



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112125325 A

(43) 申请公布日 2020.12.25

(21) 申请号 202011048026.5

C01B 33/12 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.29

(71) 申请人 福州大学

地址 362801 福建省泉州市泉港区前黄镇
前烧村学院路1号福州大学石油化工
学院泉港校区

(72) 发明人 旷戈 王鹏 刘慧勇 郑芳妍
刘粤

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限
公司 35100

代理人 俞舟舟 蔡学俊

(51) Int. Cl.

C01F 7/32 (2006.01)

C01F 7/26 (2006.01)

C01F 7/76 (2006.01)

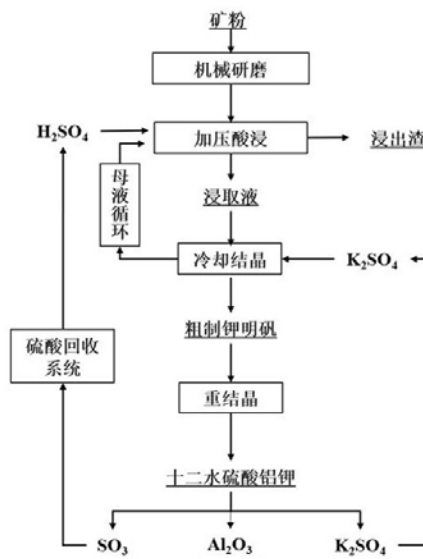
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种硅铝酸盐矿物酸法生产氧化铝工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种硅铝酸盐矿物酸法生产氧化铝工艺,包括:(1)将硅铝酸盐矿物破碎、细磨成矿粉后与循环母液混合,并加入硫酸制成浆料,然后加压加热浸出。反应完成后液固分离得到浸出渣和浸取液;(2)向浸取液补充硫酸钾,搅拌一定时间后经冷却结晶得到粗制钾明矾;(3)粗制钾明矾经热重结晶后得到精制十二水硫酸铝钾;(4)精制十二水硫酸铝钾高温焙烧得到氧化铝、硫酸钾固体以及三氧化硫气体。该方法具有原料消耗少、流程短、能耗低、成本低等特点;酸浸过程中可以实现从硅铝酸盐矿粉中浸出铝,同时铁杂质基本不被浸出;钾明矾焙烧产物硫酸钾可循环用于钾明矾结晶、三氧化硫气体经吸收后获得硫酸可循环至矿物浸出反应过程。



1. 一种硅铝酸盐矿物酸法生产氧化铝工艺,其特征在于,包括以下步骤:

步骤(1):将硅铝酸盐矿物破碎、细磨成矿粉后与循环母液混合后输送至耐酸性加压反应器中并加入硫酸制成浆料,然后加压加热浸出,反应完成后液固分离,得到浸出渣和浸取液;

步骤(2):向步骤(1)液固分离获得的浸取液补充硫酸钾,搅拌一定时间后经冷却结晶得到粗钾明矾;结晶后的循环母液返回至步骤(1)制浆;

步骤(3):将步骤(2)所得粗钾明矾重结晶制取精制十二水硫酸铝钾;

步骤(4):将步骤(3)所得精制十二水硫酸铝钾经高温焙烧得到氧化铝、硫酸钾固体以及三氧化硫气体,氧化铝与硫酸钾固体经水溶解,液固分离获得氧化铝固体产品与硫酸钾溶液,硫酸钾溶液循环至步骤(2);热解获得的三氧化硫气体通过吸收系统制取硫酸后循环至步骤(1)。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于:步骤(1)中浆料固液比为1:3~10 g/mL,且浆料中硫酸浓度为50~500g/L;步骤(1)中硫酸包含由循环母液中所含硫酸以及补充的浓硫酸;反应温度为100~300℃、压力为1~5MPa,反应时间为1~10h。

3. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于:步骤(1)浸出完成后矿粉中氧化铝浸出率达70%以上,浸取液中 Al^{3+} 浓度大于9g/L, Fe^{3+} 浓度低于100mg/L,浸出渣主要成份为 SiO_2 (大于60%);矿粉中95%以上的铁未被溶出。

4. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于:步骤(2)中加入硫酸钾的量依据浸取液中铝离子浓度决定,为钾明矾结晶理论用量的1~2倍,结晶时间为1~6h,结晶温度为-5~20℃。

5. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于:步骤(3)中重结晶温度为50~100℃。

6. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于:步骤(4)焙烧温度为800~1000℃,反应时间30~300s。

7. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于:步骤(1)中的硅铝酸盐矿物包括:钾长石、霞石、铝矾土、明矾石、云母以及电厂粉煤灰,其中氧化铝含量为15~50%,铝硅比为 $A/S < 8$ 。

一种硅铝酸盐矿物酸法生产氧化铝工艺

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金领域,具体为一种硫酸浸出硅铝酸盐类矿物生产氧化铝及综合利用的工艺方法。

背景技术

[0002] 目前我国铝土矿资源储量严重不足,而储量丰富的硅铝酸盐矿物(包括各类钾长石、铝矾土、明矾石、霞石、云母以及电厂粉煤灰)无法完全利用提铝,如果能从硅铝酸盐中经济提取铝,不仅具有巨大的现实意义,更有长远的战略意义以及巨大商业潜质。粉煤灰是“非传统”的矿物资源,粉煤灰矿物中 Al_2O_3 含量可达20~50%,粉煤灰完全可以作为一种潜在的氧化铝资源。目前,世界上90%的 Al_2O_3 是由拜耳法(碱法)生产,该工艺仅适用于高铝硅比铝土矿(一般要求A/S为8~10),而对于低铝硅比的硅铝酸盐矿物(A/S<8),若采用拜耳法会消耗额外的苛性钠,造成生产成本上升。因此对于此类矿物若采用酸法浸出可以避免高硅含量的影响,对于各类硅铝酸盐类矿物(包括钾长石、铝矾土、明矾石、霞石、云母以及电厂粉煤灰)提取氧化铝,不少已开展了大量的技术及基础理论研究工作,探索了各种酸法提铝路线,主要有工艺包括氟化学法、浓酸焙烧法、加压浸取法。

[0003] 专利CN104326492A中提出一种从钾长石提取铝钾的方法。该方法将混酸(氢氟酸与硫酸的混合酸)和钾长石输送到管道反应器内在一定温度下保压反应,反应完成后浆料经脱水脱氟后得到含硫酸钾、硫酸铝以及二氧化硅的混合物,再进一步分离得到钾盐和铝盐。该方法可以提高铝的浸出率和浸出速度,但存在氟离子对设备的损伤以及含氟废水处理难度加剧以及浸出液的除杂难题,此外在100~500℃下进一步脱水脱氟也造成能耗和成本的升高;专利CN104313301A、CN104388668A提出了从明矾石(地开石)、霞石提取氧化铝的方法。该方法思路为浓硫酸强化分解提高浸出率、氢氧化钠浸出制备氧化铝。该方法属于典型的酸碱联合工艺,利用铝两性性质达到除杂目的,造成多余的酸无法循环再利用,中和过程中大量氢氧化钠的消耗,增加了生产成本。CN102424391A提出了一种从铝土矿、明矾石、霞石等含铝物料中制备氧化铝的方法。该方法将含铝物料与硫酸氢铵焙烧、熟料溶出后采用黄钾铁矾法或针铁矿法除铁,之后结晶出氢氧化铝或碳酸铝铵,焙烧制得氧化铝。该方法在焙烧含铝物料和硫酸氢铵能耗高且硫酸氢铵无法循环再利用,此外该方法工艺流程较为复杂。专利CN102020300A提出了一种从粉煤灰中提取冶金级氧化铝的方法。该工艺利用浓硫酸加热加压浸出、有机醇除铁制备氧化铝,利用有机醇除铁成本较高而且流程控制复杂。

