



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108726488 A

(43)申请公布日 2018.11.02

(21)申请号 201810712547.2

B29L 31/10(2006.01)

(22)申请日 2018.07.03

(71)申请人 贵州大学

地址 550025 贵州省贵阳市花溪区花溪大道南段

(72)发明人 陈肖虎 王丽远 郑凯 黎志英 王芹

(74)专利代理机构 北京联创佳为专利事务所 (普通合伙) 11362

代理人 张梅

(51)Int.Cl.

C01B 17/74(2006.01)

C01F 7/02(2006.01)

C04B 26/04(2006.01)

B29C 45/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法

(57)摘要

本发明提供了一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,包括如下步骤:将磷石膏、粉煤灰、添加剂和改性剂混合并研磨制成生料,送入窑内焙烧,制得熟料,对熟料进行水磨溶出,并进行固液分离,分离得到的固体焙烧后加工制得硫酸,分离得到的液体提纯后通入CO₂制得氢氧化铝,再与乙烯基树脂、无机纤维、引发剂、固化剂和色浆制得建筑用保温板。本发明将磷石膏和粉煤灰进行综合利用,具有工艺简单,利用率高,附加值高,且生产的氢氧化铝是作为建筑用保温板的良好原料,制备的建筑用保温板的具有生产成本低的特点。

1. 一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于,包括如下步骤:

A、将磷石膏、粉煤灰、添加剂和改性剂混合并研磨制成生料,送入窑内焙烧,制得熟料,对熟料进行水磨溶出,并进行固液分离;

B、将步骤A中固液分离得到的沉淀进行浮选,分离出硫化物,将分离出的硫化物进行焙烧,再将焙烧产生的烟气经五氧化二钒催化反应后,采用浓硫酸进行吸收,制得硫酸;

C、向步骤A中固液分离得到的液体中加入氧化钙,加热搅拌,过滤,制得偏铝酸钠溶液;

D、向步骤C制得的偏铝酸钠溶液中通入CO₂气体至不再产生沉淀,用蒸馏水洗涤沉淀,对洗涤后的沉淀进行烘干,研磨,制得氢氧化铝;

E、取步骤D制得的氢氧化铝放入高速混合机,再加入乙烯基树脂、无机纤维、引发剂、固化剂和色浆搅拌均匀得到混合物,然后使混合物经注塑机通入墙板模具中,将模具加热,使混合物固化得到墙板壳,向墙板壳中通入保温材料,冷却固化至常温,制得建筑用保温板。

2. 根据权利要求1所述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于:步骤A中,所述添加剂为碳酸钠、硫酸钠或烧碱;所述改性剂为无烟煤、碳或煤矸石;所述窑为工业回转窑、工业隧道窑或工业立窑。

3. 根据权利要求1所述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于:步骤A中,所述的生料中,磷石膏和粉煤灰按照1-1.2:1~1.7重量比的比例混合,添加剂添加比例按生料中所含Na₂O和Al₂O₃+Fe₂O₃总和的分子比为1:1添加,改性剂的混合比例为生料总重量的7~23%;所述焙烧的温度为1150~1350℃,时间为0.5~3.5h;所述水磨溶出时的液固体积比为3~8:1。

4. 根据权利要求1所述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于:步骤B中,所述焙烧的温度为1150~1250℃;时间为3~5h;条件为将硫化物置于40~50%的富氧环境下。

5. 根据权利要求1所述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于:步骤C中,所述氧化钙为分析纯,用量为7~10g/L;所述加热的温度为75~95℃;所述搅拌的时间为1~2h。

6. 根据权利要求1所述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于:步骤D中,所述CO₂气体中CO₂的浓度大于38%;所述烘干的温度为95~105℃。

7. 根据权利要求1所述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于:步骤E中,所述的引发剂为过氧化苯甲酰或过氧化苯甲酸叔丁酯;所述固化剂为过氧化甲乙酮;所述无机纤维为玻璃纤维或陶瓷纤维。

8. 根据权利要求1所述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于:按重量份计,步骤E中,所述建筑用保温板包括50-60份氢氧化铝、20-40份乙烯基树脂、10-20份无机纤维、引2-3份发剂、2-3份固化剂和1-2份色浆。

9. 根据权利要求1所述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于:步骤E中,所述搅拌的速度为150-200r/min,搅拌时间为20-40min。

10. 根据权利要求1所述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,其特征在于:步骤E中,所述模具加热的温度为150-200℃。

一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,属于冶金化工领域。

背景技术

[0002] 粉煤灰是从煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰,粉煤灰是燃煤电厂排出的主要固体废物。随着电力工业的发展,燃煤电厂的粉煤灰排放量逐年增加,粉煤灰成为我国当前排量较大的工业废渣之一。现目前,我国粉煤灰年产量已超过6亿吨,给我国的国民经济建设及生态环境造成巨大的压力。

