



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101913632 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 28

(21) 申请号 201010266645. 1

(22) 申请日 2010. 08. 30

(73) 专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市学府路 253 号昆明理工大学

专利权人 山西鑫秀工矿废渣利用有限公司

(72) 发明人 张召述 马海平 夏举佩

(74) 专利代理机构 北京纽乐康知识产权代理事务所 11210

代理人 苏泳生

(56) 对比文件

US 4386057 A, 1983. 05. 31, 全文.

CN 1903727 A, 2007. 01. 31, 全文.

CN 101450811 A, 2009. 06. 10, 全文.

CN 101659438 A, 2010. 03. 03, 全文.

CN 101591020 A, 2009. 12. 02, 全文.

于广河等. 用盐酸法从煤矸石中提取氧化铝. 《化学世界》. 1996, (第 3 期), 全文.

审查员 陈丽琴

(51) Int. Cl.

C01F 7/02 (2006. 01)

C01B 33/12 (2006. 01)

C01G 49/06 (2006. 01)

C01F 11/46 (2006. 01)

C01D 1/20 (2006. 01)

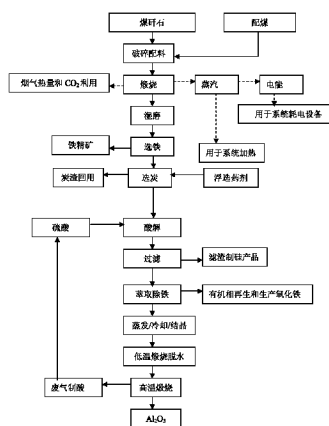
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法,煤矸石经预处理后根据发热量情况配煤,在煅烧发电的同时实现煤矸石活化,所产生的电力和蒸汽供系统使用;灰渣用酸法提取氧化铝,碱法提取氧化硅,并通过副产物的综合利用提取氧化铁;各工艺环节所需要的酸、碱、石灰、萃取剂和CO2在系统内循环。本发明的有益效果为:采用本发明实施煤矸石资源化,煤矸石中的能源和化学组成都得到了充分利用,大幅度减少了温室气体和废渣的排放量,提高了系统的经济效益,是一种新型的煤矸石绿色化和高附加值利用技术,竞争优势明显。



CN 101913632 B

1. 一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法,其特征在于:首先煤矸石经破碎成为最大尺寸小于 20mm 的颗粒;然后把煤矸石与煤粉按照 1:0.05~0.8 的质量比混合,在炉内燃烧,燃烧温度 600~1000℃,燃烧时间 0.5~2h,燃烧产生的灰渣用于生产氧化铝、氧化硅和氧化铁,

其中所述氧化铝的提取包括以下步骤:1)粉磨:将煅烧煤矸石的灰渣与水按照质量比 1:1.5~10 同时进入球磨机球磨,控制浆体中煤矸石渣的颗粒粒度为小于 0.1mm 的占 90% 以上;2)磁选:粉磨浆体通过 1~4 级高梯度磁选机除铁得到铁精矿;3)浮选:向除铁矿浆中加入质量浓度为 0.1~1.0% 的萘烯醇和质量浓度为 1~10% 的煤油,并通过鼓泡搅拌,用刮板刮除上表层的泡沫层,返回煅烧炉燃烧;4)浆体浓缩:浆体经浓缩后,浆体液固质量比为 1~3,多余水回用于粉磨制浆工段;5)酸化:将浓缩浆体加入到带搅拌的反应器中,向料浆中加入硫酸溶液,控制酸的质量浓度为 10~60%,液固质量比为 2~5,反应温度为 60~98℃,反应时间为 2~12h,在反应过程中持续通入空气;6)液固分离:酸化反应完成后,混合料液过滤,滤液为含硫酸铝、硫酸铁的混合溶液;滤渣用去离子水洗涤 2~4 次,并压滤脱水得到硅渣,用于进一步通过氧化硅提取提取氧化硅;洗水循环利用,并补充酸化工工艺水和用于滤液稀释;7)滤液萃取:滤液经浓度调整,使硫酸铝质量浓度 5~38%,进行萃取除铁,萃取相的组成为:萃取剂为 P₂₀₄、P₅₃₈、P₃₅₀、P₅₀₇、N₂₃₆、N₁₉₂₃、TBP 中的一种或两种,溶剂为煤油和石油醚中的至少一种,助剂为丁醇、乙二醇丁醚、MIBK 中的一种或两种,萃取剂质量浓度 10~30%,助剂质量浓度 2~10%,溶剂质量浓度 60~82%;萃取时硫酸铝溶液与萃取相经 3~5 级逆流接触,最终萃取相携带有硫酸铁,水相为纯净的硫酸铝溶液;8)硫酸铝溶液处理:将经步骤 7) 萃取除杂的硫酸铝溶液直接在 250~500℃ 下干燥脱水,控制水质量含量 < 5%;蒸发浓缩至硫酸铝质量浓度为 10~40%,并经冷却结晶、破碎成为无铁硫酸铝;9)硫酸铝煅烧:将步骤 8) 处理后的无水硫酸铝送入煅烧炉中煅烧,煅烧温度为 860~1200℃,煅烧时间为 0.1~2h;经煅烧形成的固体为氧化铝;煅烧产生的烟气经除尘、干燥后用于生产硫酸,硫酸回用于上述步骤 5) 中;

