



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103952537 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201410181586. 6

(22) 申请日 2014. 04. 30

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所  
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

(72) 发明人 李永利 齐涛 曲景奎 余志辉  
李洁 赵宏欣

(74) 专利代理机构 北京法思腾知识产权代理有限公司 11318

代理人 杨小蓉

(51) Int. Cl.

C22B 1/02 (2006. 01)

B03C 1/02 (2006. 01)

C01B 35/12 (2006. 01)

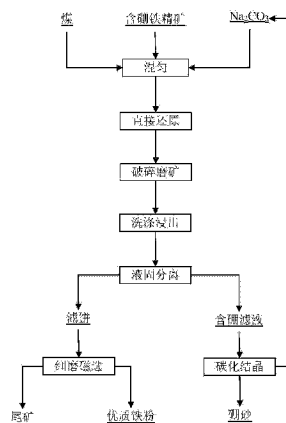
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂的方法

(57) 摘要

本发明属于钢铁冶金和矿产资源加工领域,具体地,本发明涉及一种从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂的方法。本发明包括以下步骤:(1) 将含硼铁精矿与固体  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和煤混合在一起,得到混合物料;(2) 将混合物料在  $950 \sim 1150^\circ\text{C}$  的还原气氛下得到焙烧产物;(3) 将焙烧产物进行破碎和磨矿,然后对矿浆进行浸出、洗涤、过滤得到碱性滤液和含铁滤饼;(4) 将碱性滤液经过脱硅、 $\text{CO}_2$  碳化、过滤和结晶后得到合格的硼砂,同时实现反应介质  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的再生循环;(5) 将得到的滤饼经过磁选、磨矿和二次磁选,得到可用于粉末冶金铁基原料的优质还原铁粉 ( $\text{TFe} > 98.5\%$ )。本发明通过添加大量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 在铁还原的同时实现硼矿物的浸出,缩短了工艺流程,降低了能耗。



1. 一种从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂的方法,包括以下步骤:
  - (1) 将含硼铁精矿与固体  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和煤混合在一起,得到混合料;
  - (2) 将步骤 (1) 得到的混合物料在  $950 \sim 1150^\circ\text{C}$  的还原气氛下保温  $1 \sim 24\text{h}$  后冷却,得到焙烧产物;
  - (3) 将步骤 (2) 得到的焙烧产物进行破碎和磨矿,然后对矿浆进行浸出、洗涤、过滤得到富含硼和钠的碱性滤液和含铁滤饼;
  - (4) 将步骤 (3) 得到的碱性滤液经过脱硅、 $\text{CO}_2$  碳化、过滤、烘干和煅烧后得到碳酸钠;除杂后的母液经过蒸发浓缩、冷却结晶操作后即得到硼砂;
  - (5) 将步骤 (3) 得到的滤饼首先经过磁选得到粗铁粉,然后对粗铁粉进行磨矿和二次磁选,烘干后得到优质的还原铁粉。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 所述的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量为含硼铁精矿质量的  $20\text{wt}\% \sim 40\text{wt}\%$ ,煤用量为含硼铁精矿质量的  $5\text{wt}\% \sim 25\text{wt}\%$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 所述的破碎产品粒度为  $\leq 10\text{mm}$ ,磨矿细度为  $-74 \mu\text{m}$  含量占  $40\%$  以上。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 所述的水洗温度为  $25 \sim 95^\circ\text{C}$ ,洗涤时间为  $5 \sim 90\text{min}$ ,水洗液固质量比为  $1:1 \sim 2:1$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (4) 所述的脱硅通过添加石灰乳实现,脱硅温度为  $95 \sim 105^\circ\text{C}$ ,脱硅时间为  $60 \sim 120\text{min}$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (4) 所述的  $\text{CO}_2$  碳化终点为  $\text{pH} \leq 9.5$ 。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (4) 得到的碳酸钠返回用于步骤 (1)。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (5) 所述的烘干在惰性气体保护下进行。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (5) 所述的磨矿细度为  $-74 \mu\text{m}$  含量占  $80\%$  以上。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (5) 所述磁选的磁场强度为  $60 \sim 100\text{kA/m}$ 。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (5) 和所述的优质的还原铁粉的  $\text{TFe} > 98.5\%$ 。

## 一种从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于钢铁冶金和矿产资源加工领域,具体地,本发明涉及一种从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂的方法。

