



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109250737 B

(45) 授权公告日 2022.12.16

(21) 申请号 201710566177.1

C01F 7/14 (2022.01)

(22) 申请日 2017.07.12

审查员 费良浩

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109250737 A

(43) 申请公布日 2019.01.22

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

(72) 发明人 曹绍涛 张泽豪 张毅 张懿

(74) 专利代理机构 北京冠榆知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11666

专利代理师 朱亚琦

(51) Int.Cl.

C01F 7/02 (2022.01)

C01F 7/0693 (2022.01)

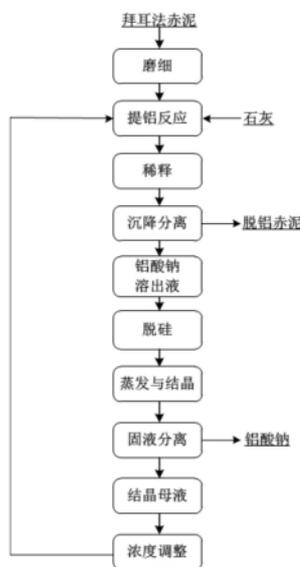
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种拜耳法赤泥提铝的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种拜耳法赤泥提铝的方法,所述方法为:将拜耳法赤泥与碱液和石灰石混合后进行溶出反应,反应完成后得到赤泥溶出浆液;将赤泥溶出浆液稀释至Na₂O的浓度为400-450g/L,然后采用沉降的方式进行分离,得到脱铝赤泥和铝酸钠溶出液。本发明利用高浓度碱液、石灰从拜耳法赤泥中提取氧化铝,实现了赤泥资源的二次利用,减少了赤泥的排放量,环境经济效益突出。本发明通过稀释浆液,采用沉降分离的方式,大幅提高分离速度,5min沉降速度最高可达1.32m/h,避免了硅酸氢钠钙二次反应,氧化铝的回收率可达85%以上;且循环利用高浓度碱介质,降低了生产成本,有利于工业推广,具有良好的经济效益和广阔的应用前景。



1. 一种拜耳法赤泥提铝的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将拜耳法赤泥与碱液和石灰混合后进行溶出反应,反应完成后得到赤泥溶出浆液;在与碱液和石灰石混合前对所述拜耳法赤泥进行研磨;所述研磨后拜耳法赤泥的70-90%过100目筛;所述碱液中 Na_2O 的浓度为450-590g/L;所述石灰的添加量按反应后得到的浆液中CaO与 SiO_2 的质量比1.0-2.0计;所述碱液和拜耳法赤泥以及石灰的液固比为(3-10):1;所述溶出反应的温度为200-300℃;所述溶出反应的时间为10-200min;

(2) 将步骤(1)得到的赤泥溶出浆液稀释至 Na_2O 的浓度为400-450g/L,然后采用沉降的方式进行分离,所述的沉降分离的温度为70-110℃,得到脱铝赤泥和铝酸钠溶出液。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述碱液中 Na_2O 的浓度为500-550g/L。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述石灰的添加量按反应后得到的浆液中CaO与 SiO_2 的质量比为1.1-1.4计。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述碱液和拜耳法赤泥以及石灰的液固比为5:1。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述溶出反应的温度为230-250℃。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)所述溶出反应的时间为30-90min。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述的沉降分离的温度为90-110℃。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)所述沉降分离时加入絮凝剂。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,使用 Na_2O 浓度为10g/L的稀碱液将所述絮凝剂配制成浓度为0.1%的溶液。

10. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,所述絮凝剂的添加量为20-350g/t干赤泥。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述絮凝剂的添加量为40-160g/t干赤泥。

