



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112624136 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(21) 申请号 202011482119.9

(22) 申请日 2020.12.16

(71) 申请人 东北大学

地址 110819 辽宁省沈阳市和平区文化路3号巷11号

(72) 发明人 余建文 高鹏 李佩昱 韩跃新  
李艳军 孙永升

(74) 专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限公司 21109

代理人 梁焱

(51) Int. Cl.

C01B 35/12 (2006.01)

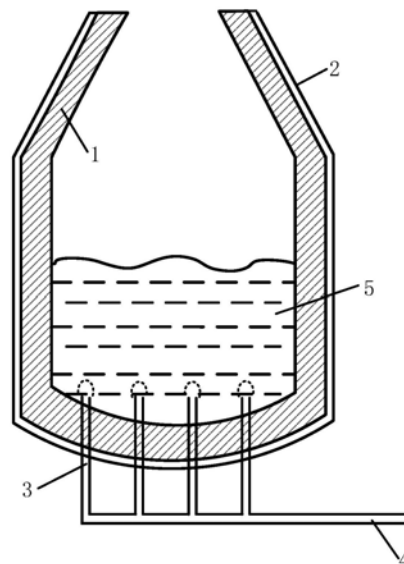
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法

(57) 摘要

一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,按以下步骤进行:(1)含硼铁精矿还原熔分过程中产生的熔融富硼渣装入渣罐反应器,同时放入添加剂;(2)通过渣罐反应器底部的进气管向渣罐反应器通入压缩空气,对富硼渣和添加剂进行充气搅拌,使富硼渣与添加剂充分混合发生反应,在渣罐反应器内获得反应物料;(3)将反应物料进行水淬冷却至室温;(4)将水淬物料取出后粉碎,获得活化富硼渣。本发明通过强化富硼渣中的氧化硼形成晶态硼酸盐矿物,减少玻璃态氧化硼的析出,富硼渣化学反应活性提高明显,工艺简单,可直接利用现有大型设备,易实现工业化操作。



1. 一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,其特征在於按以下步骤进行:

(1) 含硼铁精矿还原熔分过程中产生的熔融富硼渣装入渣罐反应器,同时放入添加剂;所述的熔融富硼渣按质量百分比含 $B_2O_3$  10~22%, $MgO$  25~55%, $Al_2O_3$  1~10%, $SiO_2$  15~30%, $CaO$  1~20%,温度1350~1500℃;添加剂的加入量为熔融富硼渣总质量的5~10%;

(2) 通过渣罐反应器底部的进气管向渣罐反应器通入压缩空气,对富硼渣和添加剂进行充气搅拌,使富硼渣与添加剂充分混合发生反应,在渣罐反应器内获得反应物料;

(3) 将反应物料倒入水中进行水淬冷却至室温,在水中获得水淬物料;

(4) 将水淬物料取出后粉碎,获得活化富硼渣。

2. 根据权利要求1所述的一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,其特征在於步骤(2)中,添加剂为菱镁矿、石灰石或白云石经磨细制成,其中粒径 $\leq 0.1mm$ 的部分占总质量的60%以上。

3. 根据权利要求1所述的一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,其特征在於步骤(2)中,通入空气的量按每吨熔融富硼渣通入 $0.01\sim 0.05m^3/min$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,其特征在於步骤(2)中,通入空气时空气的流速为 $1.0\sim 1.5m/s$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,其特征在於步骤(2)中,充气搅拌的时间为 $10\sim 30min$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,其特征在於步骤(2)中,反应结束后反应物料的温度为 $1250\sim 1400^\circ C$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,其特征在於步骤(4)中,粉碎至粒径 $\leq 1mm$ 。

8. 根据权利要求1所述的一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,其特征在於步骤(4)中,活化富硼渣的反应活性 $\geq 85\%$ 。

## 一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于矿物加工技术领域,特别涉及一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法。

### 背景技术

[0002] 硼被称为“工业味精”,是重要的化工原料,广泛应用于各种工业领域。目前,硼铁矿可利用选矿方法实现硼铁初步分离,硼精矿可直接作为硼化工的合格原料;而含硼铁精矿中硼铁的二次分离主要通过火法还原熔分,得到含硼生铁和富硼渣;但富硼渣反应活性较低,硼的浸出率不高,仅为50%左右;因此,含硼铁精矿中这部分硼能否利用的关键在于如何获得高活性富硼渣以满足后续加工利用的需要。