[0004] 本发明主要立足于上述酸法浸取工艺存在的能耗和物耗较高、工艺流程长等多方面难题提出了本发明所述的硅铝酸盐类矿物提取氧化铝的工艺。为了解决浸出过程中能耗问题,本发明采用加压浸出的形式,反应温度较低;为了解决工艺流程过长,本发明采用赤铁矿法除铁,即在加压浸出过程中一步实现除铁和提铝;且整个工艺流程可以实现酸性母液以及硫酸与硫酸钾循环,解决了物料消耗过高问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种经济可行的硅铝酸盐矿物酸法生产氧化铝工艺,以缓解我国对铝土矿进口的依赖;旨在解决目前工艺所存在能耗高、除杂难度大等诸多不利因素,所提出的一种高效、物料消耗小、能耗小的技术路线。

[0006] 本发明所采取的技术方案为:

一种经济可行的硅铝酸盐矿物酸法生产氧化铝工艺,包括以下步骤:

步骤(1):将硅铝酸盐类矿物破碎、细磨成粉料后与循环母液混合后将输送至耐酸性加压反应器中并加入硫酸制成浆料,然后加压加热浸出,反应后液固分离,得到浸出渣和浸取液;

步骤(2):向步骤(1)液固分离获得的浸取液补充硫酸钾,搅拌一定时间后经冷却结晶得到粗钾明矾;结晶后的循环母液返回至步骤(1)制浆;

步骤(3):将步骤(2)所得粗钾明矾重结晶制取精制十二水硫酸铝钾;

步骤(4):将步骤(3)所得精制十二水硫酸铝钾经高温焙烧得到氧化铝、硫酸钾固体以及三氧化硫;氧化铝、硫酸钾经水洗分离,硫酸钾可循环至步骤(2)沉铝;三氧化硫经硫酸回收系统制取硫酸,循环至步骤(1)。

[0007] 步骤(1)中浆料固液比为1:3~10 g/mL,且浆料中硫酸浓度为50~500g/L;步骤(1)中硫酸包含由循环母液中所含硫酸以及加入的浓硫酸;反应温度为100~300℃、压力为1~5MPa,反应时间为1~10h。步骤(1)浸出完成后矿粉中氧化铝浸出率可达70%以上,浸出液中 Al^{3+} 浓度大于9g/L, Fe^{3+} 浓度低于100mg/L。浸出渣主要成份为 SiO_2 (大于60%);矿粉中95%以上的铁未被溶出。

[0008] 步骤(2)中硫酸钾包含全部循环母液带入以及补充加入的硫酸钾;加入硫酸钾的量依据浸取液中铝离子浓度决定,为钾明矾结晶理论用量的1~2倍。结晶时间为1~6h,结晶温度为-5~20℃。

[0009] 步骤(3)中粗制十二水硫酸铝钾提纯重结晶温度为50~100℃,液固分离获得精制十二水硫酸铝钾结晶固体。

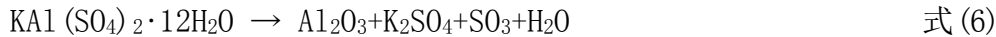
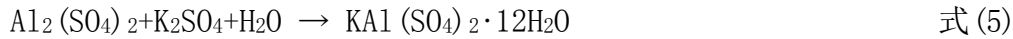
[0010] 步骤(4)精制十二水硫酸铝钾热解温度为800~1000℃,反应时间30~300秒。

[0011] 步骤(1)涉及的化学反应为:



本发明所使用的硅铝酸盐矿物包括钾长石、钾长石、霞石、铝矾土、明矾石、云母以及电厂粉煤灰,其中氧化铝含量为15~50%,铝硅比为 $A/S < 8$,优选铝硅比为 $A/S < 1.5$;在本发明中,步骤(1)中优选矿物的粒度不大于 $150\mu m$ ($d_{90} \leq 150\mu m$),物料粒径的大小对化学反应最直观的影响可以由其反应比表面来描述,即更小粒径的物料其反应比表面更大从而提高化学反应速率;步骤(1)浸出过程在反应开始阶段,酸度较高,反应趋向于矿粉中含铝、铁矿物的溶解(式(1)~式(3))。随着酸度下降,浸出反应达到平衡后,在加压高温条件下形成赤铁矿从而达到除铁目的(式(4))。

