



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105753026 B

(45)授权公告日 2018.05.04

(21)申请号 201610218806.7

(22)申请日 2016.04.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105753026 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(73)专利权人 北京世纪地和控股有限公司

地址 100036 北京市海淀区复兴路12号

(72)发明人 赵宏彬 张开元 王洪 高延强

(51) Int. Cl.

C01F 7/02(2006.01)

审查员 包福喜

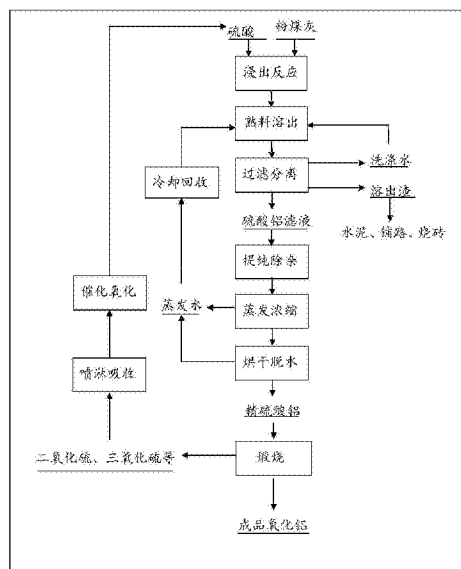
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法。所述方法包括步骤:将粉煤灰磨细;将磨细后的粉煤灰与浓硫酸和水按照一定比例混合后在浸出反应器中加热反应;将反应后生成的料浆进行过滤分离;将含铁的硫酸铝粗滤液醇化萃取除铁;过滤后的硫酸铝精滤液进行蒸发浓缩;浓缩后的物料直接烘干脱水;脱水后的硫酸铝进行煅烧;煅烧产生的二氧化硫、三氧化硫等烟气经喷淋吸收、催化氧化形成稀硫酸回到浸出反应器;煅烧后的氧化铝达到冶金级氧化铝的要求,进行成品包装。本发明把电厂的废弃物粉煤灰进行资源化回收利用,在工艺中烘干的水蒸汽和煅烧的烟气进行循环再利用,达到清洁生产和循环经济的目的。



1. 一种用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

步骤1:将粉煤灰磨细到500目~800目;

步骤2:将磨细后的粉煤灰中的氧化铝与浓硫酸的摩尔比1:3~1:5混合后在浸出反应器中加热反应得到浆料,硫酸浓度为50%~95%,加热温度为160℃~240℃,加热时间为0.5小时~4小时,反应压力为0.5MPa~1 MPa,浸出反应器材质为耐酸钢材,形状为椭圆型卧式密闭加压反应釜,整体包括釜体,进料管,出料管,4个排粗管,3个隔板缓冲板和4个搅拌装置,其中,所述搅拌装置包括搅拌轴和搅拌轴上的多个斜叶桨;所述3个隔板把釜体分成4个反应室,每个反应室相互连通;所述进料管和出料管设置在釜体的顶部;所述排粗管设置在每个反应室底部;所述搅拌装置安装在釜体的顶部,所述缓冲板设置在釜体前端侧壁上;

步骤3:将步骤2反应后生成的浆料打入热水中进行溶出,得到硫酸铝的粗滤液,溶出温度为90℃~130℃,溶出时间为0.5小时~3小时;

步骤4:取步骤3所述的硫酸铝粗滤液醇化萃取除铁,有机醇与硫酸铝溶液的体积比为0.5~1,加入有机醇后搅拌时间为2小时~5小时,得到硫酸铝精滤液;

步骤5:除铁后的硫酸铝精滤液进行三效蒸发浓缩获得硫酸铝晶体,在常压或者在表压为0.1kgf/cm<sup>2</sup>~8kgf/cm<sup>2</sup>,温度为100℃~160℃,蒸发时间为0.5~3小时进行;

步骤6:浓缩后的硫酸铝晶体直接在烘干设备中烘干脱水,硫酸铝溶液的烘干温度为250℃~400℃下反应0.5小时~3小时,硫酸铝失去的结晶水14个~17个;