所述氧化硅提取包括以下步骤:1)碱溶:通过酸化分解煤矸石并经液固分离得到的硅渣,把硅渣加入到烧碱液中,液固质量比为 1~5,碱质量浓度为 5~30%,反应温度为 90~185℃,反应时间为 2~8h;2)澄清:将上述反应完成后的溶液在反应器内自然沉降,抽取上清液用于后续工艺提硅,沉渣继续经配料后反应;3)碳酸化:向上述清液中通入 CO₂ 气体,并用硫酸调整 pH < 10,直至生成白色沉淀,过滤,滤饼用清水洗涤 2~3 次,并打成浆体,在 100~500℃ 条件下干燥得到含有结晶水的二氧化硅粉末;4)滤液再生:经碳酸化和硫酸处理并过滤得到的滤液含有碳酸钠和硫酸钠,用石灰苛化,苛化条件为质量比 CaO / Na₂O=0.9~2.0,液固分离后液体为氢氧化钠溶液,经浓缩后循环利用;固体为碳酸钙,经 900℃ 以上煅烧后得到石灰和 CO₂ 气体,返回上述过程中使用;

所述氧化铁提取包括以下步骤:将通过滤液萃取得到水相为纯净的硫酸铝溶液与通过磁选得到的铁精矿进行反应,在反应过程中用空气鼓泡搅拌,反应时间为 0.5~3h,反应温度为 25~90℃;反应完成后用碱液调整 pH > 6,使硫酸铁转化为氢氧化铁沉淀,加入质量浓度为 0.1~0.5% 的聚丙烯酰胺使沉淀快速沉降,过滤,滤饼用清水清洗 2~3 次,再在煅烧炉中于 600~900℃ 煅烧 0.1~2h 成为纯度较高的氧化铁;滤液用石灰苛化,所控制的苛化条件质量比为 CaO / Na₂O=0.9~2.0,液固分离得到烧碱溶液和硫酸钙。

2. 根据权利要求 1 所述的煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法,其特征在于,在所述氧化铝的提取的步骤 7)中,将携带有硫酸铁的萃取相用 10 ~ 50% 质量浓度的硫酸进行再生,有机相和水相的相比为 0.2 ~ 1.0,两相经 3 ~ 5 次逆流反萃,最终萃取有机相得到再生,返回萃取工段循环利用。

3. 根据权利要求 1 所述的煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法,其特征在于,在所述氧化铝的提取的步骤 9)中,高温煅烧硫酸铝的烟气含 SO_3 和 SO_2 ,先用质量浓度为 90 ~ 98% 的硫酸进行干燥以脱出烟气中的水并吸收 SO_3 ;然后烟气在转化炉中用空气并在五氧化二钒催化剂的作用下再次转化为 SO_3 ,再用质量浓度为 90 ~ 98% 的硫酸吸收 SO_3 ,剩余烟气再次通过催化转化和硫酸吸收,烟气中 99% 以上的 SO_3 和 SO_2 被转化成硫酸,尾气用稀碱水洗涤排空。

4. 根据权利要求 1 所述的煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法,其特征在于,在所述氧化硅提取中,所述石灰苛化包括以下步骤:首先向碳酸钠溶液中加入石灰,经反应后得到烧碱溶液和碳酸钙沉淀,经过滤分离后,滤液浓缩到质量浓度为 10 ~ 30% 后返回碱溶工序;滤渣经 900°C 煅烧得到生石灰和 CO_2 ,生石灰返回苛化,尾气经除尘后用于碳酸化提硅。

煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工领域,尤其涉及一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法。

背景技术

[0002] 我国是一个氧化铝生产大国,2008年产量达到2537万吨。虽然我国的氧化铝资源总量丰富,但矿石类型主要以高硅、高铁、低铝硅比和以一水硬铝石为特点,难以采用经济的拜耳法工艺生产氧化铝,具有开采、利用价值的铝土矿资源在未来6~7年内面临枯竭。因此寻找新的氧化铝资源,开发节能降耗的氧化铝生产工艺将是中国铝工业可持续发展的关键。氧化铝生产实践表明,我国的氧化铝资源只适合采用能耗极高的烧结法工艺,其能耗高达32~37GJ/吨 Al_2O_3 ,其中烧结和脱硅工序的能耗约占总能耗的60%。

[0003] 为克服烧结工艺生产氧化铝能耗过高的问题,拜耳法工艺得到了广泛应用,但针对我国的铝土矿资源,若采用经济的拜耳法工艺,则铝矿石必须进行预脱硅,脱硅的方法有两种,一是通过物理选矿提高铝硅比,这种方法要造成大量的氧化铝损失,同时要产生难以处理的铝土矿选尾矿(约占原矿的40%);二是化学脱硅,其方法是铝土矿先在900℃左右煅烧活化,然后用稀碱溶液处理,使矿石中的氧化硅与碱反应生成易溶的硅酸钠首先被脱出,然后再用拜耳法工艺生产氧化铝。通过预脱硅,原来的一些铝硅比低的资源得到了利用,但是综合能耗仍然高达13GJ/吨 Al_2O_3 。联合法是在充分总结烧结法和拜耳法工艺各自优缺点基础上发展起来的氧化铝生产方法,其特点是可根据铝土矿中铝硅比的高低选择性地应用适合的工艺,其能耗一般在26GJ/吨 Al_2O_3 左右。在氧化铝生产过程中,每生产1吨氧化铝要产生0.5~1.7吨赤泥,因赤泥含碱,是一个至今在世界范围内都没有很好解决的重大环境问题。

