



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102923742 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201210467302. 0

CN 1539735 A, 2004. 10. 27, 全文.

(22) 申请日 2012. 11. 19

审查员 陈丽琴

(73) 专利权人 河北工程大学

地址 056038 河北省邯郸市光明南大街 199 号

(72) 发明人 孙玉壮 李彦恒 杨晶晶 张健雅 赵存良

(74) 专利代理机构 邯郸市久天专利事务所 13117

代理人 薛建铎

(51) Int. Cl.

C01F 7/30 (2006. 01)

C01D 15/00 (2006. 01)

B09B 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101759210 A, 2010. 06. 30, 权利要求 1.

CN 101284668 A, 2008. 10. 15, 权利要求 12.

CN 101302018 A, 2008. 11. 12, 权利要求 1.

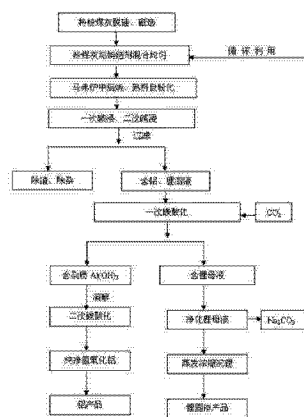
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法

(57) 摘要

一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法, 其特征在于包括顺序进行的以下工艺步骤:(A) 脱硅、磁选;(B) 焙烧;(C) 一次碱浸;(D) 二次碱浸;(E) 碳化沉铝;(F) 净化锂母液;(G) 蒸发浓缩沉锂。其优点为, 该方法充分利用了工业废料粉煤灰依次提取硅-铁-铝-锂, 变废为宝, 降低了原料成本, 工艺操作简便, 并且能够使铝和锂资源的综合提取率达到最大, 是一种理想的从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法。



1. 一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法,其特征在於包括顺序进行的以下工艺步骤:

(A) 脱硅、磁选:将粉煤灰脱硅后,研磨、过 200 目筛,然后磁选除铁;

(B) 焙烧:取经步骤(A)脱硅、磁选后的粉煤灰和烧结剂按照质量比为 1:0.5 ~ 1:3 的比例混合、搅拌均匀,置于镍坩锅中,然后用马弗炉在温度 650 ~ 950℃下,加热焙烧 30 ~ 90min,之后进行熟料自粉化;

(C) 一次碱浸:将步骤(B)焙烧好的熟料导入锥形瓶中,并按照液体和固体体积比为 1:10 ~ 1:300 的比例加入质量分数为 10% ~ 30% 的碳酸钠溶液,然后置于电热板上在温度 90 ~ 200℃下,加热 30 ~ 120min,完成一次浸取,过滤,得到浸出渣和浸出液 I;

(D) 二次碱浸:将步骤(C)所得的浸出渣再次用质量分数为 10% ~ 30% 的碳酸钠溶液,按照液体和固体体积比为 1:10 ~ 1:300 的比例洗入锥形瓶中,然后置于电热板上在温度 90 ~ 200℃下,加热 30 ~ 60min,完成二次浸取,再次过滤,得到浸出液 II,将浸出液 II 与步骤(C)所得的浸出液 I 混合,即为含铝、锂溶液;

(E) 碳化沉铝:将步骤(D)得到的含铝、锂溶液进行碳酸化处理,向溶液中通入二氧化碳气体,控制通气时溶液的起始温度为 60-80℃,终止温度为 40℃,二氧化碳通气速度为 2.5-3.5L/min,当溶液的 pH=7-9 时停止通气,得到含杂质的氢氧化铝沉淀,然后将所形成的含杂质的氢氧化铝沉淀用质量分数为 40% 的氢氧化钠溶液进行溶解,再次进行上述相同条件下的碳酸化处理,得到纯净的氢氧化铝,纯净的氢氧化铝经过洗涤、烧焙进一步得到铝产品;

(F) 净化锂母液:步骤(E)操作完成后,同时得到含锂母液,将含锂母液在温度 50 ~ 100℃下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 -5 ~ 5℃低温冷藏,析出大量的晶体,该晶体可以用作步骤(B)的烧结剂;

(G) 蒸发浓缩沉锂:将上述步骤(F)的操作反复进行,直至溶液中氧化锂的浓度达到 40-54g/L 后,将所得到的锂的浓缩液蒸干或沉淀锂,从而得到锂固体产品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法,其特征在於:在步骤(B)中,所述的烧结剂为碳酸钠,或者生石灰和碳酸钠的混合物,或者石灰石和碳酸钠的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法,其特征在於:在步骤(B)中,进行熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 450 ~ 750℃后,恒温保持 20min 完成自粉化。

