



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103864086 B

(45) 授权公告日 2016.01.06

(21) 申请号 201410035570.4

(22) 申请日 2014.01.24

(73) 专利权人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园 100 号

(72) 发明人 符寒光 刘建伟 魏永强 匡加才

秦广胜 刘元朋 文振华 王振

冯宪章 蒋志强

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理

有限公司 11203

代理人 张慧

(51) Int. Cl.

C01B 35/12(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1115302 A, 1996.01.24,

CN 102162017 A, 2011.08.24,

CN 101549876 A, 2009.10.07,

CN 87101578 A, 1988.03.09,

李杰等. “富硼渣钠化法制备硼砂过程中的影

响因素”. 《东北大学学报(自然科学版)》. 2009, 第 30 卷(第 12 期),

刘素兰等. “用硼镁铁矿制取硼砂的研究”. 《东北工学院学报》. 1990, 第 11 卷(第 2 期),

审查员 周洋

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种利用富硼渣制造硼砂的方法

(57) 摘要

一种利用富硼渣制造硼砂的方法,属于矿物综合利用技术领域。先将富硼渣破碎,然后将碳酸钠和 ZrO_2 加入到富硼渣中,并搅拌均匀,一起加热至 $1450 \sim 1500^\circ C$,保温后炉冷至 $600 \sim 700^\circ C$,得到钠化后的富硼渣,将钠化渣破碎后加入去离子水,加热至 $130 \sim 145^\circ C$,保温 $2 \sim 4$ 小时后并通冷却水降低温度,然后趁热过滤,得到硼砂溶液,将上述硼砂溶液蒸发分离后即可得到硼砂成品。本发明制备硼砂时,硼的一次水浸最高浸出率达 80% 以上;制备的硼砂符合国家标准。

1. 一种利用富硼渣制造硼砂的方法,其特征在于,包括以下工艺步骤:

(1) 先将含质量分数 16 ~ 19% B_2O_3 、39 ~ 42% MgO 、18 ~ 21% SiO_2 、5 ~ 8% Al_2O_3 、15 ~ 18% CaO 和 1.1 ~ 1.6% Fe 的富硼渣破碎至 10 ~ 40 目,然后将 180 ~ 250 目的碳酸钠和 100 ~ 150 目的 ZrO_2 加入到上述富硼渣中,并在搅拌机中搅拌 25 ~ 30 分钟,使碳酸钠和 ZrO_2 与富硼渣混合均匀;

(2) 将上述含碳酸钠和 ZrO_2 且搅拌均匀后的富硼渣加热至 1450 ~ 1500℃,保温 1.0 ~ 1.5 小时后,炉冷至 600 ~ 700℃,然后空冷至室温得到钠化后的富硼渣;

(3) 将上述钠化后的富硼渣在球磨机内研磨至 200 ~ 280 目,然后加入去离子水,去离子水与钠化后的富硼渣质量比为 4:1 ~ 6:1;

(4) 将步骤(3)去离子水和钠化后的富硼渣加热至 130 ~ 145℃,保温 2 ~ 4 小时,然后通冷却水降低温度,当温度降至 45 ~ 60℃时,趁热过滤,得到硼砂溶液;

(5) 将上述硼砂溶液蒸发分离后即可得到硼砂成品;

碳酸钠加入量占富硼渣质量分数的 21 ~ 25%, ZrO_2 加入量占富硼渣质量分数的 1.2 ~ 1.8%。

一种利用富硼渣制造硼砂的方法

技术领域

[0001] 本发明公开了一种富硼渣利用方法,特别涉及一种利用富硼渣制造硼砂的方法,属于矿物综合利用技术领域。

背景技术

[0002] 我国是硼资源比较丰富的国家,除了西藏、青海等地的天然硼砂外,多数集中在辽宁省,以硼铁矿和硼镁矿的形式存在。目前,生产硼砂的主要原材料是硼镁矿。辽宁地区的硼镁矿经过多年的开采,储量日益减少,平均品位下降到了 10% 左右。硼铁矿经高炉熔态还原后,实现了硼、铁的分离,得到富硼渣和含硼生铁。富硼渣中氧化硼的品位较高(一般 12% ~ 17%),与焙烧后的硼镁矿相似,可以代替硼镁矿作为硼的来源。