[0004] 因此,氧化铝工业在为国民经济建设做出重大贡献的同时,也通过大量消耗资源、能源、大量排放温室气体和固体废渣,对生态环境造成极大的破坏。

[0005] 中国是以煤炭为主要能源的国家,在相当长时间内这种能源结构不会发生根本改变,2008年全国火电耗煤14.2亿吨,产生粉煤灰4亿多吨,产生煤矸石在2亿吨以上。粉煤灰和煤矸石是以氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化钙为主要组成的煤系废弃物,在水泥、混凝土、墙体材料领域的应用已十分成熟。由于煤矸石和粉煤灰含铝,是潜在的氧化铝资源,提取氧化铝是煤系固体废弃物合理利用的技术途径之一。国内外在用粉煤灰、煤矸石为原料提取氧化铝方面的研究十分广泛,但采用的工艺主要为石灰石烧结法、碱石灰烧结法,并已有工业化的报道。但因煤矸石、粉煤灰中的氧化铝含量比低品位铝土矿中的氧化铝还低,因此提取氧化铝的能耗和成本比传统烧结法更高,工艺更复杂,二次固体废弃物的产生量更大。为克服这些问题,很多学者研究了酸法从煤矸石中提取铝的工艺。比较有代表性的方法为:煤矸石经煅烧、酸溶、过滤分离得到铝盐溶液和滤渣;滤渣生产水泥、硅酸钙和白炭黑;滤液经蒸发、冷却、结晶得到硫酸铝或氯化铝产品。尽管已有学者对关于煤矸石中铝、硅元素的提取和利用进行了深入研究,得到了不同的实验结果,但关于该技术涉及的关键性技

术问题如能源利用、物质循环、除杂和最终氧化铝、氧化硅和氧化铁的生产未见文献报道。

[0006] 氧化铝和煤炭是国民经济领域不可缺少的产业,在相当长时间内仍将保持旺盛的发展势头,但是必须解决各自行业内存在的的关键技术问题,才能支撑这些重要产业的可持续发展。在这一背景下,本申请提出了一种全新的煤矸石综合利用的技术方法,实现煤矸石高度资源化,减少环境污染和资源浪费。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法,以实现煤矸石中资源和能源的充分合理利用。

[0008] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现:

[0009] 一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法,煤矸石经预处理后根据发热量情况配煤,在煅烧发电的同时实现煤矸石活化,所产生的电力和蒸汽供系统使用;灰渣用酸法提取氧化铝,碱法提取氧化硅,并通过副产物的综合利用提取氧化铁;各工艺环节所需要的酸、碱、石灰、萃取剂和 CO_2 在系统内循环。所述煤矸石用于发电的方法包括以下步骤:首先煤矸石经破碎成为最大尺寸小于 20mm 的颗粒;然后把煤矸石与煤粉按照 1:0.05 ~ 0.8 的质量比混合,在炉内燃烧,燃烧温度 600 ~ 1000℃,燃烧时间 0.5 ~ 2h,燃烧产生的热量经换热产生蒸汽用汽轮机发电,蒸汽、电能和尾气用于系统中铝、硅、铁生产的动力和反应介质,灰渣用于生产氧化铝、氧化硅、氧化铁。

[0010] 所述氧化铝的提取包括以下步骤:

[0011] 1)粉磨:将煅烧煤矸石的灰渣与水按照质量比 1:1.5 ~ 10 同时进入球磨机球磨,控制浆体中煤矸石渣的颗粒粒度为小于 0.1mm 的占 90% 以上;

[0012] 2)磁选:粉磨浆体通过 1 ~ 4 级高梯度磁选机除铁得到铁精矿;

[0013] 3)浮选:向除铁矿浆中加入质量浓度为 0.1 ~ 1.0% 的萜烯醇和质量浓度为 1 ~ 10% 的煤油,并通过鼓泡搅拌,用刮板刮除上层的泡沫层,返回煅烧炉燃烧;

[0014] 4)浆体浓缩:浆体经浓密后,浆体液固质量比为 1 ~ 3,多余水回用于粉磨制浆工段;

[0015] 5)酸化:将浓密浆体加入到带搅拌的反应器中,向料浆中加入硫酸溶液,控制酸的浓度为 10 ~ 60%,液固质量比为 2 ~ 5,反应温度为 60 ~ 98℃,反应时间为 2 ~ 12h,在反应过程中持续通入空气;

[0016] 6)液固分离:酸化反应完成后,混合料液过滤,滤液为含硫酸铝、硫酸铁的混合溶液;滤渣用去离子水洗涤 2 ~ 4 次,并压滤脱水得到硅渣,用于进一步通过氧化硅提取氧化硅;洗水循环利用,并补充酸化工工艺水和用于滤液稀释;

[0017] 7)滤液萃取:滤液经浓度调整,使硫酸铝浓度 5 ~ 38%,进行萃取除铁,萃取相的组成为:萃取剂为 P_{204} 、 P_{538} 、 P_{350} 、 P_{507} 、 N_{236} 、 N_{1923} 、TBP 中的一种或两种,溶剂为煤油、石油醚中的一种或两种,助剂为丁醇、乙二醇丁醚、MIBK 中的一种或两种,萃取剂浓度为 10 ~ 30%,助剂浓度为 2 ~ 10%,溶剂浓度为 60 ~ 82%;萃取时硫酸铝溶液与萃取相经 3 ~ 5 级逆流接触,最终萃取相为含铁的硫酸溶液,水相为纯净的硫酸铝溶液;有机相和水相的相比为 0.2 ~ 1.5;

[0018] 8)硫酸铝溶液处理:将经步骤 7)萃取除杂的硫酸铝溶液直接在 250 ~ 500℃ 下干

干燥脱水,控制水含量 $< 5\%$;蒸发浓缩至硫酸铝浓度为 $10 \sim 40\%$,并经冷却结晶、破碎成为无铁硫酸铝;