步骤7:烘干脱水后的硫酸铝进行煅烧,煅烧温度为800℃~1000℃,煅烧时间为0.5h~3h;

步骤8:煅烧产生的二氧化硫、三氧化硫等烟气经喷淋吸收、催化氧化形成稀硫酸回到浸出反应槽,二氧化硫与三氧化硫的摩尔比为1:1~4:1,煅烧烟气与吸收液的体积比为20:1~40:1。

2. 根据权利要求1所述的用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法,其特征在于,步骤3中所述溶液过滤分离得到的溶出渣的洗涤水回到溶出工序。

3. 根据权利要求1所述的用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法,其特征在于,步骤4中使用的有机醇为甲醇、乙醇、乙二醇或丙三醇中的一种或一种以上的混合物。

4. 根据权利要求1所述的用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法,其特征在于,对所述步骤5得到的蒸发水进行冷却回收,回到溶出工序。

5. 根据权利要求1所述的用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法,其特征在于,所述步骤6中烘干设备为回转窑,隧道窑或滚筒。

## 一种用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种粉煤灰回收利用的方法,尤其涉及一种从粉煤灰中提取氧化铝的方法。

### 背景技术

[0002] 我国主要能源来自于火电厂发电,火电厂产生大量的粉煤灰,现有粉煤灰的利用方法主要是制砖或生产建材等,但是粉煤灰中的主要成分是氧化铝和氧化硅,而我国的铝土矿资源正逐渐短缺,所以粉煤灰的利用具有十分广阔的利用前景。

[0003] 从粉煤灰中提取氧化铝的方法可以分为碱法,酸法和酸碱联合法三大类。碱法包括石灰石烧结法和碱石灰烧结法,目前在碱法处理粉煤灰方面的研究较多,碱法提取粉煤灰中氧化铝的主要缺点是工艺流程长、物料量大、设备投资高,而且在提取氧化铝的过程中所产生的赤泥是粉煤灰量的数倍,不符合固体废弃物减量化处理的发展方向。而酸法大体分为盐酸法,硫酸铵法和硫酸法。酸碱联合法存在物耗较高,工艺复杂,生产成本增加,不利于大规模的产业化。现有的硫酸铵法工艺存在烧结设备选型难,烧结料粘度大,出料困难,粘结设备等问题。现有的盐酸法工艺存在腐蚀性很强,设备材料成本高,盐酸挥发性大等问题。现有的硫酸法工艺存在着产品中杂质铁和硫酸盐含量较高等问题。

### 发明内容

[0004] 本公司针对现有的从粉煤灰中提取氧化铝的工艺技术存在的产品杂质多的问题进行了工艺参数和除铁剂的改良,新开发出来的一项工艺简单,设备成熟,成本较低,效率较高的方法,能够高效的从粉煤灰中回收氧化铝。

[0005] 本发明解决上述问题的技术方案如下:

[0006] 步骤1:将粉煤灰磨细到500目~800目;

[0007] 步骤2:将磨细后的粉煤灰中的氧化铝与浓硫酸的摩尔比1:3~1:5混合后在浸出反应器中加热反应得到浆料,硫酸浓度为50%~95%,加热温度为160℃~240℃,加热时间为0.5小时~4小时,反应压力为0.5MPa~1MPa;

[0008] 步骤3:将步骤2反应后生成的浆料打入热水中进行溶出,得到硫酸铝的粗滤液,溶出温度为90℃~130℃,溶出时间为0.5小时~3小时;

[0009] 步骤4:取步骤3所述的硫酸铝粗滤液醇化萃取除铁,有机醇与硫酸铝溶液的体积比为0.5~1,加入有机醇后搅拌时间为2小时~5小时,得到硫酸铝精滤液;

