

# 七水硼酸锌的制备

石玲斌

(韶关冶炼厂,广东 韶关 512024)

摘要: 简要介绍了硫酸锌、硼砂合成七水硫酸锌的研究过程,并进行了工业试验。

关键词: 七水硼酸锌;硫酸锌;硼砂;阻燃剂

中图分类号: O627.31 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2003)02-0014-03

## Preparation of Znic Borate

SHI Ling-bin

(Shaoguan Smelter, Shaoguan, 512024 China)

**Abstract:** The research process of combined Znic borate with Znic sulfate and Borax is briefly introduced, and the plot experiments are carried through.

**Key words:**  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ; znic sulfate; borax; flame retardant

### 0 引言

硼酸锌是一种多功能、优良的无机阻燃剂,由于其使用时不需要特殊处理,流动性好,结晶粉末细,易分散到各种树脂中等特点,近年来发展较快。硼酸锌简称 ZB,按其组成不同常用的硼酸锌有许多牌号:

ZB-112  $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$       ZB-2335       $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$

ZB-237       $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$       ZB-235       $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$

目前应用最广泛的是 2335 型硼酸锌,七水硼酸锌由于带结晶水多,阻燃效果比 2335 型好,但由于其失水温度低,所以用在低温下加工的聚合物中较适宜。

硼酸锌阻燃的机理是当升高温度时结晶水脱除,其不仅吸收热量,而且还降低周围空气的浓度,同时在物体表面形成一层玻璃状物质覆盖在物体表面,这一致密的物质起到隔离膜的作用。硼酸锌不仅有阻燃的作用,其消烟性能更优。聚合物燃烧时产生窒息性烟雾,给扑灭火灾带来极大的困难,加入消烟剂可减轻这一难题。硼酸锌常与  $Sb_2O_3$  配合使用,由于锑是一种有毒的材料,一些国家对它的应用加以限制,而硼酸锌是一种无毒、无害物质,不久将逐步取代  $Sb_2O_3$  在阻燃剂上的应用,其应用前景更加广阔。硼酸锌除了做阻燃剂外,还可加入到木材、纸张中防毒、防腐、防蛀。还可以用于医药、防水织物、陶瓷釉药、涂料防霉、杀菌防霉剂、杀菌剂等方面。

生产硼酸锌的方法很多,本试验采用硫酸锌-硼砂合成七水硼酸锌,确定合成七水硼酸锌的工艺条件,并进行了工业试验。

### 1 试验部分

#### 1.1 原料

一水硫酸锌( $\geq 98\%$ ),七水硫酸锌( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O \geq 98\%$ ),硼砂( $\geq 95\%$ )

#### 1.2 小试设备

500 mL 烧杯,90 W 电动搅拌机,1 kW 电炉,调压器,温度计,真空过滤装置,恒温烘箱等。

#### 1.3 试验原理

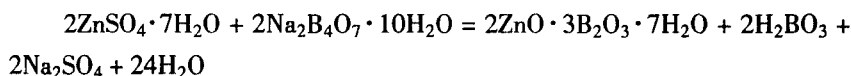
硼酸为多元酸,硼酸盐阴离子同其它多元酸根离子一样复杂,存在着多种聚阴离子,各种聚阴离子在

收稿日期:2002-08-28.

作者简介:石玲斌(1967-),女;主要研究方向:有色金属综合回收,新产品开发.

不同 pH 值、酸度和浓度下共存或单独存在。

Ingrie 首先用电势法对硼酸盐在水溶液中的平衡进行了广泛而细致的研究. Mesmen 又研究了 50 ~ 290℃ 范围内硼酸—硼酸盐的平衡. 他们两人证实了硼酸盐水溶液中聚阴离子的存在. 硼酸浓度对硼酸锌的影响是由硼酸盐在水溶液中的独特行为决定. 硼酸的浓度不同, 其水溶液的聚阴离子不同, 硼酸的产品组成也不同, 硼酸的浓度不合适, 得不到合格的硼酸锌. 因而, 为制得合格的硼酸锌, 必须找出其合适的浓度, 本试验采用硫酸锌—硼砂合成七水硼酸锌, 反应式如下:



工艺过程见图 1:

## 2 试验过程及结果

试验是把称过的硫酸锌放入烧杯中搅拌溶化后加入硼砂、表面活性剂, 升温搅拌. 8 h 后过滤, 滤饼漂洗 2 次, 在 100℃ 下烘干制得硼酸锌. 试验主要是从配料比、温度、时间、液固比四个方面对七水硼酸锌的影响进行研究, 以确定得到七水硼酸锌的条件.

