

鹽湖水制硼化合物

自西尔耳茲天然盐湖水中提取硼化合物

[美]G.H.毕克司勒 D.L.索耶耳

化学工业出版社

鹽湖水制硼化合物

自西尔耳茲天然盐湖水中提取硼化合物

[美]G.H.毕克司勒 D.L.索耶耳

化学工业出版社

15·12·73

这本小册子是从苏联“化学与化学工艺学”杂志1958年第1期上选译出来的。原文系英文 (Bixler G.H., Sawyer D.L. Ind. Eng. Chem., 49, №3, P.1, 322—333 1957)。我們的譯文是从俄文轉譯而成。參加譯校工作的有黃祖琳、朱謹華，最後經蔣楚生工程師作技術校對。

书中介紹“美国钾盐”公司从湖水中 提取精制硼砂、无水硼砂 和硼酸酐的各种操作和生产流程；并对设备的结构材料、设备检修、生产控制的組織和生产远景等加以評述，可供从事无机盐工业的同志們参考。

盐湖水制硼化合物

——自西尔乌兹天然盐湖水中提取硼化合物——

化工設計院 技术情报科 譯

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092公厘1/32 1959年6月第1版

印张： $\frac{2}{3}$ 1959年12月第1版第2次印刷

字数：16千字 印数：1101—2100

定价：(10) 0.10 元 书号：15063·0517

盐湖水制硼化合物

現在对硼的需要量之所以很大，乃是因为在一些最新的科学領域中需要它，同时将来它还可用作燃料或燃料添加剂，制造耐热的聚合产品、制造核反应器挡板、太阳能蓄集器以及用途頗广的硼酸酯。

美国是硼开采的垄断者，占世界市场的95%。美国硼化合物的产地分布于南加里福尼亞。

加里福尼亞所产之硼化合物有两种：一为十水合四硼酸鈉即干涸湖天然盐水中的硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，一为与硼砂混生的四水合四硼酸鈉矿层 (斜方硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。过去加里福尼亞的硼化合物有几个来源，但現在其中只有两个具有工业价值，即西尔耳茲湖天然盐水和距这个湖60公里的博罗恩矿藏。

上述两个矿源的性質各不相同：前者是一种含有多种成分的盐水沉积，后者則是比較單純的矿物——硼酸鈉。因此这两个产地所采取的加工过程也不相同。

博罗恩斜方硼砂矿藏在120~150公尺左右深处，用地下开采的普通办法采取即可。采得的某些矿石就地即可加以部分富选。所取得的精矿主要是卖到国外市场以便进一步加工成精制硼砂和硼酸。剩下来經富选的矿石由水路运到烏伊耳敏格湯(加里福尼亞)公司精炼厂加工成各种精制产品，包括硼砂、无水硼砂和硼酸。

太平洋海岸硼砂公司(Pacific Coast Borax)正在扩大該企业对硼矿(斜方硼砂)的开采和处理，投資額为1,800万美元。資金的一部分用于使地下开采轉变为露天开采，但大部分資金还是用于現有选矿厂的彻底改建和在博罗恩新建精炼厂。在新的精炼厂中(此工厂估計在1957年下半年开始生产)，露天开采的硼矿溶解于循环周轉的母液中，然后部分未溶解的伴生的泥板岩在很大的增稠厚器中

被沉降，而澄清的硼砂溶液則加以過濾。然后适当地調節真空結晶器中的溫度，硼砂即由溶液結晶为十水合硼砂或五水合硼砂。制得的产品作为进一步加工为硼酸或无水硼砂的原料。

“西陲化学”公司在西尔耳茲湖天然盐水的处理中采用碳酸化过程，即以二氧化碳沉淀碳酸氢鈉，然后将其过滤，使之煅烧并再结晶为碳酸鈉。用冷却法使硼砂从滤液中析出。在烏厄斯田德，除硼砂之外，同时还析出硫酸鈉。

西尔耳茲湖的历史、起源以及根据相律由盐水中提取各种盐类的情况，曾有許多人評述过，其中也包括Типл[2]。

西尔耳茲湖占地面积为116平方公里，其中40平方公里为露天盐层，位于湖中央，沿着湖边的盐为周围土崗上冲刷下来的泥渣所盖。盐层实际上是由不同結構的两层組成的：上面一层厚21~27公尺，下面一层厚7.5~12公尺。它們被厚約4公尺的不透水的泥层所隔开。

