

湖南硼矿提硼方法的研究

杨存道 宋文君 姚志香 周兴华 王希锡

目前,我国大多数硼砂(酸)厂都以东北硼镁矿为原料。生产硼砂的主要方法是碳碱法,其次还有加压碱解法。生产硼酸的主要方法是硼砂与硫酸进行反应的复分解法,其次有个别工厂采用盐酸法、硫酸法、碳酸法和碳氨法。经扩试证明对品位比较低的矿石效果好的有亚硫酸法。

东北硼镁矿一般含 $13\% \text{B}_2\text{O}_3$,硅酸盐和镁的含量高(含 MgO 35~40%)含钙量低。前几年湖南某地区发现了新的硼矿,这种矿含硅酸盐很少,含镁量低,而含钙量高(含 CaO 35%左右),经初步鉴定是属含镁硼酸盐,伴随有大量的方解石共生。

这种矿物组份和性质与东北硼镁矿不同,因而提硼方法必有差异。因此,对该矿开展提硼方法的研究,将具有一定的意义。

苏联在1959年和1969年发表了用纯碱常压分解硅钙硼石矿制取硼砂的方法。将纯碱和硼矿粉混匀后,在 800°C 煅烧,用水浸取。我们据此原理和碳碱法的机理,对湖南硼矿的加碱焙烧和二氧化碳浸取进行了研究。这种方法,可叫做焙烧浸取法。该法硼的回收率可稳定在75~80%,并得到一级品硼砂产品。为了便于比较,还做了其它三种分解方法(碳碱法、小苏打法、硫酸法)的工作,证实了焙烧浸取法是湖南硼矿提硼的一种较好的方法。

一、湖南硼矿的基本情况

湖南硼矿是前几年发现的,储量较大。本试验的矿样由长沙湘江化工厂提供。

矿石组成如下:(%)

B_2O_3 : 12.56 Mg : 23.75 CaO : 35.30
 Fe_2O_3 : 1.0 Mn : 0.2 Na : 0.01 Si : 0.1
 Cl : 0.01 CO_2 : 28.31

矿石的差热曲线与热重曲线示于图1。

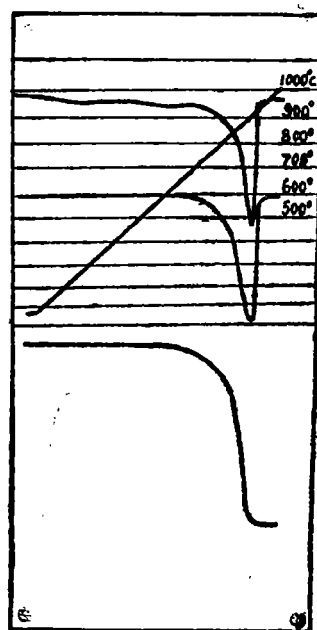


图1 差热曲线和热重曲线图

从图1看出。

①这种矿物在接近 900°C 时有一个较大的吸热峰, 800°C 左右开始有明显失重现象,总失重率为28.3%。该数据与矿石中 CO_2 的百分含量相一致,说明了失重的主要原因是矿石中的碳酸盐分解放出二氧化碳。

②差热曲线谱图与方解石谱图大体一致。另外,矿石组成中 $\text{CaO}:\text{CO}_2 = 1:0.8$ (质量比),方解石中 $\text{CaO}:\text{CO}_2 = 1:0.79$

(质量比)。因此可以基本肯定,该矿中含有大量方解石。

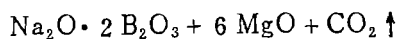
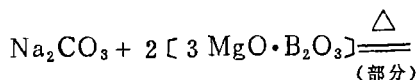
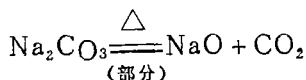
矿石组成中 $\text{MgO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 3:1$ (克分子比),可初步确定所含硼酸盐是 $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

二、提硼方法

(一)焙烧浸取法

1.反应机理的初步探讨:

(1)焙烧:在硼矿粉中加入理论量的纯碱后,差热曲线较原来的发生了一些变化(图2)。从600℃开始就有失重现象,放出 CO_2 ,700℃左右出现第二个吸热峰,这时,可能发生下列反应:



