



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105087842 B

(45)授权公告日 2017.06.30

(21)申请号 201510531320.4

(22)申请日 2015.08.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105087842 A

(43)申请公布日 2015.11.25

(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 储满生 柳政根 王峥 王宏涛
赵伟 唐珏 赵嘉琦 付小佼
冯聪 汤雅婷 李峰 陈双印

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限
公司 11286
代理人 安宇宏

(51)Int.Cl.

G21B 11/10(2006.01)

G21B 13/10(2006.01)

C01F 7/02(2006.01)

审查员 金桂香

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种高铁铝土矿生产铁水和氧化铝的方法

(57)摘要

本发明提供了一种高铁铝土矿生产铁水和氧化铝的方法,属于冶金资源综合技术领域。所述方法主要是将脱水破碎后的高铁铝土矿矿粉、烟煤煤粉以及冶金石灰充分混匀、加热、热压成高铁铝土矿热压块;然后在转底炉内进行金属化还原;将还原产物以及冶金石灰加入到电炉中进行熔化分离,得到铁水以及铝酸钙炉渣;控制铝酸钙炉渣的冷却速率,当其冷却至室温后,经碱法浸出可得到 Al_2O_3 以及浸出炉渣。本发明显著降低了能耗,具有工艺简单、流程短,成本低等优点。对于高铁三水铝土矿的开发利用有重要的现实意义,具有广阔的应用前景。

1. 一种高铁铝土矿生产铁水和氧化铝的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将高铁铝土矿加热至不高于 600°C 脱去结晶水,将脱水后的高铁铝土矿破碎成粒度不大于 0.15mm 的粉体料,将烟煤以及冶金石灰粉碎成粒度不大于 0.15mm 粉体料;

(2) 将脱水粉碎后的高铁铝土矿矿粉、烟煤煤粉、冶金石灰混匀,然后加热至 $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ 以热压成高铁铝土矿热压块,其中,制成的高铁铝土矿热压块中 CaO 与 SiO_2 的摩尔比不超过 2.0 ,碳和铁氧化物的氧的摩尔比为 $1.0\sim 1.4$,其中,按质量百分比计高铁铝土矿矿粉为 $55\%\sim 80\%$ 、烟煤煤粉为 $10\%\sim 25\%$ 、冶金石灰为 $8\%\sim 22\%$;

(3) 将制成的高铁铝土矿热压块装入转底炉进行金属化还原,还原后进入卸料区,将还原产物排入密闭容器中,其中,转底炉还原温度为 $1250\sim 1350^{\circ}\text{C}$,还原时间为 $15\sim 20\text{min}$,料层高度为 $25\sim 40\text{mm}$, CO 分压 $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})$ 不低于 70% ;

(4) 将还原产物和冶金石灰加入到电炉中进行熔化分离,得到铁水和铝酸钙炉渣,其中,控制熔分温度为 $1500\sim 1600^{\circ}\text{C}$,熔分时间为 $30\sim 60\text{min}$,熔分气氛为非氧化性气氛,熔分终渣中 CaO 与 SiO_2 的质量比为 $3.8\sim 4.5$;

(5) 熔分后出铁温度为 $1350\sim 1400^{\circ}\text{C}$,铁水直接用于炼钢生产,铝酸钙炉渣的出渣温度为 $1400\sim 1450^{\circ}\text{C}$,铁的回收率不低于 95% ;

(6) 以 $6\sim 12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率将铝酸钙炉渣从 $1400\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 降温至 1000°C ,然后无需控制降温速率;

(7) 待铝酸钙炉渣冷却至室温后,即可得到铝酸钙自粉渣,其中,铝酸钙自粉渣中粒度小于 0.074mm 的质量占铝酸钙炉渣总质量的比例不小于 90% ,铝酸钙自粉渣的物相组成主要为 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 和 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$;

(8) 利用浓度为 $110\text{g}/\text{L}$ 的 Na_2CO_3 溶液对铝酸钙自粉渣进行浸出提 Al_2O_3 ,之后经过滤得到浸出液和浸出渣,其中,浸出液经结晶、干燥后得到工业用 Al_2O_3 且 Al_2O_3 的浸出率不低于 85% ,浸出渣用于水泥生产,其中,浸出温度为 $75\sim 90^{\circ}\text{C}$,浸出时间为 $90\sim 110\text{min}$,液固质量比为 $15:1$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述高铁铝土矿中按质量百分数计为: TFe 含量不低于 20% 、 Al_2O_3 含量不低于 20% ,并且 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比不小于 2.0 ;所述烟煤按质量百分数计为:固定碳含量不低于 55% 、灰分不高于 15% 、挥发分不高于 30% ,灰分中 Al_2O_3 和 SiO_2 的质量比不低于 2.0 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述冶金石灰按质量百分数计为: CaO 不低于 75% 、 SiO_2 不高于 10% 。