[0010] 步骤5:除铁后的硫酸铝精滤液进行三效蒸发浓缩获得硫酸铝晶体,在常压或者在表压为0.1kgf/cm<sup>2</sup>~8kgf/cm<sup>2</sup>,温度为100℃~160℃,蒸发时间为0.5~3小时进行;

[0011] 步骤6:浓缩后的硫酸铝晶体直接在烘干设备中烘干脱水,硫酸铝溶液的烘干温度为250℃~400℃下反应0.5小时~3小时,硫酸铝失去的结晶水14个~17个;

[0012] 步骤7:烘干脱水后的硫酸铝进行煅烧,煅烧温度为800℃~1000℃,煅烧时间为0.5h~3h;

[0013] 步骤8:煅烧产生的二氧化硫、三氧化硫等烟气经喷淋吸收、催化氧化形成稀硫酸回到浸出反应槽,二氧化硫与三氧化硫的摩尔比为1:1~4:1,煅烧烟气与吸收液的体积比为20:1~40:1。

[0014] 进一步地,步骤3中所述溶液过滤分离得到的溶出渣的洗涤水可回到溶出工序。

[0015] 进一步地,步骤4中使用的有机醇为甲醇、乙醇、乙二醇或丙三醇中的一种或一种以上的混合物。

[0016] 进一步地,对所述步骤5得到的蒸发水进行冷却回收,回到溶出工序。

[0017] 进一步地,所述步骤6中烘干设备为回转窑,隧道窑或滚筒。

[0018] 本发明的有益效果是:本发明用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法制备硫酸铝并联产二氧化硫和三氧化硫,这样就使得煅烧分解产生的二氧化硫和三氧化硫经喷淋吸收和催化氧化重新制酸,做为前端浸出反应的原料;硫酸铝溶液蒸发浓缩和烘干脱水产生的水蒸汽冷却回收做为溶出工序的补充水;

[0019] 去掉了传统工艺中的硫酸铝冷却结晶的过程,大大缩短了生产周期;用相对密度较低的乙醇和异丙醇的混合物醇化萃取主要杂质铁盐,萃取效率更高,省却了后序工段的碱法除杂,降低了物料消耗和工艺成本;溶出过滤的残渣主要成分为二氧化硅,可利用其生产水泥、烧砖或铺路等;最后经过煅烧后得到的氧化铝能够达到冶金级的粒度要求。该工艺方法简单、副产物少且易于实现工业化应用。

## 附图说明

[0020] 图1为本发明一种用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法的流程示意图。

## 具体实施方式

[0021] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0022] 如图1所示,所述方法包括以下步骤:

[0023] 步骤1:将粉煤灰磨细;

[0024] 电厂的粉煤灰中含有煤渣和煤矸石,颗粒不均,平均粒度在100目~200目左右,通过球磨机将粉煤灰磨细到400目~800目,以便增大和硫酸接触的比表面积,减少反应时间。

[0025] 步骤2:将磨细后的粉煤灰与浓硫酸和水按照一定比例混合后在浸出反应器中加热反应;

[0026] 先将浓硫酸打到水槽中,配成浓度在50%~95%的硫酸,和粉煤灰一起打到浸出反应器中,浸出反应器材质采用鞍钢特种耐酸钢材,形状为椭圆型卧式密闭加压反应釜,整体包括釜体,进料管,出料管,4个排粗管,3个隔板缓冲板和4个搅拌装置,其中,所述搅拌装置包括搅拌轴和搅拌轴上的多个斜叶桨;所述3个隔板把釜体分成4个反应室,每个反应室相互连通;所述进料管和出料管设置在釜体的顶部;所述排粗管设置在每个反应室底部;所述搅拌装置安装在釜体的顶部,所述缓冲板设置在釜体前端侧壁上。

[0027] 利用卧式加压反应釜,解决粉煤灰和硫酸三级反应,各级反应釜中温度和压力逐级升高,需要耐高温高压以及耐酸泵输送的要求,很好的解决泵苛刻的选型条件,同时节约成本。

