节 无机硼化合物转换、系列化图	7
一、无机硼化合物转换	7
二、无机硼化合物系列化图	8
第四节 硼酸盐在加热时的行为	10
第五节 硼及硼酸盐化学结构简述	13
一、元素硼的化学结构	13
二、金属硼化物的化学结构	15
三、硼酸盐的化学结构	17
参考文献	20

■ 第二章 含硼原料及硼矿资源分布 / 21

第一节 硼矿的成因及含硼矿物	21
第二节 硼矿床分类	25
一、内生矿床	25
二、外生矿床	26
三、含硼矿化水	27
第三节 国内外硼矿资源分布	27
一、中国硼矿资源分布	27
二、国外硼资源及其分布	37
第四节 硼矿的工业质量标准	41
参考文献	42

■ 第三章 硼矿开采及预处理 / 43

第一节 硼矿的开采	43
一、硼镁矿的开采	43
二、硼铁矿的开采	44
第二节 硼矿的选矿	45
第三节 硼矿的焙烧活化	51
一、硼镁矿的焙烧	51
二、硼精矿的焙烧活化	61
第四节 硼矿的破碎与粉碎	66
第五节 硼矿加工的 CO ₂ 气源	67
一、窑气制备	67
二、石灰窑的运行	69
三、窑气净化	69
四、高浓度 CO ₂ 气体来源及富集方法	71
参考文献	72

■ 第四章 硼砂的生产 / 73

第一节 我国生产硼砂方法的沿革	73
第二节 辽吉硼镁矿用碳碱法生产硼砂	76
一、生产原理	76
二、矿粉细度	76
三、碱量	77
四、液固比	80
五、反应温度	80
六、二氧化碳分压	81
七、窑气流量	83
八、碳解时间	84
九、气流分布和搅拌	84
十、碳碱罐的数目及其组合方式	85
十一、碳解过程的物料衡算	88
十二、主要技术经济指标	93
第三节 添加活化剂的碳碱法生产硼砂	94
一、强化碳碱法生产的措施及其原理	94
二、生产流程	98
三、主要设备	100

四、用 NaHCO_3 富集 CO_2 碳碱法是最经济的方法	100
五、本法的优点及技术经济指标	101
第四节 青海钠硼解石生产硼砂	102
一、基本原理	102
二、生产方法	103
第五节 西藏天然硼砂矿提取硼砂	104
一、基本原理	104
二、主要工艺流程和工艺参数	104
三、主要生产设备与选型	105
四、主要技术经济指标	105
第六节 西藏硼镁矿制取硼砂	105
一、工艺选择	105
二、配料计算	106
三、液固比	107
四、分解温度、分解时间	107
五、母液中 Na_2CO_3 浓度的控制标准	108
第七节 硼铁矿的加工利用	108
一、“火法”加工及含硼生铁	109
二、固相还原-熔化分离法	111
三、磁选选矿系列的含铀硼铁混合精矿的加工	112
四、含硼铁精矿的加工利用	113
五、含铀硼铁矿中铀的处理和利用	115
第八节 其他硼资源生产硼砂	117
一、湖南烟竹硼矿生产硼砂	117
二、四川井盐卤水生产硼砂	118
参考文献	118

■ 第五章 含硼矿物生产硼酸 / 120

第一节 硼酸概述及国内外硼酸生产方法	120
第二节 辽吉纤维硼镁石用硫酸法制取硼酸	121
一、硫酸法分解硼镁石的条件	121
二、酸解液结晶硼酸的条件	123
三、生产流程	125
四、主要设备、工艺条件和操作要点	126
五、生产方法的改进	130
第三节 硫酸法生产硼酸和水镁矾	132
一、从硼酸母液中回收硫酸镁的意义	132