一种高铁铝土矿生产铁水和氧化铝的方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金资源综合利用技术领域,具体涉及一种高铁铝土矿生产铁水和氧化铝的方法。

背景技术

[0002] 随着我国国民经济的发展,国内钢铁市场需求日益强劲,对铁矿石的需求量也快速增长,而我国铁矿资源贫矿多、富矿少,导致资源供需失衡问题,致使不得不高价进口铁矿石。据统计,我国钢铁企业2014年对于进口铁矿石的数量急剧攀升,依赖度接近70%,这对国民经济的持续发展不容乐观。另一方面,随着氧化铝工业的高速发展,对铝土矿需求急剧增加,但国内铝土矿产量无法满足氧化铝生产需要,导致我国对国外铝土矿依存度不断加大,2014年铝土矿进口量达到3628万吨,严重影响我国铝行业的战略安全。因此,为了改变这种状况,我国冶金行业应加大利用好国内现有资源,探索新技术,保障我国国民经济持续、健康、协调的发展。

[0003] 作为一种含有铁和铝共生资源的高铁铝土矿,广泛遍布于我国的广西、福建、海南以及台湾等地,全国储量超过15亿吨。其中,广西中部的贵港、宾阳和横县已探明的高铁铝土矿储量超过2亿吨,是我国目前已知规模最大的高铁三水铝土矿矿床,并且贵港的铝土矿大部分出露地表,覆盖层薄,矿层疏松,极易开采。

[0004] 以贵港高铁铝土矿为例,矿石中主要矿物为三水铝石、针铁矿、赤铁矿和高岭土,其主要化学成分为:Fe₂O₃含量为35%~50%、Al₂O₃含量为25%~32%、SiO₂含量为8%~15%、灼减16%~20%,而且还含有微量的钒、镓等稀有金属。从其成分上可以看出,该铝土矿具有高铁、高硅、低铝、低铝硅比的特点,其中铁、铝含量均未达到各自的工业品位要求。因此,如何高效回收利用其中的铁、铝对于我国钢铁工业和铝工业的可持续健康发展都具有重要的现实意义。

[0005] 近几十年来,国内针对高铁铝土矿的综合利用做了大量的试验研究工作,提出了不同的综合利用方案。根据其工艺的特点和原理,可以概括为铁铝分选法、先铝后铁法、先铁后铝法。

[0006] 对高铁铝土矿采用选矿方法得到铁精矿和铝精矿,然后分别提取铁和氧化铝的铁铝分选法,由于该矿大部分矿物颗粒细微,成凝胶状,矿物之间相互胶结包裹,解离性能极差,铝铁相互嵌布胶合,难以得到满意的结果;先铝后铁法是用拜耳法浸出高铁铝土矿中易于浸出的三水铝石,再将浸出后的赤泥炼铁,但研究结果表明,Al₂O₃收率低,碱耗高,而且赤泥的后续处理工艺困难,故该法也不适合对高铁铝土矿的高效利用。

[0007] 先铁后铝法是先用火法冶金工艺熔炼出生铁,达到铁铝分离的目的,同时在该工艺过程生产适于后面浸铝的铝酸钙炉渣。国内近些年来在这方面的研究主要包括以下四种工艺:烧结-高炉冶炼-氧化铝提取、金属化还原-电炉熔分-氧化铝提取、生铁熟料法和粒铁法。但大都因经济成本高、操作困难等原因得不到工业化生产。其中,金属化还原-电炉熔分-氧化铝提取工艺由于其具有有价组元回收率高的特点,国内对其进行了较多的研究。