[0003] 对于富硼渣的开发利用,中国学者做了大量研究,中国发明专利 CN101549876 公开了一种利用富硼渣生产硼酸联产氢氧化镁和硫酸钙的方法。该方法是将水和盐酸,或反应循环后得到的母液和洗水,加入酸解罐升温至 95℃,加入富硼渣粉进行酸解,经过滤将滤液进行冷却结晶,分离、干燥得到硼酸产品。向滤液内加入石灰乳调节 pH 为 6.0 ~ 7.5,过滤除去铁铝沉淀,滤液继续与一定浓度的石灰乳反应,生成氯化钙溶液和氢氧化镁沉淀,经固液分离,滤饼经洗涤、干燥得到氢氧化镁产品,向滤液中加入硫酸溶液,与氯化钙反应生成硫酸钙,过滤,滤饼经洗涤、干燥得到硫酸钙产品,滤液返回酸解罐循环利用。该发明以富硼渣为主要原料,生产硼酸的同时,回收了渣中的镁、钙资源,实现了资源综合利用,减少了对环境的污染。中国发明专利 CN101274852 还公开了一种利用富硼渣制备 MgAlON 基复合材料的方法,其特征在于:第一步采用 MgO 含量为 30 ~ 40% 的富硼渣为主要原料,先将块状富硼渣制成富硼渣粉,然后将富硼渣粉细磨、筛分;将筛分后的富硼渣粉与含铝化合物和炭黑混合,制备成混合坯料;然后将混合坯料压制成圆坯,经过烧结制备成 MgAlON 复合粉体;第二步将制备好的 MgAlON 复合粉体与添加剂混合,压制成圆坯,经过烧结制备成 MgAlON 基复合材料。该发明的特点在于利用冶金废渣为原料制备 MgAlON 基复合材料,降低材料的生产成本,合成的 MgAlON 基复合材料具有各种优异性能,可以广泛应用于冶金及陶瓷等领域。该发明工艺简单,生产成本低,对于富硼渣的综合利用具有重要意义。中国发明专利 CN101186506 还公开了利用富硼渣制备氮化硼 / 赛隆陶瓷复合材料的方法分两步制取:第一步合成 BN/(Ca, Mg) α' -Sialon 粉末:(1) 破碎;(2) 球磨;(3) 过筛;(4) 磁选;(5) 配料:按质量百分比为:富硼渣 7.94 ~ 45.79,硅灰 12.19 ~ 58.78,铝矾土 3.82 ~ 19.78,炭黑 21.70 ~ 35.41;(6) 湿混:以无水乙醇为介质进行混合;(7) 干燥:在 60℃ 下烘干;(8) 干混;(9) 模压成型;(10) 高温烧成:在一个大气压、温度 1450 ~ 1500℃、恒温 6 ~ 10 小时,氮气保护下烧成;(11) 烧去残碳;第二步是将第一步烧成的粉末与添加剂 CaCO₃ 混合,经模压成型后,在炉中埋粉条件下,温度 1600 ~ 1700℃ 下烧结获取 BN/(Ca, Mg) α' -Sialon 陶瓷复合材料,其各种性能优良。该发明工艺简单,制造成本低,为富硼渣综合利用开辟了新途径,减少环境污染。中国发明专利 CN1105393 还公开了一种直流等离子炉直接冶炼铁基非晶态母合金的方法。以硼镁矿、富硼渣或直接还原硼铁矿为原料、焦炭或无烟煤及硅铁作

为还原剂,按比例预混合、生铁、废钢在碳质炉衬的直流等离子炉内预熔造高温铁浴。混合料全部通过电极中心孔在氩气携带下加入电弧区,完成碳-硅复合热还原直接冶炼 FeSiB 非晶态母合金。其特点是工艺简单,冶炼操作灵活;开停方便,可以使用粉料;B 收得率高;原料和还原剂价格低廉,生产成本低。

