

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2013 年 3 月 28 日 (28.03.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/040861 A1

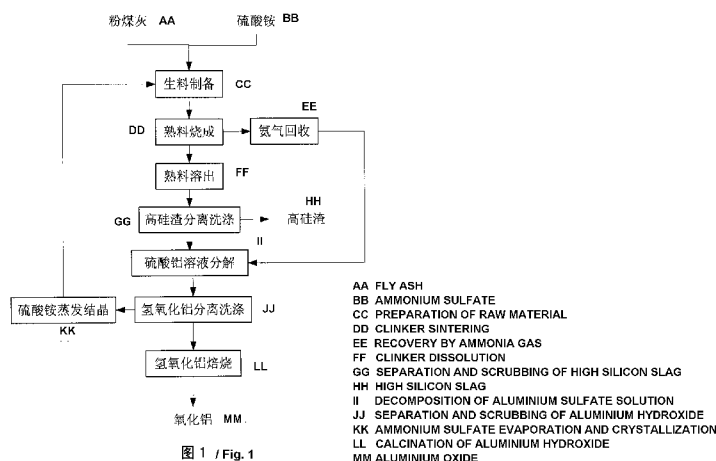
- (51) 国际专利分类号:
C01F 7/02 (2006.01) C01F 7/30 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/001288
- (22) 国际申请日: 2012 年 9 月 21 日 (21.09.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110286116.2 2011 年 9 月 24 日 (24.09.2011) CN
- (71) 申请人: 中铝国际工程股份有限公司 (CHINA ALUMINUM INTERNATIONAL ENGINEERING CORPORATION LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市海淀区杏石口路 99 号 C 座, Beijing 100093 (CN)。
- (72) 发明人: 李来时 (LI, Laishi); 中国辽宁省沈阳市和平区和平北大街 184 号, Liaoning 110001 (CN)。 廖新勤 (LIAO, Xinqin); 中国辽宁省沈阳市和平区和平北大街 184 号, Liaoning 110001 (CN)。 刘瑛瑛 (LIU, Yingying); 中国辽宁省沈阳市和平区和平北大街 184 号, Liaoning 110001 (CN)。 吴玉胜 (WU, Yusheng); 中国辽宁省沈阳市和平区和平北大街 184 号, Liaoning 110001 (CN)。

- (74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司 (CHINA PATENT AGENT(H.K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 号楼, Hong Kong (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALUMINIUM OXIDE USING FLY ASH

(54) 发明名称: 一种利用粉煤灰生产氧化铝的方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing aluminium oxide using industrial solid wastes, and especially relates to a method for preparing aluminium oxide using fly ash. The method comprises the following steps: milling the raw materials, clinker sintering, clinker dissolution, recovery by ammonia gas, separation and scrubbing of the aluminium sulfate solution, decomposition of the aluminium sulfate solution, separation and scrubbing of the aluminium hydroxide, calcination of the aluminium hydroxide, circulation and evaporation of the ammonium sulfate solution and so on, the product being aluminium oxide. The present invention requires no accessory ingredients and can effectively extract aluminium oxide from fly ash, the extraction rate thereof exceeding 85%.

(57) 摘要: 本发明公开了一种利用工业固体废弃物生产氧化铝的方法, 尤其涉及一种利用粉煤灰制备氧化铝的方法。它包括下述步骤: 生料磨制、熟料烧成、熟料溶出、氨气回收、高硅渣分离洗涤、硫酸铝溶液分解、氢氧化铝分离洗涤、氢氧化铝焙烧、循环液硫酸铵溶液蒸发等过程, 产品为氧化铝。本发明不添加任何助剂, 可有效提取粉煤灰中氧化铝, 氧化铝的提取率可达 85% 以上。

WO 2013/040861 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种利用粉煤灰生产氧化铝的方法

技术领域

本发明涉及一种利用工业固体废弃物生产氧化铝的方法，尤其涉及一种利用粉煤灰制备氧化铝的方法。

背景技术

粉煤灰是燃煤电厂排出的固体废弃物。2008 年我国粉煤灰年排放量高达 3 亿吨，我国粉煤灰的总堆存量有五、六十几亿吨。大量粉煤灰的排放不仅侵占大量土地，而且严重污染环境，构成了对生态和环境的双重破坏。因此开展粉煤灰的综合利用具有重大现实意义和长远战略意义。同样，我国是一个铝土矿资源不富有的国家，按目前氧化铝产量的增长速度和铝土矿开采速度，即使考虑到远景储量，我国的铝土矿的年限也很难达到 30 年。所以，解决这种资源危机的方法有两种：一是合理利用现有铝土矿资源；二是积极找寻并利用其他含铝资源。而氧化铝是粉煤灰的主要成分之一，其质量分数一般为 15%~40%，最高可达 58%。所以，开展从粉煤灰中提取氧化铝的研究工作可以解决粉煤灰的污染，变废为宝。

目前，从粉煤灰中提取氧化铝的方法主要有碱法、酸法和氨法。比较成熟的有石灰石烧结法和碱石灰烧结法，此两者通称为碱法。2004 年 12 月内蒙古自治区科技厅召开了蒙西高新技术集团有限公司研究开发的“粉煤灰提取氧化铝联产水泥产业化技术”项目科技成果鉴定会，采用的就是石灰石烧结法，大唐国际有限公司则采用改进的碱石灰烧结法处理粉煤灰生产氧化铝。但碱法提取粉煤灰中氧化铝存在一些问题，主要是① 烧结法产生的硅钙渣，只能用做水泥原料，每生产 1 吨的氧化铝要产生数倍于粉煤灰的硅钙渣，而水泥有其相应的销售半径，如果当地没有大型的水泥工业支持将会造成二次污染；② 烧结法只提取了粉煤灰中的氧化铝，其二氧化硅的利用价值低。③ 烧结法处理粉煤灰设备投资大，能耗高，成本高。