当温度增加到800多度时,分解反应比较

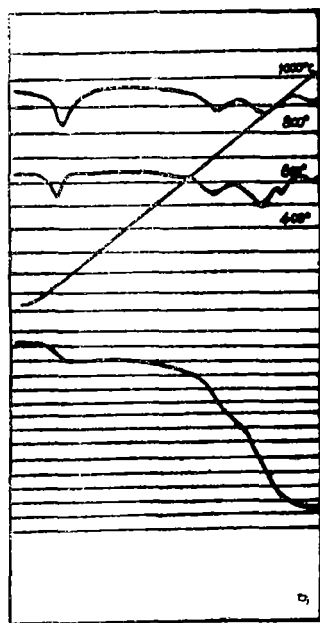
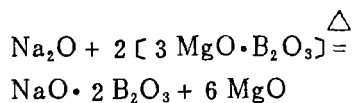
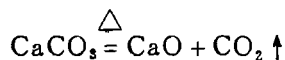


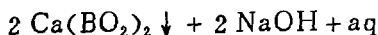
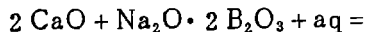
图2 差热曲线和热重曲线图

剧烈,出现了第三个吸热峰,这相应于方解石的分解和大部份硼酸盐的转化:

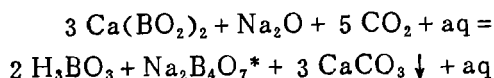
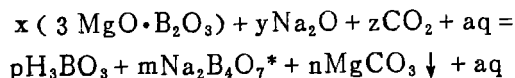
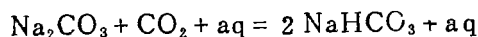
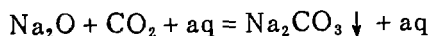
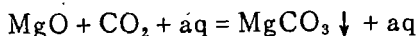
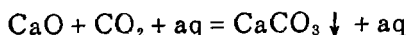


将大部份难溶硼转化为易溶硼。

(2)浸取过程:用水浸取的料浆呈强碱性,在加热搅拌下将有利于偏硼酸钙的生成:

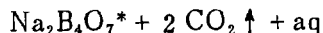
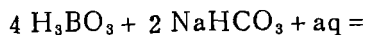


如果料浆中通入 CO_2 ,将使大量的 CaO 和 MgO 转化为 CaCO_3 和 MgCO_3 ,将少量的 Na_2O 转化为 NaHCO_3 ,这样可以尽量避免偏硼酸钙的生成。同时还可使焙烧中未转化的硼镁盐和浸取中可能生成的偏硼酸钙分解:

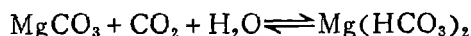


溶液中存在的少量 NaHCO_3 ,将起下列的作用:

①将 H_3BO_3 转化为硼酸盐。



②抑制副反应 MgHCO_3 的生成。



但当通入的 CO_2 时间太长,这一副反应就难于避免,最终将影响分解率。

*实际上还生成多硼酸盐。

根据反应机理，影响焙烧浸取过程的主要因素是：焙烧温度，焙烧中的纯碱用量，浸取时间(通入30%CO₂气体的时间)和液固比等。

2.条件试验:

(1)焙烧浸取过程的条件：正交试验选取的正交表是L₉(3⁴)；根据上面所述，焙烧浸取过程中影响分解率的主要因素有四个，每个因素有三种状态(位级)；

L₉(3⁴)表

因素 试验号	A	B	C	D
1	1	1	2	3
2	2	1	1	1
3	3	1	3	2
4	1	2	1	2
5	2	2	3	3
6	3	2	2	1
7	1	3	3	1
8	2	3	2	2
9	3	3	1	3

A焙烧温度 A₁850℃ A₂900℃ A₃950℃
B纯碱用量 B₁ 80% B₂100% B₃130%
C液 固 比 C₁1.5:1 C₂ 2:1 C₃2.5:1
D浸取时间 D₁6小时 D₂8小时 D₃10小时

表1 试验计划及结果

因素 试验列号	焙烧温度(℃) A	纯碱用量(%) B	液 固 比 C	浸 取 时 间 (小时) D	试验结果 分解率 (%)
1	850	80	2:1	10	80.73
2	900	80	1.5:1	6	77.87
3	950	80	2.5:1	8	87.92
4	850	100	1.5:1	8	85.26
5	900	100	2.5:1	10	82.24
6	950	100	2:1	6	74.50
7	850	130	2.5:1	6	79.83
8	900	130	2:1	8	86.77
9	950	130	1.5:1	10	71.73
I	245.82	246.52	234.86	232.20	I + II + III = 726.85
II	246.88	242.00	242.00	259.95	
III	234.15	238.33	249.99	234.70	
IV	12.73	8.19	15.13	27.75	
V效应(N/3)	4.243	2.730	5.043	9.250	