[0008] 如发明专利公开号为CN103866078A名称为一种高铁铝土矿竖炉预还原熔分综合利用的方法的专利申请,将高铁铝土矿制成高铁铝土矿热压块,再将高铁铝土矿热压块、块煤或兰炭从竖炉炉顶分层装入,从竖炉中下部还原段喷吹温度为 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 、富氧率为 $0.5\%\sim 3.0\%$ 的富氧热风,进行预还原 $3\sim 6$ 小时;然后在 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 温度下出料并装入电炉中,在 1600°C 以上温度下进行熔分,获得含钒铁水和铝酸钙炉渣;将含钒铁水进行转炉吹钒冶炼,得到钒渣和钢铁或钢锭;控制电炉熔分后铝酸钙炉渣的冷却速度不超过 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$,当其冷却到室温后,经二次处理可得到 Al_2O_3 等多种产品。该方法不失为一种很好的高铁铝土矿处理方法,但该方法也有一定的局限性,主要表现为:(1)现阶段国内并没有煤基竖炉,工业实施仍需一段相当长的时间;(2)由于采用熔剂一次性加入、熔剂经升温、降温、再升温熔分分离等几个阶段,能源消耗仍然较高;(3)铝酸钙炉渣从出渣到室温整个过程的冷却速度不超过 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$,工业操作起来有一定地难度。

[0009] 相关的理论研究也表明金属化还原-电炉熔分-氧化铝提取方法具有显著的优点,现阶段能否工业实施关键在于操作上是否更为简便以及能源消耗、生产成本是否大幅度的降低。

[0010] 因此,针对传统金属化还原-电炉熔分-氧化铝提取方法的优缺点以及中国的国情,提出一种新的高铁铝土矿生产铁水和氧化铝的方法,对于高铁铝土矿的有效开发利用有重要的意义。可有效缓解我国铁矿资源和铝矿资源的日益短缺状况。

发明内容

[0011] 针对传统金属化还原-电炉熔分-氧化铝提取方法的优缺点以及中国的国情,本发明提出了一种高铁铝土矿生产铁水和氧化铝的方法。该方法显著降低了能耗,具有操作简单、能耗低、生产成本低、有价组元回收率高等优点。

[0012] 本发明提出了一种高铁铝土矿生产铁水和氧化铝的方法。所实现的方法具体包括以下步骤。

[0013] (1)将高铁铝土矿加热至不高于 600°C 脱去结晶水,将脱水后的高铁铝土矿破碎成粒度不大于 0.15mm 的粉体料;再将烟煤以及冶金石灰粉碎成粒度不大于 0.15mm 粉体料。其中高铁铝土矿中按质量百分数计:TFe含量不低于 20% 、 Al_2O_3 含量不低于 20% ,并且 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比不小于 2.0 ;烟煤中按质量百分数计:固定碳含量不低于 55% 、灰分不高于 15% 、挥发分不高于 30% 、并且烟煤灰分中 Al_2O_3 和 SiO_2 的质量比例不低于 2.0 ;冶金石灰中按质量百分数计:CaO不低于 75% 、 SiO_2 不高于 10% 。

[0014] (2)将脱水粉碎后的高铁铝土矿粉、烟煤煤粉、冶金石灰按一定的质量分数混匀,然后加热至 $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ 热压成高铁铝土矿热压块,制成的高铁铝土矿热压块中CaO与 SiO_2 的摩尔比不超过 2.0 ,烟煤中的碳和铁氧化物的氧的摩尔比为 $1.0\sim 1.4$;热压物料配比中高铁铝土矿的质量百分比为 $55\%\sim 80\%$ 、烟煤质量百分比为 $10\%\sim 25\%$ 、冶金石灰的质量百分比为 $8\%\sim 22\%$ 。

[0015] (3)将制成的高铁铝土矿热压块装入转底炉进行金属化还原,转底炉还原温度为 $1250\sim 1350^{\circ}\text{C}$,还原时间为 $15\sim 20\text{min}$;料层高度为 $25\sim 40\text{mm}$;CO分压 $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})$ 不低于 70% ,还原后进入卸料区,将还原产物排入密闭容器中。

[0016] (4)将还原产物、冶金石灰加入到电炉中进行熔化分离,得到铁水和铝酸钙炉渣,

控制熔分温度为1500~1600℃,熔分时间为30~60min,熔分气氛为非氧化性气氛,熔分终渣中CaO与SiO₂的质量比为3.8~4.5。

[0017] (5) 熔分后出铁温度为1350~1400℃,铁水可直接用于炼钢生产,铝酸钙炉渣的出渣温度为1400~1450℃,铁的回收率不低于95.0%。

[0018] (6) 控制铝酸钙炉渣从1400~1450℃降温至1000℃的降温速率为6~12℃/min,然后无需控制降温速率。

[0019] (7) 待炉渣冷却至室温后,即可得到铝酸钙自粉渣,渣中粒度小于0.074mm的质量占铝酸钙炉渣总质量的比例不小于90%,自粉渣的物相组成主要为2CaO·SiO₂以及12CaO·7Al₂O₃。

