



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107236860 B

(45)授权公告日 2019.08.30

(21)申请号 201710344242.6
 (22)申请日 2017.05.16
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107236860 A
 (43)申请公布日 2017.10.10
 (73)专利权人 中国科学院地球化学研究所
 地址 550000 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号
 (72)发明人 顾汉念 温汉捷 王宁 罗重光 刘世荣
 (74)专利代理机构 东莞市中正知识产权事务所 (普通合伙) 44231
 代理人 张萍
 (51)Int.Cl.
 C22B 1/02(2006.01)

C22B 3/10(2006.01)
 C22B 3/44(2006.01)
 C22B 34/24(2006.01)
 C22B 34/12(2006.01)
 C22B 21/00(2006.01)
 C01B 33/32(2006.01)
 C01F 7/34(2006.01)
 C01F 7/56(2006.01)

(56)对比文件

CN 105624396 A, 2016.06.01,
 CN 105568003 A, 2016.05.11,
 CA 2916921 A1, 2015.01.15,
 WO 2016139460 A1, 2016.09.09,
 JP 4183926 B2, 2008.11.19,
 CN 103361495 A, 2013.10.23,

审查员 武梦艳

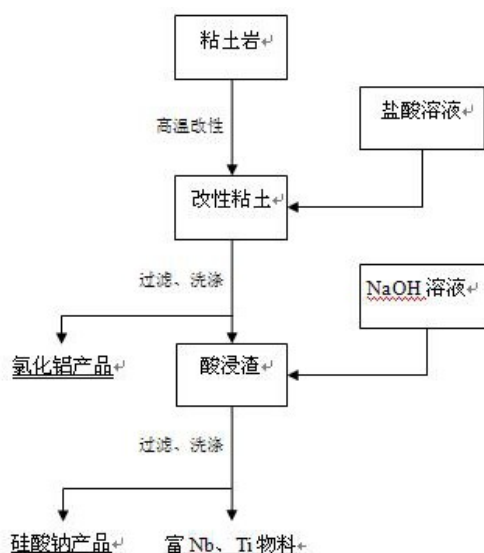
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种从粘土岩回收铝和硅并富集铌和钛的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从粘土岩回收铝和硅并富集铌和钛的方法,具体的,高温焙烧活化,分别分离并回收铝、硅,进而最终得到铌、钛的富集物料。包括以下步骤:将粘土岩破碎、磨粉,550~900℃高温焙烧活化,用盐酸处理回收其中的铝,再用氢氧化钠溶液进行反应回收其中的硅,并用稀氢氧化钠进行洗涤,最终所得残渣即为铌钛富集料;所得的富Nb和Ti物料中Nb、Ti的回收率在80%以上,含量比起原样富集5-8倍以上,物料中Nb的含量可达4280 μg/g, TiO₂含量可达81%,是重要的Nb、Ti资源,可进行进一步的深加工。



1. 一种从粘土岩回收铝和硅并富集铌和钛的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 样品准备:将含Nb491-534 μ g/g,Al₂O₃35%,SiO₂ 40%,TiO₂ 8.8%的粘土岩样品,采用粉碎机将粘土岩样品粉碎至100目,备用;

(2) 高温焙烧活化:将步骤(1)粉碎后的粘土岩样品,放在马弗炉中,加热至850℃进行焙烧处理,并保温2h;

(3) 称取10g焙烧处理后样品,量取100mL 10%的盐酸溶液,将盐酸与焙烧后的粘土岩样品放到有盖子的反应器中反应,逐渐加热反应器至沸腾,搅拌反应30-60分钟,过滤分离残渣并洗涤2-3次,滤液为氯化铝副产品;

(4) 向上述步骤(3)的残渣中按固液比1g:5mL加入20%的氢氧化钠溶液,并充分搅拌;在75℃反应1h后,过滤分离残渣并用稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,滤液为硅酸钠副产品,残渣为富Nb、Ti物料。

2. 根据权利要求1所述的一种从粘土岩回收铝和硅并富集铌和钛的方法,其特征在于:所述步骤(1)中粘土岩主要组成矿物相为高岭石族粘土矿物、钛质和铁质矿物。

一种从粘土岩回收铝和硅并富集铌和钛的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀有元素铌的富集,具体地说,涉及粘土岩中铌和钛的富集方法。

背景技术

[0002] 铌(Niobium, Nb)是一种应用极其广泛的稀有金属,具有熔沸点高、耐腐蚀、抗疲劳、抗变形、热电传导性能好、超导性能极佳等特点,尤其在现代钢铁工业中发挥着非常重要的作用。Nb在地壳的克拉克值为 24×10^{-6} ,地球上有多处独立的铌矿床,但铌矿床的分布很集中(郭青蔚和王肇信, 2009; Gibson et al., 2015),主要分布于巴西、加拿大,仅巴西铌资源储量就占到了全球总储量的95% (USGS, 2016)。我国铌矿储量仅1.85万吨,且都属于多金属共生矿床,Nb品位低(郭青蔚和王肇信, 2009)。铌矿及铌制品的对外依存度高达90%。不难看出,Nb资源已经越来越成为我国重要的紧缺性、战略性资源。