两个盐层結構均是疏松的(孔率40~50%)，并且充滿浓盐水。盐水上层含碳酸鉀較多，下层則碳酸盐和硼酸盐較多。

“美国鉀碱”公司采取两种方式扩大了特朗工厂的产品品种：即由盐水中制取新产品和由一次产品中制取比較浓的产品。最近的生产方向是轉向1935年生产过的无水硼砂。由于硼砂含50%左右的水，因此生产无水状态的产品，自然会减少运输費用。另外就是1951年把锂的粗制提浓物的生产改为碳酸锂的生产。至于由盐水制取新产品，有一个1946年建成的工厂在这方面曾取得了某些成績，原因是这个工厂由下层盐水制取純碱和硼砂时，采取了用烟道气碳酸化盐水的过程。

由四十年代中期开始，“美国鉀碱”公司每年花在使現有企业現代化和扩大其生产能力上付出100万美元以上。应当指出，特朗厂自1916年起一直未中断生产。但1921年該厂原属“美国特朗”公司占有时，为了应用相律使工艺过程更臻完善起见停工过十个月。

由西尔耳茲湖天然盐水 制取的化学产品

特朗厂的两个主要車間內分別配置有所謂“主要生产装置”和碳酸化装置。在主生产車間(厂中最老的)的依次相联的裝置里，进行着上层盐水的蒸发和分部結晶以制取8种一次产品。由一次产品的加工还可得到另外8种化学产品，这样，特朗厂所制的产品共16种。

在碳酸化裝置中生产两种产品——碳酸鈉和硼砂。两个車間的关系是碳化裝置供給主生产系車間以碳酸氢鈉和硼砂的混合粗料。

“美国鉀碱”公司拥有湖中心面积为13.7平方公里的地段，并还租用了面积为34.2平方公里的地段，含量最高的盐水接近于淤泥划分层，故钻井孔要固定在距淤泥层1公尺以上处。泵从每个钻孔中抽盐水的速度为190公升/分左右。在主生产車間內向蒸发設備里进盐水的加入量为8300公升/分左右。

蒸 发 裝 置

三效蒸发器每昼夜将11700公尺³的盐水浓缩到5300米³。

蒸发过程中氯化鉀，碳酸鈉和布尔克伊特(碳酸鈉和硫酸鈉复盐)便結晶出来，然后将其分出，由主生产車間引出并送至碳酸鈉产品車間。

碳酸鈉产品車間

在本車間內将盐分离为碳酸鈉、硫酸鈉和无水硫酸鈉。然后将这个过程的副产品磷酸二鈰鈉用单独裝置加工成碳酸鈷和磷酸。由蒸发設備送来的氯化鈉用钻孔中送来的水溶解并排至湖中。同时将主生产車間蒸发設備制得的浓液(含有氯化鉀和硼砂的混合物)送至KCl結晶裝置。

氯化鉀結晶裝置

硼砂結晶慢，因此應將碱液迅速冷却以便从过飽合的硼砂溶液中制取大量的氯化鉀結晶，将部分氯化鉀干燥并作为未經加工的肥料产品出售，另一部分則加工成硫酸鉀，余下的加以提純以便制取化学純的氯化鉀。在最后的操作过程中，利用氯化和蒸汽蒸餾法分离出溴。将溴的一部分送至市场出卖，剩下的用專門設備将其制成有机溴化物。氯化鉀結晶后剩下的母液送至硼砂生产装置。

硼砂生产装置

这里利用品种并慢慢結晶得到粗制的五水合硼砂，然后将其过滤并予以再結晶成十水合硼砂或五水合硼砂。精制硼砂是工厂另外两个車間——碳酸車間和无水硼砂車間之原料。

用大熔化炉把水合硼砂加热至它的熔点(約745°C)以制取无水硼砂。驅出全部結晶水，結果构成无水 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。

然后将生产硼砂所得的母液送至蒸发装置与进入設備系統的盐水混合。将这个混合物送去蒸浓。在碳化装置中，二氧化碳鼓泡通过下层天然盐水以制取碳酸氢鈉，此碳酸氢鈉在过滤后經焙烧并再結晶为一水碳酸鈉。大量含硼砂的滤液用未加工的天然盐水中和，然后冷却使之結晶。分离粗硼砂送至主生产系，在制备硼砂的設備中进行精制，而母液則放到湖內。