试验计划安排如下(见表1)。

九次正交试验向我们提供了三个收获。第一个是从表1直接看出分解率最高的条件是第三次试验,但焙烧温度偏高,液固比太大。从整个提硼工艺考虑是不很满意的;其次是第八次试验,但纯碱用量太大,成本高;再次是第四次试验,各种因素都比较满意,分解率可达85.26%。

第二个收获是计算了各列因素的效应,按照效应值将各种影响因素区分为主要、次要的因素。从重要到不重要的因素顺序为:D、C、A、B。浸取时间的效应绝对值远远领先,说明了浸取时间是最重要的因素。如表中所示,浸取反应八小时的平均分解率达到86.65%,浸取反应六小时和十小时的

平均分解率分别为77.40%和78.23%。前者比后者约高9%。其次的影响因素是液固比,因 $III > II > I$,所以增大液固比对分解率有利。比较次要的因素是焙烧温度和纯碱用量。这是因为所选择的温度和纯碱用量是在比较适宜的范围。

第三个收获是可以确定这四个因素的好位级,优惠条件。将表1中各因素的I、II、III与分解率的关系绘于图3。图中每个因素相应的最高点,就是最好的位级。四种因素的好位级分别为 A_2 、 B_1 、 C_3 、 D_2 ,所以焙烧浸取工艺的优惠条件可选取:

焙烧温度	纯碱用量	液固比	浸取时间
900℃	80%	2.5:1	8小时

各种因素同分解率的关系如下:

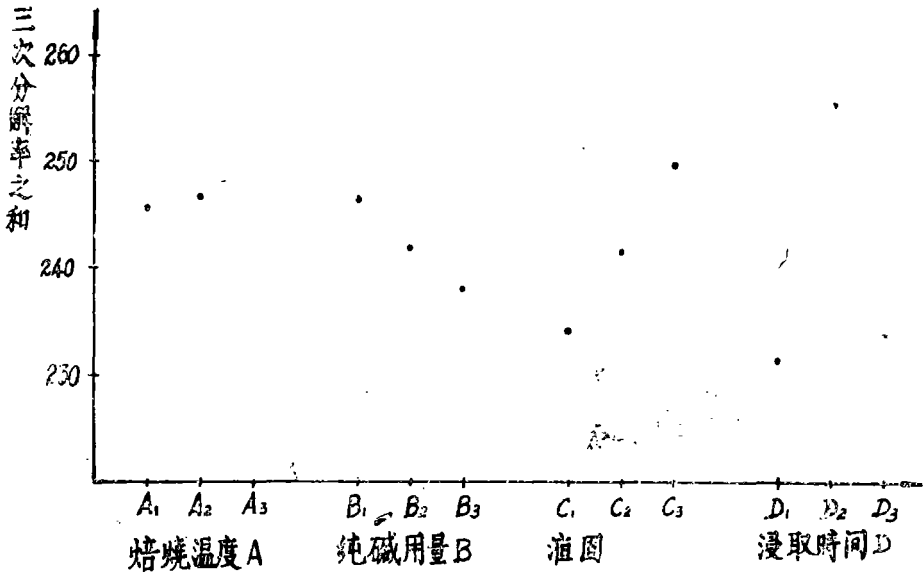


图3 各种因素与分解率的关系

正交试验所得到的其它各项数据列于表2。

从表2看出:

- ①矿粉焙烧过程中 B_2O_3 没有挥发损失。
- ②分解液和矿渣洗水中只含有微量的

Ca^{++} 、 Mg^{++} ,有利于硼砂的结晶,硼砂结晶后的母液可以返回循环配料。

③在优惠条件下,矿渣含酸溶 B_2O_3 2%左右,分解率可以达到80~85%,所得干渣(硼泥)大约等于投入的矿粉重量。

表 2 正 交 试 验 的 有 关 数 据

试验号	培 烧			过 程			浸 取				过 程			矿 渣 分 析			分解率 (%)			
	焙 烧 前		焙 烧 后	失 重 克	硼 克	损 失 (%)	分 解 液 组 成 (%)				矿 渣 洗 水 组 成 (%)			渣 重 (克)	重 酸 B ₂ O ₃ (%)	溶 水 B ₂ O ₃ (%)				
	矿重含 (克)	B ₂ O ₃ 矿重含 (克)	B ₂ O ₃ (克)				Mg*	Ca*	HCO ₃ ~	B ₂ O ₃	Mg*	Ca*								
1	55	6.54	40.9	6.50	14.1	25.6	-0.04	-0.61	4.54	0.035	微	0.65	2.68	0.031	微	8.50	54.79	2.31	0.54	89.73
2	55	6.54	39.5	6.49	15.5	28.2	-0.05	-0.76	5.46	0.041	微	0.44	1.13	0.021	微	9.10	43.20	3.35	3.53	77.37
3	55	6.54	39.0	6.56	16.0	29.1	+0.02	+0.31	3.02	0.032	微	0.46	1.32	0.022	微	8.20	45.20	1.75	0.23	87.92
4	56.6	6.54	40.0	6.48	16.6	29.3	-0.06	-0.92	6.68	0.013	微	0.68	3.10	0.010	微	8.20	47.50	2.03	1.02	85.26
5	56.6	6.54	40.9	6.51	15.7	27.7	-0.03	-0.46	3.24	0.033	微	0.74	2.20	0.021	微	8.10	52.30	2.22	0.84	82.24
6	56.6	6.54	39.3	6.58	17.3	30.6	+0.04	+0.61	4.32	0.034	微	0.71	2.10	0.025	微	9.06	47.40	3.52	0.44	74.50
7	58	6.54	41.1	6.47	16.9	29.1	-0.07	-1.10	3.87	0.030	微	0.81	1.64	0.019	微	9.20	49.40	2.67	0.25	79.83
8	58	6.54	41.9	6.48	16.1	27.8	-0.06	-0.92	5.69	0.048	微	0.84	2.22	0.023	微	9.20	48.10	1.80	0.43	86.77
9	58	6.54	39.5	6.58	18.5	31.9	+0.04	+0.61	4.04	0.024	微	0.95	1.80	0.018	微	9.31	48.40	3.82	0.56	71.73

(2)矿渣的洗涤条件: 焙烧浸取反应结束后,用布氏漏斗真空抽滤,矿渣用热水洗涤,共洗涤五次,每次用热水15毫升,(总洗水重量等于湿渣重量)最后矿渣含水溶 B_2O_3 0.43%,由于洗涤不净而损失 B_2O_3 3.15%,效果良好。结果列于表 3。

第一、二、三次洗水中含硼量较高,都大于结晶硼砂后母液中的硼含量,且硼的总分布率达 24.29%,因此,在提硼工艺中应该将其与分解液合并,用来结晶硼砂。

经过五次洗涤,大约有 82%的硼都分布在液相,仅有 17%左右的硼留于矿渣中损失掉。如果工艺过程能使液相循环配料,估计硼的收率可接近 82%。

此料浆过滤性能好,过滤速度快。

(3)分解液结晶硼砂条件: 图 4 是根据 Roy·M·Adams 提供的各种硼酸根离子的分配图,我们得到的分解液 pH 值为 8.2 左右, $Na_2O:B_2O_3$ 的比值约为 1:2.5,在这种条件下,溶液中除含 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 外,还可能含 $B_3O_3(OH)_4^{-}$, 和 $B_3O_3(OH)_3^{-}$,甚至还可能含 $B(OH)_4^{-}$ 。

为了析出更多的硼砂,必须将溶液中的多硼酸盐转化为四硼酸盐。采取的办法是增大钠硼比,将 pH 值提高到 9~9.5。当冷却温度为 15~20℃时母液中的 B_2O_3 可降低到 1.7% 左右。

因为硼砂溶液具有滞后结晶现象,因此需要引入晶种加快结晶过程。

3 循环试验:

(1)循环流程,列于图 5

(2)循环过程概述:

硼矿粉和纯碱按一定比例混合均匀,在 900℃焙烧,然后按液固比为 2.5:1 加入水混合均匀,搅拌下逐渐升温,以 2 升/分的流速通入 30% CO_2 气体,反应八小时后趁热过滤。滤渣用热水洗涤 5 次,前三次洗水与分解液合