[0028] 浸出反应器利用一部分硫酸和粉煤灰的反应热,再加热温度到 $160^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ ,加热时间0.5小时~4小时,反应压力为 $0.5\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ 。

[0029] 步骤3:将反应后生成的浆料打入热水中进行溶出,过滤分离得到溶出渣可用做水泥、铺路、烧砖等综合利用,溶出渣的洗涤水可回到溶出工序重新利用;

[0030] 生成浆料的溶出温度为 $90^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ ,溶出时间为0.5小时~3小时。可以获得较高的氧化铝溶出率,其溶出率可达到 $\geq 86\%$ ,所述氧化铝溶出率是指溶解到溶液中的铝占粉煤灰中百分含量,氧化铝溶出率越高说明粉煤灰的利用效果越好。

[0031] 对溶出渣可用1~3倍的水洗涤,洗涤水回到前端做熟料的溶出,溶出过滤的残渣主要成分为二氧化硅,可利用其生产水泥、烧砖或铺路等。

[0032] 步骤4:将硫酸铝粗滤液醇化萃取除铁;

[0033] 有机醇与硫酸铝溶液的体积比为 $0.5\sim 1$ ,加入有机醇后搅拌时间为2小时~5小时。使用的有机醇为甲醇、乙醇、乙二醇和丙三醇中的一种或一种以上的混合物,有机醇的浓度在 $40\%\sim 50\%$ 之间。

[0034] 步骤5:过滤后的硫酸铝精滤液进行蒸发浓缩,蒸发水进行冷却回收;

[0035] 硫酸铝溶液进行三效蒸发浓缩,温度为 $110^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ ,将硫酸铝滤液蒸发至溶液浓度为 $40\%\sim 60\%$ 。

[0036] 步骤6:浓缩后的物料直接在烘干设备中烘干脱水;

[0037] 烘干设备可采用回转窑,隧道窑,滚筒等,烘干温度为 $250^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ ,反应0.5小时~3小时,硫酸铝失去的结晶水数量随温度升高、时间增长而增加,可达到14个~17个。

[0038] 步骤7:干燥后的硫酸铝进行煅烧;

[0039] 硫酸铝溶液蒸发浓缩和18水硫酸铝烘干带出的水蒸汽经空冷回收后,再回到溶出工序进行熟料溶出。干燥后的硫酸铝用气态悬浮炉进行煅烧,温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ,煅烧时间为 $0.5\text{h}\sim 3\text{h}$ 。

[0040] 步骤8:煅烧产生的二氧化硫、三氧化硫、水蒸汽等经喷淋吸收、催化氧化形成稀硫酸回到浸出反应槽。

[0041] 烟气中二氧化硫与三氧化硫的摩尔比随着温度升高而升高,在 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 时二氧化硫与三氧化硫的摩尔比为 $1:1\sim 4:1$ ,通过烟气中成分比例来确定吸收水量和吸收塔的规模,煅烧烟气与吸收液的体积比为 $20:1\sim 40:1$ ,以五氧化二砷做为催化剂,空气中的氧气做为氧化剂。

[0042] 步骤9:煅烧后的氧化铝达到冶金级氧化铝的要求,进行成品包装;

[0043] 高纯的硫酸铝通过控制煅烧工艺可生产出冶金级 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,无需其它工艺进行再处理。

[0044] 下面分三个实施例对本发明的用硫酸从粉煤灰中回收氧化铝的方法作进一步详细的描述。

[0045] 实施例1

[0046] 将含有氧化铝42%的粉煤灰磨细到400目,按纯硫酸/粉煤灰中氧化铝的摩尔比为 $3:1$ 配成浓度为50%的硫酸,和粉煤灰一起打到浸出反应器中,利用一部分反应热,再加热温度到 $160^{\circ}\text{C}$ ,加热时间0.5小时,反应压力为 $0.5\text{MPa}$ 。将反应后生成的浆料打入热水中进行溶出。在常压下溶出温度为 $90^{\circ}\text{C}$ ,溶出时间为0.5小时。过滤分离的溶出渣用1倍的洗涤水,