### 2.1 配料比的影响

由于硼酸锌有不少衍生物, 在不同的浓度下可以得到不同的硼酸锌, 所以配料比对合成七水硼酸锌的影响较大. 试验在温度 25 ~ 30℃, 时间 7 h, 液固比 = 5 : 1 的条件下研究物料比对硼酸锌的影响. 从试验结果看  $\text{ZnSO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (摩尔比) 与理论所述一致. 配料比变化, 生成的硼酸锌发生变化.  $\text{ZnSO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  的摩尔比 > 1 或 < 1 均得不到所需的硼酸锌. 只有当  $\text{ZnSO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (摩尔比) = 1 时, 合成的硼酸锌  $B \approx 13\%$ ,  $Zn \approx 26\%$ , 水份 25% 与硼酸锌的理论值相近, 证明是七水硼酸锌, 所以选取配料比为 1 较好.

### 2.2 反应温度的影响

在其它条件一定时合成 7 h, 配料比  $\text{ZnSO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1$ , 液 : 固 = 5 : 1, 温度的改变对硼酸锌的结构有很大的影响. 当温度在 20 ~ 50℃ 范围时, 合成的硼酸锌为七水硼酸锌. 当温度 > 50℃ 时, 由于硼砂在溶液中的结构发生了变化, 相应的硼酸锌也发生了变化, 得不到含 7 个水的硼酸锌, 所以温度控制在 20 ~ 50℃ 范围较佳.

### 2.3 时间的影响

七水硼酸锌是由两种盐经复分解反应而得到的, 反应速度较慢. 时间短,  $\text{ZnSO}_4$  与硼砂反应不完全, B, Zn 的直收率低, 时间 > 8 h, B, Zn 的直收率很难再提高, 所以选取 7 ~ 8 h 较适宜.

### 2.4 液固比的影响

液固比对七水硼酸的合成也有很大的影响, 液固比不同, 硼酸合成的浓度不同, 得不到含七水的硼酸锌, 同时液固比太小, 溶化硫酸锌、硼砂慢, 影响反应时间, 所以选取液 : 固 = (5 ~ 6) : 1 较适当.

### 2.5 试验结果

在配料比  $\text{ZnSO}_4 : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 1$ , 温度 25 ~ 30℃, 时间 7 ~ 8 h, 液 : 固 = 5 : 1 的条件下合成七水硼酸锌的成份见表 1.

B、Zn 结晶水的成份与理论值相近.

失水温度测试结果见图 2.

测试开始温度 25℃, 结束温度 796℃, 升温速度 10.0℃/min.

硼酸锌在 165℃ 下开始失重, 到 225℃ 失重结束, 失重 25%, 根据热差失重分析可知, 失水温度在 165 ~ 225℃ 间.

## 3 工业试验

扩大试验合成的硼酸锌经用户试用满意后, 根据用户要求生产 10 t 七水硼酸锌供用户使用. 工业生产

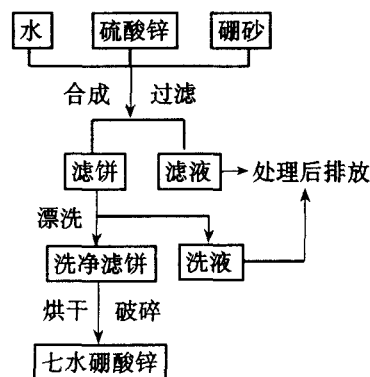


图 1 七水硫酸锌工艺流程

表 1 七水硼酸锌的成份

名称	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	结晶水
实际含量/%	42.2 ± 1.5	32.5 ± 1.5	25 ± 2
理论含量/%	42.2	32.5	25

在7 m<sup>3</sup>的浸出槽中进行,加生活用水5 m<sup>3</sup>,一水硫酸锌800 kg,搅拌溶化后加入1 600 kg硼砂,加入0.5 kg分散剂反应.反应7 h后过滤,滤饼漂洗2次,洗水加约5 m<sup>3</sup>,滤饼漂洗脱水后送远红外烘箱在120℃下干燥11 h,烘干后破碎装袋,滤液、洗液处理后排放.工业试验得到的七水硼酸锌与小试成份相符,说明该工艺较稳定.

#### 4 结束语

(1) 硫酸锌—硼砂制备七水硼酸锌在25~30℃,时间7~8 h,配料比为1,液:固=5:1条件下能够合成七水硼酸锌,该工艺稳定性好,操作简单,易扩大生产.