### 背景技术

[0002] 辽宁凤城翁泉沟储有丰富的硼资源,占全国储硼量的 58%,以低品位“黑硼矿”(硼铁矿)为主,其中  $w(\text{TFe})$  27%~30%, $w(\text{B}_2\text{O}_3)$  6%~8%,矿石类型主要为硼镁石—磁铁矿型和硼镁铁矿—磁铁矿型两种类型。

[0003] 国内多家单位从 20 世纪 70 年代开始对辽宁凤城硼铁矿进行了大量的选矿试验研究,取得了一定的成果,基本实现硼铁矿石中磁铁矿、硼镁石、硼镁铁矿等有用矿物的分离和富集。但是由于硼铁矿的主要矿物为微细粒不均匀嵌布,矿物接触交代复杂,连生紧密,尤其是磁铁矿、硼镁石、硼镁铁矿紧密共生,选用常规的选矿方法很难实现硼和铁的有效分离,磁选产品铁精矿中含有大量的硼(来自于纤维硼镁石和硼镁铁矿)。现有资料表明含硼铁精矿中  $w(\text{TFe})$  51%~54%, $w(\text{B}_2\text{O}_3)$  4%~6%, $\text{B}_2\text{O}_3$  占原矿中  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的 30%以上,如果不考虑这部分  $\text{B}_2\text{O}_3$  的回收,则硼铁矿磁选工艺综合回收率将不会超过 70%。

[0004] 由于含硼铁精矿中磁铁矿与含硼矿物共生关系复杂,常规的选矿方法很难实现硼和铁的进一步分离。目前含硼铁精矿硼铁分离的方法主要集中在湿法硼铁分离、

[0005] 火法硼铁分离和钠化硼铁分离三种工艺。

[0006] 专利申请号为 CN200510129367.4 的技术方案提出硼铁矿在浓度为 54%~80%的无机酸(如硫酸)中反应 5~10min,将反应完毕的固体物置入硼镁饱和液中,铁和酸不溶物沉降则与硼酸和硫酸镁首先分离出来,通过磁选得到铁精矿粉;利用硼酸易于在饱和溶液中漂浮的特性,与一水硫酸镁分离,各自过滤得硼酸和一水硫酸镁。此方法虽然实现了硼铁分离,但是反应过程存在设备腐蚀严重,产生的废酸难以处理,成本高等问题。

[0007] 专利申请号为 CN200710178150.1 的技术方案提出硼铁矿与还原剂、粘结剂和添加剂混匀造球,采用转底炉还原—熔分工艺,可以得到含硼铁珠和  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量为 12%~20%的富硼渣。此技术方案同样存在还原温度高,铁产品单一,富硼渣活性差,需要再次高温活化等问题。

[0008] 专利申请号为 CN201210179135.7 的技术方案提出了硼铁矿与碳酸钠、硫酸钠、胡敏酸钠、黄腐酸钠、草酸钠的混合添加剂造块,然后进行还原焙烧同步回收铁粉和偏硼酸钠的方法。此方法虽然可以得到铁粉和偏硼酸钠,但是添加剂种类较多,工艺复杂;另外铁产品铁粉主要用于炼钢,附加值偏低;由于硼铁矿含硼偏低,导致浸出液  $\text{B}_2\text{O}_3$  浓度偏低,又由于偏硼酸钠溶解度高,所以此工艺溶液蒸发量大,硼回收成本偏高;反应介质难实现再生循环。

[0009] 大连理工大学对含硼铁精矿在 750~1000℃范围内,氧化气氛下,进行了钠化活化焙烧,使含硼矿物生成水溶性的硼酸钠盐,然后对焙烧产品进行加压水浸,得到可以制取硼砂的含硼浸出液和以磁铁矿为主可以进高炉炼铁的浸渣。虽然采用钠化活化工序硼的活

化率很高,可达到 95%以上,但是而整个高温钠化焙烧过程只是为了活化这部分硼,磁铁矿并没有发生相变,因此整个钠化活化工艺能耗过高,难以工业化应用。

[0010] 综上所述,含硼铁精矿硼铁分离存在的主要问题是成本高、工艺复杂,难以工业化。从资源的合理综合利用和获取最佳经济效益出发,同时结合辽宁硼铁矿资源特点,开发低成本、短流程、高附加值产品的硼铁高效分离新技术具有重要意义。