[0020] (8) 用浓度为110g/L的Na₂CO₃溶液对铝酸钙自粉渣进行浸出提Al₂O₃,浸出温度为75~90℃,浸出时间为90~110min,液固质量比为15:1,经过滤可得到浸出液和浸出渣;浸出液经结晶、干燥后可得到工业用Al₂O₃,且Al₂O₃的浸出率不低于85%,浸出渣可用于水泥生产。

[0021] 本发明的优点在于:(1)对于高铁铝土矿还原-熔分-提取工艺,首次提出熔剂分布使用的技术思路,确定了其合理的使用技术步骤;(2)本发明既有利于利用熔剂对还原的促进效果、避免了在还原过程中生成有害物相,又减少了熔剂升温-降温-再升温过程中的能量消耗;与传统流程相比,整个工艺流程,能耗降低大于10%;(3)提出了铝酸钙炉渣分布处理的技术思路,同时,加大降温速率,缩短降温控制区间,显著提高了工业实施的可操作性;(4)采用转底炉进行热压块金属化还原,经过多年的发展,国内转底炉已普遍用于特殊资源以及废弃资源综合利用,操作成熟,但国内几乎全部采用冷固结球团,只能单层布料(料层高度一般小于25mm),而热压块由于低、高温强度高,可实现高料层布料,显著提高生产效率;(5)通过局部控制铝酸钙炉渣冷却速率,得到粒度极细的铝酸钙自粉渣,操作简单,不仅取消了炉渣破碎步骤,且自粉渣粒度更细,有利于后续浸出提铝。因此,本发明可利用现有成熟的工业装置实施生产,且生产效率明显提高。

[0022] 综上所述,与传统工艺相比,本发明具有简化了操作流程以及显著降低了能源消耗,显著提高了高铁铝土矿还原-熔分-提取工艺的工业应用前景,对于高铁铝土矿的综合开发利用有重要的现实意义。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例来进一步描述本发明,本发明的优点和特点会在描述中更为清楚,但这些实施例仅是范例性质的,并不对本发明的范围构成任何限制。

[0024] 实施例1

[0025] 某高铁铝土矿TFe含量为34.68%,Al₂O₃的含量为23.85%,SiO₂含量为7.16%,烧损为17.50%,剩余为其它杂质,其中,Al₂O₃与SiO₂的质量比为3.33。

[0026] 热压用烟煤的固定碳含量为59.05%,灰分为11.00%,挥发分为29.09%,结合水为0.86%,灰分中Al₂O₃含量为45.16%,SiO₂含量为21.91%。冶金石灰中CaO含量为85.00%,SiO₂含量为5.00%,其它为10.00%。

[0027] 将上述高铁铝土矿加热至550℃脱去结晶水,然后破碎成粒度不大于0.15mm的粉体物料,同时将烟煤以及冶金石灰粉碎成粒度不大于0.15mm粉体物料。

[0028] 将高铁铝土矿矿粉、烟煤煤粉以及冶金石灰按照质量百分比为72.5%、14.8%、12.7%的比例混匀、加热、热压至350℃,从而热压成高铁铝土矿热压块,制成的热压块抗压强度为670N,碳氧摩尔比为1.0,碱度为1.0。

[0029] 将上述热压块装入到转底炉中进行金属化还原,还原区温度为1325℃,还原区的CO分压为76.2%,还原时间为15min,将还原产物从出料口排入到密闭容器中,还原产物的金属化率为91.2%。

[0030] 将冷却后的还原产物以及冶金石灰加入到电炉中进行熔化分离,熔分温度为1550℃,熔分时间为50min,终渣碱度控制为3.85,可实现铁与炉渣的分离,得到碳含量为4.20%的铁水以及铝酸钙炉渣,铁的回收率为97.60%。

[0031] 以10℃/min的冷却速率将铝酸钙炉渣从1450℃冷却至1000℃,当温度低于1000℃时自然空冷,从而得到铝酸钙自粉渣,其中粒度小于0.074mm的部分占炉渣质量的92.26%。

[0032] 采用浓度为110g/L的Na₂CO₃溶液对铝酸钙自粉渣进行浸出提Al₂O₃,浸出温度为80℃,浸出时间为100min,液固质量比为15:1,经过滤可得到浸出液和浸出渣;浸出液经结晶、干燥后可得到工业用Al₂O₃,其浸出率为87.83%。