由于粉煤灰的铝硅比很低，一般都小于 1，所以采用酸法处理粉煤灰原则上更合理。酸或酸性化合物与粉煤灰中的氧化铝反应生成的铝盐，铝盐溶解后进入溶液，硅不与酸或酸性化合物反应，完全留在固

相渣中。酸法处理粉煤灰可以克服烧结法的不足，不会产生多于原料粉煤灰的固体废物，而且提取氧化铝后，二氧化硅会富集，渣中其含量能达到 80~90%（按氧化铝提取率 85%计），这样更有利于其利用。粉煤灰中氧化铝提取率是指焙烧后溶解在溶液中的氧化铝与粉煤灰中氧化铝的比值。酸法包括硫酸法和盐酸法，其中氟氨助溶酸浸法比较成熟，可以获得较高的氧化铝提取率，但由于要加入氟氨，在生产的过程中会产生氨气和氟化氢有毒气体，对周围环境和劳动安全带来不利影响，而且由于酸法设备腐蚀严重，造价高昂等问题的影响，一直未产业化。

- 10 氨法为硫酸铵粉煤灰混合焙烧法，具有以下优点①提取氧化铝后的高硅渣经过处理可以作为高硅填料，也可以用来制备白炭黑等硅系列产品，由于不含碱可以直接用于生产水泥；提取氧化铝过程中产生的高铁渣可以作为炼铁原料，粉煤灰中的铝、硅、铁均得到了有效利用；②反应体系为弱酸体系，设备较容易解决，利于产业化；③制备过程为减量过程，渣量小。但目前形成的氨法均存在一些不足和问题：比如专利 CN100457628C “粉煤灰中提取氧化铝同时联产白炭黑”中提到采用在 600~700℃焙烧 1~2h 进行活化，这样虽然可以是粉煤灰中氧化铝提取率较高，但粉煤灰的加热升温 and 降温过程能耗高，而且后续采用“碱溶—碳分”工艺处理氨水或氨气沉淀出的氢氧化铝和氢氧化铁的混合物，将氢氧化铝重新溶解在沉淀，造成流程长成本高；其它一些专利中熟料产物为硫酸铝铵，硫酸铝铵溶解度小，需要大量的水进行溶出，这些水都需要蒸发排出，蒸发能耗和成本高。

发明内容

- 25 为解决上述技术问题本发明提供一种氨法处理粉煤灰生产氧化铝的方法，目的是不添加任何助剂，取消高耗能的焙烧活化，同时保证不降低粉煤灰中氧化铝提取率。本发明采用溶出液除铁技术，简化工艺流程取消后续碱液处理，采用先进的氢氧化铝脱硫技术，使氢氧化铝焙烧过程不产生三氧化硫，降低烟气处理难度和焙烧炉材质要求。
- 30 本发明焙烧熟料产物为硫酸铝，产物为硫酸铝铵相比可以用较少水进行溶出。

为实现上述目的本发明一种利用粉煤灰制备氧化铝的方法，它包

括下述步骤:

生料制备: 将粉煤灰与硫酸铵混合, 制备成生料, 其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 4.5~8: 1;

5 熟料烧成: 将生料加热至 230~600℃, 烧成时间控制在 0.5~5h, 制成含硫酸铝的熟料和氨气, 氨气用于制备氨水或通入硫酸铝分解工序;

熟料溶出: 熟料用热水溶出, 溶出时间 0.1~5h, 溶出时间也可以为 0.1~2h, 铝以硫酸铝的形式进入溶液, 硅留在残渣中形成高硅渣;

氨气回收: 熟料烧成过程产生的氨气采用水或洗液回收, 或通过除尘后用压缩机送至分解工序;

10 高硅渣分离洗涤: 溶出后的浆液进行固液分离和逆流洗涤, 溶液为硫酸铝溶液, 洗后渣为高硅渣; 分离后的硫酸铝溶液优选经过一次除铁和二次除铁工艺, 其中硫酸铝溶液一次除铁: 采用加入氧化剂的针铁矿法对溶出的硫酸铝溶液进行一次除铁, 将铁离子浓度降低至 4g/L 以下, 一次除铁后溶液进行二次除铁(低铁净化)或进行还原,
15 一次除铁渣为高铁渣; 其中硫酸铝溶液二次除铁(低铁净化): 采用通氧净化除铁方式对一次除铁精制液进行二次除铁, 是铁离子浓度降至 30mg/L 以下, 所得到的除铁渣返回生料制备工序;

硫酸铝溶液分解: 向硫酸铝溶液通入熟料烧成工序得到的氨气或氨水, 得到氢氧化铝和硫酸铵溶液;

20 氢氧化铝分离洗涤: 硫酸铝分解后的浆液进行固液分离和氢氧化铝洗涤, 液体为硫酸铵溶液(循环液), 固体为氢氧化铝; 随后优选采用粗氢氧化铝脱硫工艺对产生的氢氧化铝脱硫: 硫酸铝精制液分解得到的粗氢氧化铝中含有大量的硫酸根, 硫酸根会在后续焙烧过程中产生三氧化硫气体, 造成环境污染和增加尾气处理负担, 采用碱性溶
25 液进行脱硫, 得到无硫酸根氢氧化铝;

