



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115159552 B
(45) 授权公告日 2024. 01. 26

(21) 申请号 202210787284.8
(22) 申请日 2022.07.04
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 115159552 A
(43) 申请公布日 2022.10.11
(73) 专利权人 重庆大学
 地址 400044 重庆市沙坪坝区沙正街174号
(72) 发明人 余文轴 饶梓韬 陈浩 蒋伟燕
 魏鹏 吕学伟 张生富 胡丽文
 游志雄 党杰 邱贵宝 扈玫珑
(74) 专利代理机构 重庆博凯知识产权代理有限公司 50212
 专利代理师 张先芸
(51) Int. Cl.
 C01F 7/085 (2022.01)
 C01F 7/0613 (2022.01)
 C01F 7/142 (2022.01)
 C01F 7/441 (2022.01)
 C01F 11/18 (2006.01)

(56) 对比文件
CH 247223 A, 1947.02.28
CN 114920245 A, 2022.08.19
GB 449315 A, 1936.06.19
AU 5640573 A, 1974.12.05
CN 101172635 A, 2008.05.07
CN 101275182 A, 2008.10.01
CN 101413054 A, 2009.04.22
CN 101429582 A, 2009.05.13
CN 105087842 A, 2015.11.25
CN 107630117 A, 2018.01.26
CN 108147443 A, 2018.06.12
CN 108439444 A, 2018.08.24
CN 112111660 A, 2020.12.22
CN 112707424 A, 2021.04.27
CN 1562755 A, 2005.01.12
GB 199017 A, 1924.09.01
GB 545000 A, 1942.05.06
US 3989513 A, 1976.11.02
WO 2011127671 A1, 2011.10.20 (续)
审查员 王液涛

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称
一种从含铝资源中回收氧化铝的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从含铝资源中回收氧化铝的方法,以含铝资源、碳质还原剂、含钙物料和含铁物料为原料,分别研磨至粉末状,并且按照一定比例混合均匀,再将混合物料放入到加热炉内加热一定时间后冷却至室温,再通过碱液将反应产物中的氧化铝溶解进入溶液,其他物质进入渣相。对含铝溶液进行加晶种分解或碳酸化分解,获得氢氧化铝,再进行煅烧,获得氧化铝。对渣进行重选或磁选,获得硅铁合金和碳酸钙。本发明从含铝资源中提取出氧化铝和硅铁合金,不仅解决了固体废弃物的堆存、污染和难以利用的问题,而且,从中提取出了高附加值产品,极大地提升了经济效益。



CN 115159552 B

[接上页]

(56) 对比文件

陈为彬等.赤泥预还原球团的熔分.中国冶金.2017,第27卷全文.

Wenzhou Yu et al.An efficient and environmental friendly strategy for alumina extraction and Fe-Si alloys production from coal fly ash by combining vacuum thermal reduction, alkali dissolving, and magnetic separation.Journal of Cleaner Production.2023,第408卷全文.

Hao Chen et al.“Fe-Si alloys production and alumina extraction from coal fly ash via the vacuum thermal reduction and alkaline leaching”.《Fuel Processing Technology》.2023,第244卷全文.

Qiang Zheng et al .“Iron recovery and

rare earths enrichment from Bayan Obo tailings using Coal-Ca(OH)₂-NaOH roasting followed by magnetic separation”.《Journal of Iron and Steel Research International》.2017,第24卷全文.

胡可等.“含铁冶金固废协同粉煤灰制备铁硅合金的热力学分析”.《湖北理工学院学报》.2022,第38卷全文.

胡建宝.“熔融还原赤泥合成铝酸钙的研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑》.2011,(第05期),全文.

Hong-yang WANG et al.“Separation of alumina and silica from metakaolinite by reduction roasting-alkaline leaching process: Effect of CaSO₄ and CaO”.《Trans. Nonferrous Met. Soc. China》.2022,第32卷全文.