## 发明内容

[0011] 针对现有技术存在的上述不足,本发明的主要目的是克服含硼铁精矿硼铁难以分离,能耗高,硼的活性差的问题,提供一种从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂、实现反应介质碳酸钠循环利用的可行性工艺方法,为硼铁资源资源的综合利用提供了一条有效的途径。

[0012] 本发明的一种从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂的方法是以含硼铁精矿为原料,使其与碳酸钠和煤混合,进行还原焙烧反应,然后将焙烧料进行浸出和洗涤。滤饼通过细磨回收优质铁粉,滤液通过碳化、过滤、蒸发结晶、分离等单元操作制取硼砂,并实现反应介质碳酸钠的再生循环。

[0013] 本发明的从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂的方法,包括以下步骤:

[0014] (1) 以硼铁矿磁选得到的含硼铁精矿为原料,将含硼铁精矿与固体  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和煤混合在一起,得到混合料;

[0015] (2) 将步骤 (1) 得到的混合物料在  $950 \sim 1150^\circ\text{C}$  的还原气氛下保温  $1 \sim 24\text{h}$  后冷却,得到焙烧产物;

[0016] (3) 将步骤 (2) 得到的焙烧产物进行破碎和磨矿,然后对矿浆进行浸出、洗涤、过滤得到富含硼和钠的碱性滤液和含铁滤饼;

[0017] (4) 将步骤 (3) 得到的碱性滤液经过脱硅、 $\text{CO}_2$  碳化、过滤、烘干和煅烧后得到碳酸钠;除杂后的母液经过蒸发浓缩、冷却结晶操作后即得到硼砂;

[0018] (5) 将步骤 (3) 得到的滤饼首先经过磁选得到粗铁粉,然后对粗铁粉进行磨矿和二次磁选,烘干后得到优质的还原铁粉。

[0019] 根据本发明所述的方法,步骤 (1) 所述的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量为含硼铁精矿质量的  $20\text{wt}\% \sim 40\text{wt}\%$ ,煤用量为含硼铁精矿质量的  $5\text{wt}\% \sim 25\text{wt}\%$ 。

[0020] 根据本发明所述的方法,步骤 (3) 所述的破碎产品粒度为  $\leq 10\text{mm}$ ,磨矿细度为  $-74 \mu\text{m}$  含量占  $40\%$  以上。

[0021] 根据本发明所述的方法,步骤 (3) 所述的水洗温度为  $25 \sim 95^\circ\text{C}$ ,洗涤时间为  $5 \sim 90\text{min}$ ,水洗液固质量比为  $1:1 \sim 2:1$ 。

[0022] 根据本发明所述的方法,步骤 (4) 所述的脱硅通过添加石灰乳实现,脱硅温度为  $95 \sim 105^\circ\text{C}$ ,脱硅时间为  $60 \sim 120\text{min}$ 。

[0023] 根据本发明所述的方法,步骤 (4) 所述的  $\text{CO}_2$  碳化终点为  $\text{pH} \leq 9.5$ 。

[0024] 根据本发明所述的方法,步骤 (4) 得到的碳酸钠返回用于步骤 (1)。

[0025] 根据本发明所述的方法,步骤 (5) 所述磨矿的细度为  $-74 \mu\text{m}$  含量占  $80\%$  以上。

[0026] 根据本发明所述的方法,步骤 (5) 所述的磁选的磁场强度为  $60 \sim 100\text{kA/m}$ 。

[0027] 根据本发明所述的方法,步骤 (5) 和所述的优质还原铁粉的  $\text{TFe} > 98.5\%$ 。

[0028] 根据本发明所述的方法,步骤 (5) 所述的烘干在惰性气体保护下进行。

[0029] 本发明提出了一种从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂的方法,与现有的火法、湿法冶炼和钠化工艺相比,具有明显的优越性:

[0030] (1) 本发明通过添加大量碳酸钠,在铁还原的同时实现硼矿物的浸出,缩短了工艺流程,降低了能耗。

[0031] (2) 本发明通过细磨磁选得到了可以用于粉末冶金的优质铁基粉末原料,提高了产品附加值,降低了工艺成本。

[0032] (3) 本发明由于原料总硼含量低,进而导致含硼浸出液中硼含量低。另外,硼砂的溶解度比偏硼酸钠低很多,所以通过碳化使偏硼酸钠转化为硼酸钠能提高硼的结晶率,降低溶液蒸发量,从而降低能耗。