氢氧化铝焙烧: 氢氧化铝在 950~1200℃下焙烧得到成品氧化铝;

硫酸铵溶液(循环液)蒸发: 氢氧化铝分离得到的硫酸铵溶液进行蒸发, 得到适合配料的硫酸铵溶液或硫酸铵晶体。

30 所述的生料制备是采用直接混合或磨制混合的方式将粉煤灰与硫酸铵混合在一起, 所述磨制混合可以采用湿磨或干磨得以实施。

所述的熟料溶出采用磨机溶出或搅拌溶出中的一种, 磨机溶出采用一段磨溶出或两段磨溶出中的一种, 搅拌溶出采用间断搅拌溶出或

连续搅拌溶出中的一种。

所述的高硅渣分离洗涤采用真空分离、沉降分离或加压分离中的一种。

所述的高硅渣分离洗涤采用一级、二级或多级逆流洗涤中的一种。

5 所述的硫酸铝溶液一次除铁中氧化剂采用压缩空气、氧气或双氧水中的一种。

所述的硫酸铝溶液一次除铁中针铁矿法采用的中和剂为氨水、氨气、石灰或煤灰中的一种。

10 所述的硫酸铝溶液二次除铁（低铁净化）中氧化剂采用氧气或双氧水中的一种。

所述的硫酸铝溶液二次除铁（低铁净化）中采用的中和剂为氨水、氨气或氢氧化铝洗液中的一种。

所述的硫酸铝溶液一次除铁和硫酸铝溶液二次除铁（低铁净化）中高铁渣的分离洗涤采用真空分离、沉降分离或加压分离中的一种。

15 所述的粗氢氧化铝分离洗涤采用真空分离、沉降分离或加压分离中的一种。

所述的粗氢氧化铝脱硫采用碳酸钠、氢氧化钠、石灰乳或氨水中的一种作为脱硫剂。

20 所述的氢氧化铝分离洗涤采用真空分离、沉降分离或加压分离中的一种。

所述的氢氧化铝焙烧采用回转窑焙烧、流态化焙烧或气态悬浮焙烧中的一种。

所述的硫酸铵溶液蒸发采用降膜蒸发、强制循环蒸或自然循环蒸发中的一种或几种的组合。

25 所述的硫酸铵溶液蒸发产生的硫酸铵晶体采用离心分离、真空分离、沉降分离或加压分离中的一种。

所述的高硅渣的主要成分为二氧化硅，用于制备白炭黑或其它高硅填料。

所述的高铁渣的主要成分为氧化铁，用于炼铁。

30 本发明的优点效果：本发明不添加任何助剂，粉煤灰不需高温焙烧活化，可有效提取粉煤灰中氧化铝，氧化铝的提取率可达到 85%以上，采用溶出液除铁技术，简化工艺流程取消后续碱液处理，采用先

进的氢氧化铝脱硫技术，使氢氧化铝焙烧过程不产生三氧化硫，降低烟气处理难度和焙烧炉材质要求。本发明焙烧熟料产物为硫酸铝，产物为硫酸铝铵相比可以用较少水进行溶出。本发明工艺流程中实现了硫酸铵循环，通过循环可以一批批的提取粉煤灰中氧化铝，整个过程
5 没有废气、废液的排出，粉煤灰提取氧化铝后的高硅渣主要成分是二氧化硅，易于利用，高铁渣可作为炼铁原料供给炼铁行业。本发明反应体系为弱酸体系，设备容易解决，利于产业化。

附图说明

10 图 1 为本发明的一种工艺（实施例 1-5）的流程示意图；和
图 2 为本发明的另一种可选工艺（实施例 6-10）的流程示意图。

具体实施方式

实施例 1

15 原料粉煤灰组成为： Al_2O_3 ：41%、 SiO_2 ：48%、 Fe_2O_3 ：3.3%、 CaO ：3.3%、 TiO_2 ：1.3%、 MgO ：0.2%。原料粉煤灰的成分也可以采用其它组成成分，这不能用于限定本发明的保护范围。

取 1000g 上述组成的粉煤灰，将粉煤灰与硫酸铵溶液混合湿磨得到生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 5：1；将生料加
20 热至 450℃，保温 1h，制成熟料，排出气体用于硫酸铝分解；熟料在热水中溶出 0.5h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经沉降分离和三级逆流洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；向硫酸铝溶液中通入熟料烧成产生的氨气，使溶液分解出氢氧化铝固体，液体为硫酸铵溶液；分解后浆液经过滤机分离洗
25 涤，得到氢氧化铝固体和硫酸铵溶液；硫酸铵溶液经蒸发后返回生料磨制，循环使用；氢氧化铝固体 1150℃焙烧得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 86%。

实施例 2

30 取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰，将原料粉煤灰与硫酸铵晶体混合干磨得到生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 6：1；将生料加热至 500℃，保温 0.5h，制成熟料，排出气体用于硫酸铝分解；熟料在热水中溶出 0.5h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留

在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经沉降分离和三级逆流洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；向硫酸铝溶液中通入熟料烧成产生的氨气，使溶液分解出氢氧化铝固体，液体为硫酸铵溶液；分解后浆液经过滤机分离洗涤，得到氢氧化铝固体和硫酸铵溶液；硫酸铵溶液经蒸发后返回生料磨制，循环使用；氢氧化铝固体 1150℃焙烧得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 87%。