一种拜耳法赤泥提铝的方法

技术领域

[0001] 本发明属于资源回收利用技术领域,具体涉及一种拜耳法赤泥提铝的方法。

背景技术

[0002] 目前,赤泥是氧化铝生产过程中产生的固体废弃物,由于矿石品位、生产工艺的不同,每生产1吨氧化铝便产生1.0-1.8吨赤泥。我国氧化铝的生产工艺主要包括拜耳法、烧结法以及联合法,目前,拜耳法生产的氧化铝量占总氧化铝产量的90%以上,因此,拜耳法赤泥成为新增赤泥的主要来源。由于缺乏高效经济的利用方法,赤泥主要采用筑坝堆存的方式处理,不仅占据大量土地,增加场地建设和维护费用,而且长时间堆存会污染土壤、大气和地下水。2016年,赤泥累计堆存量超过4亿吨,成为有色金属行业存量最大的废弃物,所以大规模、最大限度利用赤泥,实现赤泥的资源化已迫在眉睫。

[0003] 拜耳法赤泥的主要成分是铝硅酸钠和铝硅酸钙,赤泥中氧化铝含量在20%以上,是一种宝贵而丰富的二次资源。苏联、匈牙利对赤泥中氧化铝的回收进行了长期广泛的研究,发现采用水化学法可以简单经济的提取赤泥中的氧化铝,并提出了三种可供选择的方案:(1)脱铝产物为硅酸氢钠钙,但硅酸钠钙性质不稳定,在与溶出液分离过程中易发生二次反应,造成氧化铝回收率下降;(2)脱铝产物为硅酸二钙,但该法溶出温度在300℃以上,且介质循环效率低;(3)脱铝产物为水化铁石榴石,该法的难点在于如何高效回收溶液中的氧化铝。

[0004] CN101538058A和CN103030160B均提供了一种采用高浓度碱溶液在低温低压下回收赤泥中氧化铝的方法,但是这两种方法未提到赤泥溶出浆液固液分离时,由于分离速度慢而造成硅酸氢钠钙发生二次反应的问题。

发明内容

[0005] 鉴于现有技术中存在的问题,本发明的目的之一在于提供了一种拜耳法赤泥提铝的方法,实现了赤泥资源的二次利用,减少了赤泥的排放量,提高分离速度,避免了硅酸氢钠钙的二次反应,氧化铝的回收率可达85%以上。

[0006] 为达此目的,本发明采用以下技术方案。

[0007] 本发明提供了一种拜耳法赤泥提铝的方法,所述方法包括以下步骤。

[0008] (1)将拜耳法赤泥与碱液和石灰混合后进行溶出反应,反应完成后得到赤泥溶出浆液。

[0009] (2)将步骤(1)得到的赤泥溶出浆液稀释至 Na_2O 的浓度为400-450g/L,然后采用沉降的方式进行分离,得到脱铝赤泥和铝酸钠溶出液。

[0010] 本发明采用高浓度碱溶液提取拜耳法赤泥中的氧化铝,一方面使拜耳法赤泥中铝硅酸钠转变为硅酸氢钠钙,使铝硅酸钙中的铝离子被铁离子取代而形成铝含量较低的水化铁石榴石,从而实现氧化铝的高效提取;另一方面,将拜耳法赤泥中形貌不规则的、粒径较小的颗粒转变为短棒状、粒径较大的颗粒,从而促进赤泥溶出浆液的高效分离。

[0011] 常规的液固分离方式如加压过滤或真空过滤等,直接处理上述拜耳法赤泥的高浓碱溶出体系,存在分离产能低、洗涤困难等问题,且其渣相在80-90℃下与苛碱浓度200-300g/L的铝酸钠溶液发生二次反应的速率最快,从而造成溶液中氧化铝的大量损失。

[0012] 本发明通过调整溶出后液中碱浓度改变体系中溶液性质、固体粒子荷电性质等手段,使得该液固体系适合沉降分离方式,并通过添加合适的絮凝剂加速固体粒子沉降速率,进而大幅提高液固分离效率、抑制乃至消除二次反应等过程。将反应后得到的赤泥溶出浆液稀释,采用沉降的方式分离,添加合适的絮凝剂,能够大幅提高分离速度,降低上清液浮游物含量,降低底流压缩液固比,实现铝酸钠溶出液和脱铝赤泥的高效分离。

[0013] 分离后得到的铝酸钠溶出液,经浓度调整与脱硅后,进行蒸发、结晶,获得铝酸钠产品,结晶母液经浓度调整后循环利用,用于提取拜耳法赤泥中的氧化铝,实现介质高效循环,同时节省成本。

