



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103228362 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201180057096. X

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(22) 申请日 2011. 11. 29

11247

代理人 刘娜 刘金辉

(30) 优先权数据

10192946. 1 2010. 11. 29 EP

(51) Int. Cl.

B03C 1/01 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/071244 2011. 11. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02012/072615 EN 2012. 06. 07

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

申请人 巴斯夫公司

(72) 发明人 I · 多姆克 W · 罗德 R · 里格尔

A · 米哈伊洛夫斯基 D · 勒施

S · 多伊尔莱因 I · 施实科夫

D · F · 布莱克伍德 H · 尤尼克

F · 博齐克

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

从矿渣材料中磁性回收有价值物质

(57) 摘要

本发明涉及一种从包含至少一种金属和其他组分的矿渣中分离至少一种金属的方法,其至少包括:步骤(A) 粉碎矿渣,(B) 合适的话,使步骤(A) 的粉碎矿渣与至少一种表面活性物质和/或至少一种磁性粒子,合适的话在至少一种分散剂存在下接触,而导致形成至少一种金属和至少一种磁性粒子的附聚物,(C) 合适的话,将至少一种分散剂加入步骤(B) 中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体,和(D) 通过施加磁场从步骤(B) 或(C) 的混合物中分离出附聚物,以及至少一种磁性粒子在矿渣分离中的用途。

1. 一种从包含至少一种金属和其他组分的矿渣中分离至少一种金属的方法,其至少包括以下步骤:

(A) 粉碎矿渣以获得颗粒,

(B) 合适的话,使步骤(A)的粉碎矿渣与至少一种磁性粒子和/或至少一种表面改性物质,合适的话在至少一种分散剂存在下接触,由于磁性和/或疏水相互作用而导致形成至少一种金属和至少一种磁性粒子的附聚物,

(C) 合适的话,将至少一种分散剂加入步骤(A)或(B)中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体,和

(D) 通过施加磁场从步骤(A)的混合物中分离出颗粒或从步骤(B)或(C)的混合物中分离出附聚物。

2. 根据权利要求1的方法,其中在步骤(D)之后进行以下步骤(E):

(E) 经由熔炼、提取和/或湿化学精炼而进一步加工来自步骤(D)的颗粒或附聚物。

3. 根据权利要求1的方法,其中在步骤(D)之后进行以下步骤(F):

(F) 分解来自步骤(D)的附聚物,合适的话经由熔炼、提取和/或湿化学精炼而加工至少一种金属。

4. 根据权利要求1-3中任一项的方法,其中至少一种金属选自Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Mo、Ni、Mn、Zn、Pb、Te、Sn、Hg、Re、V、Fe及其混合物。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中引入步骤(A)中的矿渣为人造矿渣。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中矿渣包含至少一种选自 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 P_2O_3 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、络合氧化物基质及其混合物的化合物。

7. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中如果进行步骤(B),则在步骤(B)中将至少一种磁性粒子以相对于待分离矿渣为0.1-3重量%的量添加。

8. 根据权利要求1-7中任一项的方法,其中至少一种金属以0.01-1000g/t待分离矿渣的量存在于矿渣中。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中至少一种磁性粒子为含铁化合物。

10. 根据权利要求1-9中任一项的方法,其中在步骤(A)之后进行步骤(A1),其包括:

(A1) 将至少一种分散剂添加至在步骤(A)中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体。

11. 至少一种磁性粒子在矿渣分离中的用途。

12. 根据权利要求11的用途,其中至少一种磁性粒子包含铁或铁氧化物。

从矿渣材料中磁性回收有价值物质

[0001] 本发明涉及一种从包含至少一种金属和其他组分的矿渣中分离至少一种金属的方法,其至少包括:步骤(A)粉碎矿渣以获得颗粒,(B)合适的话,使步骤(A)的粉碎矿渣与至少一种磁性粒子和/或至少一种表面改性物质,合适的话在至少一种分散剂存在下接触,由于磁性和/或疏水相互作用而导致形成至少一种金属和至少一种磁性粒子的附聚物,(C)合适的话,将至少一种分散剂加入步骤(B)中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体,和(D)通过施加磁场从步骤(A)的混合物中分离出颗粒或从步骤(B)或(C)的混合物中分离出附聚物,以及至少一种磁性粒子在矿渣分离中的用途。

[0002] 本发明特别涉及一种从矿渣中分离贵金属或贱金属的方法,所述矿渣来自加工天然存在的矿石或来自再循环现有含PGM(铂系金属)的材料,例如来自工艺,优选化学工艺,或汽车催化剂,或来自其中产生含有一些有价值物质如PGM、Cu、Mo、Co、Zn、Mn、Ni等的矿渣的其他工业工艺。

[0003] 例如,工业贵金属Pt、Pd和Rh在社会中具有越来越重要的作用。其应用涵盖化学反应催化到空域,由于其化学和物理性质,这些金属当今几乎在人类生活各方面如计算机或药物中存在以帮助维护环境并改善生活。贵金属的工业应用之一用于均相或多相催化剂,尤其是环境催化剂如三路转换器或柴油氧化催化剂或用于高性能材料如涡轮叶片或在最近也用于珠宝和造币。

[0004] 由于高度需要不同贵金属和贱金属,例如将在汽车转换器中结合的废工业贵金属Pt、Pd、Rh再循环。在粗略的预选选和预分解之后,废催化剂在电弧炉中熔炼。在约1800°C下,可将金属与其他材料如二氧化硅、氧化铝、氧化铈等分离。

[0005] 通过熔炼再循环不总是在电弧炉或感应炉中进行。在再循环含有所谓的贱金属如Cu、Mo、Zn、Co、Ni等的材料情况下,也使用在显著更低的温度如稍高于需要回收的金属的熔点下工作的闪速炉(flash furnace)。熔炼程序如温度、添加剂如浮选促集剂材料如磁铁矿等是本领域熟练技术人员已知的。

[0006] 在取出有价值物质之后获得的残余材料通常称为炉渣(furnace slag)。该炉渣材料通常含有高量的硅酸盐和其他Al-、Ce-、Zr-、Fe-等氧化物以及低含量的硫化物。在冷却之后,得到非常硬的材料,其有时也含有显著量的有价值物质。

[0007] 通过再熔炼材料或通过浮选工艺从该矿渣中回收残余金属的趋势增强。

[0008] 再熔炼矿渣材料需要极高能量,因为整个矿渣材料需要再供入炉中,而有价值物质的浓度为1-100ppm,或在特定条件下甚至更高。此外,熔炼条件需要调节至矿渣材料的特定组成。因此,优选从矿渣中预富集有价值物质。

[0009] 现有技术方法基于使用浮选来富集有价值物质。这里,有价值物质选择性地在不想要的材料存在下疏水化。由于其疏水性壳,这些有价值物质倾向于在水基体系中粘附至气泡并可由此输送至顶部并且随后被回收。在矿渣,特别是炉渣情况下,不能有效地应用该技术。由于熔炼工艺,金属被精细分布并且高度结晶。因此,有价值物质借助不利的浮选特性(尤其是与产生所述颗粒所需的粉碎程度组合)以极密集颗粒存在。因此,浮选很少为从矿渣中回收残余有价值物质的经济上成功的方式。

[0010] 回收残余金属的另一方法为沥滤法。这里, 整个基质或其中至少有价值物质溶解于高浓度酸或碱中。然后使该溶液进行化学或电化学处理以回收有价值物质。该方法消耗高量的化学品并由此与浮选一样极少为再循环贵金属或贱金属的经济上可行的程序。

[0011] 回收残余金属的另一方法为磁性分离。磁性辅助分离可使用磁性粒子作为载体, 相比于气泡, 其可更加有效地输送密集和极细的材料。

[0012] 关于磁性分离技术, 给出一些现有技术:

[0013] W002/0066168A1 涉及从包含矿石的混合物中分离矿石的方法, 其中用磁性粒子和/或能够漂浮在水溶液中的颗粒处理这些混合物的悬浮液或浆料。在加入该磁性粒子和/或能够漂浮的颗粒之后, 施加磁场以致于从该混合物中分离出附聚物。然而, 该磁性粒子与矿石结合的程度和结合强度不足以以满意高产率和效率进行该方法。没有公开从矿渣材料中分离金属。

[0014] US4, 657, 666 公开了一种富集矿方法, 其中用磁性粒子处理存在于脉石中的矿石, 由于疏水作用而由此形成附聚物。磁性粒子通过用疏水化合物处理而在表面上疏水化以致于附着在矿石上。然后借助磁场从该混合物中分离出该附聚物。所引用文献还公开了在加入磁性粒子之前用 1% 乙基黄原酸钠的表面活化溶液处理矿石。在该方法中, 通过破坏以表面活化溶液形式施加至矿石的表面活化物质而进行矿石与磁性粒子的分离。在所述文献中没有公开从矿渣材料中分离金属。

[0015] W02010/100180A1 涉及在表面用至少一种第一表面改性物质疏水化的至少一种颗粒 P 和在表面用至少一种第二表面改性物质疏水化的至少一种磁性粒子 MP 的附聚物, 生产这些附聚物的方法和所述附聚物在从包含这些颗粒 P 和其他组分的混合物中分离出颗粒 P 的用途。在所述文献中没有公开从熔炉矿渣中分离金属的方法。