[0019] 9) 硫酸铝煅烧:将步骤8)处理后的无水硫酸铝送入煅烧炉中煅烧,煅烧温度为 $860 \sim 1200^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为 $0.1 \sim 2\text{h}$;经煅烧形成的固体为氧化铝;煅烧产生的烟气经除尘、干燥后用于生产硫酸,硫酸回用于上述步骤5)中。

[0020] 所述氧化硅提取包括以下步骤:

[0021] 1) 碱溶:通过酸化分解煤矸石并经液固分离得到的硅渣,其主要成分是氧化硅,但含有铁、钙、镁、铝等杂质;把硅渣加入到烧碱液中,液固质量比为 $1 \sim 5$,碱浓度为 $5 \sim 30\%$,反应温度为 $90 \sim 185^{\circ}\text{C}$,反应时间为 $2 \sim 8\text{h}$;

[0022] 2) 澄清:将上述反应完成后的溶液在反应器内自然沉降,抽取上清液用于后续工艺提硅,沉渣继续经配料后反应;

[0023] 3) 碳酸化:向上述清液中通入 CO_2 气体,并用硫酸调整 $\text{pH} < 10$,直至生成白色沉淀,过滤,滤饼用清水洗涤 $2 \sim 3$ 次,并打成浆体,在 $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥得到含有结晶水的二氧化硅粉末;

[0024] 4) 滤液再生:经碳酸化和硫酸处理并过滤得到的滤液含有碳酸钠和硫酸钠,用石灰苛化,苛化条件为 $\text{CaO} / \text{Na}_2\text{O} = 0.9 \sim 2.0$,液固分离后液体为氢氧化钠溶液,经浓缩后循环利用;固体为碳酸钙,经 900°C 以上煅烧后得到石灰和 CO_2 气体,返回上述过程中使用。

[0025] 所述氧化铁提取包括以下步骤:将通过滤液萃取得到水相为纯净的硫酸铝溶液与通过磁选得到的铁精矿进行反应,在反应过程中用空气鼓泡搅拌,反应时间为 $0.5 \sim 3\text{h}$,反应温度为 $25 \sim 90^{\circ}\text{C}$;反应完成后用碱液调整 $\text{pH} > 6$,使硫酸铁转化为氢氧化铁沉淀,加入质量浓度为 $0.1 \sim 0.5\%$ 的聚丙烯酰胺使沉淀快速沉降,过滤,滤饼用清水清洗 $2 \sim 3$ 次,再在煅烧炉中于 $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $0.1 \sim 2\text{h}$ 成为纯度较高的氧化铁;滤液用石灰苛化,所控制的苛化条件为 $\text{CaO} / \text{Na}_2\text{O} = 0.9 \sim 2.0$,液固分离得到烧碱溶液和硫酸钙。

[0026] 在上述氧化铝的提取的步骤7)中,将携带有硫酸铁的萃取相用 $10 \sim 50\%$ 浓度的硫酸进行再生,有机相和水相的相比为 $0.2 \sim 1.0$,两相经 $3 \sim 5$ 次逆流反萃,最终萃取有机相得到再生,返回萃取工段循环利用。

[0027] 在上述氧化铝的提取的步骤9)中,高温煅烧硫酸铝的烟气含 SO_3 和 SO_2 ,先用浓度为 $90 \sim 98\%$ 的硫酸进行干燥以脱出烟气中的水并吸收 SO_3 ;然后烟气在转化炉中用空气并在五氧化二钒催化剂的作用下再次转化为 SO_3 ,再用浓度为 $90 \sim 98\%$ 的硫酸吸收 SO_3 ,剩余烟气再次通过催化转化和硫酸吸收,烟气中 99% 以上的 SO_3 和 SO_2 被转化成硫酸,尾气用稀碱水洗涤排空。

[0028] 在氧化硅提取中,所述石灰苛化包括以下步骤:

[0029] 首先向碳酸钠溶液中加入石灰,经反应后得到烧碱溶液和碳酸钙沉淀,经过滤分离后,滤液浓缩到浓度为 $10 \sim 30\%$ 后返回碱溶工序;然后将滤渣经 900°C 煅烧得到生石灰和 CO_2 ,生石灰返回苛化,尾气经除尘后用于碳酸化提硅。

[0030] 本发明的有益效果为:可高效利用煤矸石中资源和能源,在资源和能源、温室气体排放、废渣产生和经济效益方面,与传统技术相比具有如下优点:

[0031] (1) 在能源消耗方面:采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝需要消耗 1.1 吨标煤/吨 Al_2O_3 ,而本发明由于充分利用了煤矸石中的有效能源,只需额外补充少量能源即

可满足系统的蒸汽和电力需要,节能效果显著。

[0032] (2)在天然原料消耗方面,采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝,每获得 1 吨氧化铝,最少要消耗 8.8 吨石灰石,本发明中使用的硫酸、石灰、烧碱等外加物料在系统中循环使用,消耗仅为传统方法的 1/40。

[0033] (3)在废渣产出方面:采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝,每获得 1 吨氧化铝要产生类似赤泥的废渣 5.2 吨,而本发明的废渣产出量仅为煤矸石的 10% 左右,且可作为建材的原料。

[0034] (4)在温室气体减排方面:采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝,每获得 1 吨氧化铝要排放的 CO_2 近 10 吨。本发明所产生的 CO_2 在系统中循环利用,外排量是现有技术的 1/10。

[0035] (5)在资源利用方面:采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝,一般只制取氧化铝,铝回收率最高为 80%,其它如硅资源基本得不到利用,总资源利用率仅为 30% 左右,而本发明的资源利用率最少可达 90% 以上。

