



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102849765 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 02

(21) 申请号 201210102803. 9

(22) 申请日 2012. 04. 10

(71) 申请人 沈阳金博新技术产业有限公司

地址 110014 辽宁省沈阳市沈河区十三纬路  
山东庙巷 21-1 号

(72) 发明人 李瑞冰 李鑫 吴楠 李景江

(74) 专利代理机构 沈阳东大专利代理有限公司  
21109

代理人 梁焱

(51) Int. Cl.

C01F 7/26 (2006. 01)

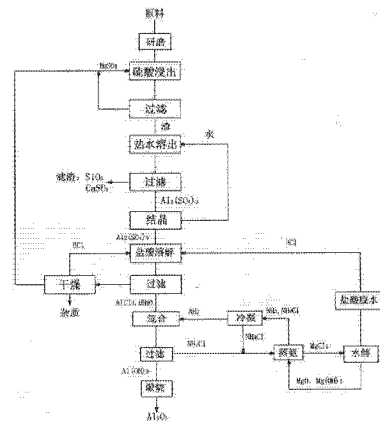
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种利用低品位铝土矿酸浸制取氧化铝的方法

(57) 摘要

一种利用低品位铝土矿酸浸制取氧化铝的方法, 将粉低品位铝土矿研磨, 用浓硫酸浸出得硫酸铝溶液, 浓缩冷却析出硫酸铝结晶, 用盐酸溶解硫酸铝, 然后通入 HCl 气体使溶液饱和, 得到  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  晶体析出,  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  与氢氧化铵溶液或液氨或碳酸氢铵溶液或碳酸铵溶液反应得到氢氧化铝和氯化铵溶液, 氢氧化铝经煅烧得到氧化铝, 氯化铵经氧化镁置换得氨气和氯化镁, 氯化镁经水解得到氧化镁和盐酸循环使用。



1. 一种利用低品位铝土矿酸浸制取氧化铝的方法,其特征在于按照以下步骤进行:将铝土矿研磨至 100-200  $\mu\text{m}$ ;按 1:(3~8)的质量比,将铝土矿与 75-98%的硫酸混合均匀,在 100~350 $^{\circ}\text{C}$ 下浸出 1~3 小时;过滤经硫酸浸出的铝土矿,使余酸与滤渣分离;按 1:(3~5)的质量比,将滤渣与水混合,在 50~100 $^{\circ}\text{C}$ 下煮溶 30~60 分钟,溶出反应物;过滤除去残渣,得到硫酸铝溶液;将硫酸铝蒸发结晶或将硫酸铝溶液浓缩至密度为 1.4g/ml;用 15~38% 盐酸与硫酸铝混合;然后通入 HCl 气体使溶液饱和,得到  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体析出;将  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体与氢氧化铵溶液或液氨或碳酸氢铵溶液或碳酸铵溶液混合,经过反应,得到氢氧化铝和氯化铵溶液;氢氧化铝在 1100~1200 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧,得到氧化铝。

2. 根据权利要求 1 所述一种利用低品位铝土矿酸浸制取氧化铝的方法,其特征在于将氯化铵溶液与氧化镁或氢氧化镁混合加热到 100~136 $^{\circ}\text{C}$ ,蒸发得到氨气和氯化镁晶体,将氯化镁加热到 200~250 $^{\circ}\text{C}$ ,分解得到 HCl 气体和氧化镁晶体,氨气、氧化镁、盐酸返回系统循环使用。

3. 根据权利要求 1 所述一种利用低品位铝土矿酸浸制取氧化铝的方法,其特征在于本方法的原料也可以是霞石、煤矸石或高岭土。

## 一种利用低品位铝土矿酸浸制取氧化铝的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有色金属冶金领域,涉及一种利用低品位铝土矿酸浸制取氧化铝的方法。

### 背景技术

[0002] 氧化铝的生产方法到目前为止主要有碱法和酸法两大类。上世纪 60 年代,波兰曾采用碱石灰烧结法用粉煤灰提取氧化铝,建成了年产 5000 吨氧化铝和 35 万吨水泥的实验工厂。澳大利亚墨尔本的联邦科学与工业研究组织提出了碱式硫酸铝法,用硫酸铝溶液溶出高硅铝土矿,得到碱式硫酸铝,碱式硫酸铝在 1150℃ 下煅烧得到氧化铝和  $\text{SO}_3$  气体, $\text{SO}_3$  气体用于制硫酸返回继续使用。法国彼施涅公司发明了用浓硫酸和盐酸相结合的酸法处理粘土和煤页岩,既用浓硫酸处理含铝原料得到硫酸铝,然后用盐酸溶解硫酸铝并通入  $\text{HCl}$  气体使溶液饱和析出六水氯化铝,六水氯化铝在 1100-1200℃ 下煅烧得到氧化铝和  $\text{HCl}$  气体, $\text{HCl}$  气体返回系统循环使用。