[0016] W02010/097361A1 涉及一种从包含至少一种第一材料、至少一种第二材料和至少一种第三材料的混合物中分离出该至少一种第一材料的方法, 其中待处理混合物首先与基于混合物和至少一种烃的总量为 0.01-0.4 重量%的至少一种烃接触, 使该混合物进一步与至少一种疏水性磁性粒子接触, 使得磁性粒子和至少一种第一材料附聚并通过施加磁场从至少一种第二材料和至少一种第三材料中分离出该附聚物, 合适的话随后从磁性粒子中分离出(优选定量地)至少一种第一材料, 其中磁性粒子优选能够再循环至所述方法。在所述文献中也没有公开从熔炉矿渣中分离金属的方法。

[0017] W02010/066770A1 公开一种将至少一种第一材料从包含基于总混合物为 0.001-1.0 重量%的该至少一种第一材料和至少一种第二材料的混合物中分离的方法, 其中首先使第一材料与表面改性物质接触以将它疏水化, 然后使该混合物与至少一种磁性粒子接触使得磁性粒子与疏水化第一材料附聚, 通过施加磁场将该附聚物与该至少一种第二材料分离, 然后将该至少一种第一材料优选与磁性粒子定量分离, 其中磁性粒子优选能再循环至该方法中。在所述文献中也上没有公开从熔炉矿渣中分离金属的方法。

[0018] W02010/007157A1 公开一种将至少一种第一材料从包含该至少一种第一材料和至少一种第二材料的混合物中分离的方法, 其中使待分离混合物首先与至少一种选择性疏水化试剂接触, 使得由至少一种疏水化试剂和至少一种第一材料形成加合物, 然后使该加合物与在表面用至少一种聚合物官能化的至少一种磁性粒子接触, 所述聚合物在聚合物具有疏水特性的温度下具有 LCST(下部临界会溶温度), 使得加合物和至少一种官能化的磁性

粒子附聚,该附聚物通过施加磁场而分离出,并且该附聚物随后通过设定聚合物具有亲水特性的温度而离解。在所述文献中没有公开从熔炉矿渣中分离金属的方法。

[0019] W02010/007075A1 涉及一种将至少一种第一材料从包含该至少一种第一材料和至少一种第二材料的混合物中分离的方法,其中使待分离混合物与至少一种双官能化合物和至少一种磁性粒子接触,使得由至少一种第一材料、双官能化合物和至少一种磁性粒子形成加合物,将该加合物分散于合适的悬浮介质中,通过施加磁场分离出该加合物,并且已分离出的加合物合适的话通过合适措施离解,以获得至少一种第一材料。在所述文献中也没有公开从熔炉矿渣中分离金属的方法。

[0020] W02009/065802A2 涉及一种从包含至少一种第一材料和至少一种第二材料的混合物中分离该至少一种第一材料的方法,其中首先制备包含至少一种第一材料和至少一种第二材料的混合物与至少一种磁性粒子在合适悬浮介质中的悬浮液,设定该悬浮液的 pH 值以使该至少一种第一材料和该至少一种磁性粒子带有相反表面电荷而使其附聚,以这种方式得到的附聚物通过施加磁场梯度而分离出,并且通过设定 pH 值以使该至少一种第一材料和该至少一种磁性粒子带有相同表面电荷而使已分离出的该附聚物离解,以获得该至少一种第一材料。在该文献中也没有公开从熔炉矿渣中分离金属的方法。

[0021] 上面引证的文献优选公开了从天然存在的矿石中分离出有价值物质的不同方法。在现有技术中没有提及从矿渣中有效分离出金属,特别是贵金属的方法。

[0022] 因此,本发明的目的是提供一种方法,通过该方法可以有效地从矿渣中分离至少一种金属,优选至少一种贵金属或贱金属。

[0023] 另一目的为提供如下的方法,其中由本发明方法获得的待分离金属的前体如包含待分离金属和磁性粒子的磁性附聚物可直接进行进一步后处理以获得纯净形式的所需金属。可避免或减少含铁化合物,相应磁性化合物的额外添加或去除。

[0024] 本发明另一目的为提供一种从矿渣材料中分离出至少一种金属的方法,其中已存在于待分离矿渣中且与至少一种金属相关的磁性组分使用合适的磁选器而收集。

[0025] 这些目的通过从包含至少一种金属和其他组分的矿渣中分离至少一种金属的本发明方法实现,所述方法至少包括以下步骤:

[0026] (A) 粉碎矿渣以获得颗粒,

[0027] (B) 合适的话,使步骤 (A) 的粉碎矿渣与至少一种磁性粒子和 / 或至少一种表面改性物质,合适的话在至少一种分散剂存在下接触,由于磁性和 / 或疏水相互作用而导致形成至少一种金属和至少一种磁性粒子的附聚物,

[0028] (C) 合适的话,将至少一种分散剂加入步骤 (A) 或 (B) 中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体,和

[0029] (D) 通过施加磁场从步骤 (A) 的混合物中分离出颗粒或从步骤 (A)、(B) 或 (C) 的混合物中分离出附聚物。

[0030] 本发明方法的非常特别特征为磁性粒子用于通过磁性分离而从熔炉矿渣中回收有价值物质。富集贵金属或贱金属的熔炼方法通常使用这些贵金属或贱金属和含铁化合物的混合物或附聚物进行。借助本发明方法,优选可以在磁性分离之后获得包含含铁化合物如磁铁矿和金属的颗粒或附聚物。这些颗粒或附聚物可直接用于熔炼工艺中以获得呈可供入精炼厂的形式之贵金属。在熔炼之后,具有有价值物质的富集物通常需要精炼以得到纯

金属。借助本发明方法,可避免其他步骤如在磁性分离之后分离颗粒或附聚物和 / 或在熔炼之前添加额外的含铁化合物。可调节在本发明所给方法内用作载体的磁铁矿至熔炼工艺的组成。借助本发明方法,可获得带有合适和有利量的铁的含铁颗粒或附聚物,该量是通过熔炼获得呈纯净形式金属所需要的。本发明方法由此结合两个工艺步骤-磁性富集来自熔炉矿渣材料的残余有价值物质和添加有效熔炼工艺所需的浮选促集剂。该结合是新的且没有描述在任何文献中。

[0031] 此外,借助本发明方法,可使用已存在于待分离矿渣中且与所需至少一种金属相关的磁性材料以通过磁性分离而获得至少一种金属。

[0032] 进行本发明方法以从任意矿渣如熔炉矿渣、炉渣或其他矿渣材料中分离至少一种金属。矿渣可定义为来自冶金工艺的次级工艺的产物或来自燃烧工艺的残余物。

[0033] 本发明方法的单个步骤和本发明方法中使用和存在的单个组分的一般和优选实施方案详解于下文:

[0034] 进行本发明方法以分离矿渣如熔炉矿渣或炉渣。这些材料通常是本领域熟练技术人员已知的。

[0035] 在优选的实施方案中,根据本发明处理的矿渣选自炉渣,例如来自含铂系金属(PGM)的矿石的加工富集物、废催化剂材料或其混合物。

[0036] 在本发明方法的优选实施方案中,引入步骤(A)中的矿渣为人造矿渣。引入本发明方法的步骤(A)中的矿渣优选不是天然存在的(如矿石),而是人造的。

[0037] 因此,本发明优选涉及本发明方法,其中引入步骤(A)中的矿渣为人造矿渣。

[0038] 熔炼工艺的主要用途为将矿石或废钢或含有不同金属的材料混合物转化成如下的形式,从中所需金属可作为金属层撇去并且不需要的金属氧化物如硅酸盐、氧化铝等作为矿渣保留。通常可区分出氧化和还原熔炉操作。待根据本发明分离的矿渣材料可在还原条件下获得或可在氧化条件下获得。

[0039] 例如,在PGM回收操作(例如Pt矿)、废催化剂再加工等中产生的矿渣通常在还原条件下形成,其示例性地在下文解释。加热物质至其熔点之上所需的能量通过外部加热如煤气炉或电弧而提供。通常添加碳或其他还原材料。目的为将贵金属化合物还原成金属状态。还原金属和氧化物相不溶混且分层。在还原条件下产生的矿渣通常含有作为游离金属或与其他过渡金属(特别是铁)的合金的残余PGM。这些合金通常为铁磁性的且可通过磁场在释放之后从矿渣基质中分离出。矿渣中损失PGM几乎仅由于液体金属和液体矿渣相的不完全分层而产生,在矿渣中没有显著形成PGM固溶体。

[0040] 于在还原条件下操作的熔炉中,最贱的金属硫化物作为硫化物而保留。某些金属物质如贵金属(precious group metal)也可作为自然金属保留或倾向于迁移进入磁性部分。通常将磁铁矿供入熔炉中以支持矿渣形成。铂以及铑优选特征在于在熔炼工艺之后由此迁移至磁性部分的该性能,这些贵金属隐藏在磁性部分中,其优选作为掺杂剂处于矿渣中。在该情形中,本发明磁性分离方法可直接使用而无需任何额外步骤。最终操作取决于矿渣的组成,例如:

[0041] (1) 如果Pt、Rh为最有价值的金属并且将磁铁矿供入熔炉中,则在研磨步骤(A)之后不添加额外磁铁矿而进行纯磁铁矿分离往往足以回收有价值金属。

[0042] (2) 如果Ni、Cu和其他贱金属为最有价值的金属,则优选添加金属硫化物用表面

改性化合物,特别是根据通式(I)的黄原酸盐、二硫代磷酸盐或氨基甲酸盐,以使这些物质疏水化。在下一步骤中,添加疏水化磁铁矿并形成疏水性附聚物。由于其磁性,这些含磁铁矿和金属硫化物的疏水性附聚物可被磁性分离。在该情况下,浮选促集剂以及疏水性磁铁矿优选在研磨步骤(A)之后,但在磁性分离步骤(D)之前添加。

