



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107935005 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201610892659.1

(22)申请日 2016.10.12

(71)申请人 北京矿冶研究总院

地址 100160 北京市丰台区南四环西路188
号总部基地十八区23号楼

(72)发明人 蒋训雄 范艳青 蒋伟 张登高
汪胜东 冯林永 李达 靳冉公
赵峰 刘巍 白旭阳

(74)专利代理机构 北京蓝智辉煌知识产权代理
事务所(普通合伙) 11345

代理人 陈红 杜秀科

(51)Int.Cl.

C01F 7/06(2006.01)

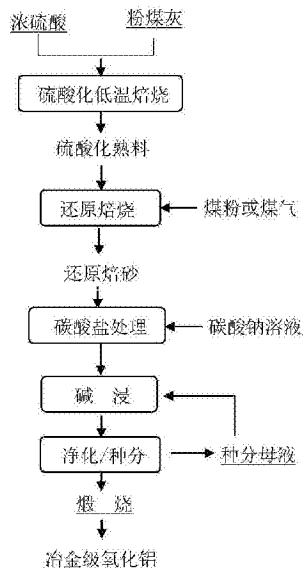
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

粉煤灰碳酸盐溶液预处理及氧化铝提取的方法

(57)摘要

本发明公开了一种粉煤灰碳酸盐溶液预处理及氧化铝提取的方法，属于粉煤灰综合利用技术领域。将粉煤灰与浓硫酸或硫酸铵按一定比例配成混合料，将混合料在200~500℃焙烧得到硫酸化熟料，然后与煤粉等还原剂在650~900℃下快速还原焙烧得到还原焙砂；还原焙砂用碳酸盐溶液预处理后，经低温拜耳法浸出、铝酸钠溶液净化、种分、氢氧化铝煅烧制备冶金级氧化铝。本发明通过碳酸盐浆化预处理，脱除粉煤灰中的硫，降低了后续低温拜耳法生产氧化铝的碱耗，减少了残硫对种分作业的影响，特别适合循环流化床高铝粉煤灰提取氧化铝。具有流程短、能耗低、碱耗低、回收率高、氧化铝产品质量好等特点。



1. 粉煤灰碳酸盐溶液预处理及氧化铝提取的方法,其特征在于,在粉煤灰提取氧化铝工艺的碱浸步骤之前,将粉煤灰或再焙烧处理后的粉煤灰与适量碳酸盐溶液混合浆化一段时间,然后过滤,滤饼用氢氧化钠溶液浸出氧化铝,滤液经处理后循环使用。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碳酸盐溶液为碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢铵中的一种溶液或多种混合溶液;所述碳酸盐溶液优选碳酸钠溶液,混合浆化温度30-100℃,浆化时间30-240min。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的再焙烧处理后的粉煤灰为:粉煤灰用浓硫酸或硫酸铵进行硫酸化低温焙烧,然后再经还原焙烧脱硫后所得到的还原焙砂。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 硫酸化低温焙烧:将粉煤灰与浓硫酸按一定比例配成混合料,将混合料按照一定的升温速度升温至200-500℃后进行焙烧,焙烧时间1-48h,得到硫酸化熟料;

(2) 还原焙烧:将上述步骤(1)得到的硫酸化熟料与还原剂一起在一定温度下进行还原焙烧,得到还原焙砂和含硫烟气,含硫烟气收集后制酸返回步骤(1)循环使用;

(3) 碳酸盐溶液预处理:将上述步骤(2)得到的还原焙砂用碳酸盐溶液混合浆化一段时间,然后过滤得到预处理后焙砂;

(4) 低温拜耳法浸出:将上述步骤(3)得到的预处理后焙砂用含氢氧化钠的溶液进行碱浸铝,浸出完成后液固分离得到铝酸钠溶液;

(5) 制备氧化铝:将上述步骤(4)所得到的铝酸钠溶液净化后,经种分或碳分制备氢氧化铝,然后固液分离得到氢氧化铝和母液,氢氧化铝经煅烧生产氧化铝,母液返回步骤(4)循环使用。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(1)中浓硫酸总加入量按H₂SO₄与粉煤灰中Al₂O₃摩尔数比3:1-5:1加入,硫酸质量浓度≥85%。

6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(1)中将混合料按照0.5-5℃/min的升温速度升温至200-350℃后进行焙烧,焙烧时间0.5-8h。