表 3

矿 渣 洗 涤 试 验

名 称	重 量 (克)	硼 含 量 及 分 布			Mg* (%)	Ca* (%)
		B ₂ O ₃ (%)	B ₂ O ₃ (克)	B ₂ O ₃ 分布率		
分 解 液	75.8	4.59	3.477	53.17	0.084	微
第一次洗水	13.0	4.56	0.593	9.07	0.078	微
第二次洗水	16.0	4.32	0.691	10.57	0.062	微
第三次洗水	14.2	2.14	0.304	4.65	0.031	微
第四次洗水	14.0	1.59	0.223	3.41	0.018	微
第五次洗水	13.5	0.50	0.067	1.02	0.010	微
矿渣含水溶硼	48.0	0.43	0.206	3.15		
矿渣含酸溶硼	48.0	1.86	0.893	13.65		

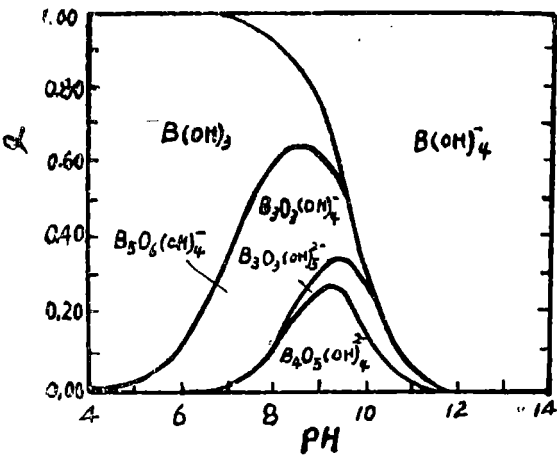


图 4 各种硼酸盐离子的分配图

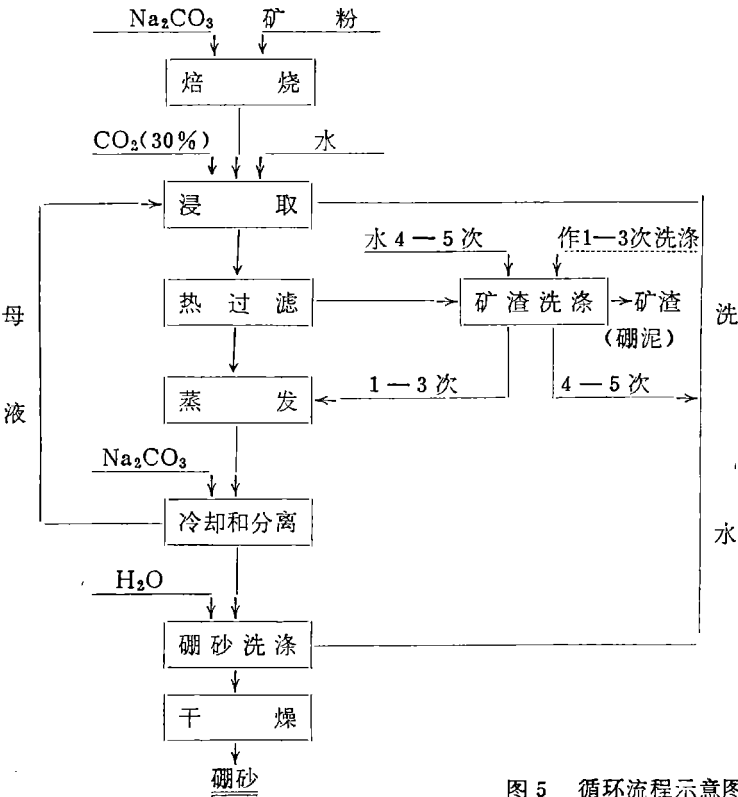


图 5 循环流程示意图

表 4 循 环 过 程 数 据

实 编 号	循 环 次 数	分 解 液 组 成 %				母液组成(%)				洗水组成(%)				产 品 分 析 (%)					矿渣含 水 溶 B ₂ O ₃ (%)	分解率 (%)	B ₂ O ₃ 矿 渣 总收率 (%)	损 失
		B ₂ O ₃	Mg*	Ca*	HCO ₃ ⁻	B ₂ O ₃	Mg*	Ca*	B ₂ O ₃	Mg*	Ca*	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	硫酸盐	NaCl	铁							
E-0	首次配料	3.30	0.052	微	0.54	1.89	0.050	微	1.83	0.029	微	99.96	≤0.1	≤0.1	≤0.003	1.79	85.10	50.29	20.96			
E-1	1	4.30	0.061	微	0.64	1.71	0.073	微	1.10	0.019	微	99.98	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.15	83.78	82.10	20.98			
E-2	2	5.40	0.035	微	0.71	1.34	0.052	微	1.47	0.023	微	100.0	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.05	84.09	79.20	18.62			
E-3	3	5.22	0.039	微	0.82	1.74	0.045	微	1.45	0.0047	微	99.96	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.10	83.76	79.15	20.17			
E-4	4	4.13	0.053	微	0.56	1.74	0.099	微	1.67	0.060	微	99.90	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.12	84.46	77.54	18.76			
E-5	5	5.03	0.037	微	0.82	1.77	0.057	微	1.77	0.029	微	99.00	≤0.1	≤0.1	≤0.003	1.33	89.80	82.87	14.04			
E-6	6	4.42	0.031	微	0.48	1.74	0.069	微	1.11	0.007	微	98.86	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.15	83.92	76.99	23.76			
E-7	7	4.58	0.016	微	0.84	1.68	0.08	微	1.22	0.036	微	99.68	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.41	81.00	75.90	23.27			
E-8	8	4.31	0.082	微	0.61	1.79	0.11	微	1.62	0.037	微	99.30	≤0.1	≤0.1	≤0.003	1.96	84.90	78.02	20.48			