[0033] (4) 本发明通过碳化回收硼砂的同时使溶液中的碳酸钠转变为碳酸氢钠,利用碳酸氢钠常温溶解度低的特点,实现反应介质的循环再生,进一步降低成本。

### 附图说明

[0034] 图 1 本发明的从硼铁矿中提取优质铁粉和硼砂的方法的工艺流程图。

### 具体实施方式

[0035] 本说明书中公开得任一特征,除非特别叙述,均可被其他等效或具有类似目的的替代特征加以替换。除非特别叙述,每个特征只是一系列等效或者类似特征中的一个例子而已。所述仅仅是为了帮助理解本发明,不应该视为对本发明的具体限制。

[0036] 本发明实施例所选用的原料为辽宁含硼磁铁矿精矿,其化学组成为: TFe:53.01%、SiO<sub>2</sub>:3.97%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.32%、MgO:11.39%、CaO:0.11%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3.74%;碳酸钠为分析纯;还原用煤含水 0.51%,灰分 15.01%,固定碳 60.66%,挥发分 23.82%。

[0037] 实施例 1

[0038] 将铁精矿与 30wt% 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 10wt% 的煤混合在一起,混合物料与外配煤采用管状的装料方式置于坩锅中,在 1100°C 的温度下保温 3h 后冷却,焙烧产品经过破碎磨矿后(破碎产品粒度为 ≤ 10mm,磨矿细度为 -74 μm 含量占 40% 以上)进行浸出和洗涤,浸出和洗涤温度 95°C,浸出和洗涤时间 30min,水洗液固比 1:1,硼和钠的浸出率都达到了 90% 以上。浸出渣经过细磨磁选后得到磁选产品(细度为 -74 μm 含量占 80% 以上,磁场强度为 60 ~ 100kA/m),然后在惰性气氛中干燥后,得到 TFe > 98.5% 优质铁粉,铁的回收率达到 85% 以上。碱性滤液中加入石灰乳,95°C 下脱硅 120min,然后碳化(碳化终点 pH = 9.5),过滤,得到碳酸氢钠,烘干煅烧后得到碳酸钠循环再生,回收碳酸钠后的母液冷却结晶得到了合格硼砂。

[0039] 实施例 2

[0040] 将铁精矿与 40% wt 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 10% wt 的煤混合在一起,混合物料与外配煤采用管状的装料方式置于坩锅中,在 1150°C 的温度下保温 4h 后冷却,焙烧产品经过破碎磨矿后(破碎产品粒度为 ≤ 10mm,磨矿细度为 -74 μm 含量占 40% 以上)进行浸出和洗涤,浸出和洗涤温度 95°C,浸出和洗涤时间 10min,水洗液固比 2:1,硼的浸出率达到了 90% 以上。浸出渣经过细磨磁选后得到磁选产品(细度为 -74 μm 含量占 80% 以上,磁场强度为 60 ~ 100kA/m),然后在惰性气氛中干燥后,得到的 TFe > 98.5% 优质铁粉,铁的回收率达到 85%

以上。碱性滤液中加入石灰乳,100℃下脱硅 90min,然后碳化(碳化终点 pH = 9.0),过滤,得到碳酸氢钠,烘干煅烧后得到碳酸钠循环再生,回收碳酸钠后的溶液冷却结晶得到了合格的硼砂。

[0041] 实施例 3

[0042] 将铁精矿与 20%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 5% wt 煤混合在一起,混合物料与外配煤采用管状的装料方式置于坩锅中,在 950℃的温度下保温 24h 后冷却,焙烧产品经过破碎磨矿后(破碎产品粒度为  $\leq 10\text{mm}$ ,磨矿细度为  $-74\mu\text{m}$  含量占 40%以上)进行浸出和洗涤,浸出和洗涤温度 95℃,浸出和洗涤时间 90min,水洗液固比 1.5:1,硼的浸出率都达到了 90%以上。浸出渣经过细磨磁选后得到磁选产品(细度为  $-74\mu\text{m}$  含量占 80%以上,磁场强度为 60 ~ 100kA/m),然后在惰性气氛中干燥后,得到 TFe>98.5% 优质铁粉,铁的回收率达到 85%以上。碱性滤液中加入石灰乳,95℃下脱硅 120min,然后碳化(碳化终点 pH = 9.5),过滤,得到碳酸氢钠,烘干煅烧后得到碳酸钠循环再生,回收碳酸钠后的溶液冷却结晶得到了合格硼砂。