7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(1)中的硫酸化低温焙烧采用回转式设备,所述回转式设备为回转窑、回转筒、螺旋混拌设备中的一种或多种;硫酸化低温焙烧设备优选回转窑,控制回转窑中物料的升温速度为0.5-2℃/min,其中在80-150℃段的停留时间不小于30min。

8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(2)中还原剂为煤粉、煤矸石粉、煤气、天然气、硫磺或石油焦中的一种或多种,还原剂的配入量根据粉煤灰中的氧化铝含量及粉煤灰中的残炭量调节。焙烧温度650-900℃,焙烧时间0.1-60min,还原焙烧时间优选0.1-15min。

9. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(3)所述的碳酸盐溶液为碳酸钠溶液,混合浆化时间30-180min,浆化温度40-80℃。

10. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,步骤(4)所述低温拜耳法浸出,其浸出条件为:浸出温度≤150℃,配料分子比 $\alpha_k=0.8-2.0$,氢氧化钠浓度50-300g/L,浸出时间30-180min,石灰添加量0-15%。

11. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述粉煤灰循环流化床炉粉煤灰、煤粉炉粉煤灰、层燃炉粉煤灰、旋风炉粉煤灰中的一种或多种,优选循环流化床炉粉煤灰。

粉煤灰碳酸盐溶液预处理及氧化铝提取的方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉煤灰的综合利用,涉及粉煤灰生产氧化铝的方法,尤其是粉煤灰碳酸盐溶液预处理及氧化铝提取的方法。

背景技术

[0002] 煤炭燃烧过程产生大量粉煤灰,除少部分用于水泥建材生产原料而得到部分利用外,大部分粉煤灰堆存,不仅占用大量土地资源,而且对环境污染严重。我国有大量高铝煤,燃烧发电过程产出大量高铝粉煤灰,其粉煤灰中铝含量更是高达40-60%,具有较高的提取铝价值。但由于粉煤灰中的铝硅比很低,传统的氧化铝生产工艺难以适应处理粉煤灰,需要采用适合粉煤灰特点的工艺技术,目前国内外研究的粉煤灰生产氧化铝方法大致分为碱法、酸法、铵法、酸碱联合法等。

[0003] 碱法包括直接烧结法、预脱硅-烧结法等。碱法由于需要加入大量石灰或石灰石粉进行烧结,烧结量大、能耗高,且每生产1吨氧化铝需产出4-10吨硅钙渣,渣量为粉煤灰原灰的1.5-3倍,该硅钙渣类似氧化铝工业中的烧结法赤泥,如何消纳处置这些新渣面临更大困难。

[0004] 酸法生产氧化铝由于不需要成渣药剂,提取氧化铝后的残渣量少,符合减量化综合利用工业固废的要求。但由于粉煤灰中铝主要以莫来石或其它化学活性低的铝硅酸盐形式存在,直接酸浸困难,需要采用浓硫酸高温浸出或加压盐酸浸出或氟化物助溶浸出,介质腐蚀性强,设备材质要求高、造价高,铝浸出率较低,氧化铝的生产能耗高、成本高。

[0005] 铵法则通过硫酸铵与粉煤灰混合焙烧,然后用水或稀酸浸出焙烧熟料中的铝。CN103086410A公开的粉煤灰硫酸铵混合焙烧制备氧化铝的方法中,其工艺包括生料制备、熟料烧成、熟料溶出、高硅渣分离洗涤、硫酸铝铵溶液一次除铁、硫酸铝铵溶液二次除铁、一次除铁精制液还原、硫酸铝铵精制液溶液分解、粗氢氧化铝分离洗涤、粗氢氧化铝脱硫、氢氧化铝分离洗涤和氢氧化铝焙烧等主要工序,流程复杂。由于硫酸铵焙烧中,除铝转化为硫酸铝或硫酸铝铵外,粉煤灰中的铁等杂质也转变为水溶性的硫酸盐,导致沉淀出的氢氧化铝含有大量杂质而需要后续的进一步碱法处理。沉铝后的硫酸铵溶液需要浓缩结晶析出硫酸铵以便返回混合焙烧配料,能耗高。