[0036] (6)在经济指标方面:采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝,每处理 1 吨含氧化铝 38% 的粉煤灰,可获得氧化铝 0.3 吨,按照目前市场价 3000 元/吨计算,所产生的价值为 900 元,而本发明每处理 1 吨煤矸石可获得氧化铝 0.24 吨,氧化硅 0.45 吨,氧化铁 0.035 吨氧化铁,同时得到 900KWh 电,综合价值在 2800 元以上。

[0037] 采用本发明实施煤矸石资源化,煤矸石中的能源和化学组成都得到了充分利用,大幅度减少了温室气体和废渣的排放量,提高了系统的经济效益,是一种新型的煤矸石绿色化和高附加值利用技术,竞争优势明显。

附图说明

[0038] 下面根据附图对本发明作进一步详细说明。

[0039] 图 1 是本发明实施例所述的一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法中氧化铝提取的流程图;

[0040] 图 2 是本发明实施例所述的一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法中氧化硅提取的流程图;

[0041] 图 3 是本发明实施例所述的一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法中的氧化铝铁提取的流程图。

具体实施方式

[0042] 如图 1-3 所示,本发明实施例所述的一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法,煤矸石经预处理后根据发热量情况配煤,在煅烧发电的同时实现煤矸石活化,所产生的电力和蒸汽供系统使用;灰渣用酸法提取氧化铝,碱法提取氧化硅,并通过副产物的综合利用提取氧化铁;各工艺环节所需要的酸、碱、石灰、萃取剂和 CO_2 在系统内循环。所述煤矸石用于发电的方法包括以下步骤:首先煤矸石经破碎成为最大尺寸小于 20mm 的颗粒;然后把煤矸石与煤粉按照 1:0.05 ~ 0.8 的质量比混合,在炉内燃烧,燃烧温度 600 ~ 1000℃,燃烧时间 0.5 ~ 2h (当煤矸石发热量 < 100cal/kg 时,矸煤比为 1.25,煅烧 0.5 h,温度 1000℃;当煤矸石发热量为 > 2000cal/kg 时,矸煤比为 20,煅烧 2h,温度 600℃;

当煤矸石发热量为 1000cal/kg 时,矸煤比为 2.4,煅烧 1.25h,温度 800℃),燃烧产生的热量经换热产生蒸汽用汽轮机发电,蒸汽、电能和尾气用于系统中铝、硅、铁生产的动力和反应介质,灰渣用于生产氧化铝、氧化硅、氧化铁。

[0043] 所述氧化铝的提取包括以下步骤:

[0044] 1)粉磨:将煅烧煤矸石的灰渣与水按照质量比 1:1.5~10 同时进入球磨机球磨,控制浆体中煤矸石渣的颗粒粒度为小于 0.1mm 的占 90% 以上;

[0045] 2)磁选:粉磨浆体通过 1~4 级高梯度磁选机除铁得到铁精矿;

[0046] 3)浮选:向除铁矿浆中加入质量浓度为 0.1~1.0% 的萜烯醇和质量浓度为 1~10% 的煤油,并通过鼓泡搅拌,用刮板刮除上表层的泡沫层,返回煅烧炉燃烧;

[0047] 4)浆体浓缩:浆体经浓密后,浆体液固质量比为 1~3,多余水回用于粉磨制浆工段;

[0048] 5)酸化:将浓密浆体加入到带搅拌的反应器中,向料浆中加入硫酸溶液,控制酸的浓度为 10~60%,液固质量比为 2~5,反应温度为 60~98℃,反应时间为 2~12h(工艺条件的控制原则是:温度低和酸度低时反应时间长,温度高和酸度高时反应时间短;煤矸石中的氧化铝含量高时,液固质量比取高限,反之取低限),在反应过程中持续通入空气,空气量的大小以不导致料浆暴沸为原则(当煤矸石中氧化铝含量为 25% 时,酸的浓度为 10%,液固质量比为 2,反应温度为 60℃,反应时间为 2h,氧化铝的溶出率达到 86%;当煤矸石中氧化铝含量为 38% 时,酸的浓度为 60%,液固质量比为 5,反应温度为 98℃,反应时间为 2h,氧化铝的溶出率达到 88%;当煤矸石中氧化铝含量为 30% 时,酸的浓度为 35%,液固质量比为 3.5,反应温度为 90℃,反应时间为 6h,氧化铝的溶出率达到 92%);

[0049] 6)液固分离:酸化反应完成后,混合料液过滤,滤液为含硫酸铝、硫酸铁的混合溶液;滤渣用去离子水洗涤 2~4 次,并压滤脱水得到硅渣,用于进一步通过氧化硅提取氧化硅;洗水循环利用,并补充酸化工艺水和用于滤液稀释;

[0050] 7)滤液萃取:滤液经浓度调整,使硫酸铝浓度 5~38%,进行萃取除铁,萃取相的组成为:萃取剂为 P₂₀₄、P₅₃₈、P₃₅₀、P₅₀₇、N₂₃₆、N₁₉₂₃、TBP 中的一种或两种,溶剂为煤油、石油醚中的一种或两种,助剂为丁醇、乙二醇丁醚、MIBK 中的一种或两种,萃取剂浓度为 10~30%,助剂浓度为 2~10%,浓度溶剂为 60~82%;萃取时硫酸铝溶液与萃取相经 3~5 级逆流接触,最终萃取相为含铁的硫酸溶液,水相为纯净的硫酸铝溶液;有机相和水相的相比为 0.2~1.5;

[0051] 8)硫酸铝溶液处理:将经步骤 7)萃取除杂的硫酸铝溶液直接在 250~500℃ 下干燥脱水,控制水含量 < 5%;蒸发浓缩至硫酸铝浓度为 10~40%,并经冷却结晶、破碎成为无铁硫酸铝;