实施例 3

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰，将原料将粉煤灰与硫酸铵溶液混合湿磨得到生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 7: 1；将生料加热至 300℃，保温 3h，制成熟料，排出气体用水吸收得到氨水，氨水于硫酸铝分解；熟料在热水中溶出 2h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经过滤机分离洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；向硫酸铝溶液中加入熟料烧成产生的氨水，使溶液分解出氢氧化铝固体，液体为硫酸铵溶液；分解后浆液经沉降槽分离和洗涤，得到氢氧化铝固体和硫酸铵溶液；硫酸铵溶液经蒸发后返回生料磨制，循环使用；氢氧化铝固体 1150℃焙烧得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 85%。

实施例 4

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰，将原料将粉煤灰与硫酸铵溶液混合磨制得到生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 8: 1；将生料加热至 550℃，保温 0.5h，制成熟料，排出气体用水吸收得到氨水，氨水于硫酸铝分解；熟料在热水中溶出 1.5h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经沉降分离和三级逆流洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；向硫酸铝溶液中加入熟料烧成产生的氨水，使溶液分解出氢氧化铝固体，液体为硫酸铵溶液；分解后浆液经过滤机分离洗涤，得到氢氧化铝固体和硫酸铵溶液；硫酸铵溶液经蒸发后返回生料磨制，循环使用；氢氧化铝固体 1150℃焙烧得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 88%。

实施例 5

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰，将原料将粉煤灰与硫酸铵溶液混合磨制得到生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 6.5: 1；将生料加热至 400℃，保温 1.5h，制成熟料，排出气体用水

吸收得到氨水，氨水于硫酸铝分解；熟料在热水中溶出 1h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经沉降分离和三级逆流洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；向硫酸铝溶液中加入熟料烧成产生的氨水，使溶液分解出氢氧化铝固体，液体为硫酸铵溶液；分解后浆液经过滤机分离洗涤，得到氢氧化铝固体和硫酸铵溶液；硫酸铵溶液经蒸发后返回生料磨制，循环使用；氢氧化铝固体 1150℃焙烧得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 86%。

实施例 6

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰，将粉煤灰与硫酸铵溶液混合湿磨得到生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 5: 1；将生料加热至 450℃，保温 1h，制成含硫酸铝的熟料和氨气，氨气采用洗液回收制备氨水；烧成的熟料在热水中用一段磨机溶出 0.5h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经加压分离洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；硫酸铝溶液进行一次除铁，采用压缩空气作为氧化剂，采用石灰作为中和剂，将溶液中铁离子降低到 4g/L 以下。除铁后浆液采用真空分离洗涤，固体为高铁渣，液体进行二次除铁，采用氧气作为氧化剂，采用氨水作为中和剂，溶液中铁离子降低到 30mg/L 以下，除铁后浆液采用加压分离洗涤，固体返回生料配料，向除铁后的硫酸铝溶液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨水，使溶液分解得到氢氧化铝浆液，采用真空分离和洗涤，固体为氢氧化铝，液体为硫酸铵溶液；氢氧化铝采用氨水进行脱硫，得到脱硫氢氧化铝浆液，采用沉降分离和洗涤得到无硫氢氧化铝；硫酸铵溶液采用降膜蒸发后，经加压分离得到硫酸铵返回生料制备，循环使用；无硫氢氧化铝在 950℃采用回转窑进行焙烧，得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 86%。

实施例 7

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰，将粉煤灰与硫酸铵溶液混合干磨得到生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 6: 1；将生料加热至 500℃，保温 0.5h，制成含硫酸铝的熟料和氨气，氨气回收；烧成的熟料在洗液中用二段磨机溶出 0.5h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经沉降分离洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；硫酸铝溶液进行一次除铁，采用氧

气作为氧化剂，采用氨水作为中和剂，将溶液中铁离子降低到 4g/L 以下。除铁后浆液采用加压分离洗涤，固体为高铁渣，液体进行二次除铁，采用双氧水作为氧化剂，采用氨气作为中和剂，溶液中铁离子降低到 30mg/L 以下，除铁后浆液采用真空分离洗涤，固体返回生料配料，
5 向除铁后的硫酸铝溶液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨气，使溶液分解得到氢氧化铝浆液，采用加压分离和洗涤，固体为氢氧化铝，液体为硫酸铵溶液；氢氧化铝采用碳酸钠进行脱硫，得到脱硫氢氧化铝浆液，采用沉降分离和洗涤得到无硫氢氧化铝；硫酸铵溶液采用强制循环蒸发后，经真空分离得到硫酸铵返回生料制备，循环使用；
10 无硫氢氧化铝在 1150℃ 采用流态化焙烧，得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 87%。

实施例 8

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰，将粉煤灰与硫酸铵直接混合，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 7: 1；将生料加热
15 至 300℃，保温 3h，制成含硫酸铝的熟料和氨气，氨气采用水回收制备氨水；烧成的熟料在热水中用连续搅拌溶出 2h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经真空分离洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；硫酸铝溶液进行一次除铁，采用双氧水作为氧化剂，采用煤灰作为中和剂，将溶液中铁离子降低到 4g/L
20 以下。除铁后浆液采用沉降分离洗涤，固体为高铁渣，液体进行二次除铁，采用双氧水作为氧化剂，采用氢氧化铝洗液作为中和剂，溶液中铁离子降低到 30mg/L 以下，除铁后浆液采用沉降分离洗涤，固体返回生料配料，向除铁后的硫酸铝溶液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨水，使溶液分解得到氢氧化铝浆液，采用沉降分离和洗涤，
25 固体为氢氧化铝，液体为硫酸铵溶液；氢氧化铝采用氢氧化钠进行脱硫，得到脱硫氢氧化铝浆液，采用加压分离和洗涤得到无硫氢氧化铝；硫酸铵溶液采用自然循环蒸发后，经沉降分离得到硫酸铵返回生料制备，循环使用；无硫氢氧化铝在 1050℃ 采用流态化焙烧，得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 85%。