[0003] 在川黔滇交界的玄武岩古风化壳型沉积岩(宣威组底部粘土岩)中发现有Nb矿化现象,含量一般在数百 $\mu\text{g/g}$ 。根据“稀有金属矿产地质勘查规范(DZ/T 0203-2002)”之标准,风化壳类型Nb矿床所要求的工业品位是160~200 $\mu\text{g/g}$,预测仅贵州西部潜在 Nb_2O_5 资源量约100万吨以上。该类Nb资源主要在粘土岩中,与钛的伴生关系密切,可能属于一种新型矿床类型(Dai et al., 2010)。然而,对该类Nb资源的选冶工艺研究极少。

[0004] 该类Nb矿资源的特点是组成矿物的粒径细小,平均地,矿物颗粒粒径在1-2微米以下。另外,一般来说,若分选粒度小于30微米或含泥量(<20 微米)超过25%时,传统的物理分选方法和设备分选效果极差,难以对其中的目标矿物和脉石矿物进行分离。因此,开发新的方法从粘土岩中富集Nb和Ti,并进行综合利用其中的Al、Si,具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种富集铌、钛的方法,同时综合利用其中其它有价值组份。

[0006] 本发明采用的技术方案是:

[0007] 一种从粘土岩中回收其中的铝、硅,同时富集铌和钛的方法,具体的,高温焙烧活化,分别分离并回收铝、硅,进而最终得到铌、钛的富集物料。包括以下步骤:将粘土岩破碎、磨粉,550~900 $^{\circ}\text{C}$ 高温焙烧活化,用盐酸处理回收其中的铝,再用氢氧化钠溶液进行反应回收其中的硅,并用稀氢氧化钠进行洗涤,最终所得残渣即为铌钛富集料。

[0008] 其具体步骤如下:

[0009] 第一步,样品准备,破碎含Nb的粘土岩样品,采用一般的粉碎机将粘土岩样品粉碎至100目左右即可。

[0010] 第二步,将粉碎后的粘土岩样品,放在马弗炉中,进行焙烧处理,并保温一段时间。

[0011] 第三步,称取一定量焙烧处理后样品,量取一定体积的盐酸溶液,将盐酸与焙烧后的粘土岩样品放到有盖子的反应器中反应,逐渐加热反应器至沸腾,加热时保持水分不流失。搅拌反应30-60分钟,过滤分离残渣并洗涤2-3次,滤液为氯化铝副产品。

[0012] 第四步,向上述残渣中加入氢氧化钠溶液,并充分搅拌。反应1h后,过滤分离残渣

并用稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,滤液为硅酸钠副产品,残渣为富Nb、Ti物料。

[0013] 优选的,含铌粘土岩主要组成矿物相为高岭石族粘土矿物、钛质和铁质矿物,其中 Al_2O_3 约35-40%, SiO_2 约40-45%, TiO_2 约3-9%,Nb含量仅约为200-500 $\mu g/g$ 。

[0014] 优选的,高温焙烧温度为550~900 $^{\circ}C$ 。

[0015] 优选的,盐酸回收铝时,盐酸用量为粘土样品中 Al_2O_3 所需盐酸理论量的2倍,反应条件为煮沸条件,反应时间为20~60分钟。

[0016] 优选的,氢氧化钠溶液回收硅时,常温至75 $^{\circ}C$ 条件下,搅拌反应1小时,溶液浓度20%,固液比为1g: 5mL,反应后过滤分离,残渣需通过稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,充分洗去其中的硅。

[0017] 可选的,在盐酸溶液提取铝、氢氧化钠溶液提取硅过程中,分别生产氯化铝溶液和硅酸钠溶液;氯化铝可以回收利用,也可通过沉淀回收利用铝;硅酸钠也可以作用副产品加以利用。

[0018] 优选的,所得残渣中二氧化钛含量可达81%,Nb含量可达4280 $\mu g/g$;比起原样,残渣中Ti和Nb富集8倍左右,可以作用富Nb、Ti物料。

[0019] 有益效果:本发明与已有技术相比具有以下优点:

[0020] 一、提供从含Nb极低的粘土中富集Nb、Ti的方法,是一种富集Nb、Ti重要的方法,该方法中不使氢氟酸等腐蚀性酸,无环境污染,所得溶液中的Al和Si均可以作为重要的副产品回收利用。

