



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103025900 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201180036703.4

(22)申请日 2011.06.06

(30)优先权数据

1909/MUM/2010 2010.06.30 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.01.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IN2011/000376 2011.06.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/001700 EN 2012.01.05

(73)专利权人 K·H·伽达

地址 印度孟买

(72)发明人 K·H·伽达

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有

限公司 44205

代理人 张海文

(51)Int.Cl.

G22B 5/06(2006.01)

G22B 5/10(2006.01)

C01F 7/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 1511966 A,2004.07.14,

CN 1511966 A,2004.07.14,

CN 1478908 A,2004.03.03,

CN 1562755 A,2005.01.12,

CN 101456573 A,2009.06.17,

CN 101020936 A,2007.08.22,

CN 1065226 A,1992.10.14,

张元福等.平果赤泥综合利用现状和开发研究展望.《轻金属》.2004,(第12期),13-17.

审查员 章端婷

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种从铝铁矿石、钛铁矿石和残渣中提取金属元素的方法

(57)摘要

本发明公开了一种方法,其系用于矿石或残余物处理,以便提炼金属元素。本发明的方法主要适用于铝铁矿石(例如铝土矿)、钛铁矿石(例如钛铁矿)或残余物(例如废红泥)。本发明的方法涉及矿石粉碎、残余物粉碎或矿石和残余物同时粉碎,与含碳物质混合,然后熔炼混合物中的铁元素和渣,从而生成铁水和铝、钛的氧化物。本发明的方法简单、经济效益高,能有效提取高纯度金属元素。

1. 一种方法,其用于从红泥中提取铁元素和选自由铝和钛组成的组中的至少一种金属元素,所述方法包括以下步骤:

-将所述红泥粉碎成粒度为5~500微米的颗粒,制成粉碎的红泥;

-将所述粉碎的红泥与含碳物质化合,得到合成物,其中,所述粉碎的红泥与所述含碳物质的配比范围为88:12~95:5;

-将所述合成物制成成型物,铸成选自由球状、团状和块状组成的形状中的一种,所述合成物中不含粘结剂;

-提炼所述成型物中的至少部分金属和渣,以便分离铁元素和包含选自由铝和钛组成的组中的至少一种其他金属元素的渣,其中提炼所述成型物的步骤在高炉内进行,通过采用空气在温度范围为1200~1800℃的条件下燃烧;以及

-从渣中分离铁元素,得到选自由铝和钛组成的组中的至少一种金属元素。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含碳物质选自由木材、生物碳、焦炭、半焦炭、煤炭、生物质、由煤热解生产的炭、燃料油和天然气组成的材料组。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含碳物质是将煤热解生产的炭。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中提炼上述成型物的步骤在热的还原气体存在下进行。

5. 根据权利要求1所述的方法,包括热解所述含碳物质的步骤。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述分离的铁的形态是选自由铁水、碳化铁组成的组。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中从渣中分离铁元素的步骤包括轻度粉碎和磁选。

8. 根据权利要求1所述的方法,包括含金属氧化物的渣精加工步骤:(i)在流化床反应器中加入所述含碳物质进行碳化-氯化处理,以便获得金属氯化物;(ii)提取和净化金属氯化物。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中提炼所述成型物的步骤在高炉内进行,通过采用富氧空气在温度范围为1200~1800℃的条件下燃烧。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中提炼所述成型物的步骤在高炉内进行,通过采用氧气在温度范围为1200~1800℃的条件下燃烧。

11. 根据权利要求1所述的方法,包括烧焦所述含碳物质的步骤。

一种从铝铁矿石、钛铁矿石和残渣中提取金属元素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种方法,其系用于从含铁矿石和矿物中提取金属元素。

[0002] 尤其是一种用于从铝铁矿石、钛铁矿石和残渣(例如钛铁矿、铝土矿和红泥)中提取贵金属(例如铝和钛)的方法。

背景技术

[0003] 从铝土矿中加工铝的传统方法,例如拜耳(Bayer)法,会产生大量的固态副产品,称为红泥,这种副产品因为铁含量高而得名。全世界铝行业每年不但排出大约四千万公吨温室气体,而且每产生一公吨铝,便产生(3~4)公吨废红泥。由于环境问题,处置如此大量的红泥,确实是全世界铝行业面对的重大难题。通常来说,这种废物在陆上或海上处置,这样讲产生巨额的运输费,而且陆上处置会污染土壤和地下水。因此,研发一种探索废红泥价值的经济方法以获得有用的产品,具有十分重要的意义。