[0012] 步骤(2)~(4)涉及的化学反应为:



从理论上讲,十二水硫酸铝钾在20℃、50℃、80℃、100℃下溶解度(g/100g)分别为5.9、18、71、154,由此可见十二水硫酸铝钾在水中的溶解度随着温度的变化非常敏感,正是由于这一特点,十二水硫酸铝钾在低温下具有很好的结晶性能。

[0013] 本发明具有以下优点:

(1) 加压浸出可以有效地降低浸出温度实现节能降耗;并实现浸出、除铁一步实现,没有高成本的酸碱中和步骤,过量酸可循环利用。

[0014] (2) 硅铝酸盐矿粉尤其是粉煤灰酸浸后渣量总体较小,主要为高含量二氧化硅,利于综合利用。

[0015] (3) 母液多次循环富集后,开路部分可以提取其他有价金属,从而实现硅铝酸盐矿物多层次的综合利用;通过十二水硫酸铝钾的热分解实现硫、钾的循环并产出高品质氧化铝。

附图说明

[0016] 附图1为本发明工艺流程图。

具体实施方案

[0017] 下面将结合具体实施例和对比例对本发明作进一步说明,但不应将其理解为对本发明保护范围的限制。

[0018] 实施例(1)

采用某地震石正长岩矿物为原料,其中二氧化硅含量为57.31%,氧化铝含量为22.75%,三氧化二铁含量为3.20%。物料经破碎、细磨后,得到粒径为 $d_{90}=80\mu\text{m}$ 的矿粉。

[0019] 将矿粉、循环母液以及硫酸制成浆料,浆料固液比为1:4 g/mL,浆料中硫酸浓度约为250g/L;在反应温度为180℃、压力为2MPa下反应4h;反应结束后,浆料经过滤后得到富含 SiO_2 的渣(SiO_2 , 70.31%)和富含 Al^{3+} 离子的滤液(Al^{3+} , 22.62g/L),氧化铝浸出率可达75.2%,且 Fe^{3+} 浓度仅为51.28mg/L。

[0020] 按钾明矾结晶理论用量1倍向上述步骤所得浸取液加入硫酸钾,搅拌2h后在10℃下进行冷却结晶3h,得到粗制钾明矾固体和结晶后母液(Al^{3+} , 70mg/L),结晶后母液循环至浸出过程调浆,同时可实现矿物中其他有价金属如钇、镓、铈等稀有元素的富集;经6次富集后上述元素浓度分别可达3.5g/L、4.8g/L、1.9g/L。将上述步骤所得的粗制钾明矾在60℃下重结晶,得到精制十二水硫酸铝钾。

[0021] 将精制十二水硫酸铝钾经800℃焙烧300秒后得到氧化铝、硫酸钾、三氧化硫,固相经水洗涤、过滤、干燥分别得到氧化铝产品、硫酸钾溶液,硫酸钾溶液可循环至结晶沉铝步骤;三氧化硫经吸收系统制备硫酸可循环至加压浸出过程。整个工艺可以使氧化铝收率达到71.20%。

[0022] 实施例(2)

采用某地钾长石矿物为原料,其中二氧化硅含量为48.97%,氧化铝含量为25.56%,三氧化二铁含量为4.09%。物料经破碎、细磨后,得到粒径为 $d_{90}=100\mu\text{m}$ 的矿粉。

[0023] 将矿粉、循环母液以及硫酸制成浆料,浆料固液比为1:6 g/mL,浆料中硫酸浓度约为250g/L;在反应温度为200℃、压力为3MPa下反应5h;反应结束后,浆料经过滤后得到富含SiO₂的渣(SiO₂,73.38%)和富含Al³⁺离子的滤液(Al³⁺,17.92g/L),氧化铝浸出率可达79.4%,且Fe³⁺浓度仅为53.8mg/L。