[0043] (3) 如果有价值金属为贵金属和贱金属,则可根据(1)和(2)的这两种情形结合,得到在(2)下描述的操作。

[0044] 如果熔炉在氧化条件下操作,则贱金属硫化物以及一些自然金属化合物被氧化。在该情况下,可格外地仅使用本发明磁性分离方法而无需预处理。然而,如果进行表面处理如选择性硫化所需有价值金属,则可如本文所述使用本发明磁性分离方法。除了优选的硫化外,其他表面处理也可用于将所需金属物质转化成硫化的天然或磁性形式。这些处理是本领域熟练技术人员已知的。

[0045] 可影响根据本发明从矿渣中分离出至少一种金属的方法,特别是需要在优选实施方案中进行的方法步骤的另一点为如何在熔炼之后处理,特别是冷却矿渣材料的方法。

[0046] 在还原或氧化熔炼之后,金属相通常被撇去,并且矿渣被进一步处理,例如通过造粒。在后续步骤,特别是本发明方法的步骤之前,矿渣必须冷却。

[0047] 如果在第一实施方案中,将矿渣暴露于室温以冷却较长时间如几天,则优选形成不同组成的不同独立区域。这些不同区域可通过本领域熟练技术人员已知的方法检测,例如使用基于X-射线的方法如SEM。根据该方法,较重元素可作为嵌入主要含例如Mg、Al、Si、O的氧化基质中的明亮点(light dot)检测。

[0048] 冷却时间例如可影响区域尺寸。根据本发明第一实施方案,如果允许矿渣在不存在任意其他影响(如添加水等)情况下冷却至室温,则上述区域可生长并形成微米级区域。根据该实施方案,可进行如下文描述的根据优选方案1或2的特别优选的方法。通常而言,矿渣冷却越慢,则区域越大,例如含磁铁矿区域也越大。如上所述,含磁铁矿的区域也以一些贵金属为特征。这些磁性区域越大,则这些物质可越容易通过如下文描述的根据方案1或2的磁性分离方法而分离。对于该实施方案的磁性区域的尺寸的下限例如为1 μm 。

[0049] 在第二实施方案中,矿渣在熔炼之后非常快速地冷却(骤然冷却),例如通过与水接触,例如通过将矿渣输送至具有水的混凝土容器中。根据该实施方案,不允许区域生长,所得矿渣非常接近固溶体,并且不同金属和元素很少允许形成独立区域。

[0050] 如果矿渣根据该第二实施方案生产,则也可使用本发明分离方法,特别是根据如下文描述的优选方案2或3。

[0051] 在本发明方法中优选使用的矿渣,优选炉渣,优选由本领域熟练技术人员已知的熔炼工艺获得,例如以获得金属如Mo、Cu、Ni、Ag、Hg、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os或其混合物。例如,电弧熔炼用于这些炉中并进一步用于工艺如废铁熔炼中。

[0052] 在优选实施方案中,根据本发明待从矿渣中分离出的至少一种金属选自Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Mo、Ni、Mn、Zn、Pb、Te、Sn、Hg、Re、V、Fe及其混合物。原则上,这些金属可以元素形式或作为化合物如氧化物和/或硫化物形式,作为二元化合物或多金属化合物的组分而存在。在本发明另一实施方案中,所述贵金属以金属化合物形式如与其他金属(例如Fe、Cu、Ni、Pb、Bi)的合金,彼此的合金,和/或与非金属如磷化物、砷化物、硫化物、硒化物、碲化物等的化合物而存在。特别优选的金属化合物为金属合金。

[0053] 本发明因此优选涉及本发明方法,其中至少一种金属选自 Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Cu、Mo、Ni、Mn、Zn、Pb、Te、Sn、Hg、Re、V 及其混合物,例如彼此的合金或其与元素如 Fe、Ni、Pd 等的合金。

[0054] 本发明优选涉及本发明方法,其中至少一种金属选自 PGM,其中 PGM 为贵金属的缩写,其为 Au、Pt、Ir、Pd、Os、Ag、Hg、Rh、Ru,特别是 Au、Pt、Pd、Rh,进一步优选 Pt、Pd、Rh。

[0055] 在本发明方法中优选使用的炉渣作为产物如最终产品、副产品和 / 或熔炼工艺的废品而获得。在熔炼过程中,富含硅酸盐的液相与较重金属熔体分离。后者在熔融容器中流过专用开口并被进一步加工。然而,相分离不完全,但一部分所需金属夹带在矿渣液相中并在固化之后保持在那里分散,导致所谓的混合层。在本发明的优选实施方案中,由该混合层获得的熔炉矿渣优选通过本发明方法处理。

[0056] 在本发明的优选实施方案中,所使用的矿渣,优选炉渣为固溶体,优选包含选自 SiO_2 、CaO、 Al_2O_3 、MgO、 P_2O_5 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、络合氧化物基质及其混合物的其他组分。这些氧化物无需以独立化合物存在于矿渣基质中,但可仅作为络合氧化物存在。通常以包含相应金属的二元氧化物来表示混合金属氧化物。在本文中,应使用该命名法。所述固溶体可为无定形和 / 或玻璃状的,或可含有包含上述金属氧化物的结晶材料。

[0057] 可根据本发明方法特别优选使用的炉渣的非常典型组成包含 5-80 重量 % SiO_2 , 20-50 重量 %CaO, 0-60 重量 % Al_2O_3 , 0-10 重量 %MgO, 0-10 重量 % P_2O_5 , 0-10 重量 % ZrO_2 , 0-10 重量 % Fe_2O_3 和任选其他铁氧化物, 0-10 重量 % CeO_2 和任选其他组分。

[0058] 因此,本发明优选涉及上述方法,其中矿渣包含至少一种选自 SiO_2 、CaO、 Al_2O_3 、MgO、 P_2O_5 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CeO_2 、 Cr_2O_3 、络合氧化物基质及其混合物的化合物。

[0059] 在根据本发明分离的矿渣中存在的其他组分在相应前体的熔炼工艺之后获得。根据本发明分离的矿渣与天然存在矿石之间的区别为本发明矿渣不由天然来源获得,而是由人造工艺获得。

[0060] 除了上述化合物外,待根据本发明处理的矿渣可含有其他组分如含铅和 / 或含铁化合物和 / 或呈金属形式的铅和 / 或铁。在优选实施方案中,含铁化合物如磁铁矿存在于待分离矿渣中。在该优选的实施方案中,本发明方法的步骤 (B) 可省却,并且所需至少一种金属作为含有已存在于矿渣中的磁性组分的附聚物而被磁性分离出。

[0061] 待用本发明方法处理的矿渣包含至少一种金属,特别是上述优选的金属,其量优选为 0.01-1000g/t,优选 0.01-500g/t 矿渣。以更低或更高量含有所需至少一种金属的矿渣材料也在本发明范围内。

[0062] 在本发明第一优选实施方案中,待与矿渣分离的至少一种金属以 0.01-1000g/t 矿渣的量存在,其中至少一种金属选自贵金属如 Ag、Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Zn、Pb、Te、Sn、Hg、Re、V 或 Fe,和 / 或 Cu、Mo、Ni 和 Mn 的贱金属硫化物等。以更低或更高量含有所需至少一种金属的矿渣材料也在本发明范围内。

[0063] 本发明方法的各步骤在下文详细描述:

[0064] 步骤 (A):

[0065] 本发明方法的基本步骤 (A) 包括粉碎矿渣以获得颗粒。

[0066] 在本发明方法的步骤 (A) 中,研磨优选由通常已知的熔炼工艺获得的矿渣以获得具有对于其他工艺步骤合适的粒度的矿渣颗粒。

[0067] 在本发明方法的优选实施方案中,粉碎待根据本发明处理的矿渣以获得 d_{80} 为 $100\ \mu\text{m}$ 或更低,例如 100nm – $100\ \mu\text{m}$ 的颗粒。术语“ d_{80} ”通常是本领域熟练技术人员已知的,是指存在于混合物中的 80% 颗粒具有小于所述值的直径。

[0068] 本发明因此涉及本发明方法,其中在步骤 (A) 中将矿渣粉碎至 d_{80} 为 $100\ \mu\text{m}$ 或更低。

[0069] 在优选的实施方案中,步骤 (A) 通过研磨,特别是通过球磨而进行。合适的工艺和设备通常是本领域熟练技术人员已知的,例如在搅拌或滚动球磨中湿磨。

[0070] 在另一优选实施方案中,在研磨之后,将颗粒筛分成具有所需粒度的级份,其中筛上料任选被返回到研磨工艺中。

[0071] 根据本发明方法的步骤 (A) 的粉碎可在至少一种分散介质存在或不存在下进行。适用于分散的分散介质例如选自水、水溶性有机化合物及其混合物,特别优选水。如果步骤 (A) 以分散体进行,则优选使用在整个工艺中使用的相同分散介质,优选水。

[0072] 在本发明方法的一个实施方案中,在步骤 (A) 之后进行步骤 (B)。在该情况下,步骤 (A) 和 (B) 通常可以至少部分地同时进行,例如待根据本发明分离的矿渣可与至少一种表面改性物质和 / 或至少一种磁性粒子在研磨过程中接触。该优选实施方案的细节在下文描述。

[0073] 在本发明方法的另一优选实施方案中,在步骤 (A) 之后不进行步骤 (B)。如果待根据本发明处理的矿渣包含磁性物质本身,使得在粉碎之后获得包含所需金属和磁性物质的磁性粒子,则优选该实施方案。根据该实施方案,无需添加其他磁性粒子和 / 或表面改性物质。

[0074] 在本发明方法的特别优选实施方案中,在步骤 (A) 之后将至少一种分散剂添加至在步骤 (A) 中获得的混合物中,以得到具有合适浓度的分散体。根据本发明,该任选步骤称为步骤 (A1)。

