



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109881016 B

(45) 授权公告日 2021.07.09

(21) 申请号 201910331092.4

G22B 34/24 (2006.01)

(22) 申请日 2019.04.24

G22B 47/00 (2006.01)

G21B 13/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109881016 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2019.06.14

CN 108796226 A, 2018.11.13

CN 103290224 A, 2013.09.11

(73) 专利权人 江西理工大学

CN 103614545 A, 2014.03.05

地址 341000 江西省赣州市章贡区红旗大道86号

CN 102212697 A, 2011.10.12

CN 103305707 A, 2013.09.18

CN 108384960 A, 2018.08.10

(72) 发明人 廖春发 赵宝军 邓攀 谢岁

审查员 黄烨

(74) 专利代理机构 赣州凌云专利事务所 36116

代理人 曾上

(51) Int. Cl.

G22B 7/00 (2006.01)

G22B 5/10 (2006.01)

G22B 34/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种碱煮钨渣无害化处置及有价金属提取的方法

(57) 摘要

本发明涉及碱煮钨渣处理技术,具体是一种碱煮钨渣无害化处置及有价金属提取的方法。本发明包括以下步骤:(1) 配比原料;(2) 预还原;(3) 终还原;(4) 产物收集。本发明采用碳还原方法对碱煮钨渣进行无害化处理及资源化利用,得到W-Fe-Mn-Nb系合金产物;二次渣主要为CaO-Al₂O₃-SiO₂体系,无As、Pb等有毒有害元素;很好地解决了钨渣处理的能耗及成本问题,且环境友好。

1. 一种碱煮钨渣无害化处置及有价金属提取的方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) 配比原料:

以脱水黑白钨混合渣、碳质还原剂、 Al_2O_3 和 SiO_2 助剂为原料,原料中质量百分含量配比:脱水黑白钨混合渣占77%,碳质还原剂煤粉或焦炭占10%, Al_2O_3 占8%, SiO_2 占5%;

(2) 预还原:

将步骤(1)中的原料充分混合,在温度1100°C氩气保护条件还原,时间为1h;

(3) 终还原:

对步骤(2)预还原产物在氩气保护,在温度1400°C下还原2h;

(4) 产物收集:

将步骤(3)还原后的液态合金及二次渣分离,合金铸锭得到W-Fe-Mn-Nb系合金产物;二次渣为CaO- Al_2O_3 - SiO_2 体系,无As、Pb有毒有害元素;烟气经冷却系统冷却收集,烟气中主要富集As、Pb氧化物。

一种碱煮钨渣无害化处置及有价金属提取的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碱煮钨渣处理技术,具体是一种碱煮钨渣无害化处置及有价金属提取的方法。

背景技术

[0002] 钨作为稀有战略金属,广泛应用于军工、航空航天和国民经济各领域。我国是钨矿资源总储量占世界的56%,产量也位居世界第一。目前,我国钨产业冶炼流程的主要步骤包括:碱浸出—净化—铵盐转型。碱浸过程中碱不溶物称之为钨渣(碱煮钨渣),包括:黑钨渣(黑钨精矿浸出渣)、白钨渣(白钨精矿浸出渣)、黑白钨混合渣(黑白钨混合精矿浸出渣)。在我国的堆存量已超100万吨,并且每年以近8万吨的量递增。钨渣中存在As、Pb等有毒有害元素,2016年被正式列入《国家危险废物名录》,由于仍缺乏成熟的钨渣无害化处理技术,目前各钨冶炼企业将面临危废渣场容量有限而停产的困境;另外,钨渣中钨、锰、铋、铁等有价金属具有潜在的回收价值,因此,研发钨渣无害化处理及有价金属提取的新技术不仅是合理利用有价金属资源、推进绿色产业发展的需求,也是解决环境污染、推进国家生态文明建设的要求。