[0003] 发明名称为“一种提高富硼渣活性的方法”(CN201410035869.X)记载的方法中,将细度为60~80目、质量分数分别为3.5~4.5%的 $TiO_2$ 和2.5~3.5%的 $ZrO_2$ 和破碎至10~40目的富硼渣搅拌混匀后,加热至1510~1550℃,熔融2~3h,以80~100℃/h的冷却速度冷却至温度低于850℃后,出炉空冷至室温,即可得到活性高的富硼渣产品;该方法原料成本高,需要加入昂贵的 $TiO_2$ 和 $ZrO_2$ ,并且熔融温度高、时间长,需要消耗大量能量。

[0004] 发明名称为“一种富硼渣的低成本活化工工艺方法”(201610821940.6)记载的方法中,将富硼渣加热至1400~1450℃熔融,然后倒入由耐火材料制成的渣罐中,进行室温条件下的缓慢冷却,冷却速度控制在10~20℃/min;富硼渣缓冷至1150~1050℃时,打开渣罐,将高温固态富硼渣倒入密闭水槽中快速淬冷,过滤烘干后即可得到活性为87%的富硼渣;该方法熔炼温度高,随后以密闭水淬的方式进行快速冷却,冷却速度实际上难以控制;同时冷却制度复杂,影响生产效率,不利于大规模工业生产。

### 发明内容

[0005] 针对现有富硼渣处理技术中熔分硼渣活性低、生产成本高等问题,本发明提供一种添加剂强化硼结晶协同提高富硼渣反应活性的方法,以菱镁矿、石灰石或白云石为添加剂,实现富硼渣反应活性的提高,使大量硼铁矿中的硼资源得到有效利用。

[0006] 本发明的方法按以下步骤进行:

[0007] 1、含硼铁精矿还原熔分过程中产生的熔融富硼渣装入渣罐反应器,同时放入添加剂;所述的熔融富硼渣按质量百分比含 $B_2O_3$  10~22%, $MgO$  25~55%, $Al_2O_3$  1~10%, $SiO_2$  15~30%, $CaO$  1~20%,温度1350~1500℃;添加剂的加入量为熔融富硼渣总质量的5~10%;

[0008] 2、通过渣罐反应器底部的进气管向渣罐反应器通入压缩空气,对富硼渣和添加剂进行充气搅拌,使富硼渣与添加剂充分混合发生反应,在渣罐反应器内获得反应物料;

[0009] 3、将反应物料倒入水中进行水淬冷却至室温,在水中获得水淬物料;

[0010] 4、将水淬物料取出后粉碎,获得活化富硼渣。

[0011] 上述的步骤2中,添加剂为菱镁矿、石灰石或白云石经磨细制成,其中粒径 $\leq 0.1mm$

的部分占总质量的60%以上。

[0012] 上述的步骤2中,通入空气的量按每吨熔融富硼渣通入 $0.01\sim 0.05\text{m}^3/\text{min}$ 。

[0013] 上述的步骤2中,通入空气时空气的流速为 $1.0\sim 1.5\text{m/s}$ 。

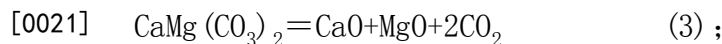
[0014] 上述的步骤2中,充气搅拌的时间为 $10\sim 30\text{min}$ 。

[0015] 上述的步骤2中,反应结束后反应物料的温度为 $1250\sim 1400^\circ\text{C}$ 。

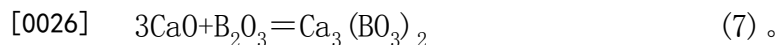
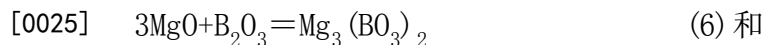
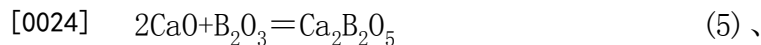
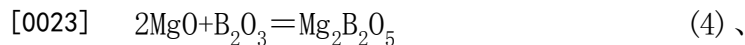
[0016] 上述的步骤4中,粉碎至粒径 $\leq 1\text{mm}$ 。

[0017] 上述的步骤4中,活化富硼渣的反应活性 $\geq 85\%$ 。

[0018] 本发明步骤2中反应包括热分解反应和化合反应,其中热分解反应的主要反应式为:



[0022] 化合反应的主要反应式为:



[0027] 本发明的基本原理是:还原熔分得到的富硼渣在未经过缓冷处理的情况下,一部分硼以晶态的硼酸盐如遂安石( $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ )或小藤石( $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ )存在,这部分硼反应活性较高;而 $40\sim 60\%$ 的硼在冷却过程中形成了非晶态的玻璃体,反应活性很低,难以浸出提取利用;本发明提通过添加菱镁矿、石灰石或白云石添加剂,添加剂在高温下分解,得到游离的氧化镁或氧化钙,在高温下与硼渣中的氧化硼反应,使其形成晶态的硼酸盐,并进一步促进其结晶,减少玻璃态氧化硼的形成;经氧化镁、氧化钙强化结晶后的富硼渣,由于大多数氧化硼在渣罐反应器中已经转化为晶态硼酸盐矿物,其化学反应活性得到了大幅度提高,可用于碱法浸出得到优质硼砂。

[0028] 与现有技术相比,本发明通过强化富硼渣中的氧化硼形成晶态硼酸盐矿物,减少玻璃态氧化硼的析出,富硼渣化学反应活性提高明显,工艺简单,可直接利用现有大型设备,易实现工业化操作。

## 附图说明

[0029] 图1为本发明实施例中的渣罐反应器结构示意图;图中,1、罐体,2、外壳,3、进气管,4、进气总管,5、熔融富硼渣。

## 具体实施方式

[0030] 本发明实施例中的渣罐反应器结构如图1所示,包括罐体1及其外部的的外壳2,罐体1底板上插入若干的进气管3,每个进气管3同时与罐体1外部的进气总管4连通,进气总管4与空压机连通。

[0031] 本发明实施例中渣罐反应器的外壳材质为钢,罐体材质为耐火镁砖。

[0032] 本发明实施例中,反应活性的测试方法为:活化富硼渣细磨至-200目的部分占总

质量的90%以上,烘干去除水分,称取5g与50mL质量浓度20%的NaOH溶液一同加入到250mL的蒸馏烧瓶内;将蒸馏烧瓶加热至微沸回流,进行碱解,时间2h;碱解完成后趁热过滤,然后水洗固相至洗液为中性,再烘干获得碱解渣;称量得到碱解渣的质量 $m_2$ 并化验碱解渣中 $B_2O_3$ 的质量百分含量 $w_2$ ,反应前的活化富硼渣质量为 $m_1$ , $B_2O_3$ 的质量百分含量为 $w_1$ ,根据 $X = [1 - (m_2 \times w_2) / m_1 \times w_1] \times 100\%$ ,计算得到活化富硼渣碱解率X,即活化富硼渣的活性。

[0033] 本发明实施例中的菱镁矿、石灰石和白云石为市购工业级产品。

[0034] 本发明实施例中进行充气搅拌时,通入空气的量按每吨熔融富硼渣通入 $0.01 \sim 0.05 \text{m}^3/\text{min}$ ,通入空气时空气的流速为 $1.0 \sim 1.5 \text{m/s}$ 。

[0035] 实施例1

[0036] 含硼铁精矿还原熔分过程中产生的熔融富硼渣装入渣罐反应器,同时放入添加剂;所述的熔融富硼渣按质量百分比含 $B_2O_3$  20.09%, $MgO$  51.35%, $Al_2O_3$  2.55%, $SiO_2$  19.45%, $CaO$  1.52%,温度 $1500^\circ\text{C}$ ;添加剂的加入量为熔融富硼渣总质量的10%;添加剂为菱镁矿经磨细制成,其中粒径 $\leq 0.1 \text{mm}$ 的部分占总质量的65%;

[0037] 通过渣罐反应器底部的进气管向渣罐反应器通入压缩空气,对富硼渣和添加剂进行充气搅拌,充气搅拌的时间为30min,使富硼渣与添加剂充分混合发生反应,在渣罐反应器内获得反应物料;反应结束后反应物料的温度为 $1400^\circ\text{C}$ ;

[0038] 将反应物料倒入水中进行水淬冷却至室温,在水中获得水淬物料;

[0039] 将水淬物料取出后粉碎至粒径 $\leq 1 \text{mm}$ ,获得活化富硼渣,活化富硼渣的反应活性92%。

[0040] 实施例2

[0041] 方法同实施例1,不同点在于:

[0042] (1) 熔融富硼渣按质量百分比含 $B_2O_3$  12.55%, $MgO$  33.01%, $Al_2O_3$  6.99%, $SiO_2$  29.81%, $CaO$  6.98%,温度 $1350^\circ\text{C}$ ;添加剂的加入量为熔融富硼渣总质量的8%;添加剂为石灰石经磨细制成,其中粒径 $\leq 0.1 \text{mm}$ 的部分占总质量的70%;

[0043] (2) 充气搅拌的时间为20min,反应结束后反应物料的温度为 $1250^\circ\text{C}$ ;

[0044] (3) 活化富硼渣的反应活性85%。

[0045] 实施例3

[0046] 方法同实施例1,不同点在于:

[0047] (1) 熔融富硼渣按质量百分比含 $B_2O_3$  11.78%, $MgO$  32.72%, $Al_2O_3$  7.41%, $SiO_2$  27.11%, $CaO$  17.92%,温度 $1400^\circ\text{C}$ ;添加剂的加入量为熔融富硼渣总质量的9%;添加剂为白云石经磨细制成,其中粒径 $\leq 0.1 \text{mm}$ 的部分占总质量的75%;

[0048] (2) 充气搅拌的时间为10min,反应结束后反应物料的温度为 $1300^\circ\text{C}$ ;

[0049] (3) 活化富硼渣的反应活性87%。

[0050] 实施例4

[0051] 方法同实施例1,不同点在于:

[0052] (1) 熔融富硼渣按质量百分比含 $B_2O_3$  17.95%, $MgO$  41.20%, $Al_2O_3$  3.31%, $SiO_2$  18.16%, $CaO$  1.66%,温度 $1450^\circ\text{C}$ ;添加剂的加入量为熔融富硼渣总质量的5%;添加剂为白云石经磨细制成,其中粒径 $\leq 0.1 \text{mm}$ 的部分占总质量的75%;

[0053] (2) 充气搅拌的时间为25min,反应结束后反应物料的温度为 $1350^\circ\text{C}$ ;

[0054] (3) 活化富硼渣的反应活性90%。

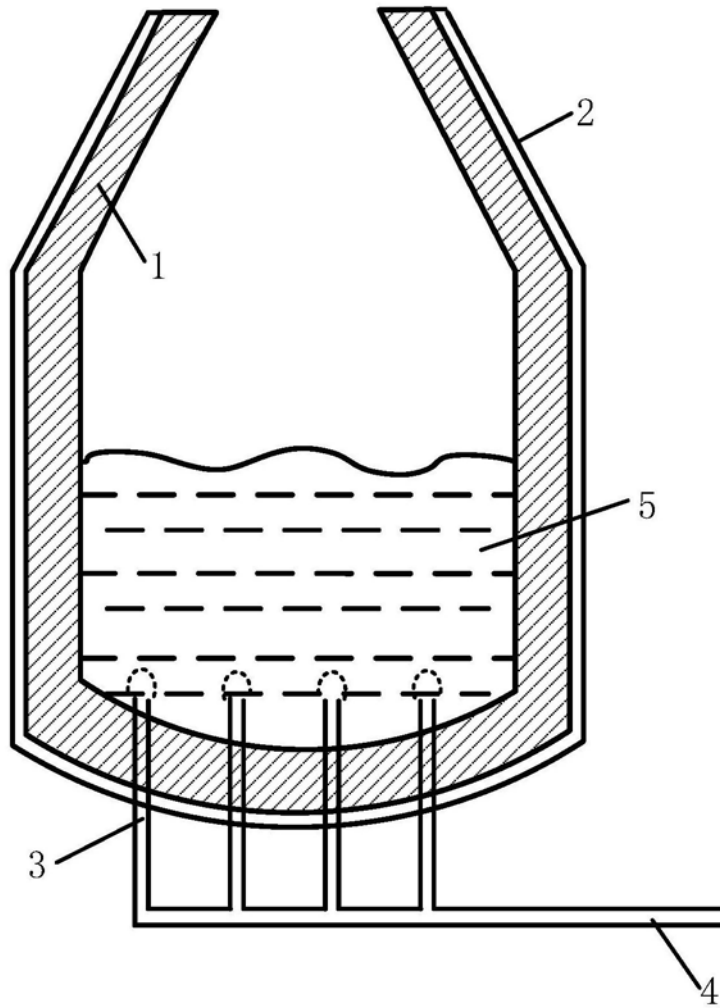


图1