



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110054196 B

(45) 授权公告日 2022.04.15

(21) 申请号 201910284052.9

(56) 对比文件

(22) 申请日 2019.04.10

JP 特开2015-67721 A, 2015.04.13

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 吕艳玲

申请公布号 CN 110054196 A

(43) 申请公布日 2019.07.26

(73) 专利权人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工
路2号

(72) 发明人 宁桂玲 朱培函 庞洪昌 田朋

叶俊伟 程君 林源

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心

21200

代理人 温福雪 侯明远

(51) Int. Cl.

C01B 35/10 (2006.01)

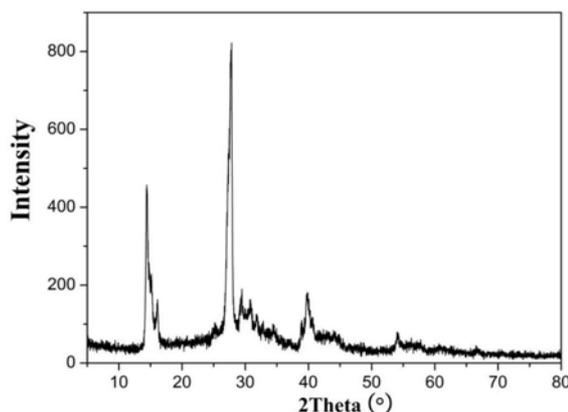
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种有机分子诱导制备高纯球形速溶硼酸的方法

(57) 摘要

本发明属于无机功能材料制备技术领域,提供了一种有机分子诱导制备高纯球形速溶硼酸的方法。以分析纯硼酸或工业硼酸为原料,以含碳小于4的低级醇、酮、醚或酸与水混合液为溶剂。将硼酸溶于热的溶剂中,基于溶解度和表面自由能调控原理,再将硼酸溶液降温,利用有机分子诱导结晶的方法调变硼酸结晶裸露晶面和聚集颗粒形貌,使过饱和溶液析出重结晶的硼酸微球。经抽滤、干燥,即可获得无团聚的高纯球形硼酸。通过该法所得速溶球形硼酸粉体操作过程简单,工艺条件易于控制,无需消耗表面活性剂或助剂,物料利用率高,产品纯度高。该法解决了以往普通硼酸溶解速度慢、易结块等问题。



1. 一种有机分子诱导制备高纯球形速溶硼酸的方法,其特征在于,步骤如下:

步骤1:将硼酸加入装有混合溶剂的压力容器中,将压力容器加热至设定温度使硼酸完全溶解,期间适度搅拌,以加快溶解速度;

设定温度的范围在40~300℃之间;

混合溶剂为有机溶剂与水的混合液,二者的质量比为0.5~20:80~99.5,有机溶剂为在C4以下的低级醇、酮、醚或酸中的一种或两种以上混合;

步骤2:将步骤1得到的硼酸溶解液,按照降温速率0.2~20℃/分钟降至室温,并放置时间控制在0.2~10小时范围使析出的硼酸聚集趋于完全和稳定;

步骤3:将步骤2所得悬浊液浆料,在室温条件下经过滤、干燥,即获得高纯球形速溶硼酸产品;

步骤4:将分离出硼酸后的母液继续作为溶解液循环使用;

所述的硼酸为高纯硼酸,其纯度是分析纯或核电级纯度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤1中,硼酸加入量根据设定温度下硼酸在混合溶剂中溶解度大小确定,以设定温度下刚好使加入的硼酸完全溶解。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤3中,干燥温度控制在20~110℃范围内。

一种有机分子诱导制备高纯球形速溶硼酸的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机功能材料制备技术领域,特别涉及到一种高纯球形速溶硼酸的制备方法。

背景技术

[0002] 硼酸因其独特的物化性质,在工业、农业、医药、新能源、航空航天和光电材料等诸多领域得到广泛应用。由于传统硼酸结晶形貌通常为片层状,其在水中溶解速度缓慢,导致在核电站等一些特殊场合应用时影响效率和影响运行质量等一系列问题。当前关于提高硼酸溶解速度或有关速溶硼酸制备的公开文献报道极少,工业上普遍采用的方法有提高溶解温度或搅拌速率、研磨形成较小结晶尺寸等,而这些方法在一些特殊场合或领域的应用常常受限,如在生物医药、速溶肥料和核电领域等,它们有的对温度、有的纯度或溶解设备等有特殊要求,从而需要速溶性硼酸。而且高纯速溶硼酸的潜在需求也在不断增长,因此速溶硼酸的研制具有重要应用价值。

