



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109913604 B

(45) 授权公告日 2021.02.26

(21) 申请号 201910291219.4

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2019.04.11

C21B 13/00 (2006.01)

C04B 7/147 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109913604 A

审查员 王好

(43) 申请公布日 2019.06.21

(73) 专利权人 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 张延安 王艳秀 王坤 豆志河

吕国志 刘燕 赵秋月 牛丽萍

张子木 韩继标 郭军华

(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

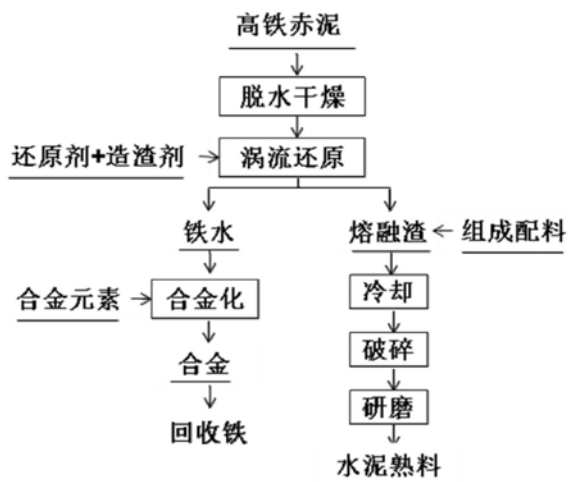
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高铁赤泥提铁及直接水泥化的方法

(57) 摘要

一种高铁赤泥提铁及直接水泥化的方法,按以下步骤进行:(1)准备原料钙化-碳化法处理后的高铁赤泥;(2)将原料干燥脱水,再与固态碳质还原剂和造渣剂制成混合料,喷吹到涡流搅拌高温炉的漩涡中心,进行涡流搅拌还原;(3)形成的铁水与熔融渣分层,溢流分离;向铁水中加入铬铁和锰铁制成耐磨铸铁;(4)熔融渣调整组分使其符合水泥熟料要求,然后空冷。本发明的方法原料不用烧结,增加了赤泥利用的附加值,赤泥利用率达100%。



1. 一种高铁赤泥提铁及直接水泥化的方法,其特征在于按以下步骤进行:

(1) 准备原料钙化-碳化法处理后的高铁赤泥,原料按质量百分比TFe 20%,含Al₂O₃ 8~12%,SiO₂ 5~20%,Na₂O 0.33%,H₂O 5~20%;并且Al₂O₃与SiO₂的质量比A/S=0.81;

(2) 将原料干燥至水的质量百分比≤1%,获得脱水原料;将脱水原料与固态碳质还原剂和造渣剂混料制成混合料,直接喷吹到涡流搅拌高温炉的漩涡中心,混合料被卷入熔池中,在1300℃进行涡流搅拌还原10~60min;所述的固态碳质还原剂为焦煤,固态碳质还原剂的量与原料中Fe的摩尔比为1.5,造渣剂为CaO和CaF₂的混合物,其中CaO按混合料的碱度为1.4添加,CaF₂占CaO总质量的30%;所述的碱度的计算式按:

$$\text{碱度} = \frac{m\text{CaO}}{m\text{Al}_2\text{O}_3 + m\text{SiO}_2} \quad (1);$$

式中,mCaO为混合料中氧化钙的质量,mAl₂O₃为混合料中氧化铝的质量,mSiO₂为混合料中氧化硅的质量;

(3) 还原后形成的铁水与熔融渣分层,并进行连续溢流分离;向分离出的铁水中加入铬铁和锰铁直接冶炼并浇铸制成耐磨铸铁产品;铁的回收率90%;

(4) 分离出的熔融渣在熔炼炉中调整组分使其符合水泥熟料要求,然后经空冷至常温,再经破碎和研磨制成水泥熟料。

一种高铁赤泥提铁及直接水泥化的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环境保护技术领域,具体涉及一种高铁赤泥提铁及直接水泥化的方法。