[0021] 二、所得的富Nb和Ti物料中Nb、Ti的回收率在80%以上,含量比起原样富集5-8倍以上,物料中Nb的含量可达4280 $\mu g/g$, TiO_2 含量可达81%,是重要的Nb、Ti资源,可进行进一步的深加工。

附图说明

[0022] 附图1为是从粘土岩中回收Al、Si产品,富集Nb、Ti的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例,对本发明作进一步描述:

[0024] 实例1

[0025] 第一步,样品准备,将含Nb约200 $\mu g/g$, Al_2O_3 约37%, SiO_2 约45%, TiO_2 约3%的粘土岩样品粉碎至100目左右。

[0026] 第二步,将粉碎后的粘土岩样品,放在马弗炉中,加热至650 $^{\circ}C$ 进行焙烧处理,并保温2小时。

[0027] 第三步,称取10 g焙烧处理后样品,量取100 mL 10% 的盐酸溶液,将盐酸与焙烧后的粘土岩样品放到有盖子的反应器中反应,逐渐加热反应器至沸腾,搅拌反应30-60 分钟,过滤分离残渣,并洗涤2-3次,滤液为氯化铝副产品。

[0028] 第四步,向上述残渣中按固液比1g:5mL加入20%的氢氧化钠溶液,并充分搅拌。50 $^{\circ}C$ 条件下反应1h,过滤分离残渣,并用稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,滤液为硅酸钠溶液副产品,洗后残渣含Nb量为1150 $\mu g/g$ 、含 TiO_2 量为22.8%,分别富集5-6倍。

[0029] 实例2

[0030] 第一步,样品准备,将含Nb约491-534 $\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 约35%, SiO_2 约40%, TiO_2 约8.8%的粘土岩样品粉碎至100目左右。

[0031] 第二步,将粉碎后的粘土岩样品,放在马弗炉中,加热至850 $^\circ\text{C}$ 进行焙烧处理,并保温2小时。

[0032] 第三步,称取10 g焙烧处理后样品,量取100 mL 10% 的盐酸溶液,将盐酸与焙烧后的粘土岩样品放到有盖子的反应器中反应,逐渐加热反应器至沸腾,搅拌反应30-60 分钟,过滤分离残渣,并洗涤2-3次,滤液为氯化铝副产品。

[0033] 第四步,向上述残渣中按固液比1g:5mL加入20%的氢氧化钠溶液,并充分搅拌。在常温25 $^\circ\text{C}$ 条件下反应1h,过滤分离残渣,并用稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,滤液为硅酸钠副产品,洗后残渣含Nb量为2160 $\mu\text{g/g}$,含 TiO_2 量为39.67%,富集4.5倍。

[0034] 实例3

[0035] 第一步,样品准备,将含Nb约491-534 $\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 约35%, SiO_2 约40%, TiO_2 约8.8%的粘土岩样品粉碎至100目左右。

[0036] 第二步,将粉碎后的粘土岩样品,放在马弗炉中,加热至850 $^\circ\text{C}$ 进行焙烧处理,并保温2小时。

[0037] 第三步,称取10 g焙烧处理后样品,量取100 mL 10% 的盐酸溶液,将盐酸与焙烧后的粘土岩样品放到有盖子的反应器中反应,逐渐加热反应器至沸腾,搅拌反应30-60 分钟,过滤分离残渣,并洗涤2-3次,滤液为氯化铝副产品。

[0038] 第四步,向上述残渣中按固液比1g:5mL加入20%的氢氧化钠溶液,并充分搅拌。在50 $^\circ\text{C}$ 条件下反应1h,过滤分离残渣,并用稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,滤液为硅酸钠副产品,洗后残渣含Nb量为4000 $\mu\text{g/g}$,含 TiO_2 量为75.17%,富集8倍以上。

[0039] 实例4

[0040] 第一步,样品准备,将含Nb约491-534 $\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 约35%, SiO_2 约40%, TiO_2 约8.8%的粘土岩样品粉碎至100目左右。

[0041] 第二步,将粉碎后的粘土岩样品,放在马弗炉中,加热至850 $^\circ\text{C}$ 进行焙烧处理,并保温2小时。

[0042] 第三步,称取10 g焙烧处理后样品,量取100 mL 10% 的盐酸溶液,将盐酸与焙烧后的粘土岩样品放到有盖子的反应器中反应,逐渐加热反应器至沸腾,搅拌反应30-60 分钟,过滤分离残渣,并洗涤2-3次,滤液为氯化铝副产品。

[0043] 第四步,向上述残渣中按固液比1g:5mL加入20%的氢氧化钠溶液,并充分搅拌。在75 $^\circ\text{C}$ 条件下反应1h,过滤分离残渣,并用稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,滤液为硅酸钠副产品,洗后残渣含Nb量为4280 $\mu\text{g/g}$,含 TiO_2 量为80.5%,富集约9倍。