[0052] 9)硫酸铝煅烧:将步骤 8)处理后的无水硫酸铝送入煅烧炉中煅烧,煅烧温度为 860~1200℃,煅烧时间为 0.1~2h;经煅烧形成的固体为氧化铝;煅烧产生的烟气经除尘、干燥后用于生产硫酸,硫酸回用于上述步骤 5)中。

[0053] 所述氧化硅提取包括以下步骤:

[0054] 1)碱溶:通过酸化分解煤矸石并经液固分离得到的硅渣,其主要成分是氧化硅,但含有铁、钙、镁、铝等杂质;把硅渣加入到烧碱液中,液固质量比为 1~5,碱浓度为 5~30%,反应温度为 90~185℃,反应时间为 2~8h(当液固质量比为 1,碱浓度 30%,反应温度

185℃,反应时间 2h,硅渣溶解率 95%;当液固质量比为 5,碱浓度 5%,反应温度 90℃,反应时间 8h,硅渣溶解率 90%;液固质量比为 3,碱浓度为 20%,反应温度为 145℃,反应时间为 5h,硅渣溶解率 93%);

[0055] 2) 澄清:将上述反应完成后的溶液在反应器内自然沉降,抽取上清液用于后续工艺提硅,沉渣继续经配料后反应;

[0056] 3) 碳酸化:向上述清液中通入 CO₂ 气体,并用硫酸调整 pH < 10,直至生成白色沉淀,过滤,滤饼用清水洗涤 2 ~ 3 次,并打成浆体,在 100 ~ 500℃ 条件下干燥得到含有结晶水的二氧化硅粉末;

[0057] 4) 滤液再生:经碳酸化和硫酸处理并过滤得到的滤液含有碳酸钠和硫酸钠,用石灰苛化,苛化条件为 CaO /Na₂O=0.9 ~ 2.0,液固分离后液体为氢氧化钠溶液,经浓缩后循环利用;固体为碳酸钙,经 900℃ 以上煅烧后得到石灰和 CO₂ 气体,返回上述过程中使用。

[0058] 所述氧化铁提取包括以下步骤:将通过滤液萃取得到水相为纯净的硫酸铝溶液与通过磁选得到的铁精矿进行反应,并按照化学计量式使矿粉过量 5 ~ 10%,在反应过程中用空气鼓泡搅拌,反应时间为 0.5 ~ 3h,反应温度为 25 ~ 90℃ (当反应温度为 90℃ 时,反应时间为 0.5h,铁精矿中的氧化铁溶解率可达 95%;当反应温度为 25℃ 时,反应时间为 3h,铁精矿中的氧化铁溶解率可达 90%);反应完成后用碱液调整 pH > 6,使硫酸铁转化为氢氧化铁沉淀,加入 0.1 ~ 0.5% 的聚丙烯酰胺使沉淀快速沉降,过滤,滤饼用清水清洗 2 ~ 3 次,再在煅烧炉中于 600 ~ 900℃ 煅烧 0.1 ~ 2h 成为纯度较高的氧化铁;滤液用石灰苛化,所控制的苛化条件为 CaO /Na₂O=0.9 ~ 2.0,液固分离得到烧碱溶液和硫酸钙。

[0059] 在上述氧化铝的提取的步骤 7) 中,将携带有硫酸铁的萃取相用 10 ~ 50% 浓度的硫酸进行再生,有机相和水相的相比为 0.2 ~ 1.0,两相经 3 ~ 5 次逆流反萃,最终萃取有机相得到再生,返回萃取工段循环利用。

[0060] 在上述氧化铝的提取的步骤 9) 中,高温煅烧硫酸铝的烟气含 SO₃ 和 SO₂,先用浓度为 90 ~ 98% 的硫酸进行干燥以脱出烟气中的水并吸收 SO₃;然后烟气在转化炉中用空气并在五氧化二钒催化剂的作用下再次转化为 SO₃,再用浓度为 90 ~ 98% 的硫酸吸收 SO₃,剩余烟气再次通过催化转化和硫酸吸收,烟气中 99% 以上的 SO₃ 和 SO₂ 被转化成硫酸,尾气用稀碱水洗涤排空。

[0061] 在氧化硅提取和氧化硅提取中,所述石灰苛化包括以下步骤:

[0062] 首先向碳酸钠溶液中加入石灰,经反应后得到烧碱溶液和碳酸钙沉淀,经过滤分离后,滤液浓缩到 10 ~ 30% 返回碱溶工序;然后将滤渣经 900℃ 煅烧得到生石灰和 CO₂,生石灰返回苛化,尾气经除尘后用于碳酸化提硅。

[0063] 本发明可高效利用煤矸石中资源和能源,在资源和能源、温室气体排放、废渣产生和经济效益方面,与传统技术相比具有如下优点:

[0064] (1) 在能源消耗方面:采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝需要消耗 1.1 吨标煤 / 吨 Al₂O₃,而本发明由于充分利用了煤矸石中的有效能源,只需额外补充少量能源即可满足系统的蒸汽和电力需要,节能效果显著。

[0065] (2) 在天然原料消耗方面,采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝,每获得 1 吨氧化铝,最少要消耗 8.8 吨石灰石,本发明中使用的硫酸、石灰、烧碱等外加物料在系统中循环使用,消耗仅为传统方法的 1/40。

[0066] (3)在废渣产出方面：采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝，每获得 1 吨氧化铝要产生类似赤泥的废渣 5.2 吨，而本发明的废渣产出量仅为煤矸石的 10% 左右，且可作为建材的原料。