用西爾耳茲湖盐水制取的化学产品

一次产品	二次产品
碳酸鈉	硫酸鈉(无水的)
硫酸鉀	氯化鉀(化学純的)
碳酸鉀	五水合硼砂
磷酸	硼酸
氯化鉀(肥料)	无水硼砂
硫酸鉀	五硼酸鈉
溴	
十水合硼砂	

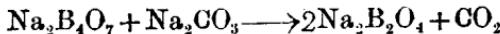
結 晶

特朗厂硼砂生产車間系由两个工段組成，一为硼砂結晶工段，一为硼砂精制工段。結晶工段系从主生产系車間的碱液中分离出粗制五水合硼砂。

精制工段将粗制的产品再結晶为五水合或十水合硼砂，并在送进仓库前使之干燥。制得的水合硼砂部分出售，另一部分則加工为硼酸和无水硼砂。

生产流程(图1)的起点，实际上是制造氯化鉀車間的容納189公尺³滤液的大槽。这个大槽用来貯存由母液工制造氯化鉀后剩下的母液(母液工的工字，表示天然盐水已經分离出第一批KCl結晶)。

在蒸發装置中由于在主生产車間蒸發过程最終阶段的高温下，硼砂部分地与硷金属的碳酸盐反应生成偏硼酸鈉：



既然偏硼酸盐在母液工中易溶并且在四硼酸盐能結晶的条件下不析为結晶，这就使我們担心它在設備中与循环液一起循环，增加加入氯化鉀設備的溶液比重，同时降低氯化鉀的溶解度，并对影响溶解度的其他因素起着有害的作用。

然而，由下面的反应式可以看出，这种顧慮是可以消除的。



提供这个反应的碳酸氢鈉和硼砂的混合物是由碳酸化装置出来的。

在这个过程中将母液工由貯槽唧送至碳酸化装置以便过滤。在这裝置中所制得的硼砂加于母液工中呈为悬浊液。向此連續加入碳酸氢鈉其量为25~35吨/昼夜，然后将悬浮液重新唧送返至滤液槽，碳酸氢鈉和偏硼酸盐間的反应以及使十水合硼砂变为五水合硼砂的反应都进行得很快，看来在硼砂車間取得母液工前就可完成此反应。