4. 根据权利要求 3 所述的一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法,其特征在於:在步骤(B)中,粉煤灰与烧结剂的质量比为 1:0.5,其中,烧结剂选择碳酸钠,马弗炉的温度为 950℃,加热焙烧时间为 60min,熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 750℃,恒温保持 20min 完成自粉化;在步骤(C)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 90℃,加热时间为 120min;在步骤(D)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 90℃,加热时间为 60min;在步骤(E)中,向溶液中通入二氧化碳气体,当溶液的 pH=7 时停止通气;在步骤(F)中,将含锂母液在温度 65℃下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 2℃低温冷藏,析出大量的碳酸钠晶体,该碳酸钠晶体可以用作步骤(B)的烧结

剂。

5. 根据权利要求 3 所述的一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法,其特征在于:在步骤(B)中,粉煤灰与烧结剂的质量比为 1:1.5,其中,烧结剂选择碳酸钠,马弗炉的温度为 850℃,加热焙烧时间为 90min,熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 650℃,恒温保持 20min 完成自粉化;在步骤(C)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 150℃,加热时间为 90min;在步骤(D)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 150℃,加热时间为 60min;在步骤(E)中,向溶液中通入二氧化碳气体,当溶液的 pH=7 时停止通气;在步骤(F)中,将含锂母液在温度 65℃下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 2℃低温冷藏,析出大量的碳酸钠晶体,该碳酸钠晶体可以用作步骤(B)的烧结剂。

6. 根据权利要求 3 所述的一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法,其特征在于:在步骤(B)中,粉煤灰与烧结剂的质量比为 1:3,其中,烧结剂选择碳酸钠,马弗炉的温度为 650℃,加热焙烧时间为 90min,熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 450℃,恒温保持 20min 完成自粉化;在步骤(C)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 200℃,加热时间为 120min;在步骤(D)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 200℃,加热时间为 60min;在步骤(E)中,向溶液中通入二氧化碳气体,当溶液的 pH=7 时停止通气;在步骤(F)中,将含锂母液在温度 65℃下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 2℃低温冷藏,析出大量的碳酸钠晶体,该碳酸钠晶体可以用作步骤(B)的烧结剂。

一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种综合提取铝和锂的方法。

背景技术

[0002] 目前,国内外的铝资源生产主要来源于铝土矿的冶炼;在我国,由于氧化铝的大量生产导致优质、高品位铝土矿资源急剧短缺,随着国家环保政策的日益严格及铝资源短缺危机加剧,从高铝煤矸石、高铝粉煤灰及高铝废渣中提取铝资源一时成为众多国内外学者研究的主要课题。而从粉煤灰中提取氧化铝或氢氧化铝或铝盐的工艺方法主要有碱法烧结和酸浸法两类,其中,碱法烧结粉煤灰从中提取铝的工艺方法,主要有钙盐助剂烧结法和钠盐助剂烧结法两大类。目前,国内外提取锂及其锂盐方法主要是从花岗伟晶岩锂矿床等固体矿物以及盐湖卤水锂矿床、海水锂矿床等液体矿物中提取,还没有关于从粉煤灰中提取锂的报道。

[0003] 另外,目前国内外尚未有从粉煤灰中综合提取铝和锂的相关技术研究,虽然从粉煤灰中提取铝的工艺已有很多,但是要想将粉煤灰中铝和锂资源的综合提取率达到最大,却依然处在探索阶段。

发明内容

[0004] 本发明的目的是:提供一种从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法,该方法能够有效利用工业废料粉煤灰提取铝和锂,降低了原料成本,工艺操作简便,并且能够使铝和锂资源的综合提取率达到最大。

[0005] 本发明的目的可以通过下述技术方案来实现:

[0006] 本从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法,其特征在于包括顺序进行的以下工艺步骤:

[0007] (A)脱硅、磁选:将粉煤灰脱硅后,研磨、过 200 目筛,然后磁选除铁;

[0008] (B)焙烧:取经步骤(A)脱硅、磁选后的粉煤灰和烧结剂按照质量比为 1:0.5~1:3 的比例混合、搅拌均匀,置于镍坩锅中,然后用马弗炉在温度 650~950℃下,加热焙烧 30~90min,之后进行熟料自粉化;

[0009] (C)一次碱浸:将步骤(B)焙烧好的熟料导入锥形瓶中,并按照液体和固体体积比为 1:10~1:300 的比例加入质量分数为 10%~30% 的碳酸钠溶液,然后置于电热板上在温度 90~200℃下,加热 30~120min,完成一次浸取,过滤,得到浸出渣和浸出液 I;