[0006] 酸碱联合法主要是先通过浓硫酸熟化将粉煤灰中的氧化铝转化为硫酸铝,得到硫酸化熟料,然后将硫酸化熟料进行还原焙烧得到还原焙砂,还原焙砂再经碱浸出提取氧化铝。解决了传统酸法处理粉煤灰中浸出选择性差,溶液净化困难的难题,无需传统硫酸法中的浓缩结晶硫酸铝、硫酸铝脱水等高耗能过程。与传统碱法处理粉煤灰工艺相比,避免了高耗能的烧结工序,无需添加石灰石粉、石灰等造渣剂,浸出渣量大幅减少。CN104445313A公开了一种从粉煤灰中酸碱联合提取氧化铝的方法,其过程包括硫酸熟化、还原焙烧、焙砂碱浸、制备氧化铝等工序。酸碱联合法利用浓硫酸高温反应强化了粉煤灰中主要物相莫来石的分解,铝矿物的硫酸化转化率高,同时又通过还原焙烧将硫酸铝转化为 γ -氧化铝,从而使氧化铝与二氧化硅解离,并保证了焙砂中的氧化铝的碱溶反应活性,实现低温低碱拜耳

法溶出和生产冶金级氧化铝。由于熟化配料时酸灰比较大，熟化过程物料容易结窑，CN104787788A公开了高铝粉煤灰生产氧化铝的方法，其通过分批拌酸可解决结窑问题，但工艺过程复杂、氧化铝硫酸化转化率不稳定。

[0007] 此外，由于钙、钾、钠等存在的原因，导致粉煤灰或再焙烧处理后的粉煤灰中含有少量硫，这部分硫如果不预先除去，在采用拜耳法生产氧化铝时，不仅导致碱耗增加，而且因其在过程中不断积累，影响后续的种分作业和氧化铝质量。

发明内容

[0008] 本发明的目的是为了克服现有粉煤灰提取氧化铝技术中的不足，提供一种粉煤灰碳酸盐溶液预处理及氧化铝提取的方法，目的是通过碳酸盐浆化预处理，脱除粉煤灰或再焙烧处理后粉煤灰中的硫，降低后续低温拜耳法提取氧化铝的碱耗和减少对种分作业的影响；同时，通过控制熟化过程的物料升温速度，进而调控熟化反应速度，从而避免物料结窑并提高硫酸利用率。

[0009] 为实现上述发明目的，本发明的技术方案如下。

[0010] 粉煤灰碳酸盐溶液预处理及氧化铝提取的方法，其特征在于，在粉煤灰提取氧化铝工艺的碱浸步骤之前，将粉煤灰或再焙烧处理后的粉煤灰与适量碳酸盐溶液混合浆化一段时间，然后过滤，滤饼用氢氧化钠溶液浸出氧化铝，滤液经处理后循环使用。所述的碳酸盐溶液为碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢铵溶液或前述多种碳酸盐混合溶液。

[0011] 进一步地，所述的碳酸盐溶液为碳酸钠溶液，混合浆化温度30-100℃，浆化时间30-240min。

[0012] 进一步地，所述的再焙烧处理后的粉煤灰为：粉煤灰用浓硫酸或硫酸铵进行硫酸化低温焙烧，然后再经过还原焙烧脱硫后所得到的还原焙砂。

[0013] 进一步地，本发明的粉煤灰碳酸盐溶液预处理及氧化铝提取的方法，其特征在于，包括以下步骤：

[0014] (1) 硫酸化低温焙烧：将粉煤灰与浓硫酸按一定比例配成混合料，将混合料按照一定的升温速度升温至200-500℃后进行焙烧，焙烧时间1-48h，得到硫酸化熟料；

[0015] (2) 还原焙烧：将上述步骤(1)得到的硫酸化熟料与还原剂一起在一定温度下进行还原焙烧，得到还原焙砂和含硫烟气，含硫烟气收集后制酸返回步骤(1)循环使用；

[0016] (3) 碳酸盐溶液预处理：将上述步骤(2)得到的还原焙砂用碳酸盐溶液混合浆化一段时间，然后过滤得到预处理后焙砂；

[0017] (4) 低温拜耳法浸出：将上述步骤(3)得到的预处理后焙砂用含氢氧化钠的溶液进行碱浸铝，浸出完成后液固分离得到铝酸钠溶液；

[0018] (5) 制备氧化铝：将上述步骤(4)所得到的铝酸钠溶液净化后，经种分或碳分制备氢氧化铝，然后固液分离得到氢氧化铝和母液，氢氧化铝经煅烧生产氧化铝，母液返回步骤(4)循环使用。