1. 一种从含铝资源中回收氧化铝的方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:取含铝资源、碳质还原剂、含钙物料与含铁物料,分别粉碎后按比例混合均匀,压制成球团;

S2:将上述球团放入还原炉中,还原炉抽至负压后升温至 $900^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 进行还原反应,反应时间2~12小时;

S3:再用碱液对步骤S2得到的还原产物进行碱溶,固液分离得到固体混合物和含铝溶液;

S4:向步骤S3得到的含铝溶液通入 CO_2 或者加入晶种进行分解,得到固体晶体和碳分/种分母液;

S5:步骤S4得到的固体晶体在 $900^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧0.5~4小时得到氧化铝;

S6:通过磁选或重选的方式对步骤S3得到的固体混合物进行分选,分离得到硅铁合金和碳酸钙;

所述步骤S3中碱液为 NaOH 、 KOH 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 中的一种或几种的混合溶液,且至少含有 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 中的一种。

2. 根据权利要求1所述从含铝资源中回收氧化铝的方法,其特征在于,所述含铝资源包括粉煤灰、煤矸石、煤泥、赤泥、铝土矿中的一种或几种混合。

3. 根据权利要求1所述从含铝资源中回收氧化铝的方法,其特征在于,所述含铝资源中, Al_2O_3 质量分数为15~65%、 SiO_2 质量分数为5~60%、 Fe_2O_3 质量分数为1~50%。

4. 根据权利要求1所述从含铝资源中回收氧化铝的方法,其特征在于,所述碳质还原剂为石油焦、焦炭、生物质碳或煤中的一种或几种的混合。

5. 根据权利要求1所述从含铝资源中回收氧化铝的方法,其特征在于,所述含铁物料为铁屑、钢屑、铁矿粉、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 或 FeO 中的一种或几种的混合。

6. 根据权利要求1所述从含铝资源中回收氧化铝的方法,其特征在于,所述含钙物料包括生石灰、熟石灰或石灰石中的一种或几种的混合物。

7. 根据权利要求1所述从含铝资源中回收氧化铝的方法,其特征在于,含铝资源中的Si与碳质还原剂中的C的摩尔比为1:(1~10),Al与含钙物料的Ca摩尔比为1:(0.2~10);含铁物料的Fe与含铝资源的Si的摩尔比为(0.1~10):1。

8. 根据权利要求1所述从含铝资源中回收氧化铝的方法,其特征在于,所述碱液的浓度范围为: Na_2O 和/或 K_2O 在溶液中的浓度为5~500g/L。

9. 根据权利要求1所述从含铝资源中回收氧化铝的方法,其特征在于,所述步骤S4中的晶种为氢氧化铝晶体。

一种从含铝资源中回收氧化铝的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及工业固废再利用技术领域,具体涉及一种从含铝资源中回收氧化铝的方法。

背景技术

[0002] 粉煤灰、煤矸石、煤泥、赤泥、高硅铝土矿等含铝资源由于存在种种问题,目前都没有很好的利用方法。以粉煤灰为例,它是火力发电厂所产生的一种具有可利用价值的工业固体废弃物。据统计,2020年全国粉煤灰的排放量约为7.5亿吨,并且随着电力行业的不断发展,粉煤灰的排放量呈现出逐年递增的趋势。

[0003] 目前粉煤灰的利用以造砖、筑路等低附加值利用为主,还有一部分粉煤灰由于管理不善等问题堆积,处理不当会对环境及人体健康造成负面的影响。粉煤灰中含有大量的氧化铝和二氧化硅,因此,以经济和绿色的方式处理粉煤灰不仅可以保护环境,还可以实现废物资源中有价金属的提取。而煤矸石是采煤和选煤过程排放的固体废弃物,煤泥是洗煤过程的副产物之一,赤泥是生产氧化铝过程中产生的一种碱性固体废渣,高硅铝土矿是铝硅比较低的矿物,它们的组成与粉煤灰类似,主要是氧化铝、二氧化硅、氧化铁等,也都存在大量堆存,难以利用的问题。