[0075] 因此,本发明特别涉及本发明方法,其中在步骤 (A) 之后进行步骤 (A1),其包括:

[0076] (A1) 将至少一种分散剂添加至在步骤 (A) 中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体。

[0077] 如果本发明方法的步骤 (A) 以本体进行,则优选进行步骤 (A1)。

[0078] 如果在步骤 (B) 中添加非疏水化磁铁矿,则优选进行步骤 (A1)。根据该实施方案,优选不进行本发明方法的步骤 (C)。

[0079] 合适的分散介质为上文已就步骤 (A) 所述的所有分散介质。在本发明方法的步骤 (A1) 中添加的特别优选的分散介质为水,任选与至少一种已在上文就步骤 (A) 所述的极性有机溶剂混合。

[0080] 因此,步骤 (A1) 包括将来自步骤 (A) 的以本体存在的混合物转化成分散体或通过添加分散介质而将来自步骤 (A) 的已处于分散体中的混合物转化成较低浓度的分散体。

[0081] 根据本发明,通常可选择在步骤 (A1) 中添加的分散介质的量,使得获得可容易地搅拌和 / 或输送的分散体。

[0082] 在优选的实施方案中,测定在本发明方法的步骤 (A1) 中添加的分散介质的量以获得固含量为 1–80 重量 %, 优选 10–45 重量 %, 特别优选 30–40 重量 % 的分散体,在每种情况下基于需要分散的固体总量。

[0083] 根据本发明,在本发明方法的步骤(A1)中添加分散介质可通过本领域熟练技术人员已知的所有方法进行。

[0084] 步骤(B):

[0085] 本发明方法的步骤(B)为任选步骤。

[0086] 在优选的实施方案中,不进行步骤(B),而是省却。在该实施方案中,在步骤(A)中将待分离矿渣粉碎以获得颗粒,合适的话将至少一种分散体加入任选步骤(C)中,并且在步骤(D)中将颗粒磁性分离。如果与所需至少一种金属互联的磁性粒子存在于待分离矿渣中,则省却步骤(B)。在该情况下,无需添加其他磁性粒子和/或表面改性物质(方案1)。如果根据本发明分离通过缓慢冷却获得且由此包含磁性材料区域的矿渣,则优选进行本发明方法的该实施方案。本发明的该优选方法包括步骤(A)、(C)和(D)。

[0087] 在另一优选实施方案中,如果矿渣中存在的磁性粒子的磁化率不足够高以通过磁场梯度而有效分离,则可进一步进行步骤(B),但是磁性粒子存在于待分离矿渣中。然后添加磁性粒子。由于磁性-磁性相互作用,在初始非常弱的磁性粒子下实现较强的磁性,所述颗粒可随后被磁性分离。在该实施方案中,优选无需添加表面改性物质(方案2)。如果根据本发明分离通过在还原条件下产生的快速(骤然)冷却矿渣获得的矿渣,则优选进行本发明方法的该实施方案。本发明的该进一步优选方法包括步骤(A)、(A1)、(B)和(D)。

[0088] 在本发明方法的另一优选实施方案中,如果待分离矿渣在有价值物质周围不包含磁性粒子或不包含足够的磁性粒子,则进行步骤(B)。在该情况下,在本发明方法的步骤(B)中添加至少一种表面改性物质,以在不需要的其他组分存在下将至少一种第一金属疏水化。此外,添加疏水化的磁性粒子。在另一实施方案中,将未疏水化的磁性粒子与至少一种用于将磁性粒子疏水化的化合物组合而添加,以粘附至磁性粒子表面而使其原位呈疏水性。由于疏水化的至少一种金属和疏水化的磁性粒子之间的疏水相互作用,疏水化的磁性粒子粘附至疏水化的至少一种金属。这些疏水性附聚物可磁性分离(方案3)。如果根据本发明分离通过快速冷却(例如通过将水添加至热矿渣中)获得的矿渣,则优选进行本发明方法的该实施方案。本发明的该进一步优选方法包括步骤(A)、(B)、(C)和(D)。

[0089] 在下文中,详细描述进行步骤(B)的实施方案:

[0090] 本发明方法的步骤(B)包括使步骤(A)的粉碎矿渣与至少一种磁性粒子和/或至少一种表面改性物质,合适的话在至少一种分散剂存在下接触,由于磁性和/或疏水相互作用而导致形成至少一种金属和至少一种磁性粒子的附聚物。在颗粒或附聚物中存在的磁性粒子可在步骤(B)中添加和/或可已经存在于待分离的矿渣中。

[0091] 在本发明方法的步骤(B)的第一优选实施方案中,使由本发明方法的步骤(A)获得的粉碎矿渣与至少一种表面改性物质接触,以使至少一种表面改性物质粘附于至少一种金属的表面。

[0092] 使待根据该第一实施方案分离的矿渣接触可在本领域熟练技术人员已知的任意合适反应器中进行。在优选的实施方案中,该接触在磨机,优选在离心、滚动或搅拌的球磨中,或在T-管、T-喷射器或Y-喷射器中进行。在优选的实施方案中,根据步骤(A)粉碎以获得合适粒度和添加至少一种表面改性物质同时和/或在相同装置中,例如在相同磨机中,优选连续地,且任选间隔有分级(例如通过筛或旋液分离器)而进行。

[0093] 在另一实施方案中,接触可在赋予向悬浮液中颗粒施加强剪切力的装置中进行,

例如 T- 或 Y- 喷射器或 T- 管。

[0094] 在本发明方法的步骤 (B) 的第二实施方案中,使由本发明方法的步骤 (A) 获得的粉碎矿渣与至少一种表面改性物质接触,以使至少一种表面改性物质粘附于至少一种金属的表面,并且进一步与可任选在表面疏水化的至少一种磁性粒子接触。

[0095] 使待根据该第二实施方案分离的矿渣接触也可在本领域熟练技术人员已知的任意合适反应器中进行。在优选的实施方案中,该接触在磨机,优选在离心、滚动或搅拌的球磨中进行。在优选的实施方案中,根据步骤 (A) 粉碎以获得合适粒度和添加至少一种表面改性物质和至少一种磁性粒子同时和 / 或在相同装置中连续地,例如在相同磨机中,优选连续地,且任选间隔有分级(例如通过筛或旋液分离器)而进行。

[0096] 在另一优选的实施方案中,将在本发明方法的步骤 (B) 中添加的至少一种磁性粒子疏水化。在本发明方法的优选实施方案中,在粉碎过程中、在添加至少一种磁铁矿之前或之后,和 / 或在添加至少一种表面改性物质之前或之后,添加将至少一种磁性粒子疏水化所需的化合物。

[0097] 在本发明方法的另一实施方案中,如果至少一种磁性粒子不在步骤 (B) 中添加,而是已存在于待分离矿渣中,则在步骤 (B) 中添加用于将至少一种磁性粒子疏水化的化合物。

[0098] 在本发明方法的特别优选实施方案中,使待根据本发明处理的矿渣与至少一种表面改性物质和 / 或至少一种疏水化磁性粒子同时接触。在另一优选实施方案中,在与待处理矿渣和与至少一种表面改性物质接触之前将磁性粒子疏水化。

[0099] 如果使用至少一种表面改性物质将至少一种金属疏水化,则优选使用在其表面也疏水化的至少一种磁性粒子。

[0100] 根据本发明,术语“表面活性”和“表面改性”以等同方式使用。对于本发明,“表面改性物质”或“表面活性物质”为能够在其他不要富集的颗粒存在下以如下方式改变待富集颗粒表面的物质:随后借助疏水相互作用,优选通过使第一颗粒表面呈疏水性而使疏水颗粒附着。本发明可以使用的表面改性物质附着在该至少一种金属上并使该至少一种金属产生合适的疏水性。

[0101] 用于本发明方法的步骤 (B) 中的优选表面改性化合物选自通式 (I) 的表面改性物质:

[0102] A-Z (I)

[0103] 其附着在该至少一种第一材料上,其中

[0104] A 选自线性或支化 C_1-C_{30} 烷基、 C_1-C_{30} 杂烷基、任选取代的 C_6-C_{30} 芳基、任选取代的 C_6-C_{30} 杂烷基、 C_6-C_{30} 芳烷基,和

[0105] Z 为通式 (I) 化合物借助其附着在该至少一种疏水材料上的基团。

[0106] 在特别优选的实施方案中,A 为线性或支化 C_4-C_{12} 烷基,非常特别优选线性 C_4- 或 C_8- 烷基。根据本发明可以存在的杂原子选自 N、O、P、S 和卤素如 F、Cl、Br 和 I。

[0107] 在另一特别优选的实施方案中,X 选自阴离子基团 $-(X)_n-PO_3^{2-}$ 、 $-(X)_n-PO_2S^{2-}$ 、 $-(X)_n-POS_2^{2-}$ 、 $-(X)_n-PS_3^{2-}$ 、 $-(X)_n-PS_2^-$ 、 $-(X)_n-POS^-$ 、 $-(X)_n-PO_2^-$ 、 $-(X)_n-PO_3^{2-}$ 、 $-(X)_n-CO_2^-$ 、 $-(X)_n-CS_2^-$ 、 $-(X)_n-COS^-$ 、 $-(X)_n-C(S)NHOH$ 、 $-(X)_n-S^-$ (其中 X 选自 O、S、NH、 CH_2 且 $n=0,1$ 或 2), 合适的话具有选自如下的阳离子:氢、 NR_4^+ (其中基团 R 彼此独立地各自为氢或 C_1-C_8 烷基)、