实施例 9

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰，将粉煤灰与硫酸铵溶液混合干磨得到生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 8: 1；

将生料加热至 550℃，保温 3h，制成含硫酸铝的熟料和氨气，氨气采用洗液回收制备氨水；烧成的熟料在洗液中用间断搅拌溶出 1.5h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经真空分离洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；硫酸铝溶液进行一次除铁，采用压缩空气作为氧化剂，采用石灰作为中和剂，将溶液中铁离子降低到 4g/L 以下。除铁后浆液采用真空分离洗涤，固体为高铁渣，液体进行二次除铁，采用双氧水作为氧化剂，采用氨气作为中和剂，溶液中铁离子降低到 30mg/L 以下，除铁后浆液采用真空分离洗涤，固体返回生料配料，向除铁后的硫酸铝溶液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨水，使溶液分解得到氢氧化铝浆液，采用真空分离和洗涤，固体为氢氧化铝，液体为硫酸铵溶液；氢氧化铝采用石灰乳进行脱硫，得到脱硫氢氧化铝浆液，采用真空分离和洗涤得到无硫氢氧化铝；硫酸铵溶液采用降膜蒸发和强制循环蒸发组合，经真空分离得到硫酸铵返回生料制备，循环使用；无硫氢氧化铝在 1150℃ 采用流态化焙烧，得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 88%。

实施例 10

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰，将粉煤灰与硫酸铵溶液混合湿磨得到生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 6.5:1；将生料加热至 400℃，保温 1.5h，制成含硫酸铝的熟料和氨气，氨气采用洗液回收制备氨水；烧成的熟料在洗液中用间断搅拌溶出 1.5h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；溶出后浆液经真空分离洗涤，液体为硫酸铝溶液，固体为高硅渣；硫酸铝溶液进行一次除铁，采用压缩空气作为氧化剂，采用石灰作为中和剂，将溶液中铁离子降低到 4g/L 以下。除铁后浆液采用真空分离洗涤，固体为高铁渣，液体进行二次除铁，采用双氧水作为氧化剂，采用氨气作为中和剂，溶液中铁离子降低到 30mg/L 以下，除铁后浆液采用真空分离洗涤，固体返回生料配料，向除铁后的硫酸铝溶液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨水，使溶液分解得到氢氧化铝浆液，采用真空分离和洗涤，固体为氢氧化铝，液体为硫酸铵溶液；氢氧化铝采用石灰乳进行脱硫，得到脱硫氢氧化铝浆液，采用真空分离和洗涤得到无硫氢氧化铝；硫酸铵溶液采用降膜蒸发和强制循环蒸发组合，经真空分离得到硫酸铵返回生料制备，循环使用；无硫氢氧化铝在 1150℃ 采

用流态化焙烧，得到氧化铝。粉煤灰中氧化铝提取率为 85%。

上文中对本发明申请的具体实施方式进行了示例性描述，但本发明的保护范围是由下面的权利要求书来限定的，而不受本发明申请中实施例所限。

权 利 要 求

1. 一种利用粉煤灰生产氧化铝的方法，其特征在于包括下述步骤：

生料磨制：将粉煤灰与硫酸铵混合，磨制成生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 4.5~8: 1；

熟料烧成：将生料加热至 350~700℃，烧成时间控制在 0.5~5h，制成含硫酸铝的熟料和氨气，氨气用于制备氨水或通入硫酸铝分解工序；

熟料溶出：熟料用热水溶出，溶出时间 0.1~2h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；

氨气回收：熟料烧成过程产生的氨气采用水或洗液回收，或通过除尘后用压缩机送至分解工序；

高硅渣分离洗涤：溶出后的浆液进行固液分离和逆流洗涤，溶液为硫酸铝溶液，洗后渣为高硅渣；

硫酸铝溶液分解：向硫酸铝溶液通过熟料烧成工序得到的氨气或氨水，得到氢氧化铝和硫酸铵溶液；

氢氧化铝分离洗涤：硫酸铝分解后的浆液进行固液分离和氢氧化铝洗涤，液体为循环液硫酸铵溶液，固体为氢氧化铝；

氢氧化铝焙烧：氢氧化铝在 900~1300℃下焙烧得到成品氧化铝；

循环液硫酸铵溶液蒸发：氢氧化铝分离得到的硫酸铵溶液进行蒸发，得到适合配料的硫酸铵溶液或硫酸铵晶体。

2. 根据权利要求 1 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的生料磨制是采用湿磨或干磨中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的熟料溶出采用湿磨溶出或搅拌溶出中的一种。

4. 根据权利要求 1 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的高硅渣分离洗涤采用过滤机分离或沉降槽分离中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的高硅渣分离洗涤采用一级、二级或多级逆流洗涤中的一种。

6. 根据权利要求 1 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的硫酸铝分解采用通入氨气分解或加入氨水分解中的一种。

7. 根据权利要求 1 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的氢氧化铝分离洗涤采用过滤机分离或沉降槽分离中的一

种。

8. 根据权利要求 1 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的高硅渣的主要成分为二氧化硅，用于制备白炭黑或其它高硅填料。