[0004] 我国优质的铝土矿资源不足,大部分为较难利用的一水硬铝石矿,而我国每年的氧化铝生产量长期占全球第一(2021年我国氧化铝生产量为7747.5万吨),原料极度依赖从几内亚、印度尼西亚、澳大利亚等国家进口。随着经济的飞速发展,国家对国内含铝资源提铝的需求也在不断增加,所以对铝土矿的可替代资源的开发也渐渐成为热点。

[0005] 目前从含铝资源中回收氧化铝的方法主要分为酸法和碱法,酸法包括盐酸法、硫酸法、硫酸铵焙烧法等,这些酸法对设备耐腐蚀性和产品除杂要求较高;碱法包括石灰石烧结法、碱石灰烧结法等,其能耗较高,产生废渣较多。当前,无论是酸法还是碱法,都无法对含铝资源中的铝、硅、铁等元素进行高效利用。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的上述不足,本发明的目的在于提供一种从含铝资源中回收氧化铝的方法,以解决现有技术从含铝资源中回收氧化铝对设备要求高、能耗高、产生废渣较多的问题。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种从含铝资源中回收氧化铝的方法,包括如下步骤:

[0009] S1:取含铝资源、碳质还原剂、含钙物料与含铁物料,分别粉碎后并按比例混合均匀,压制成球团;

[0010] S2:将上述球团放入还原炉中,还原炉抽至负压后升温至900℃~1500℃进行还原反应,反应时间2~12小时;

[0011] S3:再用碱液对步骤S2得到的还原产物进行碱溶,固液分离得到固体混合物和含

铝溶液；

[0012] S4:向步骤S3得到的含铝溶液通入 CO_2 或者加入晶种进行分解,得到固体晶体和碳分/种分母液；

[0013] S5:步骤S4得到的固体晶体(即氢氧化铝)在 $900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 条件下煅烧 $0.5 \sim 4$ 小时得到氧化铝；

[0014] S6:通过磁选或重选的方式对步骤S3得到的固体混合物进行分选,分离得到硅铁合金和碳酸钙；

[0015] 其中,所述含铝资源包括粉煤灰、煤矸石、煤泥、赤泥、铝土矿等中的一种或几种混合。所述含铝资源中, Al_2O_3 质量分数为 $15 \sim 65\%$ 、 SiO_2 质量分数为 $5 \sim 60\%$ 、 Fe_2O_3 质量分数为 $1 \sim 50\%$ 。含铝资源中的Si与碳质还原剂中的C的摩尔比为 $1:(1 \sim 10)$,Al与含钙粉料的Ca摩尔比为 $1:(0.1 \sim 10)$ ；含铁物料的Fe与含铝资源的Si的摩尔比为 $(0.1 \sim 10):1$ 。

[0016] 进一步,所述碳质还原剂为木炭、石油焦、焦炭、生物质碳或煤中的一种或几种的混合。所述含铁物料为铁屑、钢屑、铁矿粉、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 或 FeO 中的一种或几种的混合。

[0017] 进一步,所述含钙物料包括生石灰、熟石灰或石灰石中的一种或几种的混合物。

[0018] 进一步,步骤S3中碱液为 NaOH 、 KOH 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 中的一种或几种的混合溶液,溶液中至少含有 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 中的一种,配合 NaOH 或 KOH 使用效果更佳。所述碱液的浓度范围为: Na_2O 和/或 K_2O 在溶液中的浓度为 $5 \sim 500\text{g/L}$ 。

[0019] 进一步,步骤S4中,所述晶种为氢氧化铝晶体。

[0020] 相比现有技术,本发明具有如下有益效果:

[0021] 1、本发明创造性地将碳质还原剂和含铝资源作为原料制备氧化铝和硅铁合金,采用真空碳热还原,能够显著降低还原所需的温度,降低能耗;添加含钙物料和含铁物料,能够有效促进含铝资源的分解,如促进粉煤灰中难处理的莫来石相更容易分解,使莫来石相中的二氧化硅更容易还原成硅,并与铁结合形成硅铁合金;同时,还使莫来石相中的氧化铝与含钙物料结合产生可溶性的铝酸钙,便于后续分离处理。

[0022] 2、本发明利用碱溶-磁选(或重选)相结合的方法实现氧化铝和硅铁合金的高效分离,与酸法或碱法提取氧化铝的工艺相比,本发明无三废产生,绿色环保,具有很好的工业应用前景;处理过程中的碱液、碳酸钙等其他副产物都可以直接再次用于本发明所述方法,使副产物能够循环利用,绿色清洁,符合环保节能发展理念,同时,制备得到的氧化铝产品质量较好,氧化铝的质量分数能够达到 98% 以上,呈现白色砂状。

附图说明

[0023] 图1为本发明从含铝资源中回收氧化铝方法的流程图。

具体实施方式

[0024] 下面将结合附图和实施例对本发明作进一步说明。

[0025] 本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0026] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的相同含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0027] 本发明中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0028] 本发明中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可通过购买或已知的方法合成。

[0029] 本发明中的定量试验,均设置三次重复实验,结果取平均值。

[0030] 一、本发明提供一种从含铝资源中回收氧化铝的方法

[0031] 参见图1,以下各实施例均采用本发明之方法,具体包括如下步骤:

[0032] S1:取含铝资源、碳质还原剂、含钙物料与含铁物料,分别研磨至50-600目,再按比例混合均匀,制成球团物料,球团物料体积 $0.5 \sim 50\text{cm}^3$,放入还原炉中;

[0033] S2:将还原炉抽至负压后升温至 $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 进行还原反应,反应时间为2-12小时;其中,所述负压为真空 $1\text{pa} \sim 10000\text{pa}$;

[0034] S3:用碱液对步骤S2得到的还原产物进行碱浸,固液分离得到固体混合物和含铝溶液;其中,固体混合物包含硅铁合金和碳酸钙,含铝溶液中含有铝酸钠(或铝酸钾);

[0035] S4:向步骤S3得到的含铝溶液中通入 CO_2 (或者加入氢氧化铝晶种)进行分解,得到氢氧化铝的固体晶体和碳分母液(或种分母液),对碳分母液处理后可循环使用,循环过程碱液中 Na_2O 和/或 K_2O 的含量保持不变;

[0036] S5:步骤S4得到的固体晶体在 $900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 条件下进行煅烧得到氧化铝;

[0037] S6:通过磁选或重选的方式对步骤S3得到的固体混合物进行分选,分离得到硅铁合金和碳酸钙;

[0038] 二、实施例

[0039] 表1

试样	含铝资源 (g)	碳质还原剂 (g)	含钙粉料 (g)	含铁粉料 (g)	反应温度 ($^\circ\text{C}$)	反应时间 (min)
实施例 1	100 (粉煤灰)	30 (木炭)	20 (生石灰)	40 (铁屑)	1250	280
实施例 2	100 (煤矸石)	40 (石油焦)	25 (熟石灰)	35 (钢屑)	1350	200
实施例 3	100 (煤泥)	25 (焦炭)	20 (石灰石)	55 (铁矿粉)	1500	120
[0040] 实施例 4	100 (50 粉煤灰) (50 煤矸石)	50 (30 木炭) (20 石油焦)	40 (20 生石灰) (20 回收的氧化钙)	50 (Fe_2O_3)	1200	360
实施例 5	100 (50 粉煤灰) (50 煤泥)	30 (15 焦炭) (15 煤)	35 (15 熟石灰) (20 回收的氧化钙)	60 ($30\text{Fe}_3\text{O}_4$) (30FeO)	900	720
实施例 6	100 (赤泥)	35 (石油焦)	20 (生石灰)	0	1150	480
实施例 7	100 (铝土矿)	60 (木炭)	30 (熟石灰)	25 (铁矿粉)	1050	600