[0014] 提铝过程主要发生以下反应。

[0015] $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{NaCaHSiO}_4 + \text{NaAlO}_2$ 。

[0016] $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{6-2y} + \text{NaFeO}_2 \longrightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{6-2y} + \text{NaAlO}_2$ 。

[0017] 本发明选择在沉降前将步骤(1)得到的赤泥溶出浆液稀释至 Na_2O 的浓度为400-450g/L,例如可以是400g/L、405g/L、410g/L、415g/L、420g/L、425g/L、430g/L、435g/L、440g/L、445g/L或450g/L,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0018] 当稀释后 Na_2O 的浓度过小时,会增加体系新水消耗并增加蒸发工序能耗以及发生二次反应等;当稀释后 Na_2O 的浓度过大时,则会改变固体粒子荷电性质并降低液固分离效率,难以进行沉降分离。

[0019] 根据本发明,在与碱液和石灰混合前对步骤(1)所述拜耳法赤泥进行研磨,使研磨后的拜耳法赤泥的70-90%过100目筛。

[0020] 根据本发明,步骤(1)所述碱液中 Na_2O 的浓度为450-590g/L,例如可以是450g/L、460g/L、470g/L、480g/L、490g/L、500g/L、510g/L、520g/L、530g/L、540g/L、550g/L、560g/L、570g/L、580g/L或590g/L,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0021] 本发明步骤(1)所述碱液中 Na_2O 的浓度优选为500-550g/L。

[0022] 根据本发明,步骤(1)中所述石灰的添加量按反应后得到的浆液中CaO与 SiO_2 的质量比1.0-2.0计,所述质量比可以是1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9或2.0,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。所述质量比优选为1.1-1.4。

[0023] 根据本发明,步骤(1)所述碱液和拜耳法赤泥以及石灰的液固比为(3-10):1,例如可以是3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1或10:1,以及上述数值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举。

[0024] 本发明中步骤(1)所述碱液和拜耳法赤泥与碱液以及石灰的液固比优选为5:1。

[0025] 本发明所述液固比中的液相指的是碱液,固相指的是拜耳法赤泥和石灰,所述液固比的单位为ml/g。

[0026] 根据本发明,步骤(1)所述溶出反应的温度为200-300℃,例如可以是200℃、210

℃、220℃、230℃、240℃、250℃、260℃、270℃、280℃、290℃或300℃，以及上述数值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本发明不再穷尽列举。

[0027] 本发明中步骤(1)所述溶出反应的温度优选为230-250℃。

[0028] 根据本发明，步骤(1)所述溶出反应的时间为10-200min，例如可以是10min、30min、50min、80min、100min、120min、150min、180min或200min，以及上述数值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本发明不再穷尽列举。

[0029] 本发明中步骤(1)所述溶出反应的时间优选为30-90min。

[0030] 根据本发明，步骤(2)所述的沉降分离的温度为70-110℃，例如可以是70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃或110℃，以及上述数值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本发明不再穷尽列举。

[0031] 本发明步骤(2)所述的沉降分离的温度优选为90-110℃。

[0032] 根据本发明，步骤(2)所述沉降分离时加入絮凝剂；所述絮凝剂在加入前使用 Na_2O 浓度为10g/L的稀碱液将其配制成浓度为0.1%的溶液。

[0033] 根据本发明，所述絮凝剂的添加量为20-350g/t干赤泥，例如可以是20g/t、50g/t、100g/t、150g/t、200g/t、250g/t、300g/t或350g/t，以及上述数值之间的具体点值，限于篇幅及出于简明的考虑，本发明不再穷尽列举。

[0034] 本发明所述絮凝剂的添加量优选为40-160g/t干赤泥。

[0035] 上述絮凝剂的添加量为20-350g/t干赤泥指的是每处理1t干赤泥，在沉降分离时添加20-350g絮凝剂。

[0036] 作为优选的技术方案，本发明所述拜耳法赤泥提铝的方法包括以下步骤。

[0037] (1) 将研磨后70-90%过100目筛的拜耳法赤泥与碱液和石灰混合，碱液的浓度为450-590g/L，液固比为(3-10):1，石灰的添加量按反应后得到的浆液中 CaO 与 SiO_2 的质量比1.0-2.0计，控制温度为200-300℃，进行溶出反应10-200min，反应完成后得到赤泥溶出浆液。