滤液槽不仅是滤液貯槽和偏硼酸盐含量控制点，而且还帮助

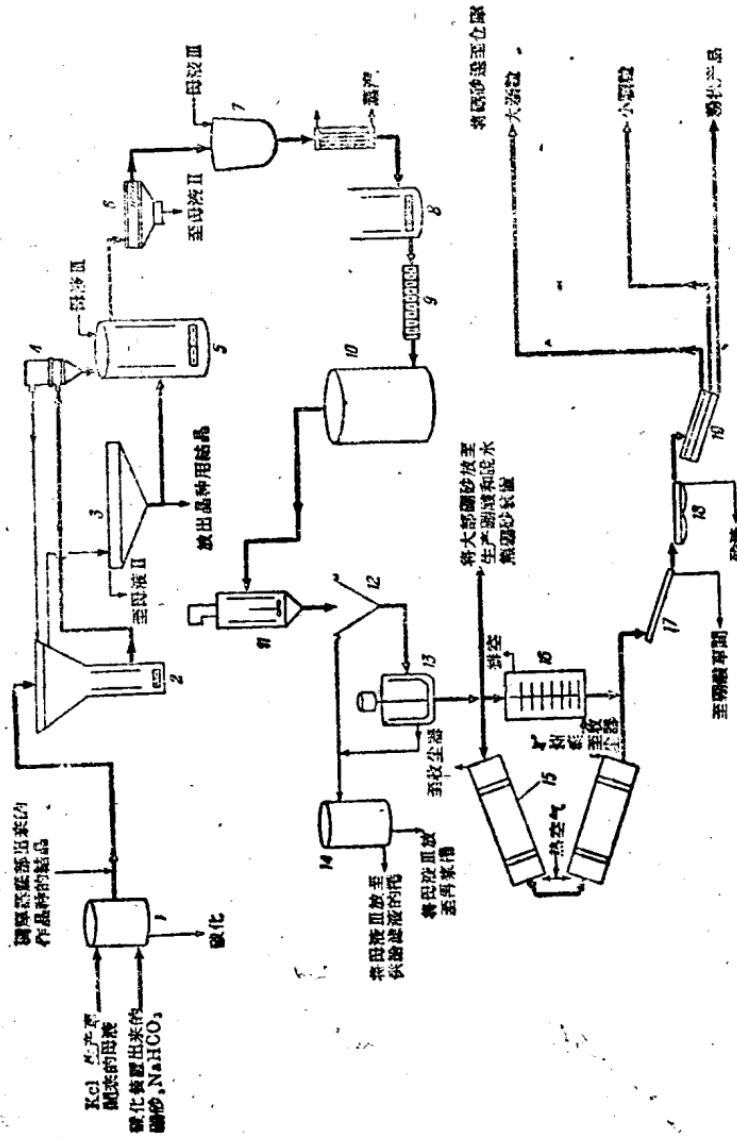


图 1 特朗(加里福尼亞)美國鉀礦化學公司工廠由西爾茲湖天然鹽水制取鹽砂之工艺流程图

母液中去除空气。起沫对粗制四硼酸盐结晶过程是很危险的，它将导致小结晶体漂浮在溢流面上并在蒸发装置中循环。因此，为了排出空气，将母液工在送入硼砂车间以前在滤液槽中保持若干时间以减少起沫。

为了防止泵吸液体时同时带进大量空气，在滤液槽内安装液面自动调节器，调节液面水平使挟带空气量尽可能少。

将母液I送进两个结晶器内，在此结晶器内加晶种后，便由过饱和硼砂溶液中沉淀出大量五水合硼砂结晶。晶种是由安装在结晶槽后面的增稠器底部排出的。

结晶槽是带有搅拌机的槽，并在其上部还有圆锥形分粒器。结晶后安装一个直径18米之道氏增稠器和两个多尔式旋风分离器，每个结晶槽一个。结晶槽，旋风分离器和沉降槽应同时开动并在同一系统中操作。

结晶器内必须保持一层密实的晶种，以保证尽可能大量硼砂的结晶；为此，在结晶槽上部安装圆锥形分粒器。因为结晶在结晶槽内保持较长时间而使结晶之大小足以达到12个筛眼的大小。这样，将圆锥形分粒器出来的沉淀物先送至旋风分离器，再去过滤是经济合理的。此旋风分离器将粒度大于60筛眼的结晶增稠至固相含量为70～80%（以体积计）。然后把此物送至过滤机加料槽。滤液和小于60筛眼的结晶返回结晶器。

同时结晶槽过剩的母液沿圆锥形分粒器周围的槽流走并带走五水合硼砂小晶体。两个结晶槽流出的溢流流入增稠器，在增稠器内，细结晶体便沉降。增稠器的底流的一部分送至结晶槽内作为晶种，而剩下的进入过滤器加料槽。

由结晶槽引出之溢流在正常操作条件下，含固体物质6～8%（以体积计），此种固体物质的大部分都在增稠器中沉降。如果，母液工中没有仔细地除去空气，那末操作效率就会降低，因为增稠器中的细结晶会浮于液面上并重新回到蒸发装置。

粗制的硼砂脫水系在两个直径約为4米的臥式过滤机中进行的。滾筒式过滤机作为备用。

分出固体部分后的滤液与增稠器出来的溢流合并。这个合并液流为母液Ⅱ（Ⅱ是因为其中已經析出第二批硼砂結晶）。这个母液仍旧还含有大量硼砂（約7% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 12% KCl , 见表1）。因此，将其与进入主生产系之湖中的天然盐水混合起来。将这种混合液送去供給蒸发装置。

硼砂生产装置之碱液分析

表 1

組份名稱	母液 I, %	母液 II, %
硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	9.77	7.16
氯化鉀.....	11.67	11.82
氯化鈉.....	6.77	7.38
碳酸鈉.....	6.57	7.55
硫酸鈉.....	1.93	1.99
硫化鈉.....	1.00	1.01
溴化鉀.....	0.96	0.99
磷(P_2O_5 态)	0.46	0.49
碘.....	0.070	0.071

母液Ⅱ中之硼砂含量也作为操作之控制标准，而硼的含量容許的波动范围在7.2~7.5%之間。如果母液Ⅱ中硼砂含量超过7.5%，說明超过正常操作溫度并有过剩的悬浮細結晶硼砂存在或生成过多的偏硼酸鈉。如果有后面这种情况，則必須在进入碳化装置的母液工中，加較多的碳酸氢鈉。