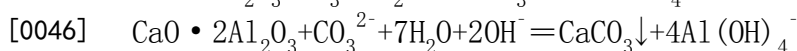
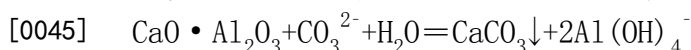
[0041] 各实施例中的含铝资源,例如粉煤灰是从电厂等煤燃烧后产生的烟气中捕集下来

的细灰,以及从煤厂等就地取材所得。

[0042] 各实施例中含铝资源的化学成分(质量)%为:

[0043]	实施例	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	烧失	其他	总计
	实施例1	53.45	35.62	2.16	2.11	-	-	6.66	100
	实施例2	35.00	34.63	0.14	0.55	-	28.60	1.08	100
	实施例3	18.72	36.28	0.40	1.87	-	41.23	1.50	100
	实施例4	46.40	30.11	1.12	1.73	-	16.24	4.40	100
	实施例5	33.36	41.23	1.41	1.97	-	20.45	1.58	100
	实施例6	23.56	18.04	2.35	37.28	8.49	-	10.28	100
	实施例7	60.78	20.84	2.37	4.92	-	6.07	5.02	100

[0044] 本发明碱溶和分离过程中可能的化学反应为:



[0047] 按照一定的质量比将粉煤灰、碳质还原剂、含铁物料和含钙物料混合均匀后放入加热炉中进行反应,碳热还原过程中,莫来石可以分解产生氧化铝和二氧化硅,由于控制负压环境,体系中一氧化碳气体的分压降低,二氧化硅更容易被碳还原生成硅,使得粉煤灰中的莫来石相能够被更充分地分解。在添加含铁物料的条件下,还原的硅可以不断与还原产生的铁结合,形成硅铁合金,这也促进了二氧化硅的还原。

[0048] 在添加含钙物料的条件下,莫来石中的氧化铝与其结合生产可溶性铝酸钙。通过氢氧化钠和碳酸钠的混合液对其进行浸出,硅铁合金不溶,铝酸钙与溶液反应生成铝酸钠溶液和碳酸钙沉淀,固液分离。

[0049] 铝酸钠溶液通入二氧化碳进行碳酸化分解得到碳酸钠溶液和氢氧化铝晶体,固液分离,氢氧化铝晶体煅烧后得到高纯的氧化铝,碳酸钠溶液经后续处理后可继续供碱浸使用。

[0050] 硅铁合金和碳酸钙的混合物通过磁选的方式,分离出其中的硅铁合金,剩下的碳酸钙可以直接作为初始物料使用,也可以进行煅烧得到氧化钙和二氧化碳,其中氧化钙可作为初始原料使用,二氧化碳可供碳酸化分解过程使用,实现循环。

[0051] 三、结论

[0052]	实施例	含铝资源	氧化铝	硅铁合金	碳酸钙
	实施例1	100	51.02	47.76	37.22
	实施例2	100	34.11	48.26	31.74
	实施例3	100	17.88	51.46	18.93
	实施例4	100	39.75	45.70	66.28
	实施例5	100	33.71	58.93	53.87
	实施例6	100	22.79	33.55	40.36
	实施例7	100	58.83	29.61	32.21

[0053] 通过实施例可知,本发明创造性地使用碳质还原剂与含铝资源、含钙物料与含铁物料为原料,通过本发明工艺解决目前从含铝资源中回收氧化铝对设备要求高、能耗高、产生废渣较多的问题;并且回收氧化铝的效率和含量高。

[0054] 经检测,氧化铝、硅铁合金和碳酸钙的提取率均达到95%以上,并且得到的氧化铝呈白色砂状。

[0055] 最后需要说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制技术方案,本领域的普通技术人员应当理解,那些对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本技术方案的宗旨和范围,均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