[0038] (2) 将步骤(1)得到的赤泥溶出浆液稀释至 Na_2O 的浓度为400-450g/L，使用 Na_2O 浓度为10g/L的稀碱液将絮凝剂配制成浓度为0.1%的溶液，然后按20-350g/t干赤泥的添加量将絮凝剂溶液加入至稀释后的浆液中，然后采用沉降的方式在70-110℃下进行分离，得到脱铝赤泥和铝酸钠溶出液。

[0039] 本发明得到铝酸钠溶出液后，选用常规方法对其进行除杂脱硅，然后通过蒸发结晶，分离出铝酸钠晶体以及结晶母液，所得结晶母液经过浓度调整后可返回至起始步骤进行提铝反应。

[0040] 与现有技术方案相比，本发明至少具有以下有益效果。

[0041] (1) 本发明稀释浆液后采用沉降分离的方式，大幅提高分离速度，5min沉降速度最高可达1.32m/h，实现了氧化铝的高效提取和分离，同时避免了硅酸氢钠钙的二次反应，提高了氧化铝的回收率，可达85%以上。

[0042] (2) 本发明利用高碱浓度溶液、少量石灰从拜耳法赤泥中提取氧化铝，反应条件较为温和，流程简单，提铝效率高，工业可操作性强，实现了赤泥资源的二次利用，减少了赤泥的排放量，环境经济效益突出。

[0043] (3) 本发明在提铝的同时转变了赤泥颗粒的形貌，使得提铝反应后，赤泥颗粒粒

径增大,形状由不规则体变为规则的短棒状,有利于提高后续固液分离速度。

[0044] (4) 本发明循环利用高浓度碱介质,大大降低了提铝过程的原料消耗,减少了生产成本,有利于工业推广。

附图说明

[0045] 图1是本发明一种具体实施方式提供的工艺流程图。

[0046] 下面对本发明进一步详细说明。但下述的实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。

具体实施方式

[0047] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0048] 如图1所示,本发明一种具体实施方式提供的工艺流程可以是:将拜耳法赤泥摩细后加入碱液和石灰进行提铝反应(即溶出反应),将得到的赤泥溶出浆液稀释到400-450g/L后,进行沉降分离,得到脱铝赤泥以及铝酸钠溶出液;对所得铝酸钠溶出液除杂脱硅后,经过蒸发与结晶,固液分离后得到铝酸钠产品和结晶母液,所得结晶母液经过调整碱液的浓度后返回至之前的步骤循环用于进行提铝反应。

[0049] 为更好地说明本发明,便于理解本发明的技术方案,本发明的典型但非限制性的实施例如下。

[0050] 实施例1。

[0051] 以河南三门峡某氧化铝厂的拜耳法赤泥为原料提取氧化铝,该赤泥的组成(质量百分数,wt%)如表1所示。

[0052] 表1。

[0053]

| Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | A/S |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|------|-------------------|------------------|------|
| 24.67 | 19.88 | 5.12 | 19.46 | 4.81 | 1.05 | 6.76 | \ | 1.24 |

[0054] 拜耳法赤泥提铝的过程包括以下步骤。

[0055] (1) 将研磨后70-90%过100目筛的拜耳法赤泥、石灰与高浓度碱溶液混合,碱液中Na₂O浓度为590g/L,石灰按使反应后赤泥中CaO与SiO₂的质量比为1.2添加,液固比为5;在250℃下反应1.0h,得到赤泥溶出浆液;提铝后赤泥的A/S为0.29,氧化铝的溶出率为76.6%。

[0056] (2) 将步骤(1)得到的溶出浆液稀释至溶液中Na₂O浓度为450g/L,在90℃下进行沉降分离;使用絮凝剂F1,絮凝剂的添加量为80g/t干赤泥;赤泥的5min沉降速度为1.24m/h,30min上清液浮游物含量为0.98g/L,底流压缩液固比为4.15,可以满足生产要求。