碱金属或碱土金属。根据本发明,所述阴离子和相应的阳离子形成通式 (I) 的不带电化合物。

[0108] 在本发明方法的步骤 (A) 中使用的特别优选的表面改性物质为 C_1-C_{20} 黄原酸盐如辛基黄原酸盐、 C_2-C_{20} 二硫代-或硫代氨基甲酸盐或 C_1-C_{20} 二硫代磷酸盐。

[0109] 选择性地粘附于在待分离矿渣中存在的至少一种金属的结构部分 A 和 / 或官能团 Z 通常可选自上述实施方案。关于矿渣的性质,即存在于所述矿渣中的化合物的性质和量,特别优选选择包含官能团 Z 的通式 (I) 化合物的性质。

[0110] 在优选的实施方案中,使用包含一种以上选自通式 (I) 化合物的表面改性物质的混合物,以根据本发明处理矿渣。该混合物的组成可由本领域熟练技术人员确定。

[0111] 根据本发明使用的至少一种磁性粒子优选为含铁化合物,例如铁氧化物。合适的含铁磁性化合物通常是本领域熟练技术人员已知的。

[0112] 在本发明方法的特别优选实施方案中,至少一种磁性粒子为磁铁矿 Fe_3O_4 。在本发明的另一实施方案中,至少一种磁性粒子可掺杂有至少一种掺杂剂。合适和优选的掺杂剂选自 Co、Ni、Zn 及其混合物。至少一种掺杂剂优选以相对于至少一种磁性粒子为 0.1-5 重量 % 的量存在。存在至少一种掺杂剂的一个原因为磁性材料的磁性增加。

[0113] 磁铁矿是本领域熟练技术人员已知的且可市购。此外,制备磁铁矿的方法是本领域熟练技术人员已知的。此外,上文已讨论磁铁矿在熔炼工艺中的正面影响。然而,在上文也已讨论使用磁铁矿作为残余有价值物质用浮选促集剂和熔炼添加剂的组合。

[0114] 根据本发明使用的至少一种磁性粒子通常具有能够使得该颗粒有效与至少一种第一材料附聚的平均直径。在优选的实施方案中,磁性粒子具有 1nm-10mm 的 d_{80} 。磁铁矿的粒度可在所述方法内通过粉碎或研磨而降低。

[0115] 使用至少一种含铁磁性粒子 (优选磁铁矿) 的优点为在根据本发明方法的步骤 (D) 进行磁性分离之后,获得包含所需至少一种金属和含铁化合物的附聚物,其可优选直接转移至另一熔炼工艺。在获得贵金属的熔炼工艺中,通常需要添加铁,以获得高纯度的贵金属。借助本发明,可容易地调节适量铁以获得高纯度和产率。

[0116] 在优选的实施方案中,至少一种磁性粒子在表面通过至少一种疏水性化合物而疏水化。如上所述,至少一种疏水性化合物可在本发明方法的步骤 (A) 和 / 或 (B) 的任意阶段添加。在另一实施方案中,可引入已疏水化的磁性粒子。

[0117] 在优选的实施方案中,已存在于待分离矿渣中和 / 或可在本发明方法的步骤 (B) 中添加的至少一种磁性粒子以如下方式疏水化:所述颗粒的表面特性以疏水化磁性粒子的接触角优选大于 30° , 优选大于 60° , 特别优选大于 160° 的方式而改性。

[0118] 用于疏水化至少一种磁性粒子的疏水性化合物优选选自通式 (II) 的化合物:

[0119] $B-Y$ (II),

[0120] 其中

[0121] B 选自线性或支化 C_2- 或 C_3-C_{30} 烷基、 C_2- 或 C_3-C_{30} 杂烷基、任选取代的 C_6-C_{30} 芳基、任选取代的 C_6-C_{30} 杂烷基、 C_6-C_{30} 芳烷基, 且

[0122] Y 为通式 (II) 化合物借助其结合在至少一种磁性粒子上的基团。

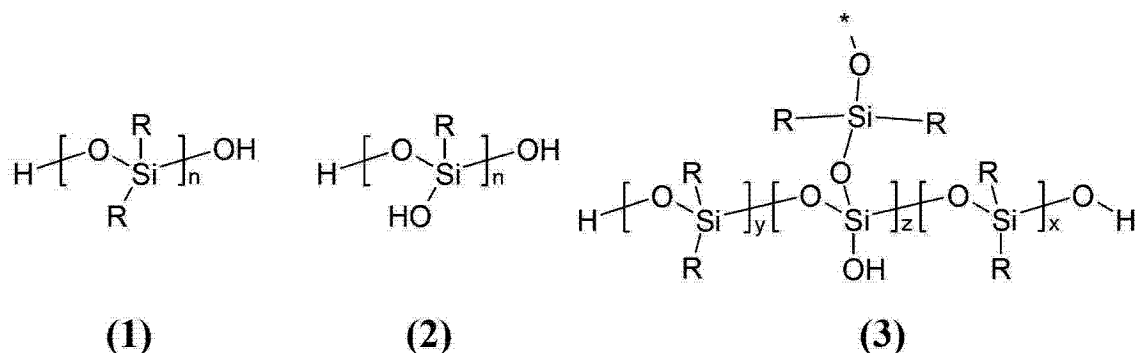
[0123] 在特别优选的实施方案中,B 为线性或支化 C_6-C_{18} 烷基, 优选线性 C_8-C_{12} 烷基, 非常特别优选线性 C_{12} 烷基。根据本发明可存在的杂原子选自 N、O、P、S 和卤素如 F、Cl、Br 和

I。

[0124] 在另一特别优选的实施方案中, Y 选自 $-(X)_n-Z_3$ 、 $-(X)_n-HZ_2$ 、 $-(X)_n-H_2Z$, 其中 Z 为 F、Cl、Br、I、OH 和阴离子基团如 $-(X)_n-SiO_3^{3-}$ 、 $-(X)_n-CO_2^-$ 、 $-(X)_n-PO_3^{2-}$ 、 $-(X)_n-PO_2S^{2-}$ 、 $-(X)_n-POS_2^{2-}$ 、 $-(X)_n-PS_3^{2-}$ 、 $-(X)_n-PS_2^-$ 、 $-(X)_n-POS^-$ 、 $-(X)_n-PO_2^-$ 、 $-(X)_n-CO_2^-$ 、 $-(X)_n-CS_2^-$ 、 $-(X)_n-COS^-$ 、 $-(X)_n-C(S)NHOH$ 、 $-(X)_n-S^-$, 其中 $X=O$ 、S、NH、 CH_2 且 $n=0$ 、1 或 2, 和合适的话阳离子选自: 氢, NR_4^+ , 其中基团 R 各自彼此独立地为氢或 C_1 - C_8 烷基, 碱金属、碱土金属或锌, 以及 $-(X)_n-Si(OZ)_3$, 其中 $n=0$ 、1 或 2 且 $Z=$ 电荷、氢或短链烷基。

[0125] 其他优选的疏水化化合物为具有游离 OH 基团的单-、低聚-或聚硅氧烷, 例如:

[0126]



[0127] 其中 n 、 x 、 y 和 z 彼此独立地为 1-100, 且 R 彼此独立地为具有 C_1 - C_{12} 的直链或支化烷基。

[0128] 在式 (3) 中, * 是指与包含 $-SiOR_2$ 的其他结构部分的键。

[0129] 非常特别优选的通式 (II) 的疏水化物质为硅基的, 硅油或例如硅氧烷, 来自十二烷基-或其他烷基三氯硅烷或烷基三烷氧基硅烷 (alkyltrialcoxysilane), 膦酸如辛基膦酸, 羧酸如月桂酸、油酸或硬脂酸、部分聚合的硅氧烷 (称为硅油) 或其混合物。

[0130] 通常可将疏水化物质添加至包含需要分离的混合物、至少一种表面改性物质和至少一种磁性粒子的混合物中。在另一实施方案中, 将疏水化物质在其添加至上述混合物之前添加到至少一种磁性粒子中。优选地, 在硅基疏水化物质的情况下, 可添加原位产生活化剂的中间步骤, 包括在使所得与至少一种磁性粒子接触之前使稳定前体与水接触一定时间, 例如 1 秒-72 小时。

[0131] 在本发明方法的步骤 (B) 的一个可能实施方案中, 将至少一种磁性粒子添加至包含需要以分散体分离的混合物的混合物中。在本发明方法的步骤 (B) 的另一可能实施方案中, 将至少一种磁性粒子添加至包含需要在不存在任何分散剂下而分离的混合物的混合物中。优选第一实施方案。

[0132] 如果将至少一种磁性粒子以分散体添加, 则通常可使用其中该至少一种磁性粒子不完全可溶的所有分散介质。适用于分散体的分散介质例如选自水、水溶性有机化合物及其混合物, 特别优选水。特别优选使用与分散待分离混合物所用相同的分散介质, 优选水。

[0133] 根据本发明, 通常可以选择预分散该磁性粒子的分散介质的量, 从而获得可容易搅拌和/或输送的浆料或分散体。在优选实施方案中, 待处理混合物的量基于全部浆料或分散体为 10-60 重量%。

[0134] 根据本发明, 该磁性粒子的分散体可以通过本领域熟练技术人员已知的所有方法

生产。在优选实施方案中,将待分散磁性粒子与合适量的分散介质或分散介质混合物在合适反应器中混合并借助本领域熟练技术人员已知的装置搅拌,例如借助机械螺旋桨搅拌器例如在 1-80° C 的温度下,优选在室温下搅拌。