E-9	9	4.51	0.089	微	0.83	1.77	0.89	微	1.51	0.083	微	99.27	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.22	83.80	80.10	19.55			
E-10	10	4.30	0.090	微	0.74	1.54	0.14	微	1.46	0.062	微	99.27	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.09	84.40	81.00	20.70			
E-11	11	5.18	0.050	微	0.82	1.68	0.094	微	1.71	0.050	微	99.68	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.10	83.60	75.40	21.68			
E-12	12	4.73	0.052	微	0.65	1.63	0.091	微	1.58	0.047	微	99.71	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.16	83.70	78.30	21.10			
E-13	13	4.75	0.060	微	0.73	1.52	0.100	微	1.53	0.041	微	99.63	≤0.1	≤0.1	≤0.003	2.14	83.90	79.60	20.85			

不同加碱量对分解率的影响

纯碱用量 (理论量%)	分解液 pH	分 解 液 组 成 (%)					洗 水 组 成 (%)			矿 渣 分 析 (%)		分 解 率 (%)
		B ₂ O ₃	Mg ⁺	Ca ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	B ₂ O ₃	Mg ⁺	Ca ⁺	酸溶B ₂ O ₃	水溶B ₂ O ₃	
80	8.6	1.84	0.031	微	0.90	—	1.56	0.019	微	7.49	0.95	37.90
85	8.6	2.22	0.016	微	0.60	—	1.25	0.018	微	5.92	1.02	57.51
90	8.6	4.51	0.029	微	1.29	—	2.62	0.031	微	3.16	0.38	74.63
100	8.8	1.97	0.018	微	1.56	0.30	1.33	0.015	微	6.18	0.30	49.20
110	9.0	2.00	0.006	微	1.34	0.469	0.80	0.006	微	7.44	0.14	40.75
120	9.1	1.05	0.010	微	—	0.61	0.95	0.012	微	6.18	0.13	49.20

不同的苏打用量对分解率的影响

小苏打用量 (理论量%)	分解液 pH	分解液组成 (%)					洗水组成 (%)			矿渣分析 (%)		分解率 (%)
		B ₂ O ₃	Mg ⁺	Ca ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	B ₂ O ₃	Mg ⁺	Ca ⁺	酸溶B ₂ O ₃	水溶B ₂ O ₃	
80	8.4	0.78	0.013	微	1.16	0.42	0.51	0.011	微	10.64	0.12	20.20
85	8.4	1.18	微	微	0.87	0.25	0.84	微	微	8.48	0.17	33.91
90	8.5	4.07	0.021	微	1.03	—	2.71	0.026	微	3.20	0.65	73.72
100	8.5	3.05	0.017	微	0.70	—	2.22	0.029	微	2.57	0.47	79.13
105	8.6	1.99	微	微	—	1.31	1.48	微	微	5.07	0.49	56.99
110	8.8	1.46	0.024	微	0.67	0.72	1.14	0.022	微	7.25	0.65	42.20
120	8.8	1.49	0.013	微	0.90	0.89	1.15	0.015	微	7.80	0.49	40.10

并。后二次洗水与硼砂洗液合并作下次循环使用。分解液经蒸发浓缩,调pH到9~9.5,引入晶种,冷却到15~20℃结晶硼砂,最后洗涤烘干即得产品。结晶硼砂后的母液供下次循环使用。