[0057] 实施例2。

[0058] 以河南三门峡某氧化铝厂的拜耳法赤泥为原料生产氧化铝,该赤泥的组成(质量百分数,wt%)如表1所示。

[0059] 拜耳法赤泥提铝的过程包括以下步骤。

[0060] (1) 将研磨后70-90%过100目筛的拜耳法赤泥、石灰与高浓度碱溶液混合,碱液

中 Na_2O 浓度为560g/L,石灰按使反应后赤泥中CaO与 SiO_2 的质量比为1.3 添加,液固比为6;在260℃下反应90min,得到赤泥溶出浆液;提铝后赤泥的 A/S为0.23,氧化铝的溶出率为81.5%。

[0061] (2) 将步骤(1)得到的溶出浆液稀释至溶液中 Na_2O 浓度为420g/L,在 100℃下进行沉降分离;使用絮凝剂F2,絮凝剂的添加量为40g/t干赤泥;赤泥 的5min沉降速度为1.32m/h,30min上清液浮游物含量为0.79g/L,底流压缩液 固比为3.96,可以满足生产要求。

[0062] 实施例3。

[0063] 以广西某氧化铝厂的拜耳法赤泥为原料生产氧化铝,该赤泥的组成(质量 百分数,wt%)如表2所示。

[0064] 表2。

[0065]

| Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | CaO | TiO_2 | MgO | Na_2O | K_2O | A/S |
|-------------------------|----------------|-------------------------|-------|----------------|------|-----------------------|----------------------|------|
| 20.37 | 12.91 | 25.91 | 16.19 | 6.66 | 0.33 | 5.75 | 0.13 | 1.61 |

[0066] 拜耳法赤泥提铝的过程包括以下步骤。

[0067] (1) 将研磨后70-90%过100目筛的拜耳法赤泥、石灰与高浓度碱溶液混合,碱液中 Na_2O 浓度为530g/L,石灰按使反应后赤泥中CaO与 SiO_2 的质量比为1.4 添加,液固比为7;在245℃下反应45min,得到赤泥溶出浆液;提铝后赤泥的 A/S为0.22,氧化铝的溶出率为86.3%。

[0068] (2) 将步骤(1)得到的赤泥溶出浆液稀释至溶液中 Na_2O 浓度为430g/L,在110℃下进行沉降分离;使用絮凝剂F3,絮凝剂的添加量为120g/t干赤泥;赤泥的5min沉降速度为1.29m/h,30min上清液浮游物含量为0.61g/L,底流压 缩液固比为4.24,可以满足生产要求。

[0069] 实施例4。

[0070] 以广西某氧化铝厂的拜耳法赤泥为原料生产氧化铝,该赤泥的组成(质量 百分数,wt%)如表2所示。

[0071] 拜耳法赤泥提铝的过程包括以下步骤。

[0072] (1) 将研磨后70-90%过100目筛的拜耳法赤泥、石灰与高浓度碱溶液混合,碱液中 Na_2O 浓度为520g/L,石灰按使反应后赤泥中CaO与 SiO_2 的质量比为1.3 添加,液固比为4;在230℃下反应120min,得到赤泥溶出浆液;提铝后赤泥的 A/S为0.25,氧化铝的溶出率为84.5%。

[0073] (2) 将步骤(1)得到的赤泥溶出浆液稀释至溶液中 Na_2O 浓度为450g/L,在80℃下进行沉降分离;使用絮凝剂F4,絮凝剂的添加量为240g/t干赤泥;赤 泥的5min沉降速度为1.16m/h,30min上清液浮游物含量为0.77g/L,底流压缩 液固比为4.61,可以满足生产要求。

[0074] 综合上述实施例可以看出,本发明采用的方法使氧化铝回收率可达85%以上;同时,5min沉降速度最高可达1.32m/h,实现了氧化铝的高效提取和分离,避免了硅酸氢钠钙的二次反应。

