



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103101944 A

(43) 申请公布日 2013.05.15

(21) 申请号 201310027863.3

(22) 申请日 2013.01.25

(71) 申请人 沈阳铝镁设计研究院有限公司

地址 110001 辽宁省沈阳市和平区和平北大
街184号

(72) 发明人 李来时 王鹏 刘涛涛 周凤禄

刘瑛瑛

(74) 专利代理机构 沈阳圣群专利事务所(普通

合伙) 21221

代理人 王钢

(51) Int. Cl.

C01F 7/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种粉煤灰高附加值利用领域,尤其涉一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法。包括下述步骤:生料制备、熟料烧成、熟料溶出、高硅渣分离洗涤、溶出液一次除铁、溶出液二次除铁、精制液溶液分解、微粉氢氧化铝分离洗涤和微粉氢氧化铝干燥。本发明的优点效果:本发明利用工业固体废弃物生产出高附加值产品微粉氢氧化铝,既解决了粉煤灰的环境污染问题又节约铝土矿资源。整体工艺过程为弱酸性体系,设备腐蚀问题易于解决,有利于产业化推广。

1. 一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,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;

熟料烧成:将生料加热至 350~700℃,烧成时间控制在 0.5~5h,制成熟料和氨气,氨气用于制备氨水或通入精制液分解工序;

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

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

溶出液一次除铁:采用铵铁矾法对溶出液进行一次除铁,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,一次除铁渣为高铁渣;

溶出液二次除铁:采用通氧净化除铁方式对一次除铁精液进行二次除铁,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;

精制液溶液分解:向二次除铁后的精制液中通熟料烧成工序得到的氨气或氨水,得到微粉氢氧化铝和硫酸铵溶液;

微粉氢氧化铝分离洗涤:精制液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,固体为微粉氢氧化铝;

微粉氢氧化铝干燥:将洗涤后的微粉氢氧化铝进行干燥,得到产品微粉氢氧化铝产品粒度 1~10 μm。

2. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,其特征在于所述的生料制备是粉煤灰采用直接混合或磨制混合中的一种。

3. 根据权利要求 2 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,其特征在于所述的磨制混合是采用湿磨或干磨中的一种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,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。

5. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,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。

6. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,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。

7. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,其特征在于所述的溶出液一次除铁中铵铁矾法采用的中和剂为氨水、氨气、石灰或煤灰中的一种。

8. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,其特征在于所述的溶出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。

9. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,其特征在于所述的溶出液一次除铁和溶出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。

10. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,其特征在于所述的微粉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。

11. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,其特征在于所述的

微粉氢氧化铝干燥采用喷雾干燥、盘式干燥或螺旋干燥中的一种。

12. 根据权利要求 1 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,其特征在于所述的微粉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。

13. 根据权利要求 12 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,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。

14. 根据权利要求 12 所述的一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,其特征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。

一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种粉煤灰高附加值利用领域,尤其涉一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法。

背景技术

[0002] 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。

[0003] 微粉氢氧化铝是目前世界上用量最大的无机阻燃剂之一,它具有阻燃、消烟、填充三大功能,在燃烧时无二次污染,热解时不产生有毒和有腐蚀性的气体、并吸热和放出水蒸汽,具有阻燃自熄性能。它不但在聚烯烃中分散性好,且易于与其他添加物质产生阻燃协同效应,另外由于结晶水的存在,还可使聚合物制品赋予抗静电功能,同时使高分子聚合物的强度和韧性等性质得到改善和提高,由于其表面具有与涂层表面平行排列的趋势,因此还可使度膜纸具有表面光滑和高度光泽和白度,同时对油墨有良好的吸收性。

[0004] 由于微粉氢氧化铝有以上优越性和其廉价性,因此其是目前最理想的有毒阻燃剂的替代品及添加剂。并且每年需求量以每年 30% 以上的速度递增。作为无机填料广泛应用于:1、电线、电缆中的阻燃剂和填充剂。2、绝缘子、硅橡胶中的阻燃剂和填充剂。3、橡塑发泡保温材料中阻燃添加剂。4、覆铜板行业中的阻燃剂和填充剂。5、高档造纸行业的添加剂。