技术背景

[0002] 赤泥是以铝土矿为原料制取氧化铝或氢氧化铝后所产生的强碱性固体废物。目前,全球赤泥储量估测已经超过30亿吨,并且每年大约以1.2亿吨的速度增长,世界赤泥平均利用率为15%。中国赤泥累计堆存量已增长至6亿吨,并且每年大约以1亿吨的速度增长,中国赤泥利用率仅为4%。大部分赤泥仍然采取陆地堆存的方法处置。赤泥堆存不仅浪费了二次资源、占用大量土地,而且破坏了赤泥堆场的周边环境,带来了严重的环境问题,致使铝工业的环保压力剧增。赤泥堆存的环境风险早已引起了各氧化铝生产国政府及企业的重视,解决赤泥问题的关键是研发赤泥综合利用技术。

[0003] 为实现赤泥的高效利用以及有价元素提取,我国铝工业进行了大量的研发工作,现有的赤泥利用技术一般可分为两种:一种是作为一般性工业原料整体利用,如赵广明等人发明的“一种利用赤泥生产水泥熟料的方法”(申请号:CN201210031710.1),是向脱碱赤泥中添加脱碱石膏和粉煤灰,将以上三种材料在搅拌罐中混合均匀,同时加水将其浓度调整至30%,使用板框式高压压滤机压滤至固体混合物含水量低于25%,然后送入转窑内煅烧成水泥熟料;王文举等人发明的“一种铝工业工艺废渣全部转型为生态建筑材料的工艺与方法”(申请号:CN200710105971),利用铝工业在生产过程中所产出的固体废物赤泥(烧结法、拜耳法)、锅炉炉渣、选矿尾矿、化灰渣、煤气发生炉渣、污泥六种废渣自身的物质属性,通过干燥、粉碎、合理配比、加工成型(碾压、挤压)固结或烧结工艺,转化为新型的路用材料和建筑墙体材料。

[0004] 也有从赤泥中提取有Na、Al、Fe、稀有金属等有价金属元素的技术;娄东民等发明的“一种拜耳法赤泥的脱碱方法”(申请号:CN201810572642.7)先对赤泥进行磨制,使赤泥的表面更新,然后再对经过表面更新处理的赤泥与石灰乳混合后进行脱碱反应,经过脱碱反应后的赤泥浆液进行洗涤、液固分离,可以获得含碱的溶液,返回氧化铝生产流程,分离后低碱含量的赤泥送赤泥大坝堆存;

[0005] 董红军等发明的“从赤泥中综合回收铁、铝、钪、钛、钒等有价金属的方法,申请号CN201410121083.X”将赤泥与还原剂混合进行还原焙烧,使 Fe_2O_3 转化成 Fe_3O_4 ,通过磁选得到磁性铁精矿和非磁性产品,非磁性产品经过氨水溶出氧化铝,洗涤渣与水配成矿浆,作为吸收剂,吸收燃煤烟气中的 SO_2 ,向洗涤渣中加入高浓酸进行酸解,溶出钪、钛于酸解液中,过滤出酸解渣后,向酸解液加入偏钛酸晶种,钛以偏钛酸的形式通过水解析出,提取了钛以后的酸解液用13%P204、7%TBP和80%煤油作为萃取剂,萃取溶液中的钪,萃取钪后的溶液加入氨水中和,用19%P204、8%TBP和73%煤油做萃取剂萃取得到钒。

[0006] 赤泥作为一般性工业原料整体利用时存在赤泥碱性制约、产品价格低、收益差等问题;分别提取有价元素的方法又大多存在处理工艺流程过长、废水量大、尾渣无法得到利

用等问题。张延安等发明的“一种消纳赤泥的方法”（申请号：CN201110275030.X）将拜耳法赤泥与熟石灰混合，进行钙化脱碱后，向容器内通入CO₂得到主要成分为硅酸钙、碳酸钙以及氢氧化铝的碳化渣，最后使用氢氧化钠溶液或铝酸钠溶液提取氢氧化铝，通过钙化转型和碳化转型改变赤泥的结构和组成，从而得到以硅酸钙和碳酸钙为主要物相的钙化-碳化赤泥。