[0044] 实例5

[0045] 第一步,样品准备,将含Nb约491-534 $\mu\text{g/g}$, Al_2O_3 约35%, SiO_2 约40%, TiO_2 约8.8%的粘土岩样品粉碎至100目左右。

[0046] 第二步,将粉碎后的粘土岩样品,放在马弗炉中,加热至850 $^\circ\text{C}$ 进行焙烧处理,并保温2小时。

[0047] 第三步,称取10 g焙烧处理后样品,量取100 mL 10% 的盐酸溶液,将盐酸与焙烧后的粘土岩样品放到有盖子的反应器中反应,逐渐加热反应器至沸腾,搅拌反应30-60 分

钟,过滤分离残渣,并洗涤2-3次,滤液为氯化铝副产品。

[0048] 第四步,向上述残渣中按固液比1g:5mL加入20%的氢氧化钠溶液,并充分搅拌。在100℃条件下反应1h,过滤分离残渣,并用稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,滤液为硅酸钠副产品,洗后残渣含Nb量为3760 μg/g,含TiO₂量为69.17%,富集近8倍。

[0049] 实例6

[0050] 第一步,样品准备,将含Nb约491-534 μg/g,Al₂O₃约35%,SiO₂约40%, TiO₂约8.8%的粘土岩样品粉碎至100目左右。

[0051] 第二步,将粉碎后的粘土岩样品,放在马弗炉中,加热至550℃进行焙烧处理,并保温2小时。

[0052] 第三步,称取10 g焙烧处理后样品,量取100 mL 10% 的盐酸溶液,将盐酸与焙烧后的粘土岩样品放到有盖子的反应器中反应,逐渐加热反应器至沸腾,搅拌反应20分钟,过滤分离残渣,并洗涤2-3次,滤液为氯化铝副产品。

[0053] 第四步,向上述残渣中按固液比1g:5mL加入20%的氢氧化钠溶液,并充分搅拌。50℃条件下反应1h,过滤分离残渣,并用稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,滤液为硅酸钠副产品,洗后残渣含Nb量为1750 μg/g、含TiO₂量为33%。

[0054] 实例7

[0055] 第一步,样品准备,将含Nb约491-534 μg/g,Al₂O₃约35%,SiO₂约40%, TiO₂约8.8%的粘土岩样品粉碎至100目左右。

[0056] 第二步,将粉碎后的粘土岩样品,放在马弗炉中,加热至900℃进行焙烧处理,并保温2小时。

[0057] 第三步,称取10 g焙烧处理后样品,量取100 mL 10% 的盐酸溶液,将盐酸与焙烧后的粘土岩样品放到有盖子的反应器中反应,逐渐加热反应器至沸腾,搅拌反应20分钟,过滤分离残渣,并洗涤2-3次,滤液为氯化铝副产品。

[0058] 第四步,向上述残渣中按固液比1g:5mL加入20%的氢氧化钠溶液,并充分搅拌。50℃条件下反应1h,过滤分离残渣,并用稀氢氧化钠溶液洗涤2-3次,滤液为硅酸钠副产品,洗后残渣含Nb量为3020 μg/g、含TiO₂量为56.7%,富集约6倍。

[0059] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

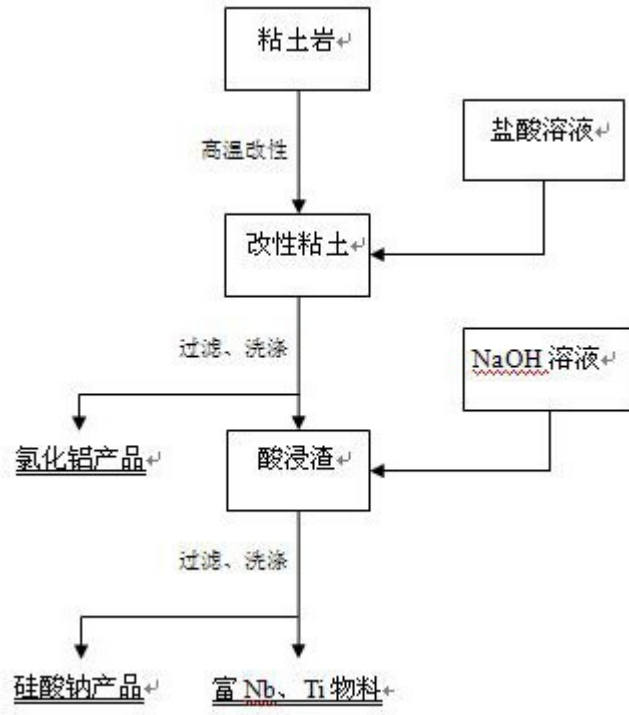


图1