5 9. 一种利用粉煤灰生产氧化铝的方法，其特征在于包括下述步骤：

生料制备：将粉煤灰与硫酸铵混合，制备成生料，其中硫酸铵与粉煤灰中的氧化铝的重量比为 4.5~8: 1；

10 熟料烧成：将生料加热至 350~700℃，烧成时间控制在 0.5~5h，制成含硫酸铝的熟料和氨气，氨气用于制备氨水或通入硫酸铝精制液分解工序；

熟料溶出：熟料用热水或洗液进行溶出，溶出时间 0.1~5h，铝以硫酸铝的形式进入溶液，硅留在残渣中形成高硅渣；

氨气回收：熟料烧成过程产生的氨气采用水或洗液回收，或通过除尘后用压缩机送至硫酸铝溶液分解工序；

15 高硅渣分离洗涤：溶出后的浆液进行固液分离和逆流洗涤，溶液为硫酸铝溶液，洗后渣为高硅渣；

硫酸铝溶液一次除铁：采用加入氧化剂的针铁矿法对溶出的硫酸铝溶液进行一次除铁，将铁离子浓度降低至 2g/L 以下，一次除铁后溶液进行二次除铁或进行还原，一次除铁渣为高铁渣；

20 硫酸铝溶液二次除铁：采用通氧净化除铁方式对一次除铁精制液进行二次除铁，是铁离子浓度降至 30mg/L 以下，所得到的除铁渣返回生料制备工序；

一次除铁精制液还原：在一次除铁精制液中加入还原剂，进行除铁精制液还原，使其中的三价铁离子全部转化为二价铁离子；

25 硫酸铝精制液溶液分解：向二次除铁后的硫酸铝精溶或一次除铁还原后精制液中液通过熟料烧成工序得到的氨气或氨水，得到粗氢氧化铝和硫酸铵溶液；

粗氢氧化铝分离洗涤：硫酸铝分解后的浆液进行固液分离和粗氢氧化铝洗涤，液体为循环液硫酸铵溶液，固体为粗氢氧化铝；

30 粗氢氧化铝脱硫：硫酸铝精制液分解得到的粗氢氧化铝中含有大量的硫酸根，采用碱性溶液进行脱硫，得到无硫酸根氢氧化铝；

氢氧化铝分离洗涤：脱硫后的浆液进行固液分离和氢氧化铝洗涤，

固体为氢氧化铝，液体为碱性溶液送制硫酸铝精制液分解工序；

氢氧化铝焙烧：氢氧化铝在 900~1300℃ 下焙烧得到成品氧化铝；

循环液硫酸铵溶液蒸发：氢氧化铝分离得到的硫酸铵溶液进行蒸发，得到适合配料的硫酸铵溶液或硫酸铵晶体。

5 10. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的生料制备是采用直接混合或磨制混合的方式将粉煤灰与硫酸铵混合在一起。

11. 根据权利要求 10 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的磨制混合采用湿磨或干磨得以实施。

10 12. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的熟料溶出采用磨机溶出或搅拌溶出中的一种。

13. 根据权利要求 12 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的磨机溶出采用一段磨溶出或两段磨溶出中的一种。

15 14. 根据权利要求 12 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的搅拌溶出采用间断搅拌溶出或连续搅拌溶出中的一种。

15. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的高硅渣分离洗涤采用真空分离、沉降分离或加压分离中的一种。

20 16. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的高硅渣分离洗涤采用一级、二级或多级逆流洗涤中的一种。

17. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的硫酸铝溶液一次除铁中氧化剂采用压缩空气、氧气或双氧水中的一种。

25 18. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的硫酸铝溶液一次除铁中针铁矿法采用的中和剂为氨水、氨气、石灰或煤灰中的一种。

19. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的硫酸铝溶液二次除铁中氧化剂采用氧气或双氧水中的一种。

30 20. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的硫酸铝溶液二次除铁中采用的中和剂为氨水、氨气或氢氧化铝洗液中的一种。

21. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
在于所述的硫酸铝溶液一次除铁和硫酸铝溶液二次除铁中高铁渣的分
离洗涤采用真空分离、沉降分离或加压分离中的一种。

22. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
5 在于所述的一次除铁精制液还原采用的还原剂为硫化铁、单质硫、三
氧化硫、硫化氢或硫化亚铁中的一种。

23. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
在于所述的硫酸铝精制液分解采用通入氨气分解或加入氨水分解中的
一种。

10 24. 根据权利要求 23 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特
征在于所述的氨气或氨水来自熟料烧成工序产生的尾气氨回收。

25. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
在于所述的粗氢氧化铝分离洗涤采用真空分离、沉降分离或加压分离
中的一种。

15 26. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
在于所述的粗氢氧化铝脱硫采用碳酸钠、氢氧化钠、石灰乳或氨水中
的一种作为脱硫剂。

27. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
在于所述的氢氧化铝分离洗涤采用真空分离、沉降分离或加压分离中
20 的一种。

28. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
在于所述的氢氧化铝焙烧采用回转窑焙烧、流态化焙烧或气态悬浮焙
烧中的一种。

29. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
25 在于所述的氧化铝符合冶金级氧化铝标准。

30. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
在于所述的硫酸铵溶液蒸发采用降膜蒸发、强制循环蒸或自然循环蒸
发中的一种或几种的组合。

31. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征
30 在于所述的硫酸铵溶液蒸发产生的硫酸铵晶体采用离心分离、真空分
离、沉降分离或加压分离中的一种。

32. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法,其特征

在于所述的高硅渣的主要成分为二氧化硅，用于制备白炭黑或其它高硅填料。

33. 根据权利要求 9 所述的利用粉煤灰制备氧化铝的方法，其特征在于所述的高铁渣的主要成分为氧化铁，用于炼铁。

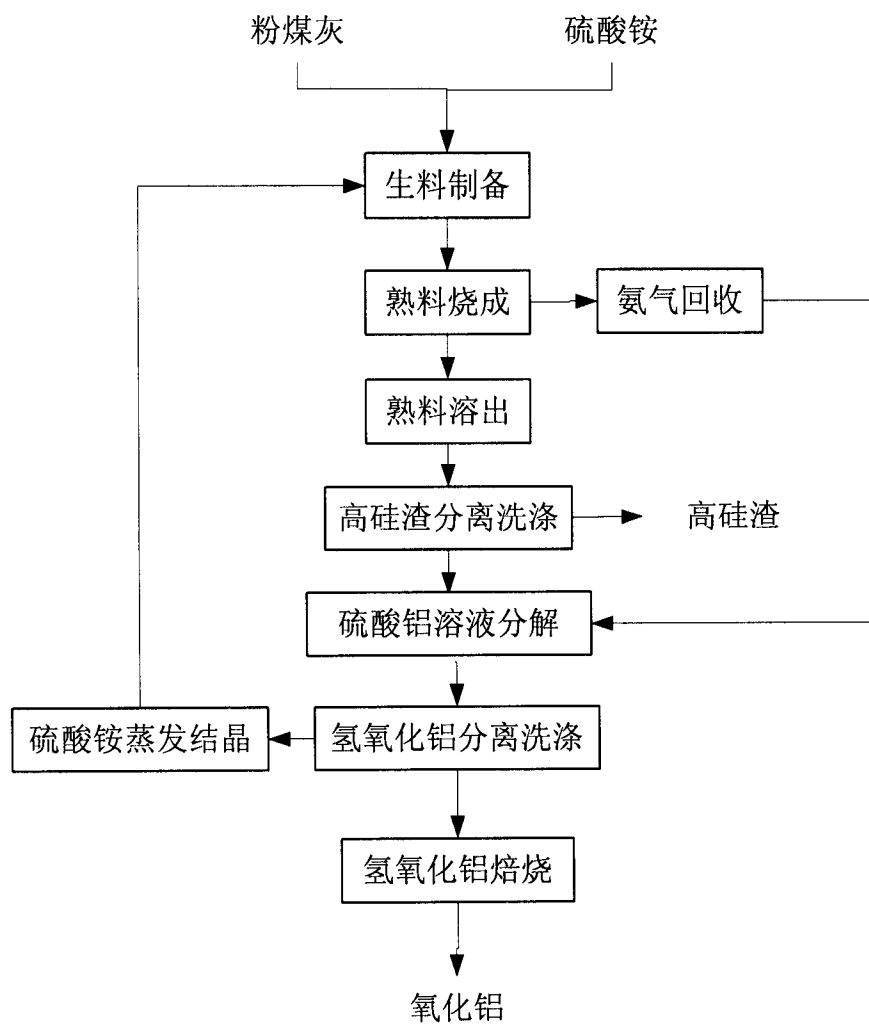


图 1

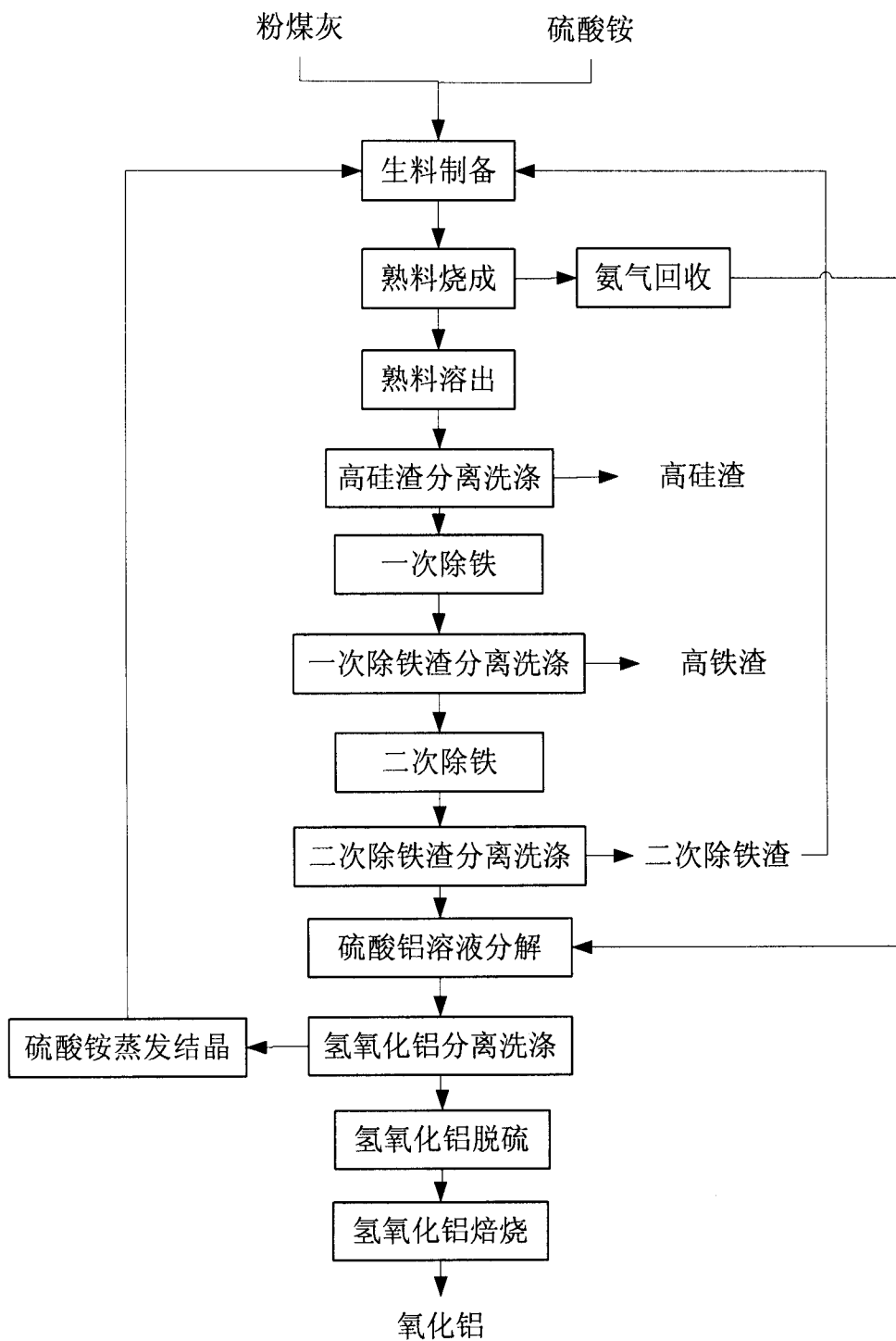


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/001288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C01F 7/-, 01B 33/-, B09B 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: alumina, aluminum oxide?, Al₂O₃, fly ash?, ammonia sulfate?, ammonium sulfate?, ammonia sulphate?, ammonium sulphate?, ?NH₄?SO₄, desulfidation, desulfuration, desulfurization, sulfur removal?, silicon dioxide?, silica?, silicic acid anhydride?, SiO₂, carbon white?, white soot?, iron?, ferr+, Fe, sulphur, deferrization, iron precipitation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN 102424412 A (SHENYANG ALUMINUM & MAGNESIUM ENGINEERING & RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.), 25 April 2012 (25.04.2012), see claims 1-8, description, paragraphs 0005-0014, and figure 1	1-8
Y	CN 101117228 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED), 06 February 2008 (06.02.2008), see claims 1-8, description, page 2, line 1 to page 3, line 3, and embodiments 1 and 3, and figure 1	1-8, 10, 15, 32
Y	CN 101734698 A (NORTHEASTERN UNIVERSITY), 16 June 2010 (16.06.2010), see claim 1, description, paragraphs 0029, 0037, 0071-0072, 0074-0075, 0077, 0089, 0094 and 0104, embodiment 1, and figure 2	1-8, 10, 15, 32
X		9, 11-14, 16-31, 33
Y	CN 102120593 A (BEIJING CENTURY HARMONY TECHNOLOGY CO., LTD.), 13 July 2011 (13.07.2011), see claims 1-8	1-8, 10
A	CN 1868884 A (LI, Yu), 29 November 2006 (29.11.2006), see the whole document	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 November 2012 (20.11.2012)	Date of mailing of the international search report 03 January 2013 (03.01.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHOU, Quan Telephone No.: (86-10) 62084698