[0003] 随着世界各国对环境保护的强烈要求和铝矿资源日渐匮乏,人们对利用低品位的含铝矿物提取氧化铝的性趣得到进一步提升。我国的许多研究人员也开展了大量研究工作。专利 CN101284668A、CN101070173A 公开了石灰石烧结法生产氧化铝的方法,专利 CN91101728.3 公开了盐酸为介质处理高硅铝矿石得到碱式铝酸盐  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ , 然后经拜耳法流程处理得到氧化铝的方法。专利 CN201010172151.7 公开了盐酸浸出铝土矿,用磷酸三丁酯和磺化煤油萃取除铁得到氯化铝,然后热解氯化铝得到氧化铝的方法。专利 CN200710010917.x 公开了硫酸浸出低铝硅比铝土矿,得到含有杂质的硫酸铝,经过煅烧得到  $\gamma$  氧化铝,然后经拜耳法处理得到  $\alpha$  氧化铝的处理的方法。硫酸便宜,挥发性和腐蚀性都小,所以对硫酸法的研究较多。每分子硫酸铝带有 18 ~ 24 个结晶水,氧化铝的质量分数仅为 13 ~ 15%,煅烧这种结晶产物热耗大、易熔化,而且废气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  体积分数低,不利于回收硫酸。加之得到的氧化铝纯度不高,需要再用拜耳法进行处理,成本较高。

[0004] 碱石灰烧结法处理低品位铝矿的最大困扰是矿物中大量的硅需要使用大量的碱石灰,大量的铝原料进入赤泥,氧化铝的回收率较低,成本较高。

### 发明内容

[0005] 针对现有利用高硅含铝矿物提取氧化铝工艺成本高的问题,本发明提供一种低品位铝土矿酸浸制取氧化铝的方法,本发明按以下步骤进行:

将铝土矿研磨至 100-200  $\mu\text{m}$ ;按 1:(3 ~ 8)的质量比,将铝土矿与 75-98% 的硫酸混合均匀,在 100 ~ 350℃ 下浸出 1 ~ 3 小时;过滤经硫酸浸出的铝土矿,使余酸与滤渣分离;按 1:(3 ~ 5)的质量比,将滤渣与水混合,在 50 ~ 100℃ 下煮溶 30 ~ 60 分钟,溶出反应物;过滤除去残渣,得到硫酸铝溶液;将硫酸铝蒸发结晶或将硫酸铝溶液浓缩至密度为 1.4g/ml;用 15 ~ 38% 盐酸与硫酸铝混合;然后通入  $\text{HCl}$  气体使溶液饱和,得到  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体析出;将  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体与氢氧化铵溶液或液氨或碳酸氢铵溶液混合,经过反应,得到氢氧

化铝和氯化铵溶液；氢氧化铝在 1100 ~ 1200℃煅烧，得到氧化铝；将氯化铵溶液与氧化镁或氢氧化镁混合加热到 100 ~ 136℃，蒸发得到氨气和氯化镁晶体，将氯化镁加热到 200 ~ 250℃，分解得到 HCl 气体和氧化镁晶体，氨气、氧化镁、盐酸返回系统循环使用。

[0006] 本发明具有铝矿物中的硅不参与反应，氯化铝饱和析出纯度高等优点，采用氨水解的方法直接得到氢氧化铝，简化了工艺步骤。

[0007] 本发明在制造氢氧化铝过程中均是在较低的温度下进行，煅烧氢氧化铝的余热可以用于前段各工序加热，能源利用率高，生产成本低，设备易实现，并可得到白炭黑、氯化铁、氯化镓、四氯化钛等有用的副产品。

## 附图说明

[0008] 图 1 为本发明方法氨水与氯化铝水解的工艺流程图；

图 2 为本发明方法碳酸氢铵与氯化铝水解的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0009] 以下通过实施例进一步说明本发明的方法，实施例中所用的矿石的主要化学成分如表 1、表 2、表 3、表 4 所示。