发明内容

[0003] 本发明目的是提供一种碱煮钨渣无害化处置及有价金属提取的方法,它是通过碳热还原方式分离富集钨渣中的As、Pb等有毒有害元素并提取有价金属。

[0004] 本发明的技术方案:一种碱煮钨渣无害化处置及有价金属提取的方法,包括以下步骤:

[0005] (1) 配比原料:

[0006] 以脱水黑白钨混合渣、碳质还原剂、 Al_2O_3 和 SiO_2 助剂为原料,原料中质量百分含量配比:脱水黑白钨混合渣占77~85%,碳质还原剂(煤粉或焦炭)占7~10%, Al_2O_3 占5~8%, SiO_2 占3~5%;

[0007] (2) 预还原:

[0008] 将步骤(1)中的原料充分混合,在温度1100℃~1200℃氩气保护条件还原,时间为1~1.5h;

[0009] (3) 终还原:

[0010] 对步骤(2)预还原产物在氩气保护,在温度1400~1500℃下还原2~3h;

[0011] (4) 产物收集:

[0012] 将步骤(3)还原后的液态合金及二次渣分离(现有技术),合金铸锭得到W—Fe—Mn—Nb系合金产物;二次渣为CaO— Al_2O_3 — SiO_2 体系,无As、Pb有毒有害元素;烟气经冷却系统冷却收集(现有技术)。

[0013] 主要控制条件及依据:

[0014] 1、通过 Al_2O_3 、 SiO_2 助剂改善反应渣系的物理化学特性,主要控制条件是: Al_2O_3 质量

百分含量在5~8%范围调整, SiO_2 质量百分含量在3~5%范围调整;

[0015] 2、依靠预还原反应提高反应体系原料的活性, 主要控制条件为: 氩气保护, 预还原温度 $1100^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$, 还原时间为1~1.5h;

[0016] 3、保证预还原物料充分还原, 物相有效分离的条件: 氩气保护, 在温度 $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ 下还原2~3h;

[0017] 本发明采用碳还原方法对碱煮钨渣进行无害化处理及资源化利用, 得到W-Fe-Mn-Nb系合金产物; 二次渣主要为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系, 无As、Pb等有毒有害元素; 很好地解决了钨渣处理的能耗及成本问题, 且环境友好。

具体实施方式

[0018] 实施例1: 脱水黑白钨混合渣、焦炭、 Al_2O_3 和 SiO_2 助剂(质量百分比分别为77%、10%、8%、5%)充分混合, 在温度 1100°C , 氮气保护条件预还原1h; 随后, 预还原产物在氩气保护, 在温度 1400°C 下终还原2h; 终还原后的液态合金及二次渣分离, 合金铸锭, 烟气经冷却系统冷却收集。金属产物为W-Fe-Mn-Nb系合金; 二次渣主要为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系, 无As、Pb等有毒有害元素; 烟气中主要富集As、Pb氧化物。

[0019] 实施例2: 脱水黑白钨混合渣、焦炭、 Al_2O_3 和 SiO_2 助剂(质量百分比分别为77%、10%、8%、5%)充分混合, 在温度 1150°C , 氮气保护条件预还原1.25h; 随后, 预还原产物在氩气保护, 在温度 1450°C 下终还原2.5h; 终还原后的液态合金及二次渣分离, 合金铸锭, 烟气经冷却系统冷却收集。金属产物为W-Fe-Mn-Nb系合金; 二次渣主要为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系, 无As、Pb等有毒有害元素; 烟气中主要富集As、Pb氧化物。

[0020] 实施例3: 脱水黑白钨混合渣、焦炭、 Al_2O_3 和 SiO_2 助剂(质量百分比分别为77%、10%、8%、5%)充分混合, 在温度 1200°C , 氮气保护条件预还原1.5h; 随后, 预还原产物在氩气保护, 在温度 1500°C 下终还原3h; 终还原后的液态合金及二次渣分离, 合金铸锭, 烟气经冷却系统冷却收集。金属产物为W-Fe-Mn-Nb系合金; 二次渣主要为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系, 无As、Pb等有毒有害元素; 烟气中主要富集As、Pb氧化物。