[0004] 除了铁的氧化物之外,这种红泥还包含大量其他金属元素,例如铝、钛、钙、钠和硅(这些元素存在形式主要为氧化物),还有少量的有毒金属元素。过去,我们提出了多种从红泥浆中回收这些贵金属的方法。但是,其中大多数方法要么采用高温,要么采用高压,因此能耗特别高。另外,我们过去也提出了采用红泥酸消化法,以分离其中的组成成分,但是这种方法的纯度水平低、成本高。过去,我们还提出了其他方法,例如“堆栈和烘干法”,加入分散剂和添加剂、混入煤粉尘,以增加红泥的稠度/流动性。这些工开的方法中,介绍红泥废物处理的方法详见以下现有技术表。另外,钛铁矿石(例如钛铁矿)经过一系列工序加工处理后,可分离四氯化钛(TiCl_4)和二氧化钛(TiO_2),这些工序中,能产生大量包含很多铁元素(如氧化铁和氯化铁盐或硫酸铁盐)的废物流。以下现有技术还列出了从这类废物流中提取铁的方法。

[0005] W02010079369公开了一种方法,其系用于全部回收红泥浆中所含元素的纯氧化物,且其部分已转换成高附加值的产品。这种方法包括:将含水的红泥加热至 $50\sim 90^\circ\text{C}$,在冷却至室温后,加入浓盐酸,合成物的固液比为 $1:5\sim 1:25$ 。消化合成物,得到一种含铁、铝、钙和钠的可溶性氯化物盐的一次产品,和一种含钛氧化物和硅氧化物的固态残渣。蒸发主产品并加入稀盐酸,生成一种含铁、铝、钙和钠的浓氯化物盐溶液的二次产品和一种含钛氧化物和硅氧化物的浓缩固态残渣;首先分离浓缩固态残渣,然后分离铁、铝、钙和钠。采用这种方法,无红泥浆残留物。

[0006] US20090311154公开了一种不产生废物的方法,其系用于从不同类型的铝土矿和红泥残渣中提取氧化铝,从钛铁矿中提取钛。这种方法包括:采用还原剂提炼混合物,产生熔渣,在熔渣中加碱,从合成混合物中隔离铁水,得到残渣,从残渣中回收氧化铁。这种方法能回收大部分金属元素,只产生少量pH值为 $4\sim 5$ 的含硅残余物。

[0007] US6447738公开了一种方法,其系用于从铝土矿、黏土和其他矿体和原料中提取铝、氧化铁和二氧化钛。这种方法包括:原料在 200°C 时从高压釜中沥出硫酸;采用 SO_2 将三价铁还原成二氧化铁;通过结晶二价碱性硫酸铝盐,除去钾;用 SO_2 气体除去晶体,将二价盐

水解成碱性硫酸铝盐沉淀,然后将这种沉淀在950℃条件下烘干并焙烧。

[0008] US5043077公开了一种方法,其系用于处理拜耳法中产生的红泥浆,以方便处理。这种方法包括:在红泥浆中加入一定数量的物质,这种物质基本由含有腐植酸和腐植酸盐的材料组成,形式为褐煤或风化褐煤,以便有效降低红泥浆的粘度。

[0009] US3776717公开了一种方法,其系用于处理从制铝过程中产生的红泥,尤其是一种还原红泥中的碱金属、回收铁和铝的方法。这种方法包括:在红泥中加入腐植酸和生石灰,通过还原氧化铁回收铁成分。

[0010] 本发明公开了一种方法,其系用于从矿石,例如铝铁矿石(如铝土矿)和钛矿石(如钛铁矿),和含氧化铝和二氧化钛的残余物(如红泥浆)中提取贵金属,包括铝、钛和铁。根据现有技术,这些方法要求采用酸处理,因此,从中产生出的废物(流出物)必须经过中和处理。另外,现有方法要求高温高压,因此能源消耗量特别大。本发明提供了一种方法,其系用于克服现有技术的上述缺点。

[0011] 发明目的

[0012] 本发明的一个主要目的是提供一种方法,其系用于从矿石,例如铝铁矿石(如铝土矿)和钛矿石(如钛铁矿),和含氧化铝和二氧化钛的残余物(如红泥浆)中提取金属元素,以生成增值产品。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种经济方法,其系用于从矿石中提取金属元素。