[0019] 进一步地，步骤(1)中浓硫酸总加入量按H₂SO₄与粉煤灰中Al₂O₃摩尔数比3:1-5:1加入，硫酸质量浓度≥85%。

[0020] 进一步地，步骤(1)中将混合料按照0.5-5℃/min的升温速度升温至200-350℃后进行焙烧，焙烧时间0.5-8h。硫酸化低温焙烧采用回转式设备，所述回转式设备为回转窑、

回转筒、螺旋混拌设备中的一种或多种。

[0021] 进一步地，步骤(1)的熟化设备为回转窑，控制回转窑中物料的升温速度为0.5-2 °C/min，其中在80-150°C段的停留时间不小于30min。

[0022] 进一步地，步骤(2)中还原剂为煤粉、煤矸石粉、煤气、天然气、硫磺或石油焦中的一种或多种，还原剂的配入量根据粉煤灰中的氧化铝含量及粉煤灰中的残炭量调节。

[0023] 进一步地，步骤(2)所述的还原焙烧为快速流态化焙烧，焙烧炉为循环流态化焙烧炉、气态悬浮焙烧炉或流态闪速焙烧炉中的一种，焙烧温度650-900°C，焙烧时间0.1-60min，优选0.1-15min。

[0024] 进一步地，步骤(3)所述的碳酸盐溶液为碳酸钠溶液，混合浆化时间30-180min，浆化温度40-80°C。

[0025] 进一步地，步骤(4)所述低温拜耳法浸出，其浸出条件为：浸出温度≤150°C，配料分子比 $\alpha_k=0.8-2.0$ ，氢氧化钠浓度50-300g/L，浸出时间30-180min，石灰添加量0-15%。

[0026] 进一步地，所述粉煤灰为循环流化床炉粉煤灰、煤粉炉粉煤灰、层燃炉粉煤灰、旋风炉粉煤灰中的一种或多种，优选循环流化床炉粉煤灰。

[0027] 本发明的有益技术效果如下：通过碳酸盐浆化预处理，脱除粉煤灰或再焙烧处理后粉煤灰中的硫，降低了后续低温拜耳法生产氧化铝的碱耗，减少了残硫对种分作业的影响，特别适合循环流化床高铝粉煤灰提取氧化铝；同时，通过控制硫酸化低温焙烧过程的物料升温速度，进而调控硫酸化反应速度，从而避免物料结窑，并提高了硫酸利用率和铝的硫酸化转化率。具有流程短、能耗低、碱耗低、回收率高、氧化铝产品质量好等特点。

附图说明

[0028] 附图为本发明的方法的原则流程图。

具体实施方式

[0029] 以下结合附图对本发明做出进一步说明。

[0030] 将粉煤灰与浓硫酸按一定比例配成混合料，将混合料按照一定的升温速度升温至200-500°C后进行焙烧，焙烧时间1-48h，得到硫酸化熟料；将硫酸化熟料与还原剂一起在650-900°C下还原焙烧，得到还原焙砂和含硫烟气，含硫烟气收集后制酸返回硫酸熟化循环使用；将得到的还原焙砂用碳酸钠等碳酸盐溶液混合浆化一段时间，然后过滤得到预处理后焙砂；预处理后的焙砂经低温拜耳法浸出、铝酸钠溶液净化、种分、氢氧化铝煅烧制备氧化铝，低温拜耳法浸出时可以加入粉煤灰质量0-15%的石灰。

[0031] 在一些实施中，硫酸化熟料的制备还可以是将粉煤灰与硫酸铵按一定比例混合，然后升温至350-500°C焙烧1h，得到硫酸化熟料。

[0032] 以下用非限定性实施例对本发明的方法作进一步的说明，以有助于理解本发明的内容及其优点，而不作为对本发明保护范围的限定，本发明的保护范围由权利要求书决定。

[0033] 实施例1

[0034] 将循环流化床粉煤灰与浓度93%的浓硫酸混合均匀后，以1°C/min的速度升温至100°C，保温0.5h后，再升温至200°C焙烧1h得到硫酸化熟料，浓硫酸的加入量按硫酸中H₂SO₄与粉煤灰中Al₂O₃摩尔数比3.5:1加入；将硫酸化熟料与适量煤粉混合均匀，煤粉的加入量根