[0021] 实施例4: 脱水黑白钨混合渣、焦炭、 Al_2O_3 和 SiO_2 助剂(质量百分比分别为81%、8.5%、6.5%、4%)充分混合, 在温度 1100°C , 氮气保护条件预还原1h; 随后, 预还原产物在氩气保护, 在温度 1400°C 下终还原2h; 终还原后的液态合金及二次渣分离, 合金铸锭, 烟气经冷却系统冷却收集。金属产物为W-Fe-Mn-Nb系合金; 二次渣主要为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系, 无As、Pb等有毒有害元素; 烟气中主要富集As、Pb氧化物。

[0022] 实施例5: 脱水黑白钨混合渣、煤粉、 Al_2O_3 和 SiO_2 助剂(质量百分比分别为81%、8.5%、6.5%、4%)充分混合, 在温度 1150°C , 氮气保护条件预还原1.25h; 随后, 预还原产物在氩气保护, 在温度 1450°C 下终还原2.5h; 终还原后的液态合金及二次渣分离, 合金铸锭, 烟气经冷却系统冷却收集。金属产物为W-Fe-Mn-Nb系合金; 二次渣主要为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系, 无As、Pb等有毒有害元素; 烟气中主要富集As、Pb氧化物。

[0023] 实施例6: 脱水黑白钨混合渣、煤粉、 Al_2O_3 和 SiO_2 助剂(质量百分比分别为81%、8.5%、6.5%、4%)充分混合, 在温度 1200°C , 氮气保护条件预还原1.5h; 随后, 预还原产物在氩气保护, 在温度 1500°C 下终还原3h; 终还原后的液态合金及二次渣分离, 合金铸锭, 烟气经冷却系统冷却收集。金属产物为W-Fe-Mn-Nb系合金; 二次渣主要为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-$

SiO₂体系,无As、Pb等有毒有害元素;烟气中主要富集As、Pb氧化物。

[0024] 实施例7:脱水黑白钨混合渣、煤粉、Al₂O₃和SiO₂助剂(质量百分比分别为85%、7%、5%、3%)充分混合,在温度1100℃,氮气保护条件预还原1h;随后,预还原产物在氩气保护,在温度1400℃下终还原2h;终还原后的液态合金及二次渣分离,合金铸锭,烟气经冷却系统冷却收集。金属产物为W-Fe-Mn-Nb系合金;二次渣主要为CaO-Al₂O₃-SiO₂体系,无As、Pb等有毒有害元素;烟气中主要富集As、Pb氧化物。

[0025] 实施例8:脱水黑白钨混合渣、煤粉、Al₂O₃和SiO₂助剂(质量百分比分别为85%、7%、5%、3%)充分混合,在温度1150℃,氮气保护条件预还原1.25h;随后,预还原产物在氩气保护,在温度1450℃下终还原2.5h;终还原后的液态合金及二次渣分离,合金铸锭,烟气经冷却系统冷却收集。金属产物为W-Fe-Mn-Nb系合金;二次渣主要为CaO-Al₂O₃-SiO₂体系,无As、Pb等有毒有害元素;烟气中主要富集As、Pb氧化物。

[0026] 实施例9:脱水黑白钨混合渣、煤粉、Al₂O₃和SiO₂助剂(质量百分比分别为85%、7%、5%、3%)充分混合,在温度1200℃,氮气保护条件预还原1.5h;随后,预还原产物在氩气保护,在温度1500℃下终还原3h;终还原后的液态合金及二次渣分离,合金铸锭,烟气经冷却系统冷却收集。金属产物为W-Fe-Mn-Nb系合金;二次渣主要为CaO-Al₂O₃-SiO₂体系,无As、Pb等有毒有害元素;烟气中主要富集As、Pb氧化物。