发明内容

[0007] 为了更好的实现赤泥的综合利用，本发明提供一种高铁赤泥提铁及直接水泥化的方法，以钙化-碳化法处理后的高铁赤泥为原料，经涡流还原提取其中的铁，熔融渣在高温下调整组分，经冷却、破碎、研磨直接成为水泥熟料。

[0008] 实现本发明的技术方案按以下步骤进行：

[0009] (1) 准备原料钙化-碳化法处理后的高铁赤泥，原料按质量百分比TFe 20~45%，含Al₂O₃ 8~12%，SiO₂ 5~20%，Na₂O 0.1~1.0%，H₂O 5~20%；并且Al₂O₃与SiO₂的质量比A/S=0.2~0.9；

[0010] (2) 将原料干燥至水的质量百分比≤1%，获得脱水原料；将脱水原料与固态碳质还原剂和造渣剂混料制成混合料，直接喷吹到涡流搅拌高温炉的漩涡中心，混合料被卷入熔池中，在1300~1600℃进行涡流搅拌还原10~60min；所述的固态碳质还原剂为焦煤，固态碳质还原剂的量与原料中Fe的摩尔比为1.2~1.5，造渣剂为CaO和CaF₂的混合物，其中CaO按混合料的碱度为1.0~1.4添加，CaF₂占CaO总质量的10~30%；

[0011] (3) 还原后形成的铁水与熔融渣分层，并进行连续溢流分离；向分离出的铁水中加入铬铁和锰铁直接冶炼并浇铸制成耐磨铸铁产品；

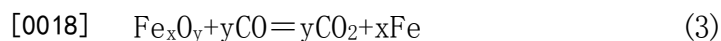
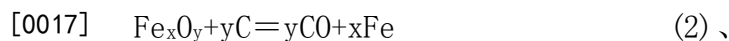
[0012] (4) 分离出的熔融渣在熔炼炉中调整组分使其符合水泥熟料要求，然后经空冷至常温，再经破碎和研磨制成水泥熟料。

[0013] 上述方法中，碱度的计算式按：

$$[0014] \quad \text{碱度} = \frac{mCaO}{mAl_2O_3 + mSiO_2} \quad (1);$$

[0015] 式中，mCaO为混合料中氧化钙的质量，mAl₂O₃为混合料中氧化铝的质量，mSiO₂为混合料中氧化硅的质量。

[0016] 上述方法中，还原过程涉及的主反应式如下：



[0019] 和



[0021] 上述方法中，铁的回收率≥90%。

[0022] 与现有技术相比，本发明的特点和有益效果是：

[0023] (1) 原料采用的钙化-碳化法处理后的高铁赤泥属于低碱低铝赤泥，消除了赤泥中碱对水泥熟料生产的限制，可增加赤泥烧制水泥熟料的添配量；

[0024] (2) 钙化-碳化法处理后的高铁赤泥中含铁相的单体解离度高，有利于还原过程铁的提取，铁的提取率可达95%以上；

- [0025] (3) 采用涡流搅拌熔融还原,原料不用烧结,可直接入炉还原,还原动力学条件充分;
- [0026] (4) 得到的铁水加入铬铁、锰铁直接冶炼成耐磨铸铁,增加了赤泥利用的附加值;
- [0027] (5) 还原炼铁后的熔融渣在高温涡流搅拌下可直接加入调控粉料,经冷却、破碎、研磨可直接成为水泥熟料,尾渣完全用于生产水泥熟料,赤泥利用率达100%。