[0010] (D)二次碱浸:将步骤(C)所得的浸出渣再次用质量分数为 10%~30% 的碳酸钠溶液,按照液体和固体体积比为 1:10~1:300 的比例洗入锥形瓶中,然后置于电热板上在温度 90~200℃下,加热 30~60min,完成二次浸取,再次过滤,得到浸出液 II,将浸出液 II 与步骤(C)所得的浸出液 I 混合,即为含铝、锂溶液;

[0011] (E)碳化沉铝:将步骤(D)得到的含铝、锂溶液进行碳酸化处理,向溶液中通入二氧化碳气体,控制通气时溶液的起始温度为 60~80℃,终止温度为 40℃,二氧化碳通气速度

为 2.5-3.5L/min,当溶液的 pH=7-9 时停止通气,得到含杂质的氢氧化铝沉淀,然后将所形成的含杂质的氢氧化铝沉淀用质量分数为 40% 的氢氧化钠溶液进行溶解,再次进行上述相同条件下的碳酸化处理,得到纯净的氢氧化铝,纯净的氢氧化铝经过洗涤、烧焙进一步得到铝产品;

[0012] (F) 净化锂母液:步骤(E)操作完成后,同时得到含锂母液,将含锂母液在温度 50 ~ 100℃ 下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 -5 ~ 5℃ 低温冷藏,析出大量的晶体,该晶体可以用作步骤(B)的烧结剂;

[0013] (G) 蒸发浓缩沉锂:将上述步骤(F)的操作反复进行,直至溶液中氧化锂的浓度达到 40-54g/L 后,将所得到的锂的浓缩液蒸干或沉淀锂,从而得到锂固体产品。

[0014] 本发明在步骤(B)中,所述的烧结剂为碳酸钠,或者生石灰和碳酸钠的混合物,或者石灰石和碳酸钠的混合物。

[0015] 本发明在步骤(B)中,进行熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 450 ~ 750℃ 后,恒温保持 20min 完成自粉化。

[0016] 本发明在步骤(B)中,粉煤灰与烧结剂的质量比为 1:0.5,其中,烧结剂选择碳酸钠,马弗炉的温度为 950℃,加热焙烧时间为 60min,熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 750℃,恒温保持 20min 完成自粉化;在步骤(C)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 90℃,加热时间为 120min;在步骤(D)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 90℃,加热时间为 60min;在步骤(E)中,向溶液中通入二氧化碳气体,当溶液的 pH=7 时停止通气;在步骤(F)中,将含锂母液在温度 65℃ 下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 2℃ 低温冷藏,析出大量的碳酸钠晶体,该碳酸钠晶体可以用作步骤(B)的烧结剂。

[0017] 本发明在步骤(B)中,粉煤灰与烧结剂的质量比为 1:1.5,其中,烧结剂选择碳酸钠,马弗炉的温度为 850℃,加热焙烧时间为 90min,熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 650℃,恒温保持 20min 完成自粉化;在步骤(C)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 150℃,加热时间为 90min;在步骤(D)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 150℃,加热时间为 60min;在步骤(E)中,向溶液中通入二氧化碳气体,当溶液的 pH=7 时停止通气;在步骤(F)中,将含锂母液在温度 65℃ 下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 2℃ 低温冷藏,析出大量的碳酸钠晶体,该碳酸钠晶体可以用作步骤(B)的烧结剂。

[0018] 本发明在步骤(B)中,粉煤灰与烧结剂的质量比为 1:3,其中,烧结剂选择碳酸钠,马弗炉的温度为 650℃,加热焙烧时间为 90min,熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 450℃,恒温保持 20min 完成自粉化;在步骤(C)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 200℃,加热时间为 120min;在步骤(D)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 200℃,加热时间为 60min;在步骤(E)中,向溶液中通入二氧化碳气体,当溶液的 pH=7 时停止通气;在步骤(F)中,将含锂母液在温度 65℃ 下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至

室温,过滤,随后将滤液进行 2℃低温冷藏,析出大量的碳酸钠晶体,该碳酸钠晶体可以用作步骤(B)的烧结剂。

[0019] 本发明的优点是:该方法充分利用了工业废料粉煤灰依次提取硅-铁-铝-锂,变废为宝,降低了原料成本,工艺操作简便,并且能够使铝和锂资源的综合提取率达到最大,是一种理想的从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法。

附图说明

[0020] 图 1 是本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0021] 如图 1 所示,本从粉煤灰中综合提取铝和锂的方法,其特征在于包括顺序进行的以下工艺步骤:

[0022] (A) 脱硅、磁选:将粉煤灰脱硅后,研磨、过 200 目筛,然后磁选除铁;

[0023] (B) 焙烧:取经步骤(A)脱硅、磁选后的粉煤灰和烧结剂按照质量比为 1:0.5~1:3 的比例混合、搅拌均匀,置于镍坩锅中,然后用马弗炉在温度 650~950℃下,加热焙烧 30~90min,之后进行熟料自粉化;

[0024] (C) 一次碱浸:将步骤(B)焙烧好的熟料导入锥形瓶中,并按照液体和固体体积比为 1:10~1:300 的比例加入质量分数为 10%~30% 的碳酸钠溶液,然后置于电热板上在温度 90~200℃下,加热 30~120min,完成一次浸取,过滤,得到浸出渣和浸出液 I;

[0025] (D) 二次碱浸:将步骤(C)所得的浸出渣再次用质量分数为 10%~30% 的碳酸钠溶液,按照液体和固体体积比为 1:10~1:300 的比例洗入锥形瓶中,然后置于电热板上在温度 90~200℃下,加热 30~60min,完成二次浸取,再次过滤,得到浸出液 II,将浸出液 II 与步骤(C)所得的浸出液 I 混合,即为含铝、锂溶液;

[0026] (E) 碳化沉铝:将步骤(D)得到的含铝、锂溶液进行碳酸化处理,向溶液中通入二氧化碳气体,控制通气时溶液的起始温度为 60~80℃,终止温度为 40℃,二氧化碳通气速度为 2.5~3.5L/min,当溶液的 pH=7~9 时停止通气,得到含杂质的氢氧化铝沉淀,然后将所形成的含杂质的氢氧化铝沉淀用质量分数为 40% 的氢氧化钠溶液进行溶解,再次进行上述相同条件下的碳酸化处理,得到纯净的氢氧化铝,纯净的氢氧化铝经过洗涤、烧焙进一步得到铝产品;

[0027] (F) 净化锂母液:步骤(E)操作完成后,同时得到含锂母液,将含锂母液在温度 50~100℃下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 -5~5℃低温冷藏,析出大量的晶体,该晶体可以用作步骤(B)的烧结剂;

[0028] (G) 蒸发浓缩沉锂:将上述步骤(F)的操作反复进行,直至溶液中氧化锂的浓度达到 40~54g/L 后,将所得到的锂的浓缩液蒸干或沉淀锂,从而得到锂固体产品。

[0029] 在步骤(B)中,所述的烧结剂为碳酸钠,或者生石灰和碳酸钠的混合物,或者石灰石和碳酸钠的混合物。

[0030] 在步骤(B)中,进行熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 450~750℃后,恒温保持 20min 完成自粉化。

[0031] 下面是本发明原料含量及操作条件的几个实施例：

[0032] 实施例 1：

[0033] 在步骤(B)中,粉煤灰与烧结剂的质量比为 1:0.5,其中,烧结剂选择碳酸钠,马弗炉的温度为 950℃,加热焙烧时间为 60min,熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 750℃,恒温保持 20min 完成自粉化;在步骤(C)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 90℃,加热时间为 120min;在步骤(D)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 90℃,加热时间为 60min;在步骤(E)中,向溶液中通入二氧化碳气体,当溶液的 pH=7 时停止通气;在步骤(F)中,将含锂母液在温度 65℃下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 2℃低温冷藏,析出大量的碳酸钠晶体,该碳酸钠晶体可以用作步骤(B)的烧结剂。

[0034] 采用实施例 1 后,结果测定:铝和锂的浸取率均达 90% 以上,通过步骤(C)和步骤(D)两次碱浸除杂、步骤(E)碳化沉铝后,锂总量的 80% 左右依然存在于溶液中。

[0035] 实施例 2：

[0036] 在步骤(B)中,粉煤灰与烧结剂的质量比为 1:1.5,其中,烧结剂选择碳酸钠,马弗炉的温度为 850℃,加热焙烧时间为 90min,熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 650℃,恒温保持 20min 完成自粉化;在步骤(C)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 150℃,加热时间为 90min;在步骤(D)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 150℃,加热时间为 60min;在步骤(E)中,向溶液中通入二氧化碳气体,当溶液的 pH=7 时停止通气;在步骤(F)中,将含锂母液在温度 65℃下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 2℃低温冷藏,析出大量的碳酸钠晶体,该碳酸钠晶体可以用作步骤(B)的烧结剂。

