



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101818244 A

(43) 申请公布日 2010.09.01

(21) 申请号 201010141311.1

(22) 申请日 2010.04.03

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市高新园区凌工路
2号

(72) 发明人 仲剑初 何丹 胡德生

(74) 专利代理机构 大连星海专利事务所 21208

代理人 花向阳

(51) Int. Cl.

C22B 1/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种钙化焙烧富硼渣的工艺方法

(57) 摘要

一种钙化焙烧富硼渣的工艺方法,通过钙化焙烧的富硼渣反应活性提高,可作为碳碱法硼砂的生产原料,属于化学工程学科领域。该方法以石灰石、消石灰或石灰为添加剂,在常压及 800 ~ 1100 °C 下,将 80-350 目含重量百分数为 10 ~ 20% 的 B_2O_3 、30 ~ 55% 的 MgO 、2 ~ 15% 的 CaO 的富硼渣钙化焙烧 0.5 ~ 6h,然后在 120 ~ 150 °C 下进行碳解反应制取硼砂。经钙化焙烧处理的富硼渣常压碱解活性 85-92%,碳解率 82-90%,硼收率 78 ~ 86%。本发明的特点是利用廉价的石灰石或石灰为添加剂,对化学反应活性低于 50% 的富硼渣进行钙化焙烧,可将其活性提高 35 ~ 45%,使富硼渣可作为碳碱法制硼砂的原料。

1. 一种钙化焙烧富硼渣的工艺方法,其特征在于:以石灰石、消石灰或石灰为添加剂,在常压及 800 ~ 1100℃下,将 80-350 目含重量百分数为 10 ~ 20%的 B_2O_3 、30 ~ 55%的 MgO 、2 ~ 15%的 CaO 的富硼渣钙化焙烧 0.5 ~ 6h,使钙化焙烧处理后的富硼渣常压碱解活性达到 85 ~ 92%,碳解率 82 ~ 90%,硼收率 78 ~ 86%。

2. 按照权利要求 1 所述的一种钙化焙烧富硼渣的工艺方法,其特征在于:所述富硼渣中的玻璃态氧化硼组分与钙化添加剂中的氧化钙反应生成改变了玻璃态氧化硼反应活性的晶态硼酸钙。

3. 按照权利要求 1 所述的一种钙化焙烧富硼渣的工艺方法,其特征在于:所述富硼渣和添加剂以 B_2O_3 : CaO 计的摩尔配比的比例范围是 1 : 0.5 ~ 1 : 20。

4. 按照权利要求 1 所述的一种钙化焙烧富硼渣的工艺方法,其特征在于:所述富硼渣是高炉富硼渣,或是电炉富硼渣。

一种钙化焙烧富硼渣的工艺方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钙化焙烧富硼渣的工艺方法,通过钙化焙烧的富硼渣反应活性提高,可作为碳碱法硼砂的生产原料,属于化学工程学科领域。

背景技术

[0002] 辽宁蕴藏有丰富的硼铁矿资源,其储量约占全国硼资源的 58% (冉启培等,硼化物的制造与应用,辽宁科学技术出版社,1985)。硼铁矿是一种硼、镁、铁共生的多元素矿物,主要矿物有:纤维硼镁石、硼镁铁矿、磁铁矿和蛇纹石等,矿石中的有用元素铁、硼品位较低,因此无法直接作为硼矿石或铁矿石使用。其矿物结构特点是硼镁铁矿 (Ludwigite) 与纤维硼镁石紧密共生,磁铁矿与蛇纹石紧密共生,磁铁矿多分布在硼镁铁矿间隙及周围,各种矿物晶粒嵌布细密,很难用传统的选矿方法进行硼铁分离和富集 (张显鹏等,钢铁,30(12),1995)。