[0003] 本发明提出一种利用有机分子诱导结晶制备高纯球形速溶硼酸的方法。该法以高纯硼酸为原料,具体纯度根据实际需求确定,以含碳小于4(即C4以下)的低级醇、酮、醚或酸与水混合液为溶剂,利用溶解度和表面自由能调控原理,通过有机分子诱导结晶的方法调变硼酸结晶裸露晶面和聚集颗粒形貌,进而获得具有多级聚集结构、高活性晶面裸露的球形速溶硼酸产品。制备过程中不引进任何有害杂质,速溶硼酸纯度由原料硼酸纯度决定。制备过程简单,工艺条件易控制,成本低,物料利用率高,具有显著的工业化应用前景。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种可规模化低成本制备高纯球形速溶硼酸的方法,该法在醇等有机分子诱导下,通过改变硼酸溶液中硼酸浓度和降温结晶过程中温度梯度,即可获得多级聚集结构和聚集颗粒尺寸可控的速溶球形硼酸。该法解决了以往普通片状硼酸易结块、溶解速度慢等问题。

[0005] 本发明的技术方案是以高纯硼酸为原料,以C4以下的低级醇、酮、醚或酸与水的混合液为溶剂,混合液中可以同时含有C4以下醇、酮、醚及酸中的两种或两种以上。将硼酸溶于热的混合液溶剂中使其接近饱和,再将该硼酸溶液进行控制降温使达到过饱和,利用溶液中醇等有机分子的组成和浓度变化对硼酸饱和液表面能和析晶裸露面进行调控,使析出的硼酸结晶形成球形微晶聚集体;该聚集体表现出多孔性、结晶无序性和裸露晶面调变性,进而使溶解速度得到提高;再在室温下经抽滤、干燥即得到无团聚的球形硼酸。这种有机分子诱导制备速溶球形硼酸的方法,其特征在于制备工艺过程、制备中所用有机溶剂及含水量的配方设计、降温区间选择、降温速率控制,具体如下:

[0006] 一种有机分子诱导制备高纯球形速溶硼酸的方法,其步骤如下:

[0007] 步骤1:将硼酸加入装有混合溶剂的压力容器中,将压力容器加热至设定温度使硼酸完全溶解,期间适度搅拌,以加快溶解速度;

- [0008] 所述的硼酸为高纯硼酸,其纯度是分析纯或核电级纯度,根据应用要求确定。
- [0009] 设定温度的范围在40~300℃之间。
- [0010] 硼酸加入量根据设定温度下硼酸在混合溶剂中溶解度大小确定,以设定温度下刚好使加入的硼酸完全溶解。
- [0011] 混合溶剂为有机溶剂与水的混合液,二者的质量比为0.5~20:80~99.5,有机溶剂为在C4以下的低级醇、酮、醚或酸中的一种或两种以上混合。
- [0012] 步骤2:将步骤1得到的硼酸溶解液,按照降温速率0.2~20℃/分钟降至室温,并放置时间控制在0.2~10小时范围使析出的硼酸聚集趋于完全和稳定;
- [0013] 步骤3:将步骤2所得悬浊液浆料,在室温条件下经过滤、干燥,即获得高纯球形速溶硼酸产品;
- [0014] 上述步骤3中所述干燥温度控制在20~110℃范围内。
- [0015] 步骤4:将分离出硼酸后的母液继续作为溶解液循环使用。
- [0016] 本发明的有益效果:利用醇、酮、醚、酸等有机分子对硼酸的诱导效应,通过改变硼酸溶解液组成和调控其溶解-再结晶过程的降温速率可以方便地获得球形速溶硼酸,整个过程无需其它助剂或特殊设备,制备过程简单,料液循环利用无排放,可规模化生产,产率高,成本低,制备过程不引进有害杂质,产品流动性好无结块。本发明为低成本制备速溶硼酸提供了新途径,在环境友好等方面展现出竞争优势,有望用于核电站或其它速溶硼酸产品领域。

附图说明:

- [0017] 图1(a)是20μm下,实施例1所得硼酸的SEM照片。
- [0018] 图1(b)是20μm下,实施例1所得硼酸的SEM照片。
- [0019] 图2是实施例1所制备硼酸粉体的XRD图谱。
- [0020] 图3(a)是50μm下,实施例2所得硼酸的SEM照片。
- [0021] 图3(b)是5μm下,实施例2所得硼酸的SEM照片。