[0010]

表 1 铝土矿主要化学成分(质量百分含量 %)

|      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | TiO <sub>2</sub> | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | 其它     |
|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------|------|-------------------|------------------|--------|
| 矿样 1 | 66.75                          | 12.45            | 1.39                           | 0.25 | 2.94             | 0.16 | 0.040             | 0.32             | 15.70  |
| 矿样 2 | 55.75                          | 16.56            | 5.3                            | 0.68 | 2.32             | 0.18 | 0.053             | 0.2              | 18.957 |

表 2 高岭土主要化学成分(质量百分含量 %)

| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | 其它   |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------|
| 30.32                          | 57.03            | 1.42                           | 0.55 | 0.49 | 0.31              | 2.53             | 7.35 |

表 3 霞石主要化学成分(质量百分含量 %)

| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | TiO <sub>2</sub> | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | 其它   |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------|------|-------------------|------------------|------|
| 20.05                          | 60.64            | 1.37                           | 0.52 | 0.12             | 0.13 | 8.97              | 5.06             | 3.14 |

表 4 煤矸石主要化学成分(质量百分含量 %)

| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | 其它    |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|-------|
| 18.15                          | 55.50            | 5.42                           | 3.38 | 1.23 | 0.64              | 1.67             | 14.01 |

实施例 1：

取矿样 1 铝土矿 700 克，研磨至 100 μm，将铝土矿与质量百分含量 98% 的硫酸 2600ml 混合，在 100℃下浸出 1 小时；过滤经硫酸浸出的铝土矿，使余酸与滤渣分离。向滤渣中加入 3000ml 的水，在 50℃下煮溶 30 分钟，溶出反应物，过滤除去残渣，得到硫酸铝溶液。

[0011] 将硫酸铝溶液加热浓缩至 1000ml，加入 38% 盐酸 3000ml，然后通入 HCl 气体，析出氯化铝晶体，过滤得到 2057 克氯化铝晶体。

[0012] 取 NH<sub>3</sub> 含量 25%wt 氢氧化铵溶液 2000ml，与氯化铝溶液反应，得到氢氧化铝沉淀和氯化铵溶液。过滤后在 1100℃下焙烧氢氧化铝晶体得到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体 406.6 克，纯度为 99.3%，符合 YS/T274-1998 标准，经计算粉煤灰的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶出率为 86.4%。

[0013] 滤液与 520 克氧化镁混合在 100℃下加热，得到含水氯化镁晶体 2468 克，将氨蒸汽在 2300ml 蒸馏水中收集，得到 2665ml 含量 18.6%wt 的氨水溶液。取 2468 克 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

晶体在 200℃ 下加热,氯化镁晶体脱水,然后放出氯化氢气体,氯化氢体通入 2300ml 蒸馏水中收集,得到 2569ml 29% 的盐酸溶液和 520 克氧化镁粉末。

[0014] 实施例 2:

取矿样 2 铝土矿 800 克,研磨至 150 μ m,将铝土矿与质量百分含量 75% 的硫酸 3500ml 混合,在 250℃ 下浸出 1.5 小时;过滤经硫酸浸出的铝土矿,使余酸与滤渣分离。向滤渣中加入 3000ml 的水,在 50℃ 下煮溶 30 分钟,溶出反应物,过滤除去残渣,得到硫酸铝溶液。

[0015] 将硫酸铝溶液蒸发结晶,得 2718 克  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  晶体,将硫酸铝晶体与 32% 盐酸 3000ml 混合,然后通入 HCl 气体,析出氯化铝晶体,过滤得到 2006 克氯化铝晶体。

[0016] 取  $NH_3$  含量 21%wt 碳酸铵溶液 2000ml,将氯化铝加入水 2500ml 溶解,将碳酸铵溶液与氯化铝溶液混合得到氢氧化铝沉淀和氯化铵溶液。过滤后在 1125℃ 下焙烧氢氧化铝晶体得到  $Al_2O_3$  晶体 398.9 克,纯度为 99.4%,符合 YS/T274-1998 标准,经计算粉煤灰的  $Al_2O_3$  溶出率为 88.9%。