[0135] 在可与本发明方法的步骤 (A) 组合的步骤 (B) 中,至少一种磁性粒子变为与至少一种金属粘附。如果至少一种金属与磁性材料有关,例如铁氧化物或任意其他铁磁化合物,则磁性粒子与至少一种金属之间的粘附例如可由于磁性相互作用,或由于疏水化磁铁矿与也疏水化的至少一种金属之间的疏水相互作用,或由于两者。

[0136] 该至少一种磁性粒子与矿渣中存在的除至少一种金属之外的其他组分之间通常没有结合相互作用,因而这些组分不会彼此附着。因此,步骤 (B) 之后在该混合物中除其他组分之外还存在该至少一种金属与该至少一种磁性粒子的加合物。

[0137] 本发明方法步骤 (B) 中的接触可通过本领域技术人员已知的所有方法进行。步骤 (B) 可以本体或分散体,优选以悬浮液,特别优选以含水悬浮液进行。

[0138] 在本发明的一个实施方案中,步骤 (B) 以本体进行,即在分散介质不存在下进行。

[0139] 例如,将待处理的粉碎矿渣、至少一种表面改性物质和 / 或至少一种磁性粒子组合并在任意分散介质不存在下以合适量混合。合适的混合装置是本领域熟练技术人员已知的,例如磨机,例如球磨。在该实施方案中,步骤 (B) 可在与步骤 (A) 所用相同的装置中进行。

[0140] 在另一优选实施方案中,步骤 (B) 以分散体,优选以悬浮液进行。合适的分散介质为其中来自步骤 (B) 的混合物不完全溶解的所有分散介质。适用于根据本发明方法的步骤 (B) 生产浆料或分散体的分散介质选自水、水溶性有机化合物如具有 1-4 个碳原子的醇及其混合物,优选水。

[0141] 如果本发明方法的步骤 (B) 以分散体进行,则优选使用在每种情况下基于需要分散的全部量固体具有 1-60 重量 %, 优选 10-45 重量 %, 特别优选 30-40 重量 % 固含量的分散体。

[0142] 本发明方法的步骤 (B) 通常在 1-80° C, 优选 20-40° C 的温度, 特别优选在环境温度下进行。

[0143] 至少一种表面改性物质通常以足以实现所需效果的量使用, 所需效果为至少一种金属在不希望的其他材料存在下疏水化以诱导疏水化有价值物质和疏水性磁铁矿之间的疏水相互作用。在优选的实施方案中, 将至少一种表面改性物质以 5g/t 待分离熔炉矿渣至 1000g/t 待分离熔炉矿渣, 特别优选 50g/t 待分离混合物至 200g/t 待分离熔炉矿渣, 进一步优选 80g/t 待分离混合物至 180g/t 待分离熔炉矿渣的量添加。

[0144] 至少一种磁性粒子的量通常可由本领域熟练技术人员以全部量的至少一种第一材料可有利地通过与至少一种磁性粒子附聚而分离的方式确定。在本发明方法的优选实施方案中, 将至少一种磁性粒子以相对于在每种情况下待分离矿渣为 0.01-6 重量 %, 优选 0.05-4.5 重量 %, 特别优选 0.1-3 重量 % 的量添加。

[0145] 因此, 本发明优选涉及一种上述方法, 其中将至少一种磁性粒子以相对于待分离矿渣为 0.1-3 重量 % 的量添加。

[0146] 与优选使用的至少一种磁性粒子该具体量有关的正面效果为在本发明方法的步骤 (D) 之后获得的附聚物可优选直接转移到其他后处理步骤如熔炼工艺中。

[0147] 在本发明方法的步骤 (A) 或步骤 (B) 之后, 获得包含矿渣其他组分和至少一种金属与至少一种磁性粒子的附聚物的混合物, 其中至少一种表面改性物质至少部分地位于至少一种金属和至少一种磁性粒子之间, 任选处于水分散体中。

[0148] 步骤 (C) :

[0149] 任选的步骤 (C) 包括添加至少一种分散剂至在步骤 (A) 或 (B) 中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体。

[0150] 在一个实施方案中, 如果步骤 (A) 和 (B) 以本体进行, 则在步骤 (A) 或 (B) 之后获得的混合物包含矿渣的其他组分和至少一种金属与至少一种磁性粒子的颗粒或附聚物, 其中在一个实施方案中, 至少一种表面改性物质位于至少一种金属和至少一种磁性粒子之间。在其中步骤 (A) 和 (B) 以本体进行的该情况下, 优选进行本发明方法的步骤 (C), 即将至少一种合适的分散介质添加至在步骤 (B) 中获得的混合物中以获得具有合适浓度的分散体。

[0151] 在其中本发明方法的步骤 (A) 和 / 或 (B) 以分散体进行的本发明第二可能和优选的实施方案中, 无需进行步骤 (C)。然而, 在该实施方案中, 也可进行步骤 (C), 即添加其他分散介质以获得具有较低浓度的分散体。

[0152] 合适的分散介质为已在上文就步骤 (A) 和 (B) 而言提及的所有分散介质。在特别优选的实施方案中, 步骤 (A) 和 (B) 中的分散介质为水。在本发明方法的步骤 (C) 中添加的特别优选的分散介质为水, 任选与已就步骤 (A) 而言所提及的至少一种极性有机溶剂混合。

[0153] 因此, 步骤 (C) 包括将来自步骤 (A) 和 (B) 的以本体存在的混合物转化成分散体或通过添加分散介质而将已存在于来自步骤 (A) 和 / 或 (B) 的以分散体存在的混合物转化成较低浓度的分散体。

[0154] 根据本发明, 通常可选择在步骤 (A) 和 / 或步骤 (B) 中添加的分散介质的量, 使得获得可容易地搅拌和 / 或输送的分散体。

[0155] 在优选的实施方案中, 确定在本发明方法的步骤 (C) 中添加的分散介质的量以获得在每种情况下基于需要分散的全部量固体具有 1-80 重量 %, 优选 10-45 重量 %, 特别优选 30-40 重量 % 固含量的分散体。

[0156] 根据本发明, 在本发明方法步骤 (C) 中添加分散介质可通过本领域熟练技术人员已知的所有方法进行。

[0157] 步骤 (D) :

[0158] 本发明方法的步骤 (D) 包括通过施加磁场从来自步骤 (A) 的混合物中分离出颗粒或从来自步骤 (B) 或 (C) 的混合物中分离出附聚物。

[0159] 在本发明方法的一个实施方案中, 步骤 (D) 包括通过施加磁场相应地从来自步骤 (A) 或 (A1) 的混合物中分离出颗粒。在该实施方案中, 待处理的矿渣包含待分离的至少一种金属和磁性物质如含铁的氧化物。在相应地步骤 (A) 或 (A1) 之后各组分存在于颗粒中。

[0160] 在本发明方法的另一实施方案中, 步骤 (D) 包括通过施加磁场从来自步骤 (B) 或 (C) 的混合物中分离出附聚物。在该实施方案中, 在步骤 (A) 之后获得的粉碎矿渣进一步在本发明步骤 (B) 中处理以获得磁性附聚物。

[0161] 步骤 (D) 通常可借助适用于从分散体中分离出磁性粒子的任意磁性设备进行, 例

如鼓式分离器、高或低强度磁选器、连续带式分离器等。

[0162] 在优选实施方案中,步骤(D)可通过在其中存在步骤(D)的混合物的反应器中引入永久磁铁而进行。在优选实施方案中,由非磁性材料组成的间壁如分离器的壁存在于永久磁铁和待处理混合物之间。在优选实施方案中,步骤(D)在至少部分地在内侧覆盖有永久磁铁的反应器中进行。这些永久磁铁可机械控制。根据另一实施方案,可机械控制在(A)、(A1)、(B)或(C)中获得的混合物的添加。

[0163] 在优选实施方案中,磁性分离设备允许在分离时用分散剂,优选用水洗涤磁性富集物。该洗涤优选允许从磁性富集物中除去惰性材料,这导致较高等级的有价值物质。

[0164] 在优选实施方案中,步骤(D)连续或半连续进行,其中待处理混合物优选流过分离器,优选以分散体。通常调节待处理分散体的流速以获得分离出的磁性附聚物的有利产率。在优选实施方案中,待处理分散体的流速为10-1000mm/sec。

[0165] 根据步骤(D)处理的分散体的pH值通常呈中性或弱碱性,pH值为约6-8。在优选实施方案中,无需调节在步骤(A)或(B)中获得的分散体的pH值。

[0166] 本发明方法的步骤(D)可在任意合适温度如10-60°C,优选在环境温度下进行。

[0167] 在连续或半连续方法中,混合物优选通过湍流而混合,优选不进行额外搅拌。

[0168] 可从其中磁性分离根据本发明通过本领域熟练技术人员已知的所有方法进行的磁性表面和/或单元中分离出磁性附聚物。

[0169] 在优选实施方案中,磁性附聚物通过用合适的分散介质冲洗而取出。合适的分散介质已在上文描述。在优选实施方案中,水用于冲洗分离出的磁性附聚物。

[0170] 随后可通过本领域熟练技术人员已知的方法将分离出的磁性附聚物脱水和/或干燥。将磁性附聚物脱水直至达到合适的溶剂含量,特别是水含量,其优选小于30重量%。

[0171] 本发明方法包括步骤(A)-(D),其中获得包含至少一种磁性粒子和至少一种金属的颗粒或附聚物。在特别优选的实施方案中,这些颗粒或附聚物适合直接后处理以获得呈纯净形式的至少一种金属。