純淨的硼砂

粗制五水合硼砂常为吸附的母液，有时甚至为少量(0.3~0.7%)穿过过滤布的氯化鉀所弄污。将粗制的硼砂溶解于硼砂精制最后所得的返回的滤液（母液Ⅲ）中；結果便获得硼砂浓溶液。由此浓硼砂溶液，經真空結晶，进一步脱水和干燥而制得純硼砂。将其部分

出售或用以加工为硼酸和无水硼砂。

“美国钾碱”公司除生产纯硼砂外，还生产纯五水合硼砂，其结晶就用纯硼砂结晶设备。生产五水合硼砂时要特别谨慎，因为温度降低到低于十水合硼砂转变点，则会引起滤饼的凝固。

将粗制硼砂由卧式平面过滤机連續送至再浆槽，在再浆槽内被混悬并部分溶解于热(71°C)母液Ⅲ中。然后将硼砂悬浮液唧送至溶解槽，在此溶解槽中用直接蒸汽将温度升至93°C，全部硼砂便变成溶液。粗制硼砂溶液用压滤机过滤并唧送至硼砂浓溶液贮槽。

下一步骤为纯的硼砂结晶过程。制取五水合或十水合硼砂取决于结晶槽内之温度。为了在抽滤前预先增浓，将结晶槽出来的悬浮液，经肘状闸门自流至供料离心机，即高3米，上部直径4.8米之装料漏斗。

纯净硼砂的最后脱水系在七个离心机内进行，其中五个离心机属Шарплез系统，两个属Крессон—Морриса系统。在五水合硼砂制造过程中，为了使其不变为十水合硼砂，必须使悬浮液保持高温。否则，引起的凝固状固体会严重地损害离心机。

由圆锥形分粒器出来的剩余的液体（溢流液），由离心机出来的滤液和洗涤水都混在一起，构成母液Ⅲ而送入贮槽，按需要量由贮槽送往溶解新的粗制五水合硼砂之再浆槽。母液Ⅲ的成分作为控制提纯硼砂工艺过程之标准。

离心机将料卸在直接安装在它下面的运输机上，湿硼砂有的进入干燥机，有的直接进入硼酸和无水硼砂的生产装置。

由Крессон—Морриса式离心机出来的硼砂含水分5~6%，而由шарплед型离心机出来的则含3.5%。干燥硼砂采用两台双折转滚筒式干燥机和一台架板式干燥机。

双折转滚筒干燥机乃是两个串联的滚筒式干燥机，一个装置在另一个的上面，这样1号转筒的卸料端就在2号转筒的进料端上面。湿硼砂进入1号转筒的进料端，并经过这个转筒进入2号转筒

上端之給料孔。在此被干燥的硼砂变换方向 180° 。同时在两个轉筒最接近点也就是在1号轉筒的卸料端和2号轉筒的进料端送进热空气。这样，在1号轉筒內湿硼砂的干燥是逆流进行的，而在2号轉筒內則是并流进行的。

干燥硼砂由各干燥机排出时的溫度为 50° 。用螺旋輸送机将已被干燥的硼砂由干燥机送往升扬机，以便往上送去筛选。

在最后筛选前要在三个并联的磁力分离机中把鐵除去。将全部純淨硼砂貯存于貯斗中，其总容量为26600吨。

无水硼砂

在特朗的硼砂化学制品工厂另一車間，驅除硼砂中全部結晶水以生产无水或玻璃状硼砂。无水硼砂的制取过程(图3)开始于两个煅烧炉中之一个，在此由十水合硼砂中驅除約70%的結晶水。由硼砂生产装置的仓库来的大顆粒状十水合硼砂或由这个装置的离心机来的湿硼砂可以用作加工为无水硼砂之原料。細粒状和粉状硼砂以及五水合硼砂不能用来加工成无水硼砂，因为这些硼砂在煅烧后会形成很輕的粉尘状产物，它不会沉降在煅烧炉的收尘器内，而会带到湿洗塔中。此外，这种粉尘状产物不适合于焙烧炉之加料，因为它不能全部裝滿炉的給料环。

煅烧炉之直径为2.4米，长为21米。虽然这些炉子內沒有明显的湿端如一般处理湿料的煅烧炉及干燥窑，但炉子仍然有两个大鎚以防止炉壁上熔融物之增厚。

熔化炉出来的热废气用作煅烧炉的热源，而且两个大熔化炉就可以保証供应两个煅烧炉的热源。溫度为 $700\sim815^{\circ}$ 的热炉气以抽气机抽至煅烧炉并和煅烧料并流地通过炉子。