International application No.
PCT/CN2012/001288

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/001288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 7/02 (2006.01) i

C01F 7/30 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/001288

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C01F 7/-, C01B 33/-, B09B 3/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN: alumina, alumin?um oxide?, Al2O3, fly ash?!, ammonia sulfate?, ammonium sulfate?, ammonia sulphate?, ammonium sulphate?, ?NH4??SO4, desulfidation, desulfuration, desulfurization, sulfur removal?, silicon d?oxide?, silica?, silicic acid anhydride?, SiO2, carbon white?, white soot?, iron?, ferr+, Fe, 粉煤灰, 硫酸铵, 氧化铝, 硫, 脱硫, 除硫, 铁, 脱铁, 沉铁

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
P, X	CN102424412A (沈阳铝镁设计研究院有限公司) 25.4 月 2012 (25.04.2012) 见权利要求 1—8, 说明书第 0005—0014 段和图 1	1-8
Y	CN101117228A (中国铝业股份有限公司) 06.2 月 2008 (06.02.2008) 见权利要求 1—8, 说明书第 2 页第 1 行—第 3 页第 3 行, 实施例 1 和 3, 图 1	1-8, 10, 15, 32
Y	CN101734698A (东北大学) 16.6 月 2010 (16.06.2010) 见权利要求 1, 说明书第 0029、0037、0071—0072、0074—0075、0077、0089、0094、0104 段、实施例 1 和图 2	1-8, 10, 15, 32
X		9, 11-14, 16-31, 33
Y	CN102120593A (北京世纪地和科技有限公司) 13.7 月 2011 (13.07.2011) 见权利要求 1—8	1-8, 10
A	CN1868884A (李禹) 29.11 月 2006 (29.11.2006) 见全文	1-33

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
20.11 月 2012 (20.11.2012)

国际检索报告邮寄日期
03.1 月 2013 (03.01.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

授权官员

周 荃
电话号码: (86-10) **62084698**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/001288

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102424412A	2012-04-25	无	
CN101117228A	2008-02-06	CN100572279C	2009-12-23
CN101734698A	2010-06-16	无	
CN102120593A	2011-07-13	无	
CN1868884A	2006-11-29	CN100457628C	2009-02-04

A. 主题的分类

C01F 7/02 (2006.01)i

C01F 7/30 (2006.01)n