可回到溶出工序重新利用。含有硫酸铝的粗滤液用复合的浓度在40%的有机醇醇化萃取除铁,有机醇与硫酸铝溶液的体积比为0.5,加入有机醇后搅拌时间为2小时。过滤后的硫酸铝精滤液进行三效蒸发浓缩,温度为110℃,将硫酸铝滤液蒸发至溶液浓度为40%。浓缩后的物料直接在回转窑中烘干脱水,烘干温度为250℃下反应1小时,硫酸铝失去的结晶水数量可达到14个。干燥后的硫酸铝用气态悬浮炉进行煅烧,温度为800℃,煅烧时间为0.5h。煅烧产生的二氧化硫与三氧化硫的摩尔比为1.8:1,煅烧烟气与吸收液的体积比为20:1。煅烧后的氧化铝达到冶金级氧化铝的要求,所得到氧化铝产品杂质的化学成分为:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.05%,SiO<sub>2</sub>:0.06%。

#### [0047] 实施例2

[0048] 将含有氧化铝42%的粉煤灰磨细到600目,按按纯硫酸/粉煤灰中氧化铝的摩尔比为3.5:1配成浓度为85%的硫酸,和粉煤灰一起打到浸出反应器中,利用一部分反应热,再加热温度到220℃,加热时间2小时,反应压力为0.8MPa。将反应后生成的浆料打入热水中进行溶出。在常压下溶出温度为95℃,溶出时间为2小时。过滤分离的溶出渣用1.5倍的洗涤水,可回到溶出工序重新利用。含有硫酸铝的粗滤液用复合的浓度在45%的有机醇醇化萃取除铁,有机醇与硫酸铝溶液的体积比为0.8,加入有机醇后搅拌时间为3小时。过滤后的硫酸铝精滤液进行三效蒸发浓缩,温度为140℃,将硫酸铝滤液蒸发至溶液浓度为46%。浓缩后的物料直接在回转窑中烘干脱水,烘干温度为350℃下反应2小时,硫酸铝失去的结晶水数量可达到16个。干燥后的硫酸铝用气态悬浮炉进行煅烧,温度为900℃,煅烧时间为2h。煅烧产生的二氧化硫与三氧化硫的摩尔比为2.3:1,煅烧烟气与吸收液的体积比为25:1。煅烧后的氧化铝达到冶金级氧化铝的要求,所得到氧化铝产品杂质的化学成分为:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.03%,SiO<sub>2</sub>:0.04%。

#### [0049] 实施例3

[0050] 将含有氧化铝42%的粉煤灰磨细到800目,按硫酸/粉煤灰中氧化铝的摩尔比为4:1配成浓度为95%的硫酸,和粉煤灰一起打到浸出反应器中,利用一部分反应热,再加热温度到240℃,加热时间4小时,反应压力为1MPa。将反应后生成的浆料打入热水中进行溶出。在常压下溶出温度为100℃,溶出时间为3小时。过滤分离的溶出渣用2倍的洗涤水,可回到溶出工序重新利用。含有硫酸铝的粗滤液用复合的浓度在50%的有机醇醇化萃取除铁,有机醇与硫酸铝溶液的体积比为1,加入有机醇后搅拌时间为5小时。过滤后的硫酸铝精滤液进行三效蒸发浓缩,温度为160℃,将硫酸铝滤液蒸发至溶液浓度为60%。浓缩后的物料直接在回转窑中烘干脱水,烘干温度为400℃下反应3小时,硫酸铝失去的结晶水数量可达到17个。干燥后的硫酸铝用气态悬浮炉进行煅烧,温度为1000℃,煅烧时间为3h。煅烧产生的二氧化硫与三氧化硫的摩尔比为2.7:1,煅烧烟气与吸收液的体积比为40:1。煅烧后的氧化铝达到冶金级氧化铝的要求,所得到氧化铝产品杂质的化学成分为:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.01%,SiO<sub>2</sub>:0.01%。