(2) 该工艺的后液还含有一定量的H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,综合回收这两种物质,将使整个工艺更加完善.

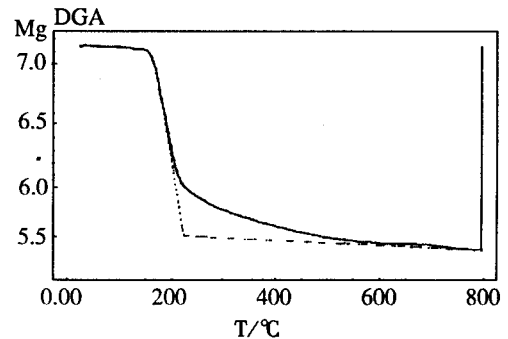


图2 热重分析图

#### 参考文献:

- [1] 刘少敏. 生产低水硼酸锌现状的分析及新生产工艺的提出[J]. 宁夏工业学报(自然科学版), 1996, 8(4): 15.
- [2] 秦华军, 张立新. 阻燃剂的现状与展望[J]. 华东工业学报, 2001, 22(2): 25~30.

(上接第13页)

表3 对应于P-As二元体系不同液相组成在不同的蒸馏温度下所得的气相(即产品)的组成

T/°C	$P_L$	0.9	0.99	0.999	0.9999	0.99999	0.999999
	$As_L$	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
100	$As_g$	$7.5475 \times 10^{-9}$	$6.8613 \times 10^{-10}$	$6.7995 \times 10^{-11}$	$6.793 \times 10^{-12}$		
150	$As_g$	$9.3148 \times 10^{-8}$	$8.4680 \times 10^{-9}$	$8.3917 \times 10^{-10}$	$8.3041 \times 10^{-11}$	$8.3834 \times 10^{-12}$	$8.3833 \times 10^{-13}$
200	$As_g$	$6.0 \times 10^{-7}$	$6.2624 \times 10^{-8}$	$6.206 \times 10^{-9}$	$6.2 \times 10^{-10}$	$6.2 \times 10^{-11}$	$6.2 \times 10^{-12}$
250	$As_g$	$3.5 \times 10^{-6}$	$3.0 \times 10^{-7}$	$3.203 \times 10^{-8}$	$3.2 \times 10^{-9}$	$3.2 \times 10^{-10}$	$3.2 \times 10^{-11}$
300	$As_g$	$1.41 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$1.278 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.3 \times 10^{-10}$
400	$As_g$	$1.33 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-9}$
500	$As_g$	$7.81 \times 10^{-4}$	$7.11 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-6}$	$7.0 \times 10^{-7}$	$7.0 \times 10^{-8}$	$7.0 \times 10^{-9}$

#### 4 结论

(1) 工业黄磷含磷量为0.999,从以上的理论计算结果表3可以看出:通过真空蒸馏所得的气相冷却后其中的含砷量可以达到 $7 \times 10^{-6}$ .

(2) 作者本人曾对真空蒸馏法回收磷泥中的磷进行过实验研究,在该研究中,当真空度为 $150 \times 133.322$  Pa,蒸馏温度为450℃左右时,蒸馏所得的磷中含砷可达到 $20 \times 10^{-6}$ 以下,而磷泥中的磷含量较工业黄磷中的磷含量低,因此在蒸馏工业黄磷中,如果提高真空度、降低蒸馏温度(400℃以下),则通过真空蒸馏所得的气相冷却后其中的含砷量理论上可以达到 $1 \times 10^{-6}$ 左右.

(3) 真空蒸馏法,因其无废水、废气排放,因此与目前我国工业上从工业黄磷中制取低砷黄磷的其他方法相比具有低污染的优点.由以上几点可得出:用真空蒸馏法制取低砷黄磷从理论上是完全可行的.

#### 参考文献:

- [1] 李国斌,苏毅,杨亚玲. 2Kt/a精制低砷黄磷装置工艺设计[J]. 化工设计, 1999, 9(6): 12~14.
- [2] 刘定富,敖先权,何强民. 黄磷脱砷的试验研究[J]. 贵州化工, 1999, 1: 13~15.
- [3] 汤德元,汤敏. 液态工业黄磷蒸汽压的测定和关联[J]. 化学工程, 1999, 27(6): 29~40.
- [4] 戴永年,杨斌. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2000. 19~58.
- [5] 吴国元,戴永年. 铝的低价化合物热分解法炼铝[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2001, 26(6): 106~108.