[0024] 按钾明矾结晶理论用量1.5倍向上述步骤所得浸取液加入硫酸钾,搅拌2h后在20℃下进行冷却结晶4h,得到粗制钾明矾固体和结晶后母液(Al³⁺,77mg/L),结晶后母液循环至浸出过程调浆,同时可实现矿物中其他有价金属如钇、镓、铈等稀有元素的富集;经8次富集后上述元素浓度分别可达3.7g/L、3.9g/L、2.0g/L。将上述步骤所得的粗制钾明矾在70℃下重结晶,得到精制十二水硫酸铝钾。

[0025] 将精制十二水硫酸铝钾经900℃焙烧200秒后得到氧化铝、硫酸钾、三氧化硫,固相经洗涤、过滤、干燥分别得到氧化铝产品、硫酸钾溶液,硫酸钾溶液可循环至结晶沉铝步骤;三氧化硫经硫酸再生系统制备硫酸可循环至加压浸出过程。整个工艺可以使氧化铝收率达到76.9%。

[0026] 实施例(3)

采用某地铝矾土矿物为原料,其中二氧化硅含量为35.51%,氧化铝含量为39.16%,三氧化二铁含量为14.09%。物料经破碎、细磨后,得到粒径为 $d_{90}=100\mu\text{m}$ 的矿粉。

[0027] 将矿粉、循环母液以及硫酸制成浆料,浆料固液比为1:8 g/mL,浆料中硫酸浓度约为375g/L;在反应温度为220℃、压力为4MPa下反应5h;反应结束后,浆料经过滤后得到富含SiO₂的渣(SiO₂,69.51%)和富含Al³⁺离子的滤液(Al³⁺,21.11g/L),氧化铝浸出率可达81.5%,且Fe³⁺浓度仅为77.3mg/L。

[0028] 按钾明矾结晶理论用量2倍向上述步骤所得浸取液加入硫酸钾,搅拌2h后在10℃下进行冷却结晶4h,得到粗制钾明矾固体和结晶后母液(Al³⁺,60mg/L),结晶后母液循环至浸出过程调浆,同时可实现矿粉中其他有价金属如钇、镓、铈等稀有元素的富集;经5次富集后上述元素浓度分别可达3.9g/L、4.0g/L、0.9g/L。将上述步骤所得的粗制钾明矾在80℃下重结晶,得到精制十二水硫酸铝钾。

[0029] 将精制十二水硫酸铝钾经1000℃焙烧100秒后得到氧化铝、硫酸钾、三氧化硫,固相经洗涤、过滤、干燥分别得到氧化铝产品、硫酸钾溶液,硫酸钾溶液可循环至结晶沉铝步骤;三氧化硫经硫酸再生系统制备硫酸可循环至加压浸出过程。整个工艺可以使氧化铝收率达到77.8%。

[0030] 实施例(4)

采用某地明矾石矿物为原料,其中二氧化硅含量为29.45%,氧化铝含量为35.28%,三氧化二铁含量为1.25%。物料经破碎、细磨后,得到粒径为 $d_{90}=90\mu\text{m}$ 的矿粉。

[0031] 将矿粉、循环母液以及硫酸制成浆料,浆料固液比为1:10 g/mL,浆料中硫酸浓度约为400g/L;在反应温度为240℃、压力为5MPa下反应5h;反应结束后,浆料经过滤后得到富含SiO₂的渣(SiO₂,65.26%)和富含Al³⁺离子的滤液(Al³⁺,15.67g/L),氧化铝浸出率可达83.9%,且Fe³⁺浓度仅为7.1mg/L。

[0032] 按钾明矾结晶理论用量1.5倍向上述步骤所得浸取液加入硫酸钾,搅拌3h后在10℃下进行冷却结晶2h,得到粗制钾明矾固体和结晶后母液(Al³⁺,60mg/L),结晶后母液循环至浸出过程调浆,同时可实现矿物中其他有价金属如钇、镓、铈等稀有元素的富集;经6次富