③循环结果:第一次投料在内共循环十四次,结果列于表4。

(二)碳碱法

硼矿粉在900℃焙烧,然后与纯碱溶液混合,搅拌下逐渐升温,以2升/分的流速通入30%CO₂气体,反应八小时后趁热过滤,取液固相分析,测定分解率。不同的纯碱用量对分解率的影响列于表5。

从结果可知:在通30%CO₂气体反应八小时的情况下,分解率最高只能达到74%左右,比焙烧浸取法低。改变其它工艺条件,能否提高分解率,有待进一步研究。

(三)小苏打分解法

按上述碳碱法的操作步骤,其中用

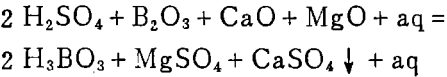
NaHCO₃代替纯碱。不同的小苏打用量对分解率的影响列于表6。

如果在浸取过程中不通入CO₂气体,则分解率仅达59.39%,这说明CO₂气体也起到分解矿粉的作用。

从结果可知,小苏打的分解率最高可达79%,但仍比焙烧浸取法低。而且小苏打比纯碱价格贵,经济上不合算,不宜采用。

(四)硫酸法

按下列反应式计算硫酸用量:



1.酸用量对分解率的影响:

生矿粉30克,加入一定量的硫酸和水,回流加热,微沸二小时后趁热过滤,取液固相分析,测定分解率。结果列于表7。将其数据绘于图6。

从表和图看出:

①矿石分解率随酸用量的增加而增加。当酸用量为理论量时,分解率可达98.6%,

表7 酸用量对分解率的影响

试验编号	酸 用 量		分解液 pH	分解率 (%)
	理论量(%)	毫升		
S ₂	100	25	1	98.6
S ₄	90	22.5	1~2	97.6
S ₆	80	20	1~2	94.9
S ₇	70	17.5	6	74.0
S ₈	60	15	6	65.6

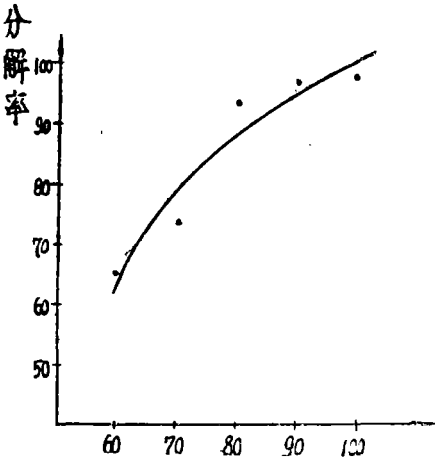


图6 用酸量与分解率关系

分解液pH=1。

②酸用量从80%增加到100%时,分解率稍有增加,提高了3~4%,而耗酸量将增加20%,且酸度太大,腐蚀更严重。因此,酸用量可取理论量的80%。

2.液固比对分解率的影响:两种不同液固比的结果是:

液固比	2:1	3:1
分解率(%)	92.0	94.9

由于矿渣中含大量石膏,液固比为2:1

时,料浆稠度大,操作困难,因此液固比选取3:1为宜。

3.硼酸结晶:分解液经浓缩,然后冷却到20℃结晶硼酸。

根据 $MgSO_4-H_3BO_3-H_2O$ 体系溶解

分解液含 Mg^{++} (%)	产品 H_3BO_3 纯度(%)	硼的回收率(%)
3.46	98.48	37.1
3.70	98.28	45.8
4.11	93.39	44.8
4.13	89.92	45.7
4.41	54.60	48.4

将得到合格产品硼酸的母液返回配料,分解率仍可保持到95%左右。但是第一次循环的分解液中镁含量由3.46%增加到6.14%,这种分解液结晶出的硼酸纯度仅为17%左右。虽然循环中分解率不受影响,但是得不到合格产品,因此硫酸法的硼收率提不高。

三、结 语

1.湖南硼矿是近几年发现的一种新的硼资源,它的组成和性质与我国东北硼镁矿不同。因此,对其开展研究工作具有一定的意义。

2.研究了湖南硼矿的某些性质,初步了解到硼酸盐的可能存在形式及其主要的伴生矿物。

3.初步研究了四种提硼方法,其中以焙烧浸取法较好,并对这种方法进行了比较系统的研究,确定了工艺流程的优惠条件。焙烧浸取法工艺简单,流程短,母液能循环利用,硼的收率高,原材料消耗较低,具有一定的应用前景。

参 考 文 献

[1] Е.П. Ожигов, Н.П. Коцупало, Н. В. Боровицкая. "Изв Сибирск Отд", АН СССР, 1959, № 5, 55—63.
[2] В. Е. Грушвицкий, Работы

度图,一般要控制溶液中的镁含量小于4%,才能保证结晶得到的硼酸的质量。因此硫酸法的母液难于返回循环,致使硼的收率不高。下面的试验结果进一步说明了这一点。

Всесоюзного института Гадургий По разрешению проблемн Бора В СССР. СБ. Большая Эмба, Т. 1, Изд. АНССС. М, 1937.