二、从硼酸母液回收硼酸的方法	134
三、硼酸——水镁矾分级结晶的原理	135
四、溶液除铁离子	137
五、分级结晶法的生产流程	138
六、OSLO 水镁矾结晶器	139
七、技术经济指标及消耗定额	139
第四节 硫酸法母液加工制取其他镁化合物	140
一、利用母液加工制取碱式（轻质）碳酸镁工艺	140
二、浮选法	145
三、硫酸钾的制取	147
四、二硼酸盐法加工母液	147
第五节 以硼砂为原料二步法生产硼酸	149
一、生产基本原理	149
二、主要工艺过程和工艺参数	150
三、硝酸硼砂生产硼酸	152
四、采用西藏天然硼砂矿制取硼酸	154
五、以硝酸处理西藏硼砂矿	156
六、免蒸发制备硼酸及硫酸钠新工艺	161
第六节 多硼酸钠法制取硼酸	164
一、高浓度 CO ₂ 多硼酸钠法	165
二、低浓度 CO ₂ 的多硼酸钠法	168
三、影响碳解率的因素	168
第七节 碳氨法制取硼酸	171
一、碳氨法制取硼酸的基本原理	171
二、工艺流程	173
三、设备及工艺条件	175
第八节 用 SO₂ 加工硼镁矿制取硼酸	182
一、主要反应	183
二、含硼物料的浮选	183
三、用 SO ₂ 分解硼矿石生产硼酸的工艺流程	184
第九节 青藏硼镁矿生产硼酸	185
一、生产原理	185
二、生产流程	186
第十节 青海钠硼解石、柱硼镁石制取硼酸	187
参考文献	189

第一节 国内外盐湖硼资源特点	191
第二节 我国盐湖卤水提硼研究状况及展望	193
第三节 盐湖卤水提硼的几种方法	195
一、酸化冷却结晶法	195
二、酸化——直接结晶法	195
三、萃取法	199
四、离子交换法（吸附法）	207
五、沉淀法	210
六、分级结晶法	213
七、几种提硼工艺简评	213
八、其他含硼溶液提硼方法和综合利用简介	213
九、盐湖卤水提硼几种主要工艺简评	215
参考文献	216

■ 第七章 晶须、稀土元素及有机硼化合物 / 218

第一节 硼酸盐晶须	218
一、硼酸铝晶须	218
二、硼酸镁晶须	233
三、其他硼酸盐晶须	239
第二节 稀土元素硼化物	242
一、国内外稀土硼化物开发概况	242
二、稀土元素硼化物物理、化学性质	242
三、稀土硼化物的特性	243
四、稀土硼化物产品主要制备方法	244
五、稀土硼化物的用途	245
第三节 有机硼化合物	248
一、硼酸酯系列	249
二、一些含芳基（包括芳杂环）硼化物的应用	251
三、有机硼化物在火箭和推进剂方面的应用	253
四、有机硼化物在化学镀方面的应用	253
五、有机硼化物在精细有机及药物制备方面的一些应用	253
六、硼烷（取代物及配位络合物）系列	256
参考文献	260

■ 第八章 硼精细产品和含硼材料的生产 / 263

第一节 氧化硼和单体硼	263
-------------------	-----

一、氧化硼	263
二、无定形元素硼	265
三、晶体元素硼	266
四、高纯度元素硼	267
五、硼 10 同位素	269
六、产品规格	270
第二节 金属硼酸盐、硼氢化物	270
一、过硼酸钠	270
二、偏硼酸钡	276
三、偏硼酸铅	277
四、偏硼酸钠	280
五、五水硼砂	282
六、无水硼砂	282
七、专用硼砂	284
八、专用硼酸	285
九、五硼酸铵	288
十、四硼酸锰	289
十一、五硼酸钾	290
十二、六硼酸镁	292
十三、硼酸锌	294
十四、四硼酸锂	295
十五、三硼酸锂晶体	295
十六、磷酸硼	296
十七、乙硼烷	297
十八、硼氢化钠	298
十九、硼氢化钾	301
二十、其他硼酸盐	302
第三节 含硼卤化物和氟硼酸盐	305
一、三氟化硼	305
二、三氟化硼乙醚	306
三、三氟化硼丁醚	307
四、三溴化硼	308
五、三氯化硼	309
六、三碘化硼	311
七、四氯化二硼	311
八、氟硼酸铜	311
九、氟硼酸亚锡	313
十、氟硼酸钠	314