[0033] 实施例2

[0034] 某高铁铝土矿TFe含量为29.78%,Al₂O₃的含量为34.85%,SiO₂含量为5.16%,烧损为16.40%,剩余为其它杂质,其中,Al₂O₃与SiO₂的质量比为6.75。

[0035] 热压用烟煤的固定碳含量为59.05%,灰分为11.00%,挥发分为29.09%,结合水为0.86%,灰分中Al₂O₃含量为45.16%,SiO₂含量为21.91%。冶金石灰中CaO含量为85.00%,SiO₂含量为5.00%,其它为10.00%。

[0036] 将上述高铁铝土矿加热至500℃脱去结晶水,然后破碎成粒度不大于0.15mm的粉体物料,同时将烟煤以及冶金石灰粉碎成粒度不大于0.15mm粉体物料。

[0037] 将高铁铝土矿矿粉、烟煤煤粉以及冶金石灰按照质量百分比为75.04%、14.67%、10.09%的比例混匀、加热、热压至450℃,从而热压成高铁铝土矿热压块,制成的热压块抗压强度为710N,碳氧摩尔比为1.2,碱度为1.0。

[0038] 将上述热压块装入到转底炉中进行金属化还原,还原区温度为1300℃,还原区的CO分压为78.7%,还原时间为15min,将还原产物从出料口排入到密闭容器中,还原产物的金属化率为92.42%。

[0039] 将冷却后的还原产物以及冶金石灰加入到电炉中进行熔化分离,熔分温度为1550℃,熔分时间为40min,终渣碱度控制为4.42,可实现铁与炉渣的分离,得到碳含量为4.34%的铁水以及铝酸钙炉渣,铁的回收率为96.28%。

[0040] 以8℃/min的冷却速率将铝酸钙炉渣从1450℃冷却至1000℃,当温度低于1000℃时自然空冷,得到铝酸钙自粉渣,其中粒度小于0.074mm的部分占炉渣质量的94.76%。

[0041] 采用浓度为110g/L的Na₂CO₃溶液对铝酸钙自粉渣进行浸出提Al₂O₃,浸出温度为75℃,浸出时间为90min,液固质量比为15:1,经过滤可得到浸出液和浸出渣;浸出液经结晶、干燥后可得到工业用Al₂O₃,其浸出率为90.80%。

[0042] 实施例3

[0043] 某高铁铝土矿TFe含量为31.32%,Al₂O₃的含量为25.76%,SiO₂含量为8.62%,烧损为16.30%,剩余为其它杂质,其中,Al₂O₃与SiO₂的质量比为2.99。

[0044] 热压用烟煤的固定碳含量为59.05%，灰分为11.00%，挥发分为29.09%，结合水为0.86%，灰分中 Al_2O_3 含量为45.16， SiO_2 含量为21.91%。冶金石灰中CaO含量为85.00%， SiO_2 含量为5.0%，其它为10.0%。

[0045] 将上述高铁铝土矿加热至500℃脱去结晶水，然后破碎成粒度不大于0.15mm的粉体物料，同时将烟煤以及冶金石灰粉碎成粒度不大于0.15mm粉体物料。

[0046] 将高铁铝土矿矿粉、烟煤煤粉以及冶金石灰按照质量百分比为72.62%、15.98%、11.40%的比例混匀、加热、热压至350℃，从而热压成高铁铝土矿热压块，制成的热压块抗压强度为640N，碳氧摩尔比为1.2，碱度为1.5。

[0047] 将上述热压块装入到转底炉中进行金属化还原，还原区温度为1300℃，还原区的CO分压为79.3%，还原时间为20min，将还原产物从出料口排入到密闭容器中，还原产物的金属化率为93.7%。

[0048] 将冷却后的还原产物以及冶金石灰加入到电炉中进行熔化分离，熔分温度为1575℃，熔分时间为60min，终渣碱度控制为4.48，可实现铁与炉渣的分离，得到碳含量为4.4%的铁水以及铝酸钙炉渣，铁的回收率为95.47%。

[0049] 以10℃/min的冷却速率将铝酸钙炉渣从1450℃冷却至1000℃，当温度低于1000℃时自然空冷，得到铝酸钙自粉渣，其中粒度小于0.074mm的部分占炉渣质量的93.4%。

[0050] 采用浓度为110g/L的 Na_2CO_3 溶液对铝酸钙自粉渣进行浸出提 Al_2O_3 ，浸出温度为90℃，浸出时间为90min，液固质量比为15:1，经过滤可得到浸出液和浸出渣；浸出液经结晶、干燥后可得到工业用 Al_2O_3 ，其浸出率为89.78%。