[0017] 滤液与 500 克氧化镁混合在 108℃ 下加热,得到含水氯化镁晶体 2356 克,蒸发的气体通入 2000ml 蒸馏水中收集,得到 2357ml 含量 19.8%wt 的氨水溶液。取 2356 克  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  晶体在 250℃ 下加热,氯化镁晶体脱水,然后放出氯化氢气体,氯化氢体通入 2000ml 蒸馏水中收集,得到 2362ml 31% 的盐酸溶液和 500 克氧化镁粉末。

[0018] 实施例 3:

取高岭土 1400 克,研磨至 150 μ m,将高岭土与质量百分含量 90% 的硫酸 4000ml 混合,在 200℃ 下浸出 2 小时;过滤经硫酸浸出的高岭土,使余酸与滤渣分离。向滤渣中加入 4000ml 的水,在 70℃ 下煮溶 45 分钟,溶出反应物,过滤除去残渣,得到硫酸铝溶液。

[0019] 将硫酸铝溶液加热浓缩至 1000ml,加入 25% 盐酸 3500ml,然后通入 HCl 气体,析出氯化铝晶体,过滤得到 1929 克氯化铝晶体。

[0020] 取液氨 400g,将氯化铝加入水 2500ml 溶解,将液氨通入氯化铝溶液得到氢氧化铝沉淀和氯化铵溶液。过滤后在 1150℃ 下焙烧氢氧化铝晶体得到  $Al_2O_3$  晶体 391.5 克,纯度为 99.2%,符合 YS/T274-1998 标准,经计算粉煤灰的  $Al_2O_3$  溶出率为 91.5%。

[0021] 滤液与 700 克氢氧化镁混合在 118℃ 下加热,得到含水氯化镁晶体 2289 克,蒸发的气体通入 2000ml 蒸馏水中收集,得到 2352ml 含量 18.9%wt 的氨水溶液。取 2289 克  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  晶体在 235℃ 下加热,氯化镁晶体脱水,然后放出氯化氢气体,氯化氢体通入 2500ml 蒸馏水中收集,得到 2911ml 26% 的盐酸溶液和 480 克氧化镁粉末。

[0022] 实施例 4:

取霞石正长岩 2000 克,研磨至 175 μ m,将霞石与质量百分含量 80% 的硫酸 5000ml 混合,在 250℃ 下浸出 2.5 小时;过滤经硫酸浸出的霞石,使余酸与滤渣分离。向滤渣中加入 5000ml 的水,在 80℃ 下煮溶 50 分钟,溶出反应物,过滤除去残渣,得到硫酸铝溶液。

[0023] 将硫酸铝溶液蒸发结晶,得 2716 克  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  晶体,将硫酸铝晶体与 32% 盐酸 4000ml 混合,然后通入 HCl 气体,析出氯化铝晶体,过滤得到 1765 克氯化铝晶体。

[0024] 取  $NH_3$  含量 21%wt 碳酸氢铵溶液 2000ml,将氯化铝加入水 2500ml 溶解,将碳酸氢铵溶液与氯化铝溶液混合得到氢氧化铝沉淀和氯化铵溶液。过滤后在 1175℃ 下焙烧氢氧化铝晶体得到  $Al_2O_3$  晶体 355.9 克,纯度为 99.5%,符合 YS/T274-1998 标准,经计算粉煤灰的  $Al_2O_3$  溶出率为 88.3%。

[0025] 滤液与 700 克氢氧化镁混合在 128℃ 下加热, 得到含水氯化镁晶体 2118 克, 蒸发的气体通入 1500ml 蒸馏水中收集, 得到 1875ml 含量 22.3%wt 的氨水溶液。取 2118 克  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体在 250℃ 下加热, 氯化镁晶体脱水, 然后放出氯化氢气体, 氯化氢体通入 2300ml 蒸馏水中收集, 得到 2694ml 26% 的盐酸溶液和 480 克氧化镁粉末。

[0026] 实施例 5:

取煤矸石 2300 克, 研磨至 200  $\mu\text{m}$ , 将粉煤灰与质量百分含量 98% 的硫酸 6000ml 混合, 在 350℃ 下浸出 3 小时; 过滤经硫酸浸出的粉煤灰, 使余酸与滤渣分离。向滤渣中加入 5000ml 的水, 在 100℃ 下煮溶 60 分钟, 溶出反应物, 过滤除去残渣, 得到硫酸铝溶液。

[0027] 将硫酸铝溶液加热浓缩至 1000ml, 加入 15% 盐酸 6000ml, 然后通入 HCl 气体, 析出氯化铝晶体, 过滤得到 1937 克氯化铝晶体。