[0172] 本发明进一步涉及本发明方法,其中在步骤(D)之后进行以下步骤(E):(E)经由熔炼、提取和/或湿化学精炼而进一步加工来自步骤(D)的颗粒或附聚物。

[0173] 在步骤(D)中获得的磁性粒子或附聚物除了至少一种金属(优选至少一种贵金属)外还优选包含含铁磁性物质或磁性粒子。因为对于熔融和/或熔炼工艺主要需要铁以获得呈纯净形式的至少一种金属,在本发明方法的步骤(D)中获得的颗粒或附聚物可直接在熔炼和/或熔融工艺中处理。

[0174] 在贵金属与含铁磁性粒子组合用作第一材料的情况下,无需进一步添加其他含铁化合物。相反,将负载有贵金属的磁性铁氧化物颗粒添加至炉进料中以代替否则加入工艺中的铁氧化物。

[0175] 本发明进一步涉及本发明方法,其中在步骤(D)之后进行以下步骤(F):(F)分解来自步骤(D)的附聚物,合适的话经由熔炼、提取和/或湿化学精炼而加工至少一种金属。

[0176] 如果附聚物在步骤(B)中由于至少一种金属和至少一种磁性粒子之间的疏水相互作用而形成,则优选进行本发明方法的任选步骤(F)。因此,需要分解这些附聚物以获得至少一种金属,其随后可通过熔炼、熔融和/或精炼而进一步加工。

[0177] 附聚物的分解优选以破坏或非破坏性方式进行,优选以非破坏性方式进行,即存

在于分散体中的各组分不发生化学变化。

[0178] 分解可优选通过本领域熟练技术人员已知的适合分解该加合物的所有方法进行，从而可以将该至少一种金属磁性粒子以再利用方式回收。

[0179] 在优选实施方案中，根据本发明的分解通过用选自有机溶剂、碱性化合物、酸性化合物、氧化剂、还原剂、表面活性化合物及其混合物的物质处理该加合物而进行。在优选的实施方案中，分解通过使用浓度为临界胶束浓度范围内的可生物降解表面活性剂进行。

[0180] 任选熔炼、熔融和 / 或精炼根据步骤 (F) 和 / 或本领域熟练技术人员已知的方法进行。在优选的实施方案中，熔炼、提取和 / 或精炼在步骤 (F) 中进行。

[0181] 特别是，在第一实施方案（方案 1）中，本发明优选涉及本发明方法，其至少包括以下步骤：

[0182] (A) 粉碎矿渣以获得颗粒，

[0183] (C) 合适的话，将至少一种分散剂加入步骤 (A) 中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体，和

[0184] (D) 通过施加磁场从步骤 (A) 或 (C) 的混合物中分离出颗粒。

[0185] 如果要分离通过缓慢冷却获得且在还原条件下产生的矿渣，则优选进行包括方法步骤 (A)，任选 (C) 和 (D) 的本发明方法的该优选第一实施方案。

[0186] 特别是，在第二实施方案（方案 2）中，本发明优选涉及本发明方法，其至少包括以下步骤：

[0187] (A) 粉碎矿渣以获得颗粒，

[0188] (A1) 将至少一种分散剂加入步骤 (A) 中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体，

[0189] (B) 使步骤 (A) 的粉碎矿渣与至少一种磁性粒子，合适的话在至少一种分散剂存在下接触，由于磁性相互作用而导致形成至少一种金属和至少一种磁性粒子的附聚物，

[0190] (D) 通过施加磁场从步骤 (B) 或 (C) 的混合物中分离出附聚物。

[0191] 如果要分离通过在还原条件下产生的快速（骤然）冷却矿渣，则优选进行包括方法步骤 (A)、(A1)、(B) 和 (D) 的本发明方法的该优选第二实施方案。

[0192] 特别是，在第三实施方案（方案 3）中，本发明优选涉及本发明方法，其至少包括以下步骤：

[0193] (A) 粉碎矿渣以获得颗粒，

[0194] (B) 合适的话，使步骤 (A) 的粉碎矿渣与至少一种磁性粒子和至少一种表面改性物质，合适的话在至少一种分散剂存在下接触，由于磁性和疏水相互作用而导致形成至少一种金属和至少一种磁性粒子的附聚物，

[0195] (C) 合适的话，将至少一种分散剂加入步骤 (B) 中获得的混合物中以得到具有合适浓度的分散体，和

[0196] (D) 通过施加磁场从步骤 (B) 或 (C) 的混合物中分离出附聚物。

[0197] 如果要分离通过在还原条件下产生的快速（骤然）冷却矿渣，则优选进行包括方法步骤 (A)、(B)，任选 (C) 和 (D) 的本发明方法的该优选第三实施方案。

[0198] 本发明进一步涉及至少一种磁性粒子在分离矿渣，特别是从矿渣中分离出至少一种金属中的用途。

[0199] 本发明特别涉及本发明用途,其中至少一种磁性粒子包含铁或铁氧化物。

[0200] 矿渣、矿渣中存在的组分、待分离金属和其他条件的一般实施方案和优选实施方案在上文就本发明方法而言提及。

实施例

[0201] PGM 为贵金属的缩写,其为 Au、Pt、Ir、Pd、Os、Ag、Hg、Rh、Ru,特别是 Au、Pt、Pd、Rh,进一步优选 Pt、Pd、Rh。

[0202] 实施例 1:

[0203] 使用已疏水化的磁铁矿进行实施例 1,并且添加表面改性物质,其将至少一种金属疏水化,所述至少一种金属为有价值物质如 Pt、Pd 和 Rh。

[0204] 将 300g 组成为 27 重量 %SiO₂、26 重量 %CaO、34 重量 %Al₂O₃、4 重量 %MgO、3 重量 %P₂O₅、3 重量 %ZrO₂、2 重量 %Fe₂O₃、1 重量 %CeO₂、>1 重量 %Cr₂O₃、17ppm Pt、12ppm Pt 和 2.5ppm Rh 的电炉渣在球磨中在 300ml 水和 500g 球状氧化锆(尺寸为 1.7-2.2mm)存在下研磨 60 分钟。在研磨之后材料经由 100 μm 筛而筛分。将精细级份(低于 100 μm 的粒度)用 100g/t 辛基黄原酸盐并用 2g/100g 疏水性磁铁矿(E8707H, Lanxess)再处理 5 分钟。将浆料与水混合至固含量为 20 重量%并泵送通过高强度过滤器并且磁性取出磁性化合物。

[0205] 在分离之后,得到 2.66g 磁性富集物,其浓度为 630ppm Pt、520ppm Pd 和 95ppm Rh,产率计算为 Pt :95.6%, Pd :78.0%, Rh :<99%。

[0206] 实施例 2:

[0207] 使用未疏水化的磁铁矿进行实施例 2,并且未添加表面改性物质,以分离至少一种金属,其为有价值物质如 Pd、Pt 和 Rh。

[0208] 将 100g 组成为 27 重量 %SiO₂、26 重量 %CaO、34 重量 %Al₂O₃、4 重量 %MgO、3 重量 %P₂O₅、3 重量 %ZrO₂、2 重量 %Fe₂O₃、1 重量 %CeO₂、>1 重量 %Cr₂O₃、17ppm Pt、12ppm Pt 和 2.5ppm Rh 的电炉渣在球磨中在 300ml 水和 500g 球状氧化锆(尺寸为 1.7-2.2mm)存在下研磨 60 分钟。在研磨之后材料经由 100 μm 筛而筛分。将精细级份(低于 100 μm 的粒度)用 1g/100g 非疏水性磁铁矿(E8706, Lanxess)处理。将浆料与水混合至固含量为 20 重量%并且磁性取出磁性化合物。

[0209] 在分离之后,得到 1.67g 磁性富集物,其浓度为 303ppm Pt、394.5ppm Pd 和 76ppm Rh,产率计算为 Pt :48.4%, Pd :40.3%, Rh :48.4%。

[0210] 实施例 3:

[0211] 既不使用额外磁铁矿也不使用额外表面改性物质进行实施例 3 的方法。

[0212] 将 100g 组成为 27 重量 %SiO₂、26 重量 %CaO、34 重量 %Al₂O₃、4 重量 %MgO、3 重量 %P₂O₅、3 重量 %ZrO₂、2 重量 %Fe₂O₃、1 重量 %CeO₂、>1 重量 %Cr₂O₃、17ppm Pt、12ppm Pt 和 2.5ppm Rh 的电炉渣在球磨中在 300ml 水和 500g 球状氧化锆(尺寸为 1.7-2.2mm)存在下研磨 60 分钟。在研磨之后材料经由 100 μm 筛而筛分。将精细级份(低于 100 μm 的粒度)与水混合至固含量为 20 重量%并且磁性取出磁性化合物。

[0213] 在分离之后,得到 1.67g 磁性富集物,其浓度为 1880ppm Pt、2270ppm Pd 和 390ppm Rh,产率计算为 Pt :14%, Pd :18%, Rh :17%。

[0214] 实施例 4:

[0215] 既不使用额外磁铁矿也不使用额外表面改性进行实施例 3 的方法。

[0216] 使用 300g 电炉渣。该电炉渣含有 30-40%SiO₂, 30-40%Al₂O₃ 和 / 或其他金属氧化物。矿渣含有小于 5% 硫化物。此外, 存在 1, 1%Fe 和 0, 1%Ni, 和 22ppm Pt、22ppm Pd、5ppm Rh 和 0. 15ppm Au。Pt、Pd、Rh 和 Au 概括为贵金属 (PGM)。

[0217] 将矿渣用搅拌球磨粉碎至 d₈₀=130 μ m 并悬浮于水中 (20% 固体, 在水中)。借助磁性分离设备处理浆料, 所述设备尤其可分离细粒和磁性非常弱的颗粒。在分离之后, 可在磁性部分中回收 61-64% 的 PGM, 等级为 58oz/t。

[0218] 实施例 5 :