集后上述元素浓度分别可达3.5g/L、4.8g/L、1.9g/L。将上述步骤所得的粗制钾明矾在80℃下重结晶,得到精制十二水硫酸铝钾。

[0033] 将精制十二水硫酸铝钾经1000℃焙烧100秒后得到氧化铝、硫酸钾、三氧化硫,固相经洗涤、过滤、干燥分别得到氧化铝产品、硫酸钾溶液,硫酸钾溶液可循环至结晶沉铝步骤;三氧化硫经硫酸再生系统制备硫酸可循环至加压浸出过程。整个工艺可以使氧化铝收率达到77.9%。

[0034] 实施例(5)

采用某地云母矿物为原料,其中二氧化硅含量为51.27%,氧化铝含量为20.78%,三氧化二铁含量为4.25%。物料经破碎、细磨后,得到粒径为 $d_{90}=90\mu\text{m}$ 的矿粉。

[0035] 将矿粉、循环母液以及硫酸制成浆料,浆料固液比为1:10 g/mL,浆料中硫酸浓度约为400g/L;在反应温度为240℃、压力为5MPa下反应5h;反应结束后,浆料经过滤后得到富含 SiO_2 的渣(SiO_2 ,71.8%)和富含 Al^{3+} 离子的滤液(Al^{3+} ,9.23g/L),氧化铝浸出率可达83.9%,且 Fe^{3+} 浓度仅为10.24mg/L。

[0036] 按钾明矾结晶理论用量1.5倍向上述步骤所得浸取液加入硫酸钾,搅拌3h后在10℃下进行冷却结晶2h,得到粗制钾明矾固体和结晶后母液(Al^{3+} ,60mg/L),结晶后母液循环至浸出过程调浆,同时可实现矿粉中其他有价金属如钇、镓、铈等稀有元素的富集;经6次富集后上述元素浓度分别可达3.5g/L、4.8g/L、1.9g/L。将上述步骤所得的粗制钾明矾在80℃下重结晶,得到精制十二水硫酸铝钾。

[0037] 将精制十二水硫酸铝钾经1000℃焙烧100秒后得到氧化铝、硫酸钾、三氧化硫,固相经洗涤、过滤、干燥分别得到氧化铝产品、硫酸钾溶液,硫酸钾溶液可循环至结晶沉铝步骤;三氧化硫经硫酸再生系统制备硫酸可循环至加压浸出过程。整个工艺可以使氧化铝收率达到77.9%。

[0038] 实施例(6)

采用某地电厂粉煤灰为原料,其中二氧化硅含量为50.14%,氧化铝含量为30.63%,三氧化二铁含量为4.68%。得到粒径为 $d_{90}=120\mu\text{m}$ 的矿粉。

[0039] 将矿粉、循环母液以及硫酸制成浆料,浆料固液比为1:10 g/mL,浆料中硫酸浓度约为400g/L;在反应温度为240℃、压力为5MPa下反应5h;反应结束后,浆料经过滤后得到富含 SiO_2 的渣(SiO_2 ,78.8%)和富含 Al^{3+} 离子的滤液(Al^{3+} ,13.60g/L),氧化铝浸出率可达83.9%,且 Fe^{3+} 浓度仅为40.1mg/L。

[0040] 按钾明矾结晶理论用量1.5倍向上述步骤所得浸取液加入硫酸钾,搅拌3h后在10℃下进行冷却结晶3h,得到粗制钾明矾固体和结晶后母液(Al^{3+} ,60mg/L),结晶后母液循环至浸出过程调浆,同时可实现矿粉中其他有价金属如钇、镓、铈等稀有元素的富集;经5次富集后上述元素浓度分别可达3.5g/L、4.8g/L、1.9g/L。将上述步骤所得的粗制钾明矾在80℃下重结晶,得到精制十二水硫酸铝钾。

[0041] 将精制十二水硫酸铝钾经1000℃焙烧100秒后得到氧化铝、硫酸钾、三氧化硫,固相经洗涤、过滤、干燥分别得到氧化铝产品、硫酸钾溶液,硫酸钾溶液可循环至结晶沉铝步骤;三氧化硫经硫酸再生系统制备硫酸可循环至加压浸出过程。整个工艺可以使氧化铝收率达到77.9%。