十一、氟硼酸锂	315
十二、氟硼酸铵	315
十三、氟硼酸钾	317
十四、氟硼酸	318
十五、氟硼酸铅	319
十六、氟硼酸锌	320
十七、氟硼酸镉	321
十八、四氟化硼酸亚硝酰	322
十九、氟硼酸镍	322
第四节 金属硼化物和含硼合金	323
一、碳化硼	323
二、氮化硼	326
三、硼化钛	334
四、硼化铁	335
五、磷化硼	338
六、硼化锆	338
七、硼化钙	340
八、二硼化镁	341
九、硼化钼	341
十、含硼非晶形合金	341
十一、硼化物(金属)陶瓷	343
十二、硼酸盐抗粉化剂	344
十三、硼纤维	345
十四、含硼生铁	346
十五、硼化铕	347
参考文献	347

■ 第九章 硼肥的生产与应用 / 349

第一节 硼肥在农作物中的作用	349
第二节 硼肥的种类及质量指标	350
一、目前国内外已生产和施用的硼肥品种	350
二、硼肥的质量指标	351
第三节 硼肥的生产方法	353
一、硼砂和硼酸肥	353
二、硼镁肥(硼泥型)	353
三、硼镁磷肥	354
四、硼钙镁磷肥	354

五、晶体硼镁肥	355
六、多硼酸铵	355
第四节 硼肥的施用方法	355
一、硼砂	356
二、硼酸	356
三、硼镁肥（硼泥型）	356
四、硼镁磷肥	356
五、硼钙镁磷肥	357
六、晶体硼镁肥	357
七、其他复合或混合硼肥	357
八、国外硼肥品种	357
参考文献	357

■ 第十章 硼砂生产中的废渣——硼泥的综合利用 / 358

第一节 硼泥的物理性质和化学组分	358
第二节 硼泥对环境的影响	359
第三节 硼泥综合利用的途径	360
一、硼泥在建筑材料方面的利用	360
二、硼泥在冶金方面的利用	360
三、硼泥在农业方面的综合利用	361
四、硼泥在环境保护中的综合利用	361
五、提取硼泥中有用成分综合利用硼泥	362
第四节 相转移法综合利用硼泥	362
一、方法简介	362
二、本方法的优越性	364
三、硼泥综合利用展望	364
参考文献	365

■ 第十一章 硼化合物的应用 / 366

第一节 在轻工业中的应用	366
一、概述	366
二、电镀工业	366
三、照相器材	367
四、家用洗涤剂	368
五、树脂整理用高效催化剂	368
六、硼酸盐作为织物的阻燃整理	369

第二节 在建材工业中的应用	370
一、概述	370
二、玻璃及玻璃制品	370
三、搪瓷制品	371
四、玻璃纤维和玻璃棉中的应用	373
五、在陶瓷中的应用	374
第三节 在机电工业中的应用	374
一、概述	374
二、硼在金属表面处理上的应用	375
三、硼化物在机械加工中的应用	376
四、在机械制造中的应用	378
五、在磨蚀材料等中的应用	378
六、其他方面的应用	379
第四节 在化学工业中的应用	379
一、概述	379
二、在无机化学工业中的应用	380
三、在有机合成化学工业中的应用	380
四、在石油化学工业中的应用	380
五、在染料工业中的应用	380
六、在橡胶工业中的应用	381
七、在合成材料工业中的应用	381
八、在涂料颜料工业中的应用	381
第五节 在医药行业中的应用	381
一、硼氢化合物在药物合成中的作用	382
二、硼化物在医疗器械器材中的应用	383
三、硼化物在药品复方制剂方面的应用	383
第六节 在电子工业中的应用	384
一、含硼超导新材料	384
二、Fe-Si-B 非晶态合金材料	385
三、稀土永磁材料	386
四、稀土硼化物	386
五、含硼光电陶瓷	388
六、含硼锂离子电池材料	388
第七节 在冶金工业中的应用	389
第八节 硼在核工业、航空航天工业中的应用	392
一、无定形单质硼粉	392
二、单质硼纤维及复合材料	392
三、非金属硼化物的应用	393