[0043] 实施例 4

[0044] 将铁精矿与 30%的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 20%的煤混合在一起,直接置于坩锅中,在 1100℃的温度下保温 1h 后冷却,焙烧产品经过破碎磨矿后(破碎产品粒度为  $\leq 10\text{mm}$ ,磨矿细度为  $-74\mu\text{m}$  含量占 40%以上)进行浸出和洗涤,浸出和洗涤温度 25℃,浸出和洗涤时间 5min,硼的浸出率达到了 90%以上。浸出渣经过细磨磁选后得到磁选产品(细度为  $-74\mu\text{m}$  含量占 80%以上,磁场强度为 60 ~ 100kA/m),然后在惰性气氛中干燥后,得到的 TFe>98.5% 优质铁粉,铁的回收率达到 85%以上。碱性滤液中加入石灰乳,105℃下脱硅 60min,然后碳化(碳化终点 pH = 9),过滤,得到碳酸氢钠,烘干煅烧后得到碳酸钠循环再生,回收碳酸钠后的溶液冷却结晶得到了合格的硼砂。

[0045] 当然,本发明还可以有多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员可根据本发明的公开做出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明的权利要求的保护范围。

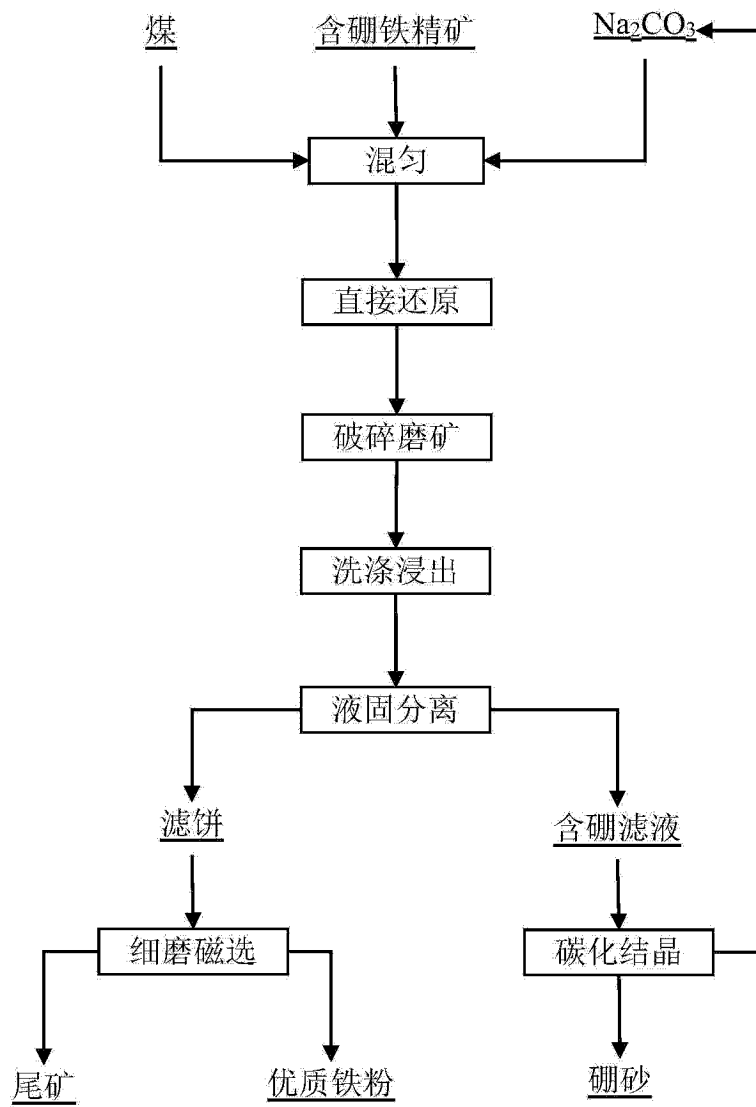


图 1