[0004] 在硼砂的制备方面,中国发明专利 CN87101578 公开了一种制取硼砂的方法。该方法以硼镁铁矿矿石、焦炭、工业苏打为原料,以电炉为主要设备,经过冶炼、熔态分离及富硼渣料钠化处理,硼酸钠盐加压水浸等主要工序,可生产出合格的硼砂产品,而熔态分离出的铁是其副产品。该方法的优点是扩大了生产硼砂的资源,并能使硼镁铁矿中的有价元素均能得到充分利用,整个工艺经济可行。中国发明专利 CN1785805 还公开了一种添加活化剂的碳碱法生产硼砂工艺。其特征是在溶液中添加 0.05-0.2mol/L 的二乙醇胺 (DEA) 或甲基二乙醇胺 (MDEA) 做活化剂,该发明的效果和益处是:减少了碳解罐的数目,特别适合大型化硼砂的生产。分解时间只需 10h,且不需搅拌,碳酸化塔单位产量的比散热面也很小,节能效果明显,采用的活化剂损失也很小。中国发明专利 CN101597068 还公开了一种从青藏高原盐湖低品位沉积物中富集五水硼砂的制备方法,按如下工艺步骤进行:盐湖原矿采运→原矿除钾盐、钠盐→高温溶解→渣浆分离→溶液脱色→降温重结晶→脱水→烘干→计量、包装得成品。该发明制备工艺简单、成本低,在资源产地即可直接实施,且产品质量稳定,硼砂的得率高达 80% 以上,从而使不可再生的资源合理化、最大化地加以富集利用,且产品可用于多个行业,解决了我国现有硼资源十分局限的难题。中国发明专利 CN1396141 还公开了多元素硼砂及其制备工艺,其特征在于:含有:硼砂、硫酸镁、铁、硫、钙、氯化物、水;其制备工艺按如下步骤依次进行:(A) 将母液送入蒸发器中进行蒸发;(B) 当硼酸或硫酸镁已达到近饱和浓度时,进行中和,使其 pH 控制在 4~7;(C) 将中和完毕的料浆送入结晶器中结晶;(D) 冷却至 20℃~40℃时,将料浆放入自然沉降槽,进行沉降,排出液体;(E) 脱水;(F) 检测成分;(G) 调配;(H) 称量、分装。中国发明专利 CN1041577 还公开了一种以湿混磨生产硼砂的工艺方法。硼砂石经过焙烧后,先进行配料,然后采用湿混磨工序,湿混磨后的料浆泵入反应釜后,先通蒸汽加热,然后通入 CO₂,使之在同一反应釜内完成两种反应。采用该发明的方法生产硼砂,不仅工艺简单,而且与碳碱法相比,生产工艺完全过程对硼矿石的分解率可提高 6-12%。中国发明专利 CN1047267 还公开了一种用含钙量高(CaO 为 32~38%)的硼矿生产硼砂的工艺,涉及一种生产硼砂的工艺,其原理是将去除碱解法中的苛化反应,用纯碱代替烧碱,该发明较之碱解法生产硼砂工艺过程简单,比碳碱法生产硼砂减少了 CO₂ 的用量,降低了石灰石的消耗,具有经济效益好的特点,对于开发利用含钙量高的硼矿,具有远大的前景。

[0005] 但是,利用硼铁矿选铁弃硼后剩余的富硼渣制造硼砂,国内外报道较少。目前,富硼渣的大量废弃造成了资源的巨大浪费和环境的破坏。硼在富硼渣中以 2MgO·B₂O₃ 形式存在,相当于硼镁矿,且品位相当于其精矿,因此,利用富硼渣制造硼砂具有极大的应用价值。

发明内容

[0006] 本发明是利用富硼渣采用碳碱法制备硼砂,具体制备工艺步骤包括如下:

[0007] (1) 先将含质量分数 16~19%B₂O₃、39~42%MgO、18~21%SiO₂、5~8%Al₂O₃、15~18%CaO 和 1.1~1.6%Fe 的富硼渣破碎至 10~40 目,然后将 180~250 目的碳酸钠和 100~

150 目的 ZrO_2 加入到上述富硼渣中,并在搅拌机中搅拌 25 ~ 30 分钟,使碳酸钠和 ZrO_2 与富硼渣混合均匀;优选碳酸钠加入量占富硼渣质量分数的 21 ~ 25%, ZrO_2 加入量占富硼渣质量分数的 1.2 ~ 1.8%;

[0008] (2) 将上述含碳酸钠和 ZrO_2 且搅拌均匀后的富硼渣加热至 1450 ~ 1500℃,保温 1.0 ~ 1.5 小时后,炉冷至 600 ~ 700℃,然后空冷至室温得到钠化后的富硼渣;

[0009] (3) 将上述钠化后的富硼渣在球磨机内研磨至 200 ~ 280 目,然后加入去离子水,去离子水与钠化后的富硼渣质量比为 4:1 ~ 6:1;

[0010] (4) 将步骤(3)去离子水和钠化后的富硼渣加热至 130 ~ 145℃,保温 2 ~ 4 小时,然后通冷却水降低温度,当温度降至 45 ~ 60℃时,趁热过滤,得到硼砂溶液;

[0011] (5) 将上述硼砂溶液蒸发分离后即可得到硼砂成品。

[0012] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0013] 1) 采用本发明制备硼砂,以富硼渣为主要原料,实现了变废为宝;

[0014] 2) 本发明制备硼砂时,硼的一次水浸最高浸出率达 80% 以上;

[0015] 3) 制备的硼砂符合国家标准。

具体实施方式

[0016] 下面结合实施例对本发明做进一步详述,但本发明并不限于以下实施例。

[0017] 实施例 1:

[0018] 本发明以富硼渣为主要原料制备硼砂,具体工艺步骤如下:

[0019] (1) 先将含质量分数 16.43%B₂O₃、41.28%MgO、19.05%SiO₂、6.78%Al₂O₃、15.15%CaO 和 1.31%Fe 的富硼渣破碎至 10 ~ 40 目,然后将 180 ~ 250 目的碳酸钠和 100 ~ 150 目的 ZrO_2 加入到上述富硼渣中,并在搅拌机中搅拌 30 分钟,使碳酸钠和 ZrO_2 与富硼渣混合均匀,碳酸钠加入量占富硼渣质量分数的 25%, ZrO_2 加入量占富硼渣质量分数的 1.2%;

[0020] (2) 将上述含碳酸钠和 ZrO_2 且搅拌均匀后的富硼渣加热至 1450℃,保温 1.5 小时后,炉冷至 600℃,然后空冷至室温得到钠化后的富硼渣;

[0021] (3) 将上述钠化后的富硼渣在球磨机内研磨至 200 ~ 280 目,然后加入去离子水,去离子水与钠化后的富硼渣质量比为 4:1;

[0022] (4) 将步骤(3)去离子水和钠化后的富硼渣加热至 130℃,保温 4 小时,然后通冷却水降低温度,当温度降至 45℃时,趁热过滤,得到硼砂溶液。

[0023] (5) 将上述硼砂溶液蒸发分离后即可得到硼砂成品,本发明制备硼砂时,硼的一次水浸最高浸出率达 82.37%,制备的硼砂符合国家标准。

[0024] 实施例 2:

[0025] 本发明以富硼渣为主要原料制备硼砂,具体工艺步骤如下:

[0026] (1) 先将含质量分数 18.46%B₂O₃、39.62%MgO、18.04%SiO₂、5.54%Al₂O₃、17.20%CaO 和 1.14%Fe 的富硼渣破碎至 10 ~ 40 目,然后将 180 ~ 250 目的碳酸钠和 100 ~ 150 目的 ZrO_2 加入到上述富硼渣中,并在搅拌机中搅拌 25 分钟,使碳酸钠和 ZrO_2 与富硼渣混合均匀,碳酸钠加入量占富硼渣质量分数的 21%, ZrO_2 加入量占富硼渣质量分数的 1.8%;

[0027] (2) 将上述含碳酸钠和 ZrO_2 且搅拌均匀后的富硼渣加热至 1500℃,保温 1.0 小时后,炉冷至 700℃,然后空冷至室温得到钠化后的富硼渣;

[0028] (3) 将上述钠化后的富硼渣在球磨机内研磨至 200 ~ 280 目, 然后加入去离子水, 去离子水与钠化后的富硼渣质量比为 6:1 ;

[0029] (4) 将步骤(3) 去离子水和钠化后的富硼渣加热至 145℃, 保温 2 小时, 然后通冷却水降低温度, 当温度降至 60℃时, 趁热过滤, 得到硼砂溶液。

[0030] (5) 将上述硼砂溶液蒸发分离后即可得到硼砂成品, 本发明制备硼砂时, 硼的一次水浸最高浸出率达 83.84%, 制备的硼砂符合国家标准。

[0031] 实施例 3 :

[0032] 本发明以富硼渣为主要原料制备硼砂, 具体工艺步骤如下 :

[0033] (1) 先将含质量分数 16.95%B₂O₃、39.32%MgO、18.67%SiO₂、6.82%Al₂O₃、16.71%CaO 和 1.53%Fe 的富硼渣破碎至 10 ~ 40 目, 然后将 180 ~ 250 目的碳酸钠和 100 ~ 150 目的 ZrO₂ 加入到上述富硼渣中, 并在搅拌机中搅拌 28 分钟, 使碳酸钠和 ZrO₂ 与富硼渣混合均匀, 碳酸钠加入量占富硼渣质量分数的 23%, ZrO₂ 加入量占富硼渣质量分数的 1.5% ;

[0034] (2) 将上述含碳酸钠和 ZrO₂ 且搅拌均匀后的富硼渣加热至 1480℃, 保温 1.2 小时后, 炉冷至 650℃, 然后空冷至室温得到钠化后的富硼渣 ;

[0035] (3) 将上述钠化后的富硼渣在球磨机内研磨至 200 ~ 280 目, 然后加入去离子水, 去离子水与钠化后的富硼渣质量比为 5:1 ;

[0036] (4) 将步骤(3) 去离子水和钠化后的富硼渣加热至 140℃, 保温 3 小时, 然后通冷却水降低温度, 当温度降至 50℃时, 趁热过滤, 得到硼砂溶液。

[0037] (5) 将上述硼砂溶液蒸发分离后即可得到硼砂成品, 本发明制备硼砂时, 硼的一次水浸最高浸出率达 83.05%, 制备的硼砂符合国家标准。