据粉煤灰中的氧化铝含量及粉煤灰中的残炭量调节,然后在850℃下还原焙烧15min得到还原焙砂;将还原焙砂用碳酸钠溶液在80℃下混合浆化60min,过滤,得到预处理后焙砂;将预处理后焙砂用氢氧化钠浓度150g/L的碱液于100℃下浸出1h,过滤得到铝酸钠溶液,铝酸钠溶液经脱硅、种分得到氢氧化铝,氢氧化铝经煅烧得到冶金级氧化铝。

[0035] 实施例2

[0036] 将循化流化床粉煤灰与浓度90%的浓硫酸混合均匀后,以2℃/min的速度升温至150℃,保温0.5h后,再升温至250℃焙烧1h,得到硫酸化熟料,浓硫酸的加入量按硫酸中H₂SO₄与粉煤灰中Al₂O₃摩尔数比3.5:1加入;将硫酸化熟料与适量煤粉混合均匀,煤粉的加入量根据粉煤灰中的氧化铝含量及粉煤灰中的残炭量调节,然后在750℃下还原焙烧15min,得到还原焙砂;将还原焙砂用碳酸钠溶液在80℃下混合浆化60min,过滤,得到预处理后焙砂;将预处理后焙砂用氢氧化钠浓度150g/L的碱液于100℃下浸出1h,过滤得到铝酸钠溶液,铝酸钠溶液经脱硅、种分得到氢氧化铝,氢氧化铝经煅烧得到冶金级氧化铝。

[0037] 实施例3

[0038] 将循化流化床粉煤灰与浓度85%的浓硫酸混合均匀后,以1℃/min的速度升温至100℃,保温1h后,再升温至350℃焙烧1h,得到硫酸化熟料,浓硫酸的加入量按硫酸中H₂SO₄与粉煤灰中Al₂O₃摩尔数比3.5:1加入;将硫酸化熟料与适量煤粉混合均匀,煤粉的加入量根据粉煤灰中的氧化铝含量及粉煤灰中的残炭量调节,然后在750℃下还原焙烧15min,得到还原焙砂;将还原焙砂用碳酸钠溶液在50℃下混合浆化60min,过滤,得到预处理后焙砂;将预处理后焙砂用氢氧化钠浓度150g/L的碱液于100℃下浸出1h,过滤得到铝酸钠溶液,铝酸钠溶液经脱硅、种分得到氢氧化铝,氢氧化铝经煅烧得到冶金级氧化铝。

[0039] 实施例4

[0040] 将循化流化床粉煤灰与浓度85%的浓硫酸混合均匀后,以1℃/min的速度升温至100℃,保温1h后,再升温至350℃焙烧1h,得到硫酸化熟料,浓硫酸的加入量按硫酸中H₂SO₄与粉煤灰中Al₂O₃摩尔数比3.5:1加入;将硫酸化熟料与适量煤粉混合均匀,煤粉的加入量根据粉煤灰中的氧化铝含量及粉煤灰中的残炭量调节,然后在750℃下还原焙烧15min,得到还原焙砂;将还原焙砂用碳酸钠溶液在50℃下混合浆化60min,过滤,得到预处理后焙砂;将预处理后焙砂与氢氧化钠浓度150g/L的碱液混合,并加入粉煤灰质量2%的石灰,然后于100℃下浸出1h,过滤得到铝酸钠溶液,铝酸钠溶液经脱硅、种分得到氢氧化铝,氢氧化铝经煅烧得到冶金级氧化铝。

[0041] 实施例5

[0042] 将循化流化床粉煤灰与足量硫酸铵混合均匀后,升温至450℃焙烧1h,得到硫酸化熟料,硫酸铵的加入量按粉煤灰中Al₂O₃摩尔数的4-6倍量加入;将硫酸化熟料与适量煤粉混合均匀,煤粉的加入量根据粉煤灰中的氧化铝含量及粉煤灰中的残炭量调节,然后在750℃下还原焙烧15min,得到还原焙砂;将还原焙砂用碳酸钠溶液在40℃下混合浆化60min,过滤,得到预处理后焙砂;将预处理后焙砂用氢氧化钠浓度150g/L的碱液于100℃下浸出1h,过滤得到铝酸钠溶液,铝酸钠溶液经脱硅、种分得到氢氧化铝,氢氧化铝经煅烧得到冶金级氧化铝。