[0037] 采用实施例 2 后,结果测定:铝和锂的浸取率均达 85% 以上,通过步骤(C)和步骤(D)两次碱浸除杂、步骤(E)碳化沉铝后,锂总量的 80% 左右依然存在于溶液中。

[0038] 实施例 3：

[0039] 在步骤(B)中,粉煤灰与烧结剂的质量比为 1:3,其中,烧结剂选择碳酸钠,马弗炉的温度为 650℃,加热焙烧时间为 90min,熟料自粉化的操作过程为:自然降温至 450℃,恒温保持 20min 完成自粉化;在步骤(C)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 200℃,加热时间为 120min;在步骤(D)中,液体和固体体积比为 1:50,碳酸钠溶液的质量分数为 10%,电热板的温度为 200℃,加热时间为 60min;在步骤(E)中,向溶液中通入二氧化碳气体,当溶液的 pH=7 时停止通气;在步骤(F)中,将含锂母液在温度 65℃下进行蒸发浓缩,直至有晶体开始析出时,将母液搅拌均匀并冷却至室温,过滤,随后将滤液进行 2℃低温冷藏,析出大量的碳酸钠晶体,该碳酸钠晶体可以用作步骤(B)的烧结剂。

[0040] 采用实施例 3 后,结果测定:铝和锂的浸取率均达 50% 左右。

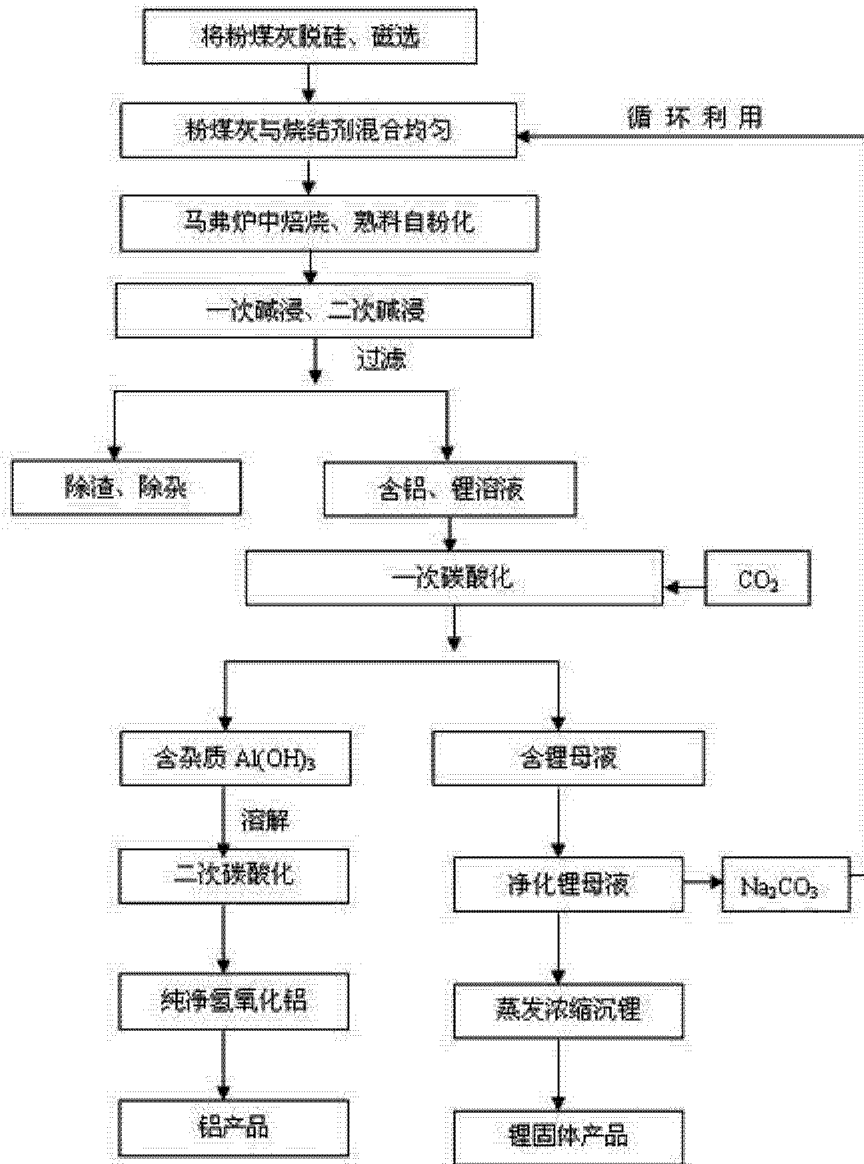


图 1