[0028] 取  $\text{NH}_3$  含量 25%wt 氢氧化铵溶液 1750ml, 与氯化铝溶液反应, 得到氢氧化铝沉淀和氯化铵溶液。过滤后在 1200℃ 下焙烧氢氧化铝晶体得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体 353 克, 纯度为 99.2%, 符合 YS/T274-1998 标准, 经计算粉煤灰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出率为 83.9%。

[0029] 滤液与 700 克氢氧化镁混合在 136℃ 下加热, 得到氯化镁晶体 2209 克, 蒸发的气体通入 1800ml 蒸馏水中收集, 得到 2103ml 含量 21.7%wt 的氨水溶液。取 2209 克  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体在 200℃ 下加热, 氯化镁晶体脱水, 然后放出氯化氢气体, 氯化氢体通入 2300ml 蒸馏水中收集, 得到 2475ml 28% 的盐酸溶液和 483.9 克氧化镁粉末。

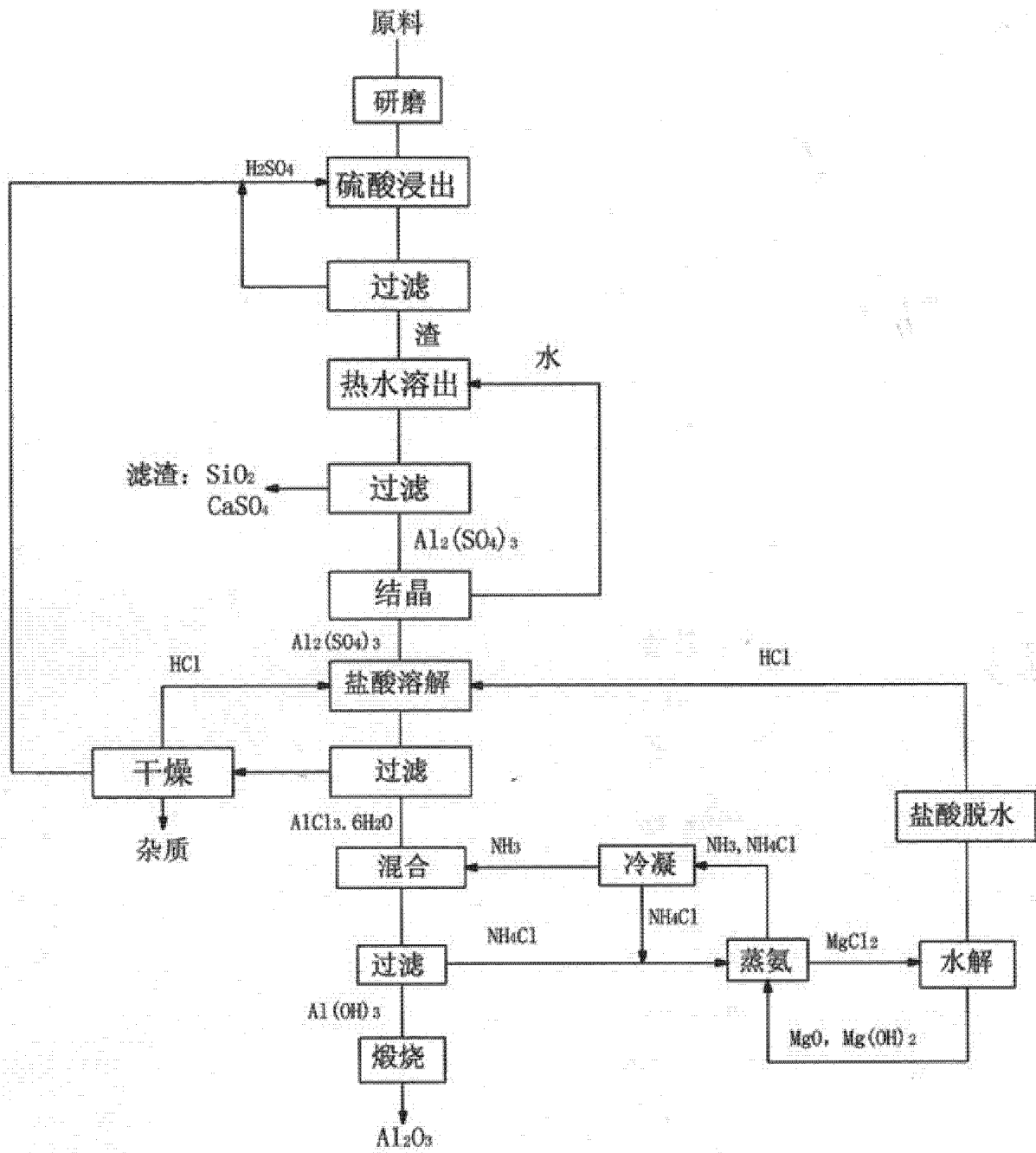


图 1

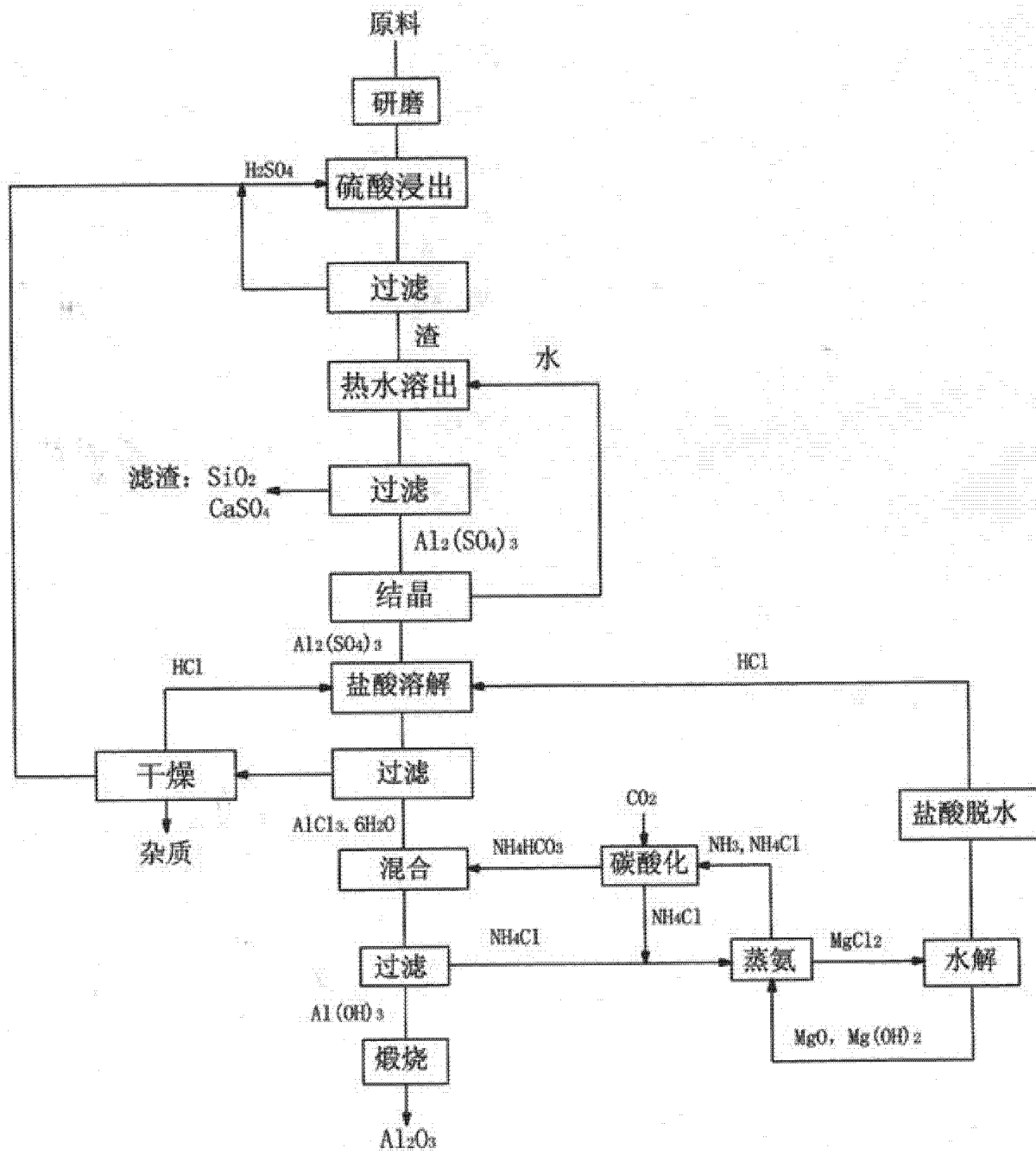


图 2