[0075] 对比例1。

[0076] 以河南三门峡某氧化铝厂的拜耳法赤泥为原料提取氧化铝,该赤泥的组成(质量百分数,wt%)如表1所示。

[0077] 拜耳法赤泥提铝的过程包括以下步骤。

[0078] (1) 将研磨后70-90%过100目筛的拜耳法赤泥、石灰与高浓度碱溶液混合,碱液中 Na_2O 浓度为590g/L,石灰按使反应后赤泥中CaO与 SiO_2 的质量比为1.2添加,液固比为5;在250℃下反应1.0h,得到赤泥溶出浆液;提铝后赤泥的A/S为0.29,氧化铝的溶出率为76.6%。

[0079] (2) 将步骤(1)得到的赤泥溶出浆液稀释至溶液中 Na_2O 浓度为450g/L,在90℃下进行加压过滤,表压0.3MPa,过滤产能为 0.125m^3 滤液/ m^2/h ,即加压过滤速率慢、所需过滤设备投资较大。

[0080] 对比例2。

[0081] 与实施例1相比,除了步骤(2)中将得到的赤泥溶出浆液稀释至溶液中 Na_2O 浓度为300g/L外(即稀释后 Na_2O 的浓度过低),其他操作与实施1完全相同。

[0082] 结果显示:赤泥铝硅比提高至0.51,即发生了明显的二次反应。

[0083] 对比例3。

[0084] 与实施例1相比,除了步骤(2)中将得到的赤泥溶出浆液稀释至溶液中 Na_2O 浓度为520g/L外(即稀释后 Na_2O 的浓度过高),其他操作与实施1完全相同。

[0085] 结果显示:5min沉降速度最高可达0.24m/h,即液固分离效率较低,沉降效果不佳。

[0086] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0087] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0088] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

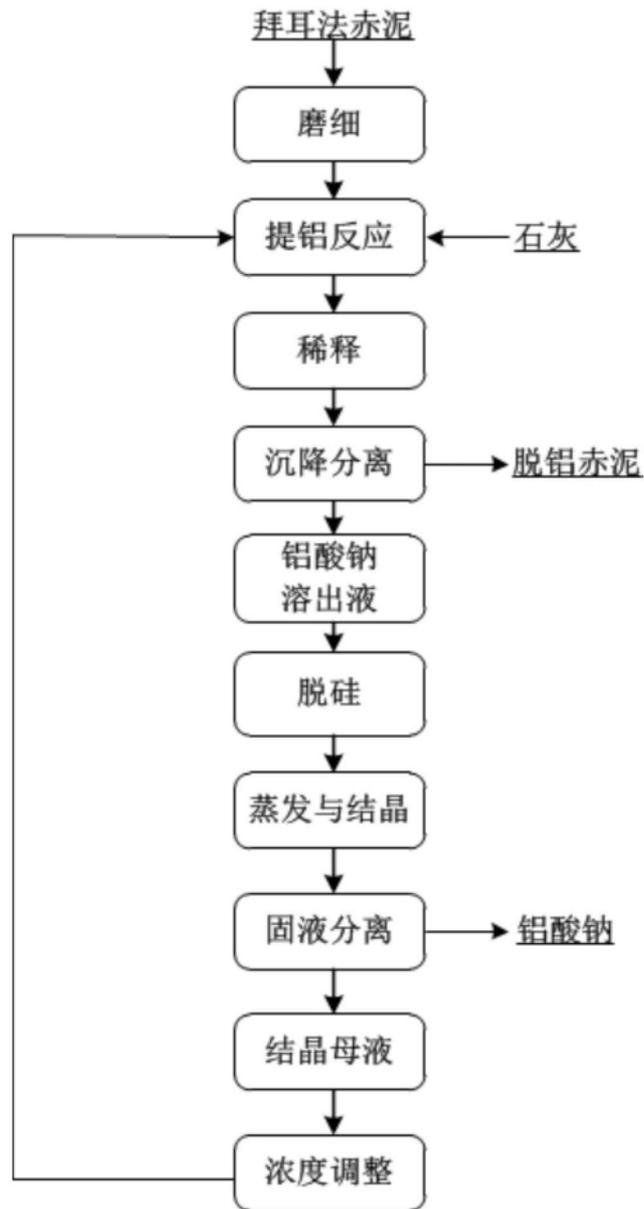


图1