[0051] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

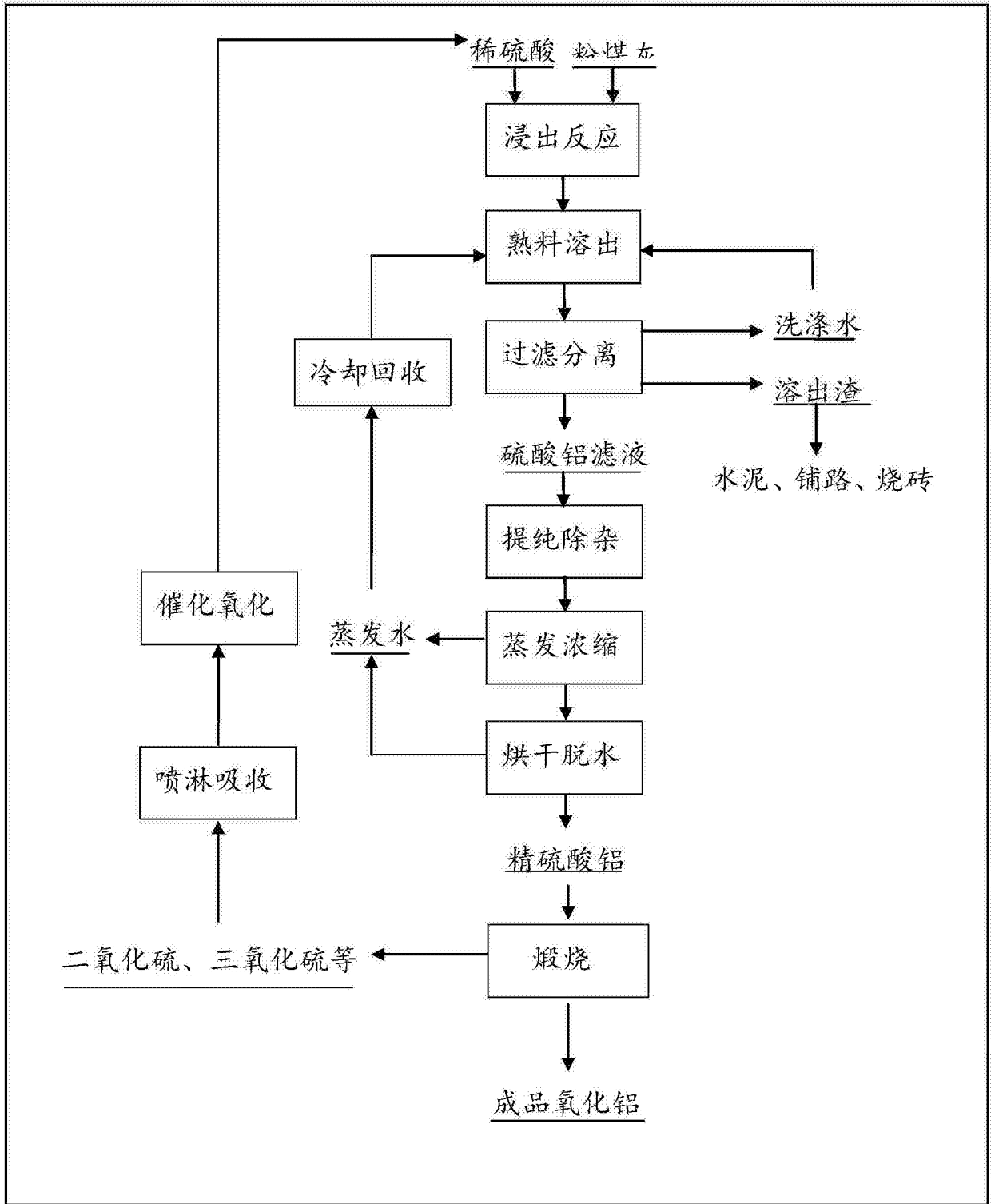


图1