[0042] 以上所述仅为本发明的较佳实施案例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化

与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

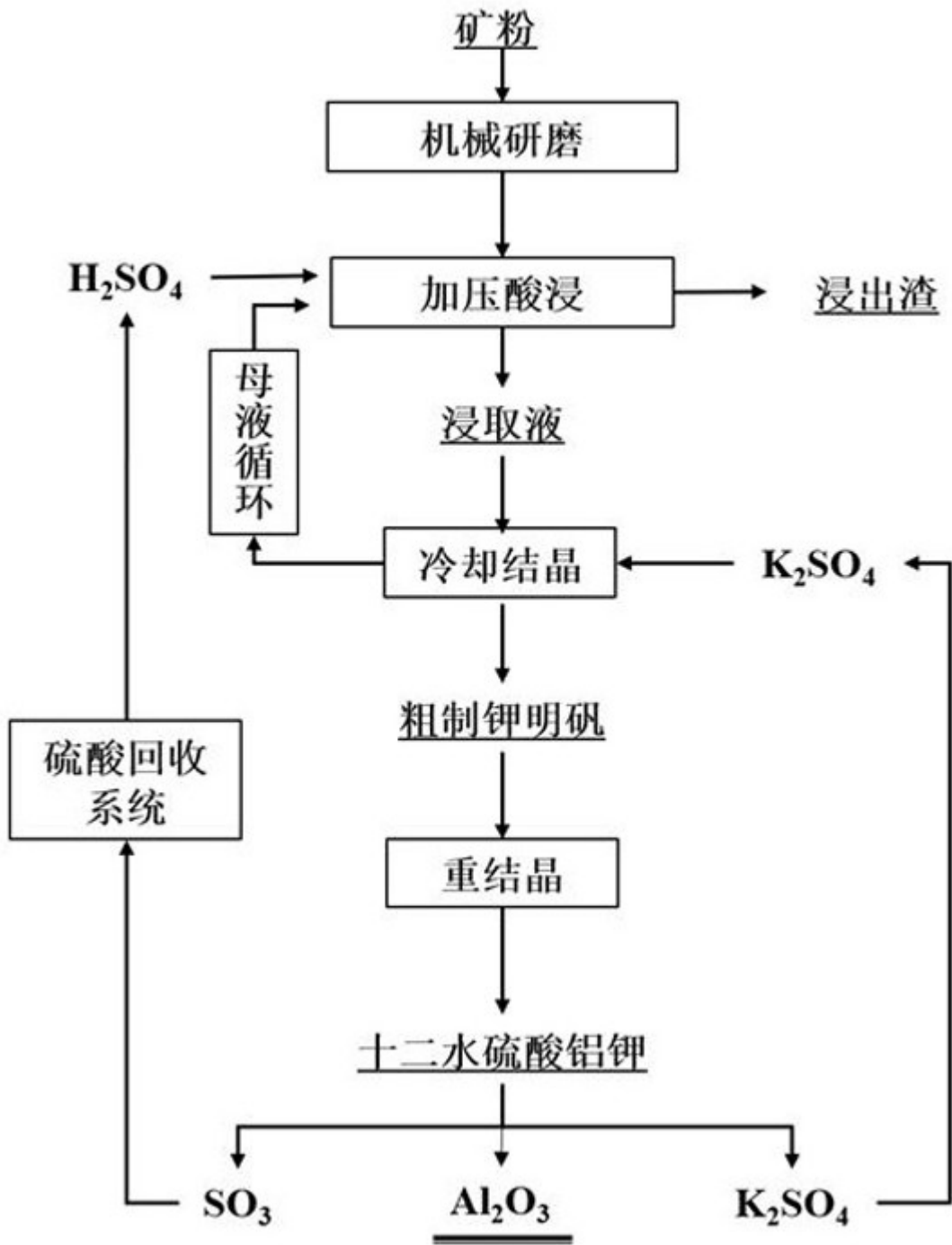


图1