具体实施方式

- [0022] 以下结合附图和技术方案,进一步说明本发明的具体实施方式。
- [0023] 实施例1
- [0024] 将20g分析纯硼酸加入装有100g混合溶剂的压力容器中,其中混合溶剂由乙醇、丙酮和水按上述配方比例配制;加热压力容器使温度达到约140℃得到澄清溶液;再控制降温速率约5℃/分钟,使容器温度降至室温,并在室温下放置约0.5小时,此时溶液中析出大量白色沉淀;将该沉淀进行抽滤,60℃干燥,即可获得疏松的球形多孔硼酸粉体,其形貌如图1所示。所得粉体的X射线衍射图见图2,经分析符合标准卡片JCPDS No. 30-0199;取3.0g所得球形硼酸,加入装有97g去离子水的烧杯中,磁力搅拌速度400rpm,60秒内即可完全溶解。
- [0025] 所用的混合溶剂为乙醇与水的混合液。
- [0026] 实施例2
- [0027] 与实施例1的区别条件:(1)所用的混合溶剂为丙酮与水的混合液;
- [0028] (2)压力容器的温度为300℃;

[0029] (3) 降温速率约20℃/分钟；

[0030] (4) 干燥温度为80℃。

[0031] 实施例3

[0032] 与实施例1的区别条件：(1) 所用的混合溶剂为乙醚与水的混合液；

[0033] (2) 压力容器的温度为40℃；

[0034] (3) 降温速率约0.2℃/分钟；

[0035] (4) 干燥温度为110℃。

[0036] 实施例4

[0037] 将20g核电级硼酸加入装有100g混合溶剂的压力容器中,其中混合溶剂由冰醋酸、异丙醇和水按上述配方比例配制;加热压力容器使温度达到约120℃得到澄清溶液;再控制降温速率约4℃/分钟,使容器温度降至室温,并在室温下放置约1小时,得到有大量白色沉淀的混合浆料;再将该料浆进行抽滤、干燥,即可得到疏松的硼酸粉体,形貌如图3所示,所得硼酸粉体为球形,而且富含大量孔道结构;取3.0g所得球形硼酸粉体,加入装有97g去离子水的烧杯中,磁力搅拌速度400rpm,60秒以内即完全溶解。

[0038] 实施例5

[0039] 与实施例4的区别条件：(1) 所用的混合溶剂为乙二酸与水的混合液；

[0040] (2) 压力容器的温度为40℃；

[0041] (3) 降温速率约0.2℃/分钟；

[0042] (4) 干燥温度为110℃。

[0043] 实施例6

[0044] 与实施例4的区别条件：(1) 所用的混合溶剂为丙酮与水的混合液；

[0045] (2) 压力容器的温度为300℃；

[0046] (3) 降温速率约20℃/分钟；

[0047] (4) 干燥温度为80℃。

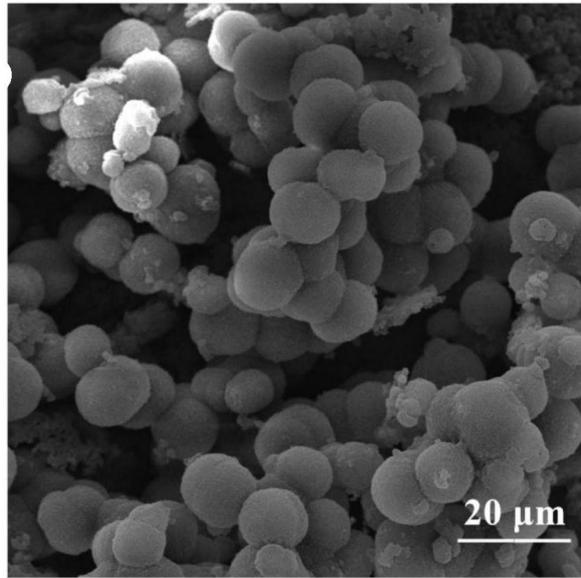


图1 (a)