用計量給料器将由运输机送到脱水装置的硼砂装滿两个煅烧炉的給料貯斗。用装配有速度調節器之鏈式运输机将硼砂由貯斗送至螺旋式給料机給炉子加料。

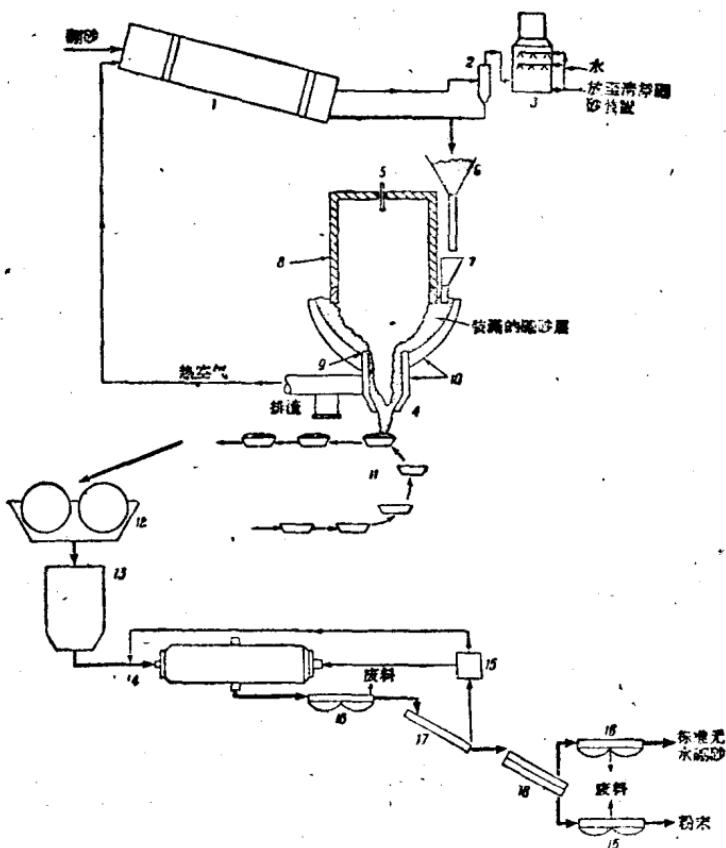


图 2 特恩(加里福尼亞)美国鉀碱公司由西
尔耳茲湖提取无水硼砂之工艺流程图

1—煅烧爐；2—集尘箱；3—洗滌塔；4—制取无水硼砂之熔化爐；5—天然气噴嘴；6—給料漏斗；7—可动的加料斗；8—耐火材料鋪砌的燃烧室；9—供料环；10—冷却水夹层；11—浇鑄机；12—破碎机；13—滾碎机之加料漏斗；14—滾碎机；15—收集器；16—磁力分离机；17—磨擦篩；18—篩

虽然采用了最完善的加料方法，但在煅烧时仍不免有若干灰尘和飞沫。因此把带有悬浮灰尘之废气經旋风除尘器，然后經湿洗塔后放出。在旋风除尘器分出的灰尘与炉内卸出的产物合在一起。在湿洗塔内循环的洗滌水不断被排出并压向硼砂車間，以供生产过程

使用。钻井出来的水可用作洗涤液。

炉内出来的产物中残留的水分在最后熔化时将被驱除。炉内卸出之硼砂以横的带式运输机和倾斜式升扬机送至运输机分配系统，由此可以送至三个熔化炉之任何一个给料贮斗。

各熔化炉虽然结构的细节不同，但却按同一原理进行操作。每一个炉子都有一个倒置的燃烧室周围围以圆筒形冷却空气室（图3）。

用天然气在炉子上部进行燃烧。

煅烧后的硼砂送到熔化炉底部，熔化炉底部为盘形，并设有通水夹层。燃烧室之外底边和熔化炉底部之内上边之间隙约200毫米。这些间隙上面直接装有熔化炉之加料环。三个进料漏斗沿供料环圆周連續运动，并将硼砂送至熔化炉使其分布为均匀的料层，因此将燃烧室和熔化炉底之间的间隙全部填满。每绕一圈后，倒空的进料漏斗经装满硼砂的熔化炉给料贮斗下方，贮斗打开，于是进料漏斗又重新装满了硼砂。

