



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112322914 B

(45) 授权公告日 2022.09.23

(21) 申请号 202011225346.3

审查员 殷晨亮

(22) 申请日 2020.11.05

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112322914 A

(43) 申请公布日 2021.02.05

(73) 专利权人 江西理工大学

地址 341000 江西省赣州市章贡区红旗大道86号

(72) 发明人 廖春发 邓攀 王旭 赵宝军

(74) 专利代理机构 赣州凌云专利事务所(普通合伙) 36116

专利代理师 曾上

(51) Int.Cl.

G22B 59/00 (2006.01)

G22B 7/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种白钨渣-烧结赤泥体系稀土元素改性提取方法

(57) 摘要

本发明涉及白钨渣和烧结赤泥资源化处理技术,具体是一种预处理白钨渣-烧结法赤泥体系中稀土元素活化提取的方法。本发明包括以下步骤:(1)白钨渣-烧结赤泥体系预处理;(2)N₂-H₂-CO联合活化;(3)高温综合还原;(4)产物分离收集。本发明针对黑白钨混合渣及烧结法赤泥进行资源化综合利用,变废为宝,减少了环境污染,增加了经济效益。回收得到的混合稀土氧化物-合金产物中混合稀土合金纯度高于99%,回收工艺流程简单,达到钨渣和赤泥高值化利用目的。

1. 一种白钨渣-烧结赤泥体系稀土元素改性提取方法,其特征是,包括以下步骤:

(1) 白钨渣-烧结赤泥体系预处理

以白钨渣、烧结法赤泥、二氧化硅为原料,原料中质量百分含量为:白钨渣占20~30%,烧结法赤泥占50~60%, SiO_2 占10~30%;

混合的原料调制成固液质量比为1:9的悬浮液,经压滤后滤饼在150℃条件下烘干脱水48h,随后脱水滤饼经球磨混合,颗粒平均粒径 $\leq 10\mu\text{m}$;

(2) N_2 - H_2 -CO联合活化

将步骤(1)中得到的混合物料在密封的活化平台布料,料层厚度500~600mm,底吹温度600~700℃的混合气体 N_2 - H_2 -CO中进行活化,活化时间为1~2h,其中 N_2 - H_2 -CO的摩尔比为6:2:2;

(3) 高温综合还原

在步骤(2)得到的活化产物中混入质量百分比为2%的氧化镧后,于1150~1250℃的熔池中熔化,氮气保护,熔池底部插入金属钨阴极,顶部插入石墨阳极,施加电压5.5~6.5V,通电还原时间1.5~2.5h;

(4) 产物分离收集

在熔池底部开口收集混合稀土氧化物-合金产物,顶部补充步骤(2)得到的活化产物与质量百分比为2%的氧化镧混合物。

2. 根据权利要求1所述的一种白钨渣-烧结赤泥体系稀土元素改性提取方法,其特征是:将白钨渣、烧结法赤泥、二氧化硅按质量百分比分别为20%、50%、30%混合调制成固液质量比为1:9的悬浮液,经压滤后滤饼在150℃条件下烘干脱水48h,随后脱水滤饼经球磨混合,颗粒平均粒径 $\leq 10\mu\text{m}$;将得到的混合物料在密封的活化平台布料,料层厚度500mm,底吹温度600℃的混合 N_2 - H_2 -CO气体中进行活化,活化时间为1h,其中 N_2 - H_2 -CO的摩尔比为6:2:2;在得到的活化产物中混入质量百分比为2%的氧化镧,在1150℃的熔池中熔化,氮气保护,熔池底部插入金属钨阴极,顶部插入石墨阳极,施加电压为5.5V,经通电还原时间1.5h后熔池底部开口收集混合稀土氧化物-合金产物,产物中混合稀土合金纯度高于99%。

一种白钨渣-烧结赤泥体系稀土元素改性提取方法

技术领域

[0001] 本发明涉及白钨渣和烧结赤泥资源化处理技术,具体是一种预处理白钨渣-烧结法赤泥体系中稀土元素活化提取的方法。

背景技术

[0002] 我国是世界上钨矿资源储量最丰富的国家,2017年我国APT年产量达10万吨,其中7.5万吨采用传统的碱分解法生产,年产生碱煮钨渣约8万吨。白钨渣作为一般固废,其中高值有价金属稀土主要有Sc、Y等。赤泥是提取氧化铝时排放的具有一定污染性的废渣,一般平均每生产1吨氧化铝,附带产生1.0~2.0吨赤泥。中国作为世界氧化铝生产国,每年排放的赤泥高达数百万吨。其中烧结法赤泥中稀土元素主要包括Pr、Nd、Sm、Dy等,具有重要的回收价值。因此,作为钨渣和赤泥处理大国,高值化利用其中稀土金属资源具有重要意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种白钨渣-烧结赤泥体系稀土元素改性提取方法。

[0004] 本发明的技术方案:一种白钨渣-烧结赤泥体系稀土元素改性提取方法,包括以下步骤:

[0005] (1) 白钨渣-烧结赤泥体系预处理

[0006] 以白钨渣、烧结法赤泥、二氧化硅为原料,原料中质量百分含量为:白钨渣占20~30%,烧结法赤泥占50~60%, SiO_2 占10~30%;

[0007] 混合的原料调制成固液质量比为1:9的悬浮液,经压滤后滤饼在150℃条件下烘干脱水48h,随后脱水滤饼经球磨混合,颗粒平均粒径 $\leq 10\mu\text{m}$;

[0008] (2) N_2 - H_2 -CO联合活化

[0009] 将步骤(1)中得到的混合物料在密封的活化平台布料,料层厚度500~600mm,底吹温度600~700℃的混合气体 N_2 - H_2 -CO中进行活化,活化时间为1~2h,其中 N_2 - H_2 -CO的摩尔比为6:2:2;