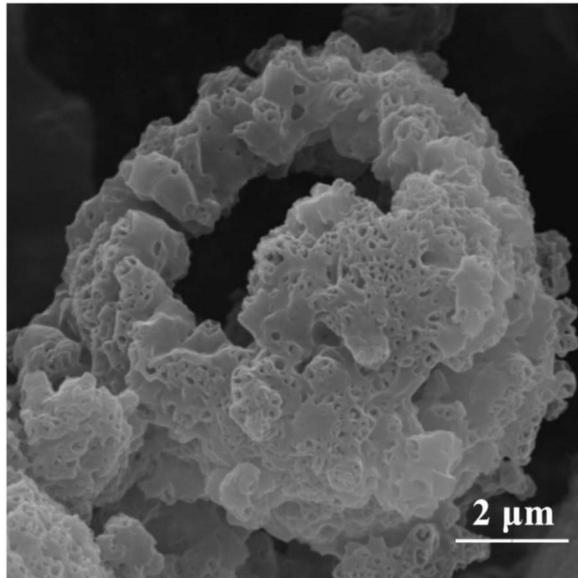


图1 (b)

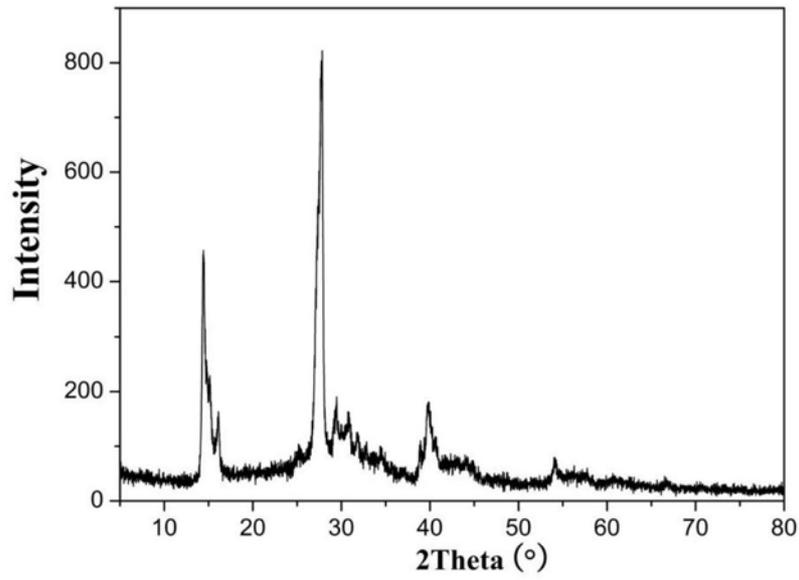


图2

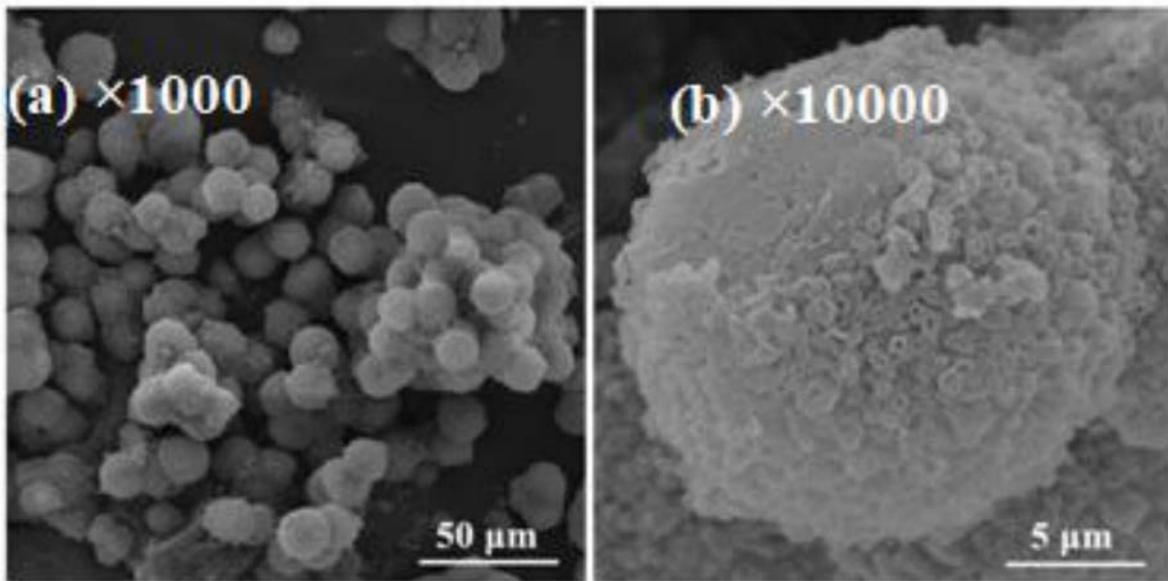


图3