在硼砂层下方熔化盘底部中央设有带突缘的环，环有水套。熔化了的硼砂沿这些环上面的装料层往下流至炉子排出口。熔化炉出来的废气经接在

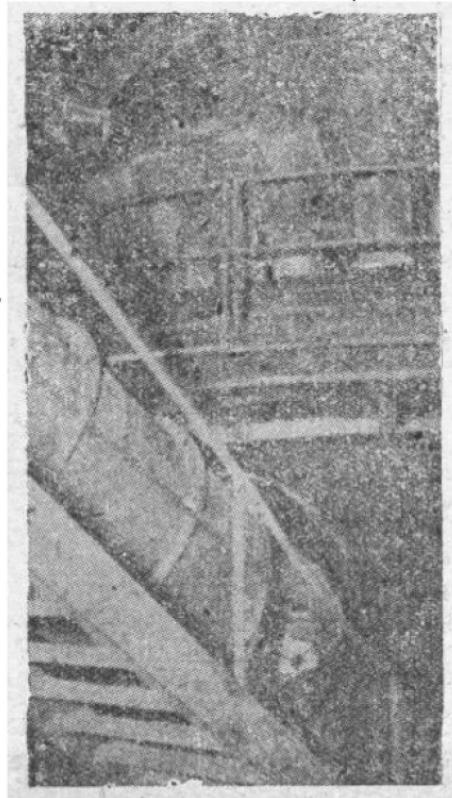


图3 熔化炉



熔化炉排出口上的烟道（直径为 1.2 米）送至两个煅烧炉中。

无水硼砂可以制成无定形玻璃体或固体结晶体。玻璃体很难磨碎且它对破碎设备之磨损很厉害。相反，结晶物质却易磨碎。为了由熔融的无水硼砂制取结晶体，应将其搅拌，加入晶种或待熔化后，在里面留下少量的水，然后使之慢慢冷却。

“美国钾碱”公司为了制取结晶产品采用最后两种方法。1号和2号熔化炉根据这个原理操作，而3号熔化炉则生产玻璃状无水硼砂。熔化炉底的结构是这样的，只要熔化的硼砂刚一达到有充分流动性时，便会在硼砂层表面流动，并由熔化炉流出。



图 4 a.o. 斗式输送机

熔化的硼砂能很快地使已經知道的所有耐火材料破坏，甚至鑄石亦然。由于硼砂从表面熔化，因此，实际还处在硼砂层上面，而不直接在熔化炉炉体上面。

燃烧室上部的溫度可能达 $1200\sim1425^{\circ}$ ，可是底部熔融地带內之溫度大約是： 980° ，也就是說几乎比硼砂熔点高 220° 。因为燃烧是連續进行的，必須看管的主要的是使熔化炉中硼砂层保持固定而且是正常的料面：如果硼砂层过厚，则炉子排出口出来的硼砂部分会沒有熔化，如果硼砂层过薄，则鋼制水夹层将被过热而受损坏或由水夹层向外冒出水蒸汽。此外熔化炉系在低压下进行操作（12.5毫米水柱）；在这样的压力下，装料环中硼砂层紧紧地将燃烧室和炉底間的空隙盖住。然而，如果层过薄，则这个空隙将經不住压力并向外噴出。从而，必須調節可动裝料漏斗的速度，使熔化炉中硼砂层保持所需要之厚度。

从1号和2号熔化炉出来的熔融硼砂送至浇鑄机，經慢慢冷却而結晶。浇鑄机乃系連續運轉的斗式輸送机，斗式輸送机上的斗作为无水硼砂結晶成块的模型。

斗之運轉速度 約为 6.7 米/分钟正好使运输机从一头至另一头时硼砂得以冷却并結晶。應該指出所形成的块除晶相外，还含有約 5 % 的无空形玻璃状的，它是由硼砂最初出料时急剧冷却形成的。

将硼砂块送至压碎机将其压碎到約为40毫米的块。被磨碎的物料送至滚碎机的給料漏斗。

3号熔化炉的操作与1号，2号一样，所不同的只是炉内出来的熔化硼砂不进入浇鑄机，而是送到两个大的用水冷却的輥筒上。在此很快冷却变为无定形的硼砂，并軋制为1.6毫米厚的片。虽然此物质是无定形的，因而极易磨蝕，但由于它已被軋制成片，故易磨碎。磨碎产品經過篩后送至仓库(图5)。