[0219] 既不使用额外磁铁矿也不使用额外表面改性进行实施例 3 的方法。

[0220] 使用 300g 电炉渣。该电炉渣含有 30-40%SiO₂, 30-40%Al₂O₃ 和 / 或其他金属氧化物。矿渣含有小于 5% 硫化物。此外, 存在 1, 1%Fe 和 0, 1%Ni, 和 22ppm Pt、22ppm Pd、5ppm Rh 和 0. 15ppm Au。Pt、Pd、Rh 和 Au 概括为贵金属 (PGM)。

[0221] 将矿渣用搅拌球磨粉碎至 d₈₀=9 μ m 并悬浮于水中 (20% 固体, 在水中)。借助磁性分离设备处理浆料, 所述设备尤其可分离细粒和磁性非常弱的颗粒。在分离之后, 可在磁性部分中回收 68-72% 的 PGM, 等级为 144oz/t。

[0222] 实施例 6 :

[0223] 使用疏水化磁铁矿和表面改性物质进行实施例 6 以分离至少一种金属, 其为有价值物质如 Pd、Pt 和 Rh。

[0224] 使用 300g 电炉渣。该电炉渣含有 30-40%SiO₂, 30-40%Al₂O₃ 和 / 或其他金属氧化物。矿渣含有小于 5% 硫化物。此外, 存在 1, 1%Fe 和 0, 1%Ni, 和 22ppm Pt、22ppm Pd、5ppm Rh 和 0. 15ppm Au。Pt、Pd、Rh 和 Au 概括为贵金属 (PGM)。

[0225] 将矿渣用搅拌球磨粉碎至 d₈₀=9 μ m 并悬浮于水中 (20% 固体, 在水中)。此外, 添加 0. 5g/100g 矿渣的疏水化磁铁矿 (E8707, Lanxess) 和 100g/t 戊基黄原酸盐 (99%, Aldrich)。引入足够的剪切能以将疏水性磁铁矿和表面改性物质和含 PGM 的颗粒结合。随后, 借助磁性分离设备处理浆料, 所述设备尤其可分离细粒和磁性非常弱的颗粒。在分离之后, 可在磁性部分中回收 77-82% 的 PGM, 等级为 60oz/t。

[0226] 实施例 7 : 使用骤然冷却矿渣的矿渣纯磁性分离 (根据本发明方法的步骤 A+C+D)

[0227] 矿渣具有 28%SiO₂、26%CaO、35%Al₂O₃、4%MgO、3%P₂O₅、3%ZrO₂、2%Fe₂O₃ (或其他 Fe-O 物质如 Fe₃O₄)、1%CeO₂、12ppm Pt、17ppm Pd、2. 5ppm Rh 的组成。矿渣已骤然冷却, 这意味着已将热矿渣引入含有水的混凝土容器中。将 300g 该材料在球磨中在 300ml 水和 500g 球状氧化锆 (尺寸为 1. 7-2. 2mm) 存在下研磨 60 分钟。在研磨之后材料经由 100 μ m 筛而筛分。将精细级份 (d₈₀=9 μ m) 经由仅借助步骤 A (如上所述粉碎)、C (添加分散剂, 在该情况下加水至固含量为 15 重量 % 之间) 和 D (磁性分离) 描述的方法的实施方案处理。

[0228] 可磁性回收 36%Pt、56%Pd 和 12%Rh, 总等级为 1577ppm PGM。

[0229] 实施例 8 : 使用骤然冷却矿渣的矿渣辅助磁性分离 (根据本发明方法的步骤 A+A1+B+D)

[0230] 矿渣具有 28%SiO₂、26%CaO、35%Al₂O₃、4%MgO、3%P₂O₅、3%ZrO₂、2%Fe₂O₃ (或其他 Fe-O 物质如 Fe₃O₄)、1%CeO₂、12ppm Pt、17ppm Pd、2. 5ppm Rh 的组成。

[0231] 矿渣已骤然冷却, 这意味着已将热矿渣引入含有水的混凝土容器中。

[0232] 将 300g 该材料在球磨中在 300ml 水和 500g 球状氧化锆（尺寸为 1.7-2.2mm）存在下研磨 60 分钟。在研磨之后材料经由 100 μ m 筛而筛分。将精细级份（ $d_{90}=9 \mu$ m）经由借助步骤 A（如上所述粉碎）、A1（添加分散剂，在该情况下添加水至固含量为 15 重量 % 之间）、步骤 B（添加非表面改性磁铁矿，在该情况下 3g/100g E8706 (Lanxess)）和 D（磁性分离）描述的方法的实施方案处理。添加非表面改性磁铁矿可在磨机（搅拌球磨、球磨、立式磨 (verti mill) 等）内或借助 t- 管或借助其他可能设备进行，其确保良好混合和输入一些剪切。

[0233] 可磁性回收 44%Pt、63%Pd 和 69%Rh，总等级为 330ppm PGM。非表面改性磁铁矿不从含 PGM 富集物中取出，这导致等级降低。

[0234] 实施例 9：使用骤然冷却矿渣的矿渣辅助磁性分离（根据本发明方法的步骤 A+A1+B+D）

[0235] 矿渣具有 28%SiO₂、26%CaO、35%Al₂O₃、4%MgO、3%P₂O₅、3%ZrO₂、2%Fe₂O₃（或其他 Fe-O 物质如 Fe₃O₄）、1%CeO₂、12ppm Pt、17ppm Pd、2.5ppm Rh 的组成。

[0236] 矿渣已骤然冷却，这意味着已将热矿渣引入含有水的混凝土容器中。

[0237] 将 300g 该材料在球磨中在 300ml 水和 500g 球状氧化锆（尺寸为 1.7-2.2mm）存在下研磨 60 分钟。在研磨之后材料经由 100 μ m 筛而筛分。将精细级份（ $d_{90}=9 \mu$ m）经由借助步骤 A（如上所述粉碎）、A1（添加分散剂，在该情况下添加水至固含量为 15 重量 % 之间）、步骤 B（添加在不希望的其他氧化物存在下选择性地疏水化有价值物质的浮选促集剂，在该情况下 650g/t C₈ 黄原酸盐 (BASF R&D 样品) 和疏水性磁铁矿 (E8707H, 用硅油疏水化的磁铁矿, Lanxess), 3g 疏水性磁铁矿 /100g 矿渣和 D（磁性分离）描述的方法的实施方案处理。添加浮选促集剂和疏水性磁铁矿可在磨机（搅拌球磨、球磨、立式磨等）内或借助 t- 管或借助其他可能设备进行，其确保良好混合和输入一些剪切。为了最佳分散疏水性磁铁矿，0.01%Lutensol XL80 作为表面活性剂添加。

[0238] 可磁性回收 83%Pt、88%Pd 和 88%Rh，总等级为 1362ppm PGM。磁铁矿不从含 PGM 富集物中取出，这导致等级降低。然而，在磁性分离步骤之后，磁性材料经由冲洗而洗涤，由此可提高等级。

[0239] 实施例 10：使用缓慢冷却矿渣的矿渣磁性分离（根据本发明方法的步骤 A+C+D）

[0240] 矿渣具有 28%SiO₂、26%CaO、35%Al₂O₃、4%MgO、3%P₂O₅、3%ZrO₂、2%Fe₂O₃（或其他 Fe-O 物质如 Fe₃O₄）、1%CeO₂、12ppm Pt、17ppm Pd、2.5ppm Rh 的组成。

[0241] 矿渣已通过将矿渣暴露于 RT 几天而缓慢冷却至 RT。

[0242] 将 300g 该材料在球磨中在 300ml 水和 500g 球状氧化锆（尺寸为 10mm）存在下研磨 60 分钟。在研磨之后材料经由 100 μ m 筛而筛分。将精细级份（ $d_{90}=9 \mu$ m）经由仅借助步骤 A（如上所述粉碎）、C（添加分散剂，在该情况下添加水至固含量为 15 重量 % 之间）和 D（磁性分离）描述的方法的实施方案处理。可磁性回收 78%Pt、77%Pd 和 79%Rh，总等级为 2333ppm PGM。实施例 11：使用缓慢冷却矿渣的矿渣辅助磁性分离（根据本发明方法的步骤 A+A1+B+D）

[0243] 将 300g 该材料在球磨中在 300ml 水和 500g 球状氧化锆（尺寸为 1.7-2.2mm）存在下研磨 60 分钟。在研磨之后材料经由 100 μ m 筛而筛分。将精细级份（ $d_{90}=9 \mu$ m）经由借助步骤 A（如上所述粉碎）、A1（添加分散剂，在该情况下添加水至固含量为 15 重量 % 之间）、

步骤 B(添加在不希望的其他氧化物存在下选择性地疏水化有价值物质的浮选促集剂,在该情况下 100g/t C₈ 黄原酸盐 (BASF R&D 样品) 和疏水性磁铁矿 (E8707H, 用硅油疏水化的磁铁矿, Lanxess), 1g 疏水性磁铁矿 / 100g 矿渣和 D(磁性分离) 描述的方法的实施方案处理。添加浮选促集剂和疏水性磁铁矿可在磨机(搅拌球磨、球磨、立式磨等)内或借助 t-管或借助其他可能设备进行, 其确保良好混合和输入一些剪切。为了最佳分散疏水性磁铁矿, 0.01% Lutensol XL80 作为表面活性剂添加。

[0244] 可磁性回收 83%Pt、83%Pd 和 86%Rh, 总等级为 1506ppm PGM。磁铁矿不从含 PGM 富集物中取出, 这导致等级降低。然而, 在磁性分离步骤之后, 磁性材料经由冲洗而洗涤, 由此可提高等级。