附图说明

- [0028] 图1为本发明的高铁赤泥提铁及直接水泥化的方法流程示意图。
- [0029] 具体的实施方式
- [0030] 本发明实施例中水泥熟料的成分按质量百分比含CaO 62~64%,SiO₂ 20~24%,Al₂O₃ 4.8~6%,Fe₂O₃ 2.5~3.2%。
- [0031] 本发明实施例中的耐磨铸铁产品为牌号HBW555Cr13 (ISO 21988/JN/HB) 的耐磨铸铁。
- [0032] 本发明实施例中的钙化-碳化法处理后的高铁赤泥为发明专利“一种消纳赤泥的方法”(申请号201110275030.X)中,拜尔法赤泥经钙化、碳化和溶铝形成的溶出渣,其中钙化温度160℃,碳化温度120℃,溶铝温度60℃。
- [0033] 本发明实施例中原料干燥时的温度为150~200℃。
- [0034] 本发明的涡流搅拌还原是指发明“一种涡流搅拌熔融还原炼铁方法”公开的方法,所涉及的涡流搅拌还原高温炉为该方法是用的设备。
- [0035] 本发明的一种涡流搅拌熔融还原炼铁方法为公开号CN106435080A的专利申请。
- [0036] 本发明实施例中调整组分是加入钙质原料、硅质原料和/或铁质原料。钙质原料选用石灰石、电石渣中的至少一种;硅质原料选用高岭土、黏土、粉煤灰、尾矿渣中的至少一种;铁质原料选用高铁赤泥、铁渣、钢渣中的至少一种。
- [0037] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明。
- [0038] 实施例1
- [0039] (1) 准备原料钙化-碳化法处理后的高铁赤泥,原料按质量百分比TFe 45%,Na₂O 0.62%;A/S=0.74;
- [0040] (2) 将原料干燥至水的质量百分比≤1%,获得脱水原料;将脱水原料与固态碳质还原剂和造渣剂混料制成混合料,直接喷吹到涡流搅拌高温炉的漩涡中心,混合料被卷入熔池中,在1600℃进行涡流搅拌还原60min;所述的固态碳质还原剂为焦煤,固态碳质还原剂的量与原料中Fe的摩尔比为1.2,造渣剂为CaO和CaF₂的混合物,其中CaO按混合料的碱度为1.0添加,CaF₂占CaO总质量的10%;
- [0041] (3) 还原后形成的铁水与熔融渣分层,并进行连续溢流分离;铁的回收率95%;向分离出的铁水中加入铬铁和锰铁直接冶炼并浇铸制成ISO 21988/JN/HBW555Cr13牌号耐磨铸铁,含Cr 13%,Mn 1.1%;
- [0042] (4) 分离出的熔融渣在熔炼炉中调整组分使其符合水泥熟料要求,然后经空冷至常温,再经破碎和研磨制成水泥熟料,CaO、SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃的含量分别为64%、20%、6%和2.5%。
- [0043] 实施例2

[0044] (1) 准备原料钙化-碳化法处理后的高铁赤泥,原料按质量百分比TFe 20%,Na₂O 0.33%;A/S=0.81;

[0045] (2) 将原料干燥至水的质量百分比≤1%,获得脱水原料;将脱水原料与固态碳质还原剂和造渣剂混料制成混合料,直接喷吹到涡流搅拌高温炉的漩涡中心,混合料被卷入熔池中,在1300℃进行涡流搅拌还原10~60min;所述的固态碳质还原剂为焦煤,固态碳质还原剂的量与原料中Fe的摩尔比为1.5,造渣剂为CaO和CaF₂的混合物,其中CaO按混合料的碱度为1.4添加,CaF₂占CaO总质量的30%;

[0046] (3) 还原后形成的铁水与熔融渣分层,并进行连续溢流分离;铁的回收率90%;向分离出的铁水中加入铬铁和锰铁直接冶炼并浇铸制成ISO 21988/JN/HBW555Cr13耐磨铸铁,含Cr 11%,Mn 0.9%;

[0047] (4) 分离出的熔融渣在熔炼炉中调整组分使其符合水泥熟料要求,然后经空冷至常温,再经破碎和研磨制成水泥熟料,CaO、SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃的含量分别为62%、24%、6%和3%。