[0005] 6、高分子材料、电子等许多行业中。7、塑料阻燃涂料以及家庭、汽车内的装饰材料上。

[0006] 目前,氢氧化铝微粉是在以氢氧化铝为原料,通过重新溶解、结晶析出的化学方法加工而形成,呈白色粉末状,具有无毒、无味、分散性好,阻燃、消烟、填充等功能特点,在燃烧时无二次污染,热解时不产生有毒和有腐蚀性的气体、并吸热和放出水蒸汽,具有阻燃自熄性能。氢氧化铝来着铝土矿,而铝土矿又是不可再生资源,而且原料氢氧化铝价格高。

发明内容

[0007] 为解决上述技术问题本发明提供一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,目的利用工业固体废弃物生产出高附加值产品微粉氢氧化铝,节约铝土矿资源,制备出的微粉氢氧化铝粒度在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0008] 为实现上述目的本发明一种粉煤灰生产微粉氢氧化铝的方法,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；

熟料烧成：将生料加热至 350~700℃，烧成时间控制在 0.5~5h，制成熟料和氨气，氨气用于制备氨水或通入精制液分解工序；

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

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

溶出液一次除铁：采用铵铁矾法对溶出液进行一次除铁，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，一次除铁渣为高铁渣；

溶出液二次除铁：采用通氧净化除铁方式对一次除铁精液进行二次除铁，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；

精制液溶液分解：向二次除铁后的精制液中通熟料烧成工序得到的氨气或氨水，得到微粉氢氧化铝和硫酸铵溶液；

微粉氢氧化铝分离洗涤：精制液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，固体为微粉氢氧化铝；

微粉氢氧化铝干燥：将洗涤后的微粉氢氧化铝进行干燥，得到产品微粉氢氧化铝产品粒度 1~10 μm。

[0009] 所述的生料制备是粉煤灰采用直接混合或磨制混合中的一种。

[0010] 所述的磨制混合是采用湿磨或干磨中的一种。

[0011] 所述的熟料溶出采用磨机溶出或搅拌溶出中的一种。

[0012] 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。

[0013] 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。

[0014] 所述的溶出液一次除铁中铵铁矾法采用的中和剂为氨水、氨气、石灰或煤灰中的一种。

[0015] 所述的溶出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。

[0016] 所述的溶出液一次除铁和溶出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。

[0017] 所述的微粉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。

[0018] 所述的微粉氢氧化铝干燥采用喷雾干燥、盘式干燥或螺旋干燥中的一种。

[0019] 所述的微粉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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022]

本发明的优点效果：本发明利用工业固体废弃物生产出高附加值产品微粉氢氧化铝，

既解决了粉煤灰的环境污染问题又节约铝土矿资源。整体工艺过程为弱酸性体系,设备腐蚀问题易于解决,有利于产业化推广。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明的流程图。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

原料粉煤灰组成为:Al₂O₃:41%、SiO₂:48%、Fe₂O₃:3.3%、CaO:3.3%、TiO₂:1.3%、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。

[0025] 取 1000g 上述组成的粉煤灰中的炉底渣,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,铝以铝盐的形式进入溶液,硅留在残渣中形成高硅渣;溶出后浆液经加压分离和三级逆流洗涤,液体为含铝溶液,固体为高硅渣;溶出液进行一次除铁,采用石灰作为中和剂,将溶液中铁离子降低到 0.8g/L。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,采用氨水作为中和剂,溶液中铁离子降低到 29mg/L,除铁后浆液采用加压分离洗涤,固体返回生料配料,向除铁后的精制液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨水,使溶液分解得到微粉氢氧化铝浆液,采用真空分离和洗涤,固体为微粉氢氧化铝,液体为硫酸铵溶液;洗涤后微粉氢氧化铝采用喷雾干燥机进行干燥,得到粒径为 1 μm 的微粉氢氧化铝。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。