[0014] 本发明的再一个目的是提供一种方法,其系用于使用热能从矿石中提取金属元素。

发明内容

[0015] 本发明公开了一种方法,用于从矿物质(可以是矿石、残渣或其混合物)中提取铁、铝、钛、钠、钙和硅中的至少一种金属元素。所述工艺包括以下步骤:

[0016] ■将所述矿物质粉碎成粒度为5~500微米的颗粒,制成碎料;

[0017] ■将所述碎料与含碳物质化合,生成合成物,其中,所述碎料与所述含碳物质的配比范围为88:12~95:5;

[0018] ■将所述合成物铸成球状、团状和块状(任选一种),制成成型物;

[0019] ■提炼所述成型物中的至少部分金属和渣,以便分离铁元素和包含铝、钛、钙、钠和硅中至少一种金属元素的渣;

[0020] ■从渣中分离铁元素。

[0021] 典型地,本发明的方法包括从由木材、生物碳、焦炭、半焦炭、煤炭、生物质、木炭、燃料油和天然气组成的材料组中选取所述含碳物质的步骤。

[0022] 优选地,本发明的方法包括使用煤的热分解生成的炭作为所述含碳物质的步骤。

[0023] 典型地,本发明的方法包括了通过采用空气(最好是高浓度空气,氧更佳),在温度范围为(1200~1800)℃(最佳范围为(1400~1500)℃)的条件下,在高炉内提炼所述成型物的步骤。

[0024] 优选地,本发明的方法包括采用高温还原气体(最好使用煤焦氧和蒸汽/再生CO₂生成)提炼上述成型物的步骤。

[0025] 本发明的方法包括从由铝土矿、钛铁矿和红泥组成的材料组中选择至少一种矿物

质的步骤。

[0026] 或者,本发明的方法包括将成渣剂加入所述碎料的步骤,其中,成渣剂从纯碱、石灰、石灰石、白云石、碱源中选取。

[0027] 或者,本发明的方法包括热解/烧焦所述含碳物质并且将烧焦后的含碳物质与所述碎料混合,制成所述合成物的步骤。

[0028] 本发明的方法包括分离铁水、碳化铁及其混合物形式中分离铁元素的步骤。

[0029] 典型地,本发明的方法包括从铝、钛和硅的氧化物中分离至少一种金属元素和从渣中分离钙、钠碱金属盐的步骤。

[0030] 优选地,本发明的方法包括含金属氧化物的渣处理步骤,这些步骤包含:(i)轻度粉碎;(ii)风选;(iii)磁选,以便进一步分离其中的铁元素。

[0031] 更优选地,本发明的方法包括含金属氧化物的渣精加工步骤,这些步骤包含:(i)在流化床反应器中加入所述含碳物质进行碳化-氯化处理,以便获得金属氯化物;(ii)提取和净化金属氯化物。

具体实施方式

[0032] 本发明的详细说明书

[0033] 本发明提供了一种方法,其系用于从矿石,例如铝铁矿石(如铝土矿)和钛矿石(如钛铁矿),和含氧化铝和二氧化钛的残余物(如红泥浆)中提取贵金属,包括铝、钛和铁。本发明涉及将含金属元素的矿物质与含碳物质化合,以便还原氧化铁,其中,最好是将含碳物质用于矿物质过量的化学计算,方便金属元素的分离。本发明的方法包括熔化矿物质中铁成分的步骤,以便结合铁元素,进而从其他金属元素(如铝、钛和硅)的氧化物和钙、钠金属盐中分离铁元素。还原铁的氧化物及其后续熔炼和分离过程最好不要添加任何熔剂(例如碱、碳酸盐或钠、钙、钾、镁等的氧化物),从而简化铝、钛金属元素的回收过程。

[0034] 本发明的方法包括粉碎矿物质的步骤,矿物质可以是矿石、残渣,也可以是矿石和残渣的混合物,其中包含铁、铝、钛、硅、钠和钙中至少一种金属元素。必要时,将矿物质粉碎成粒度为5~500微米的颗粒,然后将碎料与含碳物质化合。化合前,可将含碳物质(例如煤炭、焦炭、半焦炭、木材、生物碳、生物质、燃料油、木炭和天然气)烧焦,将烧焦的含碳物质与回收的挥发物一起与碎料化合。最优的含碳物质是从煤热分解工艺中生成的炭。优选地,含碳物质中加入过量化学计算10%~40%矿物质碎料中,其中碎料与含碳物质的配比范围88:12~95:5。此外,成渣剂可与碎料混合,以加强金属元素的分离,其中,典型的成渣剂从纯碱、石灰、石灰石、白云石、碱源中选取。