[0048] 实施例3

[0049] (1) 准备原料钙化-碳化法处理后的高铁赤泥,原料按质量百分比TFe 32%,Na₂O 0.27%;A/S=0.6;

[0050] (2) 将原料干燥至水的质量百分比≤1%,获得脱水原料;将脱水原料与固态碳质还原剂和造渣剂混料制成混合料,直接喷吹到涡流搅拌高温炉的漩涡中心,混合料被卷入熔池中,在1500℃进行涡流搅拌还原10min;所述的固态碳质还原剂为焦煤,固态碳质还原剂的量与原料中Fe的摩尔比为1.3,造渣剂为CaO和CaF₂的混合物,其中CaO按混合料的碱度为1.2添加,CaF₂占CaO总质量的20%;

[0051] (3) 还原后形成的铁水与熔融渣分层,并进行连续溢流分离;铁的回收率为91%;向分离出的铁水中加入铬铁和锰铁直接冶炼并浇铸制成ISO 21988/JN/HBW555Cr13耐磨铸铁,含Cr 12%,Mn 0.8%;

[0052] (4) 分离出的熔融渣在熔炼炉中调整组分使其符合水泥熟料要求,然后经空冷至常温,再经破碎和研磨制成水泥熟料CaO、SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃的含量分别为63%、23%、4.8%和3.2%。

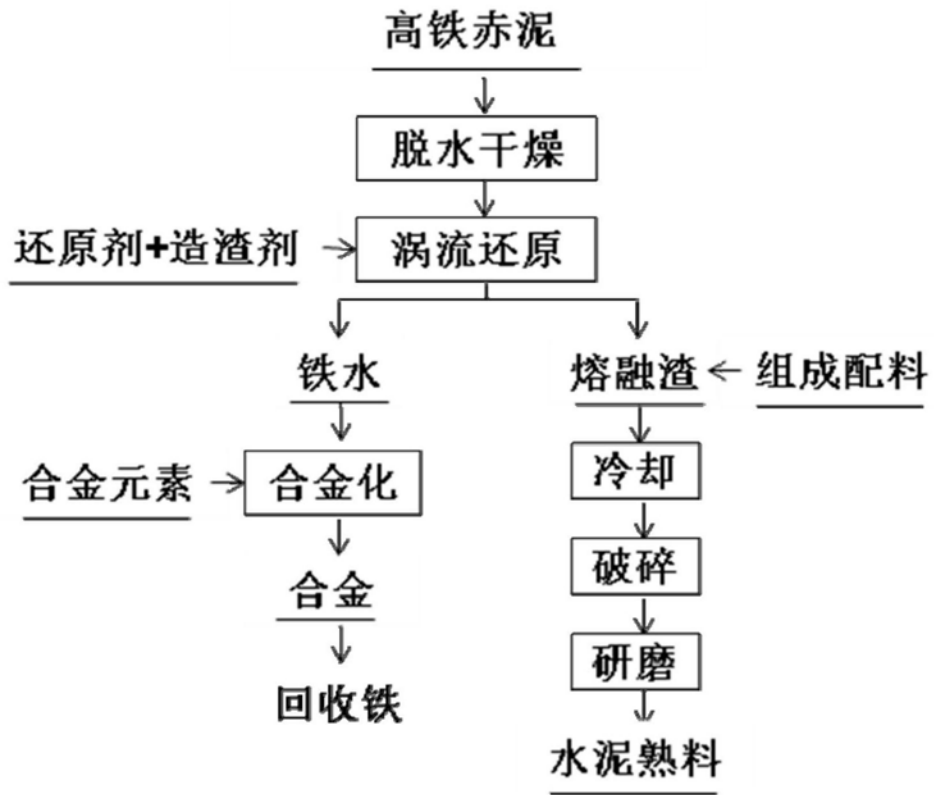


图1