[0026] 实施例 2

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰中的炉底渣,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,铝以铝盐的形式进入溶液,硅留在残渣中形成高硅渣;溶出后浆液经沉降分离和一级逆流洗涤,液体为含铝溶液,固体为高硅渣;溶出液进行一次除铁,采用氨水作为中和剂,将溶液中铁离子降低到 1g/L。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,采用氨气作为中和剂,溶液中铁离子降低到 25mg/L,除铁后浆液采用真空分离洗涤,固体返回生料配料,向除铁后的精制液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨气,使溶液分解得到微粉氢氧化铝浆液,采用加压分离和洗涤,固体为微粉氢氧化铝,液体为硫酸铵溶液;洗涤后微粉氢氧化铝采用盘式干燥机进行干燥,得到粒径为 10 μm 的微粉氢氧化铝。硫酸铵溶液采用强制循环蒸发后,经加压分离得到硫酸铵返回生料制备,循环使用。

[0027] 实施例 3

取 1000g 实施例 1 中组成的原料粉煤灰中的飞灰,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;将生料加热至 300℃,保温 3h,制成熟料和氨气,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,铝以铝盐的形式进入溶液,硅留在残渣中形成高硅渣;溶出后浆液经真空分离和二级逆流洗涤,液体为含铝溶液,固体为高硅渣,溶出液进行一次除铁,采用煤灰作为中和剂,将溶液中铁离子降低到

1.95g/L。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,采用氢氧化铝洗液作为中和剂,溶液中铁离子降低到20mg/L,除铁后浆液采用沉降分离洗涤,固体返回生料配料,向除铁后的精制液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨水,使溶液分解得到微粉氢氧化铝浆液,采用沉降分离和洗涤,固体为微粉氢氧化铝,液体为硫酸铵溶液;洗涤后微粉氢氧化铝采用螺旋干燥机进行干燥,得到粒径为5 μ m的微粉氢氧化铝。硫酸铵溶液采用自然循环蒸发后,经加压分离得到硫酸铵返回生料制备,循环使用。

[0028] 实施例4

取1000g实施例1中组成的原料粉煤灰中的炉底渣,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700 $^{\circ}$ C,保温3h,制成熟料和氨气,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0.1h,铝以铝盐的形式进入溶液,硅留在残渣中形成高硅渣;溶出后浆液经真空分离和二级逆流洗涤,液体为含铝溶液,固体为高硅渣;溶出液进行一次除铁,采用石灰作为中和剂,将溶液中铁离子降低到1.5g/L。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,采用氨气作为中和剂,溶液中铁离子降低到10mg/L,除铁后浆液采用真空分离洗涤,固体返回生料配料,向除铁后的精制液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨水,使溶液分解得到微粉氢氧化铝浆液,采用真空分离和洗涤,固体为微粉氢氧化铝,液体为硫酸铵溶液;洗涤后微粉氢氧化铝采用螺旋干燥机进行干燥,得到粒径为8 μ m的微粉氢氧化铝。硫酸铵溶液采用降膜蒸发和强制循环组合蒸发后,经加压分离得到硫酸铵返回生料制备,循环使用。

[0029] 实施例5

取1000g实施例1中组成的原料粉煤灰中的炉底渣,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4.5:1;将生料加热至400 $^{\circ}$ C,保温5h,制成熟料和氨气,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5h,铝以铝盐的形式进入溶液,硅留在残渣中形成高硅渣;溶出后浆液经真空分离和二级逆流洗涤,液体为含铝溶液,固体为高硅渣;溶出液进行一次除铁,采用氨气作为中和剂,将溶液中铁离子降低到1.9g/L。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,采用氨气作为中和剂,溶液中铁离子降低到22mg/L,除铁后浆液采用真空分离洗涤,固体返回生料配料,向除铁后的精制液中加入熟料烧成产生的氨气回收得到的氨水,使溶液分解得到微粉氢氧化铝浆液,采用真空分离和洗涤,固体为微粉氢氧化铝,液体为硫酸铵溶液;洗涤后微粉氢氧化铝采用喷雾干燥机进行干燥,得到粒径为3 μ m的微粉氢氧化铝。硫酸铵溶液采用降膜蒸发和强制循环组合蒸发后,经加压分离得到硫酸铵返回生料制备,循环使用。