[0003] 东北大学张显鹏等人提出“火法”分离辽宁翁泉沟硼铁矿的方法,即采用冶金工业冶炼的方法先将硼铁矿或含硼铁精矿中的硼铁分离,获得含硼生铁和富硼渣 (张显鹏等,钢铁,30(12),1995)。这种方法的优点是:将品位较低的硼铁矿或含硼铁精矿中的硼元素富集在富硼渣中,使氧化硼在富硼渣中的含量达到 13-20%,远远高于硼铁原矿和含硼铁精矿中氧化硼的含量 (一般在 4-8%)。虽然富硼渣中硼的品位提高了,但由于在高温冶炼之后的降温冷却过程中富硼渣中的氧化硼有大部分成为玻璃态,使富硼渣反应活性低于 50%,难于进行化学加工生产硼化学品 (郎建锋等,无机盐工业,(4),1994)。为此,人们先后提出两种解决富硼渣加工利用的方法:其一,采用高温熔态富硼渣两段缓冷工艺,抑制早期镁橄榄石析晶,促进遂安石析晶并保证长大,可得到活性大于 80% 的富硼渣;其二,富硼渣熔态钠化-加压水浸制硼砂,即向熔态的富硼渣直接喷洒碳酸钠使其高温钠化生成硼酸钠盐,然后加压水浸、过滤、浓缩、结晶获得硼砂 (刘素兰等,化工矿山技术,26(5),1997)。尽管采用上述方法可使富硼渣的活性提高到 80% 以上,或硼浸出率大于 80%,但这两种方法在工业上实施的难度太大,因此一直未能工业化。

发明内容

[0004] 为了克服上述现有富硼渣利用技术中存在的问题,本发明提供一种钙化焙烧富硼渣的方法,该工艺焙烧温度相对较低、易于工业化,焙烧后富硼渣的活性提高,可作为碳碱法制硼砂的原料。

[0005] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是:一种钙化焙烧富硼渣的工艺方法,以石灰石、消石灰或石灰为添加剂,在常压及 800 ~ 1100℃ 下,将 80-350 目含重量百分数为 10 ~ 20% 的 B_2O_3 、30 ~ 55% 的 MgO 、2 ~ 15% 的 CaO 的富硼渣钙化焙烧 0.5 ~ 6h,使钙化焙烧处理后的富硼渣常压碱解活性达到 85 ~ 92%,碳解率 82 ~ 90%,硼收率 78 ~ 86%。

[0006] 所述富硼渣中的玻璃态氧化硼组分与钙化添加剂中的氧化钙反应生成改变了玻

璃态氧化硼反应活性的晶态硼酸钙。

[0007] 所述富硼渣和添加剂以 B_2O_3 : CaO 计的摩尔配比的比例范围是 1 : 0.5 ~ 1 : 20。

[0008] 所述富硼渣是高炉富硼渣,或是电炉富硼渣。

[0009] 所述富硼渣的钙化焙烧可以采用回转窑、隧道窑、旋速焙烧炉、沸腾炉等形式煅烧。

[0010] 本发明所用的钙化剂可以是工业消石灰、工业石灰,也可以是粉碎的石灰石矿。

[0011] 钙化焙烧后的富硼渣可作为传统碳碱法制硼砂的原料,所用碳解罐及碳解窑气与传统法相同,配入纯碱的量为理论量的 80-120%。

[0012] 本发明的原理是:富硼渣的活性取决于硼在富硼渣中的存在形式和显微结构,无论在高炉富硼渣中还是电炉富硼渣中,硼主要以晶态硼酸盐(遂安石, $2MgO \cdot B_2O_3$) 和玻璃体两种形式存在,镁和硅以镁橄榄石 ($2MgO \cdot B_2O_3$) 形式存在。当硼以晶态硼酸盐的形式存在时,活性较高;以玻璃体存在时,无活性。通常,在富硼渣中约有 40-60% 的硼以晶态遂安石形式存在,其余的硼则以玻璃态形式存在。因此富硼渣的活性一般低于 50%。

[0013] 本发明提出的钙化焙烧富硼渣的方法,其实质是使玻璃态的氧化硼与氧化钙反应形成晶态的硼酸钙盐。这种晶态的硼酸钙主要以 $Ca_3(BO_3)_2$ 相为主,具有良好的化学反应活性。在钙化焙烧的过程中,氧化钙也会与镁橄榄石反应。富硼渣钙化焙烧过程中涉及的反应主要有:

[0014] $3CaO + B_2O_3 \rightarrow Ca_3(BO_3)_2$

[0015] $CaO + 2MgO \cdot SiO_2 \rightarrow CaO \cdot MgO \cdot SiO_2 + MgO$

[0016] 当利用碳碱法加工这种钙化焙烧的富硼渣制取硼砂时,由于玻璃态的氧化硼已被转化为晶态的硼酸钙,因此富硼渣中大多数硼可以被浸取出来。

[0017] 本发明的有益效果是:以石灰石、消石灰或石灰为添加剂,在常压及 800 ~ 1100°C 下,将 80-350 目含重量百分数为 10 ~ 20% 的 B_2O_3 、30 ~ 55% 的 MgO 、2 ~ 15% 的 CaO 的富硼渣钙化焙烧 0.5 ~ 6h,然后在 120 ~ 150°C 下进行碳解反应制取硼砂。经钙化焙烧处理的富硼渣常压碱解活性 85-92%,碳解率 82-90%,硼收率 78 ~ 86%。本发明的特点是利用廉价的石灰石或石灰为添加剂,对化学反应活性低于 50% 的富硼渣进行钙化焙烧,可将其活性提高 35 ~ 45%,使富硼渣可作为碳碱法制硼砂的原料。这种钙化焙烧方法克服了其他富硼渣活化工艺的缺点,解决了富硼渣中硼活性低的问题,而且活化焙烧温度较低,反应设备易于解决,焙烧过程易于实施工业化。

具体实施方式

[0018] 实施例 1

[0019] 将组成为 B_2O_3 18.5%、 MgO 41.8%、 CaO 9.2% 和 FeO 1.6% 的电炉富硼渣 1000kg 与 250kg 石灰石在雷蒙磨中磨碎混合,然后置于回转窑中在 900°C 下焙烧 1.5 小时。焙烧的物料冷却后不粘结,质地松散,粉碎至 80 目。焙烧料经分析含 B_2O_3 16.1%、 MgO 36.5%、 CaO 19.3% 和 FeO 1.3%,其常压碱解活性为 87.5%。采用此焙烧料,以碳碱法工艺加工制硼砂,其碳解率达到 85.2%,硼收率 83.1%。

[0020] 实施例 2

[0021] 将组成为 B_2O_3 19.5%、 MgO 43.1%、 CaO 12.3% 和 FeO 2.6% 的电炉富硼渣 2000kg

与 600kg 石灰在球磨机中混合研磨 0.5 小时,然后置于回转窑中在 950℃下焙烧 2.5 小时。焙烧的物料冷却后质地较松散,粉碎至 100 目。焙烧料经分析含 B_2O_3 15.5%、MgO 33.7%、CaO 29.2%和 FeO 1.9%,其常压碱解活性为 89.8%。以此钙化焙烧的富硼渣为原料,利用碳碱法工艺加工制硼砂,其碳解率达到 86.4%,硼收率 84.3%。

[0022] 实施例 3

[0023] 将组成为 B_2O_3 14.6%、MgO 45.1%、CaO 13.5%和 FeO 1.9%的高炉富硼渣 1000kg 与 250kg 石灰在雷蒙中混合,然后置于回转窑中在 850℃下焙烧 3.0 小时。焙烧物料经冷却后,质地较松散,粉碎至 120 目。焙烧料经分析含 B_2O_3 11.9%、MgO 36.1%、CaO 27.9%和 FeO 1.4%,其常压碱解活性为 85.4%。以此钙化焙烧的富硼渣为原料,利用碳碱法工艺加工制硼砂,其碳解率达到 82.6%,硼收率 80.1%。

[0024] 实施例 4

[0025] 将组成为 B_2O_3 13.1%、MgO 40.1%、CaO 8.5%和 FeO 1.5%的高炉富硼渣 1000kg 与 310kg 石灰石在球磨机中混合,然后置于回转窑中在 980℃下焙烧 1.0 小时。焙烧冷却后的物料质地松散,粉碎至 160 目。焙烧料经分析含 B_2O_3 10.9%、MgO 37.8%、CaO 6.4%和 FeO 1.2%,其常压碱解活性为 90.2%。以此钙化焙烧的富硼渣为原料,利用碳碱法工艺加工制硼砂,其碳解率达到 88.3%,硼收率 85.6%。