[0010] (3) 高温综合还原

[0011] 在步骤(2)得到的活化产物中混入质量百分比为2%的氧化镧后,于1150~1250℃的熔池中熔化,氮气保护,熔池底部插入金属钨阴极,顶部插入石墨阳极,施加电压5.5~6.5V,通电还原时间1.5~2.5h;

[0012] (4) 产物分离收集

[0013] 在熔池底部开口收集混合稀土氧化物-合金产物,顶部补充步骤(2)得到的活化产物与质量百分比为2%的氧化镧混合物。

[0014] 本发明针对黑白钨混合渣及烧结法赤泥进行资源化综合利用,变废为宝,减少了环境污染,增加了经济效益。回收得到的混合稀土氧化物-合金产物中混合稀土合金纯度高于99%,回收工艺流程简单,达到钨渣和赤泥高值化利用目的。

具体实施方式

[0015] 实施例1:将白钨渣、烧结法赤泥、二氧化硅按质量百分比分别为25%、55%、20%混合调制成固液质量比为1:9的悬浮液,经压滤后滤饼在150℃条件下烘干脱水48h,随后脱水滤饼经球磨混合,颗粒平均粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 。脱水干燥物料在密封的活化平台布料,料层厚度550mm,底吹温度650℃的混合 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CO}$ 气体(摩尔比为6:2:2),进行活化,活化时间为1.5h。活化产物混入质量百分比2%的氧化镧(La_2O_3),在1200℃的熔池中熔化,氮气保护,熔池底部插入金属钨阴极,顶部插入石墨阳极,施加电压控制为6V,经通电还原时间2h后熔池底部开口收集混合稀土氧化物-合金产物,产物中混合稀土合金纯度高于99%,可作为进一步制取稀土金属的原料,二次渣可作为水泥生产原料。

[0016] 实施例2:将白钨渣、烧结法赤泥、二氧化硅按质量百分比分别为20%、50%、30%混合调制成固液质量比为1:9的悬浮液,经压滤后滤饼在150℃条件下烘干脱水48h,随后脱水滤饼经球磨混合,颗粒平均粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 。脱水干燥物料在密封的活化平台布料,料层厚度500mm,底吹温度600℃的混合 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CO}$ 气体(摩尔比为6:2:2)进行活化,活化时间为1h。活化产物混入质量百分比2%的氧化镧(La_2O_3),在1150℃的熔池中熔化,氮气保护,熔池底部插入金属钨阴极,顶部插入石墨阳极,施加电压控制为5.5V,经通电还原时间1.5h后熔池底部开口收集混合稀土氧化物-合金产物,产物中混合稀土合金纯度高于99%,可作为进一步制取稀土金属的原料,二次渣可作为水泥生产原料。

[0017] 实施例3:将白钨渣、烧结法赤泥、二氧化硅按质量百分比分别为30%、60%、10%混合调制成固液质量比为1:9的悬浮液,经压滤后滤饼在150℃条件下烘干脱水48h,随后脱水滤饼经球磨混合,颗粒平均粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 。脱水干燥物料在密封的活化平台布料,料层厚度600mm,底吹温度700℃的混合 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CO}$ 气体(摩尔比为6:2:2)进行活化,活化时间为2h。活化产物混入质量百分比2%的氧化镧(La_2O_3),在1250℃的熔池中熔化,氮气保护,熔池底部插入金属钨阴极,顶部插入石墨阳极,施加电压控制为6.5V,经通电还原时间2.5h后熔池底部开口收集混合稀土氧化物-合金产物,产物中混合稀土合金纯度高于99%,可作为进一步制取稀土金属的原料,二次渣可作为水泥生产原料。

[0018] 实施例4:将白钨渣、烧结法赤泥、二氧化硅按质量百分比分别为30%、50%、20%混合调制成固液质量比为1:9的悬浮液,经压滤后滤饼在150℃条件下烘干脱水48h,随后脱水滤饼经球磨混合,颗粒平均粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 。脱水干燥物料在密封的活化平台布料,料层厚度525mm,底吹温度625℃的混合 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CO}$ 气体(摩尔比为6:2:2)进行活化,活化时间为1.25h。活化产物混入质量百分比2%的氧化镧(La_2O_3),在1175℃的熔池中熔化,氮气保护,熔池底部插入金属钨阴极,顶部插入石墨阳极,施加电压控制为5.8V,经通电还原时间1.75h后熔池底部开口收集混合稀土氧化物-合金产物,产物中混合稀土合金纯度高于99%,可作为进一步制取稀土金属的原料,二次渣可作为水泥生产原料。

[0019] 实施例5:将白钨渣、烧结法赤泥、二氧化硅按质量百分比分别为20%、60%、20%混合调制成固液质量比为1:9的悬浮液,经压滤后滤饼在150℃条件下烘干脱水48h,随后脱水滤饼经球磨混合,颗粒平均粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 。脱水干燥物料在密封的活化平台布料,料层厚度575mm,底吹温度675℃的混合 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-CO}$ 气体(摩尔比为6:2:2)进行活化,活化时间为1.75h。活化产物混入质量百分比2%的氧化镧(La_2O_3),在1225℃的熔池中熔化,氮气保护,熔池底部插入金属钨阴极,顶部插入石墨阳极,施加电压控制为6.25V,经通电还原时间2.25h后熔

池底部开口收集混合稀土氧化物-合金产物,产物中混合稀土合金纯度高于99%,可作为进一步制取稀土金属的原料,二次渣可作为水泥生产原料。