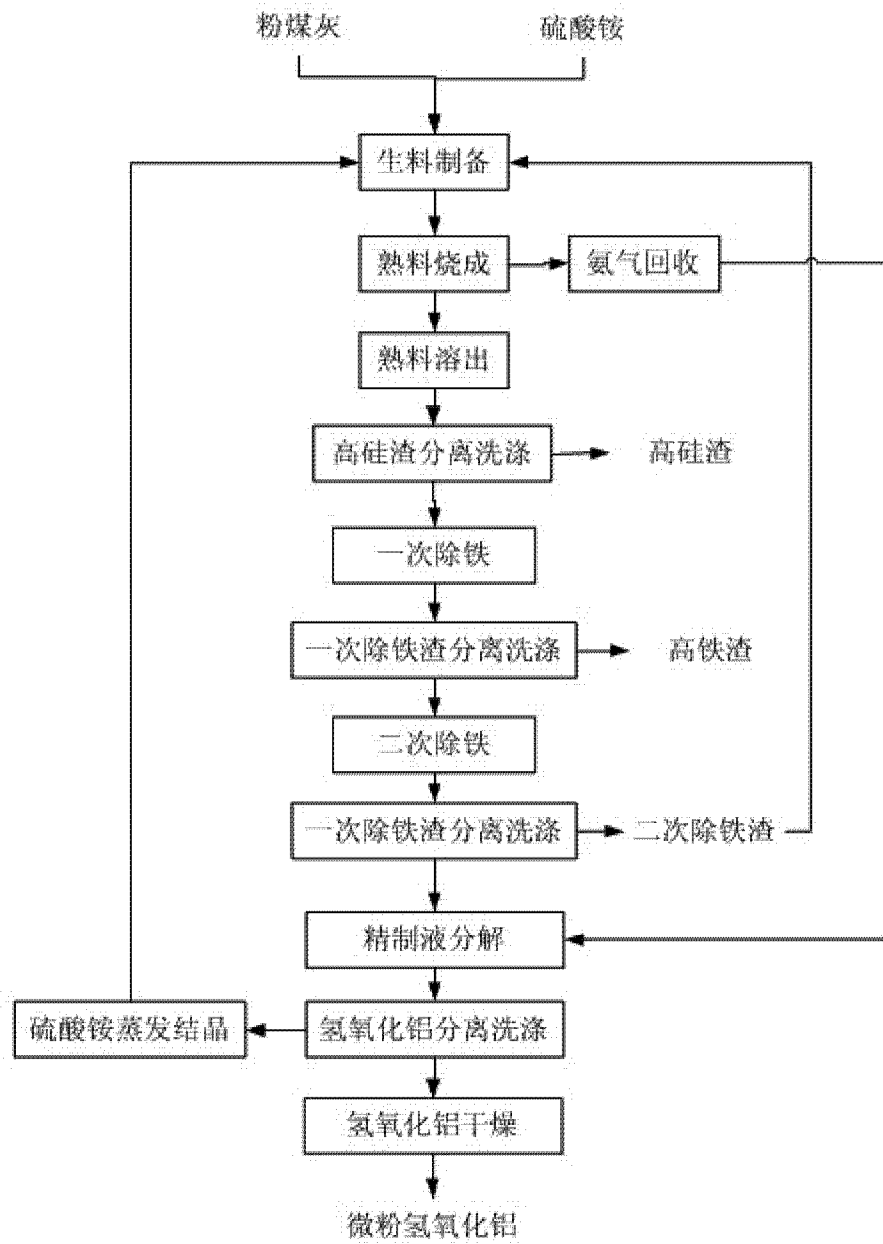


图 1