[0067] (4)在温室气体减排方面：采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝，每获得 1 吨氧化铝要排放的 CO_2 近 10 吨。本发明所产生的 CO_2 在系统中循环利用，外排量是现有技术的 1/10。

[0068] (5)在资源利用方面：采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝，一般只制取氧化铝，铝回收率最高为 80%，其它如硅资源基本得不到利用，总资源利用率仅为 30% 左右，而本发明的资源利用率最少可达 90% 以上。

[0069] (6)在经济指标方面：采用石灰石烧结法工艺从粉煤灰制氧化铝，每处理 1 吨含氧化铝 38% 的粉煤灰，可获得氧化铝 0.3 吨，按照目前市场价 3000 元 / 吨计算，所产生的价值为 900 元，而本发明每处理 1 吨煤矸石可获得氧化铝 0.24 吨，氧化硅 0.45 吨，氧化铁 0.035 吨氧化铁，同时得到 900KWh 电，综合价值在 2800 元以上。因此，采用本发明实施煤矸石资源化，煤矸石中的能源和化学组成都得到了充分利用，大幅度减少了温室气体和废渣的排放量，提高了系统的经济效益，是一种新型的煤矸石绿色化和高附加值利用技术，竞争优势明显。

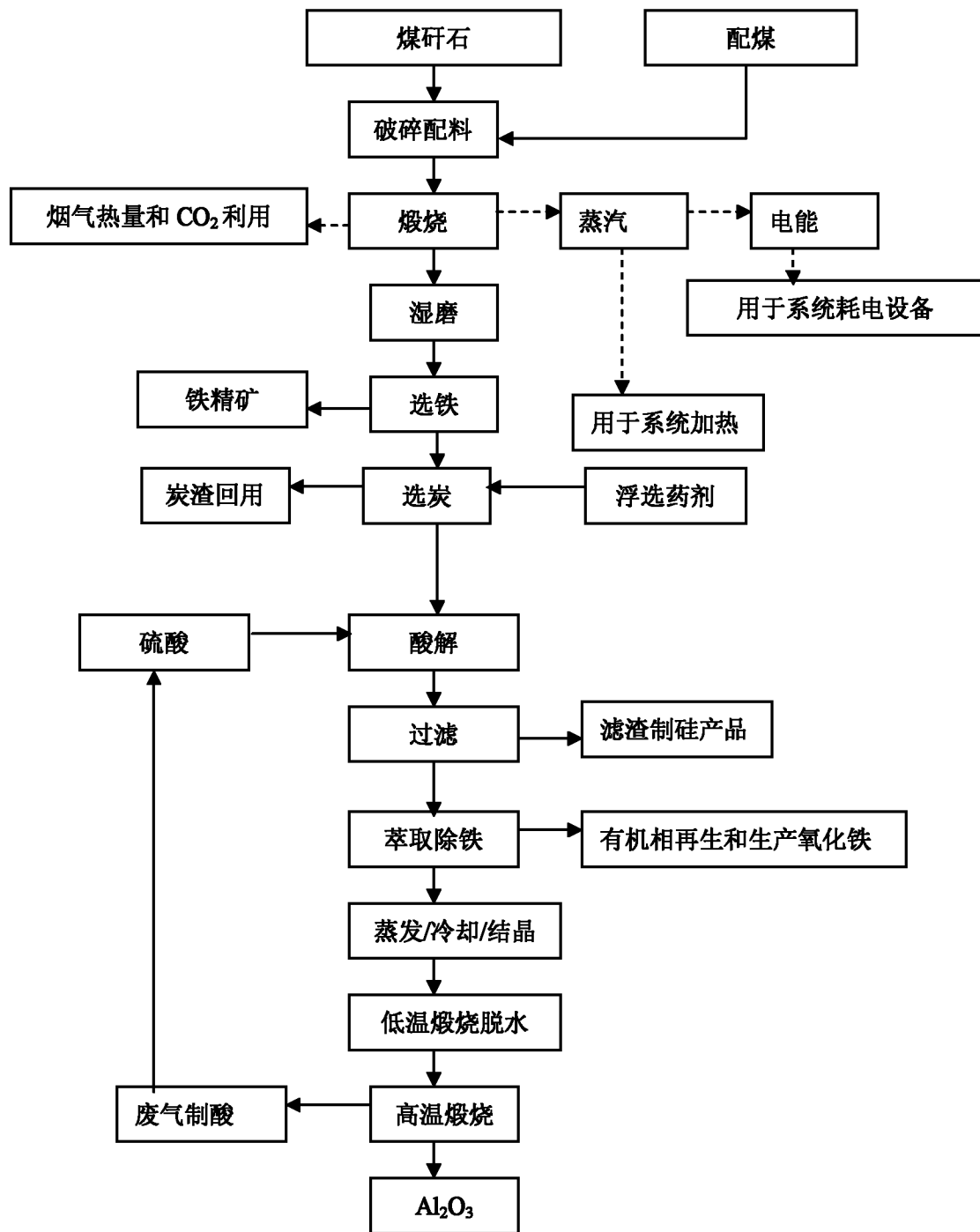


图 1

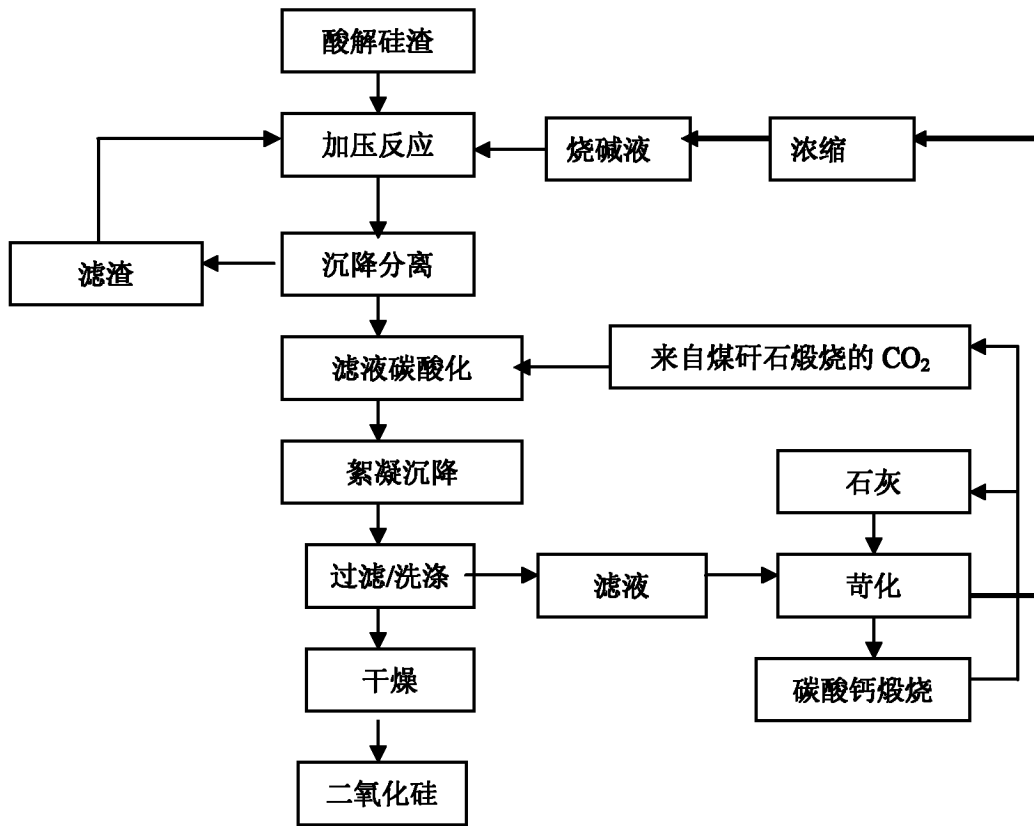


图 2

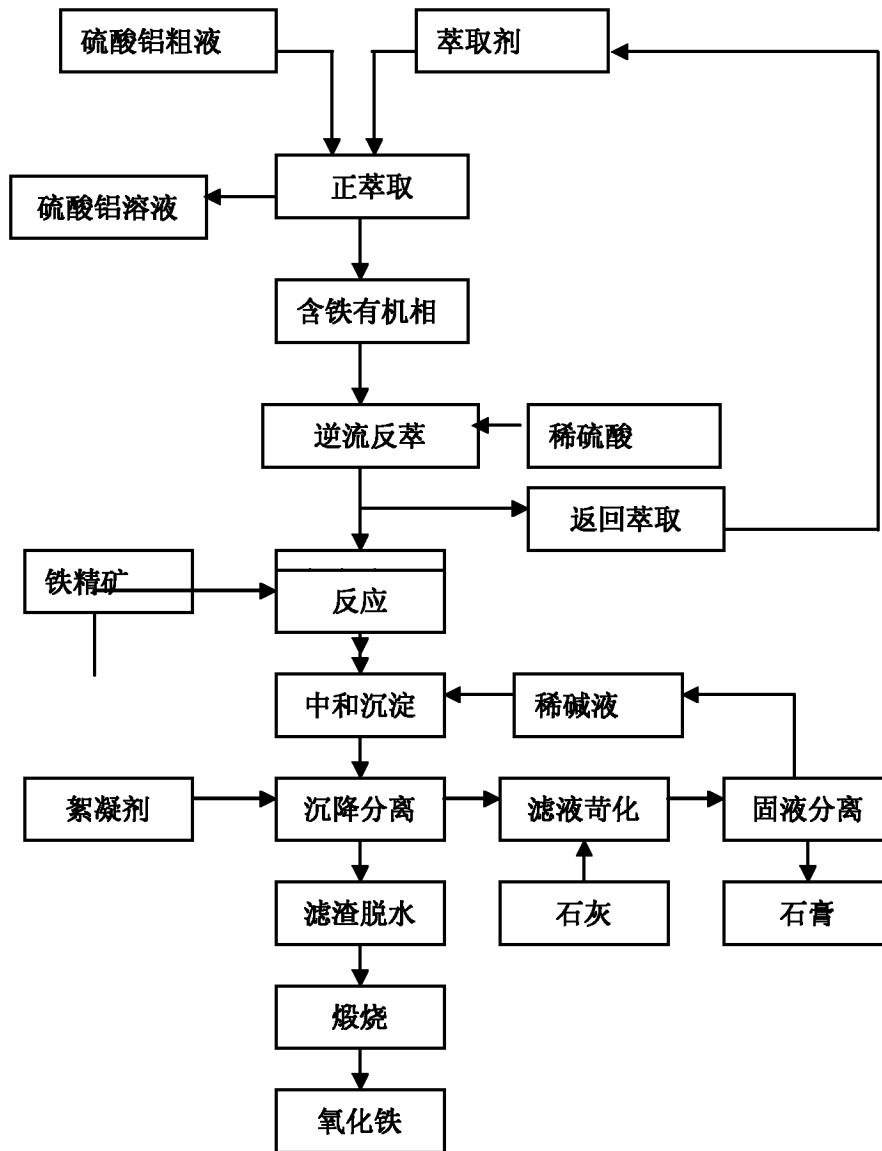


图 3