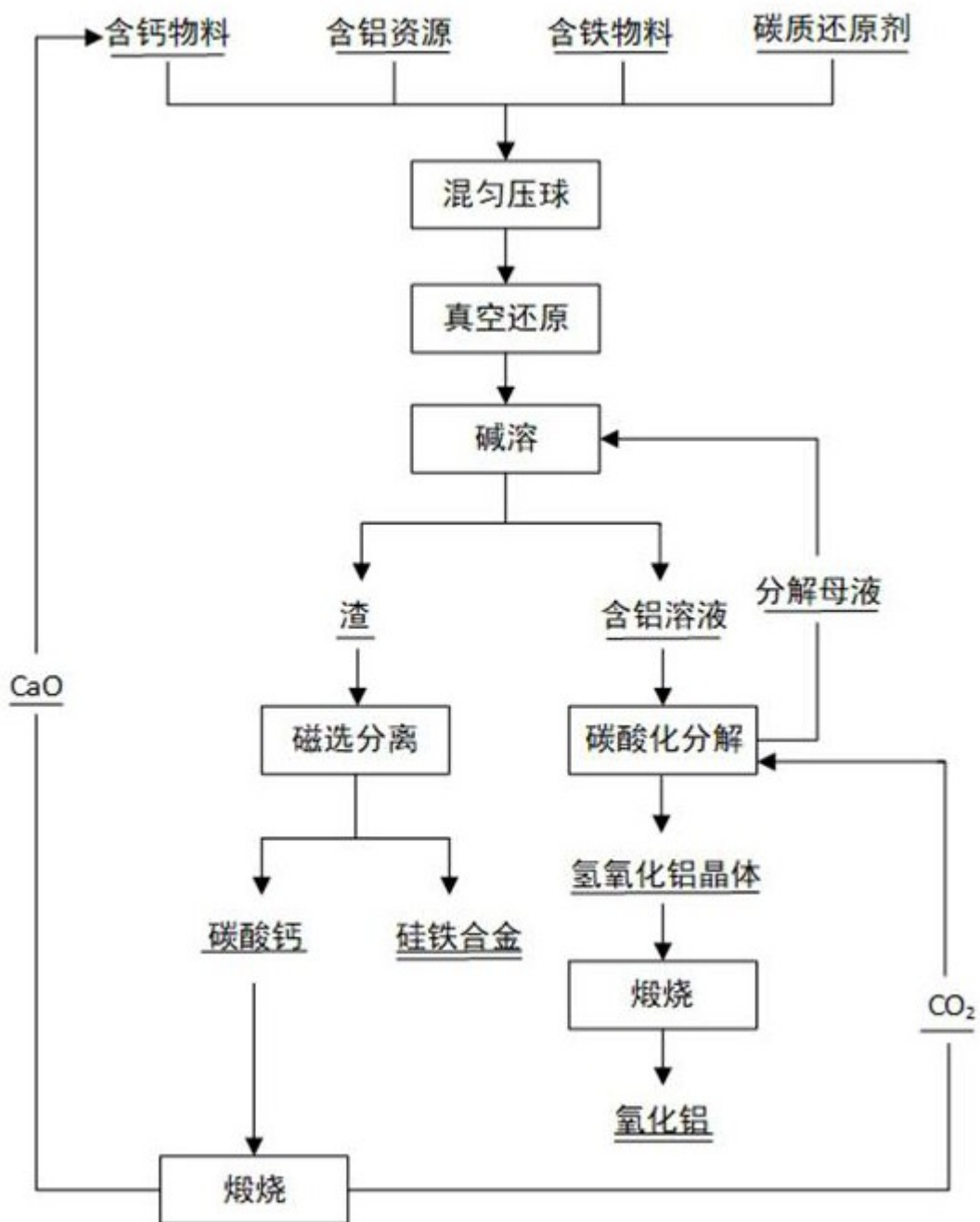


图1