[0035] 将碎料和含碳物质的合成物模铸成球状、团状和块状。然后,将这种成型物在高炉中熔炼,使成型物中的部分金属和渣熔化。将成型物装入化铁炉内,并将化铁炉放入高炉,其中成型物与空气(最好是高浓度空气,氧更佳)在温度范围为(1200~1800)℃,最佳范围为(1400~1500)℃的条件下燃烧。另外,从气化炉中生成的还原气体可通入高炉,以便影响/增强熔炼过程。熔炼过程使氧化铁还原,并且成型物中至少有部分金属和渣熔化,从而得到含有铝、钛、硅、钙、和钠中至少一种金属元素的铁水和渣。

[0036] 然后,采用以下方法从渣(如铁水、氧化铁或其混合物)中分离铁元素:溶化后除渣处理、利用比重差进行的物理分离法、磁选法等等。因此,分离出的渣主要包括铝、钛和硅的

氧化物钙、钠碱金属盐。渣经过处理后,采用以下方法,分离出至少一种金属元素。轻度粉碎、风选、磁选,以便清除其中的杂质和剩余铁元素,从而得到高纯度的铝、钛和硅的金属氧化物。接着,将净化后的金属氧化物进行精加工处理,包括:氧化物与补充的其他含碳物质一起在流化床反应器中碳化-氯化成还原剂,以便生成金属氯化物,例如铝和钛的氯化物,提取其中的金属氯化物,并且采用过滤和分馏的方法净化氯化物。采用现有技术的方法分离合成氯化物。通过这种方法生成的铝和钛的氯化物(AlCl_3 和 TiCl_4)转换成碱金属复合物,然后通过电解,生成金属物质。

[0037] 试验结果

[0038] 本发明的实施例如下,但以下实施例并不局限于本发明的范围和限制,仅对本发明作举例说明。

[0039] 例1:

[0040] 采用80kg的红泥浆与含有97%碳含量5kg的粉焦混合。红泥浆的组成成分详见表1。

[0041] 表1:红泥浆组成成分

[0042]

Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	Na_2O
37%	21.15%	10.38%	7.8%	4.8%

[0043] 将混合物制成球状,大小(30~37)毫米。将这些球状物放入净直径为26cm的化铁炉内熔炼2小时,采用焦炭作燃料。鼓风温度为1500℃,熔化金属和渣高温排出,并分离成结合的铁团,重量18kg,含铁97%,含碳1.5%。将渣粉碎成适合磁选的粒度。因此,可得到含铁仅6%的 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 混合物。

[0044] 例2:

[0045] 采用80kg的红泥浆与含有97%碳含量5kg的粉焦混合。将混合物制成球状,大小40毫米。将球状物在600℃条件下硬化4小时。将这些球状物放入净直径为26cm的化铁炉内熔炼3小时,采用焦炭作燃料。鼓风温度为1500-1650℃,熔化金属和渣高温排出,并分离成结合的铁团,重量18kg,含铁98%,含碳1%。将渣粉碎、风选,然后进行磁选。因此,可得到含铁大约7%的 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 混合物。

[0046] 技术优势

[0047] 本发明的方法用于从矿物质(例如矿石、残余物或其混合物)中提取铁、铝、钛、钠、钙和硅中至少一种金属元素;本发明的方法包括碎矿物料与含碳物质混合、将混合物的铁元素和渣熔炼而生成铁水和金属氧化物的步骤;本发明的方法具有以下技术优势,包括但不限于以下特点:方法简单、经济效益高、提供附加值产品、使用热能。

[0048] 所提及的各种物理参数、尺寸或数量的数值仅为近似值,可能比本发明范围的实际参数、尺寸或数量的赋值高/低,除非在具体的说明书中另有说明。如果规定了参数值范围,则最多比最低值低10%,及比最高值高出10%的数值均包含在本发明范围内。

[0049] 鉴于本发明实施方案的应用的原理比较广泛,应了解图示的实施方案仅为示范性实施方案。本文在重点介绍了本发明的具体特点,但是应了解在更加适合的实施方案中可进行各种各样的修改,而不脱离本发明的原则。本发明性质的各种各样修改或更适合的实施方案对于本领域的技术人员很明显,由此借以更加清楚地了解上述说明事项仅对本发明

进行说明、阐述,并非对本发明做出任何限制。