[3] Л. Е. Берлин, Производство Борной Кислоты, Буры И Борных Удобрений, Госхимиздат, М—Л; 1950.
[4] А. М. Поляк, Л. И. Девятковская, Получение Борных Удобрений Из различных Видов Боратового сырья, ТР. Уральского Научно-Исслед. ХИМ. ИН—Та, Вып. IV, 1957.
[5] U.S.S.R. 334, 178 (1972).
[6] 日本专利 70,02,650 (1970).
[7] 罗马尼亚专利 55,808 (1973).
[8] U.S.P. 3,650,690 (1972).
[9] А.Н. Кетов, В.В. Печковоский, Ж.П.Х.ХХХI, No.2, 1783(1958).
[10] 比利时专利 6,31,217 (1963).
[11] Roy M. Adams, Boron, Metallo-Boron compounds and Boranes P. 80 (1964).
[12] U.S.S.R. 421,626 (1972).
[13] Demircioglu, Ali; Gulensoy, Husein, chim. Acta Turc, 1977, (下转第89页)

果的正确性和可靠性进行了验证。

冷冻析除一般盐类后的浓缩卤水在室温放置过程中也得到了同一组成的 $[1:3:7.5]$ 六硼酸镁。

在 50°C 条件下长时间放置过程中,在析出一水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的同时析出有少量的水合硼酸镁盐。采用加水溶去硫酸镁盐的办法得到了一种水合硼酸镁盐,通过有关鉴定,初步认为这时候析出的水合硼酸镁盐不是 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$,而是 $[1:3:5]$ 六硼酸镁($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

参 考 文 献

- [1] 高世扬,张济仁和张国强等;《科学技术研究报告》,编号625(1965年7月22日登记)。
- [2] 高世扬,刘化国等;《大柴旦盐湖不同浓缩卤水储存越冬冷冻实验》,中国科学院青海盐湖所资料(1965)。
- [3] 四室五组,盐湖科技资料,1978年第一、二辑55—73页。
- [4] J. H. Van'tHoff; *Zur Bildung Ozeanischen Salzablagerungen 1 und 2 Heft*, (1909), (1912)。
- [5] А. В. Николаев; *Физико-Химическое Изучение Природ-*

ных Боратов, Изд. АН СССР (1974)。

- [6] М. Г. Валяшко и А. И. Спрягина, 4-Конференции Экспериментальных Минералогии и Петрологии, Труд. Том. 2, 137—156(1953) Изд. АН СССР。
- [7] М. Г. 瓦里亚什科著,《钾盐矿床形成的地球化学规律》,工业出版社, (1965)。
- [8] *Proceeding of the Hanover Symposium*, 15—21 May (1968), p. 289—311。
- [9] 中国科学院青海盐湖研究所,《卤水和盐的分析方法》,科学出版社, (1973)。
- [10] 曲一华等,地质学报,第45卷,第3期,298—305 (1965)。
- [11] C. E. Weir, *J. of Research of the National Bureau of Standards, Section A «Physics and Chemistry»*, Vol. 70A (№ 2), 153—164, (1966)。
- [12] H. A. Lehmann, *Anorg u Allgem. Chemie*, 350, p. 168—176, (1967)。

(上接第107页)

- 5(1), 83—91 (Eng.).
- [14] 罗马尼亚专利 60,097, (1976)。
- [15] U.S.S.R. 334,178 (1972)。
- [16] A. O. Kozhevnikov, *Khim Prom-St* 1978 (8) 633-5; (转引自 C. A. 89, 217486 K)。
- [17] 上海硼砂厂, 碳碱法试生产情况小

结, 1975 (内部资料)。

- [18] 沈阳农药厂, 碳碱法生产硼砂简介, 1975 (内部资料)。
- [19] 上海化工“七、二一”工大碳碱法硼砂工艺机理的初步探讨, 1975 (内部资料)。
- [20] 上海硼砂厂, 碳碱法机理探索及其在生产中的应用。1975(内部资料)。