[0003] 磷石膏是指在磷酸生产中用硫酸处理磷矿时产生的固体废物,其主要成分为硫酸钙,此外还含有多种其他杂质。目前,全世界每年排放磷石膏总量约为1.2~1.4亿吨,我国约为5000万吨左右,占全球年排放磷石膏总量的25~29%,这一数量呈增加趋势,且目前国内磷石膏堆放量达2.5亿吨,排出的磷石膏渣占用大量土地,形成渣山,严重污染环境。

[0004] 传统建筑材料如混凝土、砖、沥青油毡、聚合物板、幕墙玻璃等,其防水性能虽然较好,但是这些材料的导热系数都比较大,不利于建筑物的保温。所以人们发明了一种建筑用保温板,其具有耐高温、耐腐蚀、耐老化、阻燃、密封性好等优点。这种保温板需要在板壳及板芯中填充大量的氢氧化铝,但是近年来由于氢氧化铝的价格升高,导致了这种保温板生产成本高的问题。

[0005] 现目前,我国一方面磷石膏和粉煤灰都存在大量堆积,污染环境的问题,另一方面磷石膏和粉煤灰中都还存在许多有用组分,但是目前人们对磷石膏和粉煤灰的利用,主要都是用于建材方面,不过磷石膏中存在的酸会导致建材质量不佳,且这种利用方式的附加产值较低。目前综合利用磷石膏和粉煤灰制酸并联产建筑用保温板的工艺,未见报道。

[0006] 发明目的

本发明的目的在于,提供一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法。本发明将磷石膏和粉煤灰进行综合利用,具有工艺简单,利用率高,附加值高,且生产的氢氧化铝是作为建筑用保温板中阻燃剂的良好原料,制备的建筑用保温板的具有生产成本低的特点。

[0007] 本发明的技术方案

一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,包括如下步骤:

A、将磷石膏、粉煤灰、添加剂和改性剂混合并研磨制成生料,送入窑内焙烧,制得熟料,对熟料进行水磨溶出,并进行固液分离;

B、将步骤A中固液分离得到的沉淀进行浮选,分离出硫化物,将分离出的硫化物进行焙烧,再将焙烧产生的烟气经五氧化二钒催化反应后,采用浓硫酸进行吸收,制得硫酸;

C、向步骤A中固液分离得到的液体中加入氧化钙,加热搅拌,过滤,制得偏铝酸钠溶液;

D、向步骤C制得的偏铝酸钠溶液中通入CO₂气体至不再产生沉淀,用蒸馏水洗涤沉淀,对洗涤后的沉淀进行烘干,研磨,制得氢氧化铝;

E、取步骤D制得的氢氧化铝放入高速混合机,再加入乙烯基树脂、无机纤维、引发剂、固化剂和色浆搅拌均匀得到混合物,然后使混合物经注塑机通入墙板模具中,将模具加热,使混合物固化得到墙板壳,向墙板壳中通入保温材料,冷却固化至常温,制得建筑用保温板。

[0008] 前述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤A中,所述添加剂为碳酸钠、硫酸钠或烧碱;所述改性剂为无烟煤、碳或煤矸石;所述窑为工业回转窑、工业隧道窑或工业立窑。

[0009] 前述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤A中,所述的生料中,磷石膏和粉煤灰按照1-1.2:1~1.7重量比的比例混合,添加剂添加比例按生料中所含Na₂O和Al₂O₃+Fe₂O₃总和的分子比为1:1添加,改性剂的混合比例为生料总重量的7~23%;所述焙烧的温度为1150~1350℃,时间为0.5~3.5h;所述水磨溶出时的液固体积比为3~8:1。

[0010] 前述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤B中,所述焙烧的温度为1150~1250℃;时间为3~5h;条件为将硫化物置于40~50%的富氧环境下。

[0011] 前述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤C中,所述氧化钙为分析纯,用量为7~10g/L;所述加热的温度为75~95℃;所述搅拌的时间为1~2h。

[0012] 前述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤D中,所述CO₂气体中CO₂的浓度大于38%;所述烘干的温度为95~105℃。

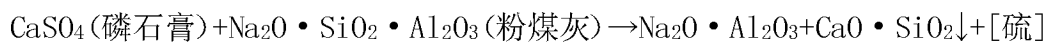
[0013] 前述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤E中,所述的引发剂为过氧化苯甲酰或过氧化苯甲酸叔丁酯;所述固化剂为过氧化甲乙酮;所述无机纤维为玻璃纤维或陶瓷纤维。

[0014] 前述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,按重量份计,步骤E中,所述建筑用保温板包括50-60份氢氧化铝、20-40份乙烯基树脂、10-20份无机纤维、引2-3份引发剂、2-3份固化剂和1-2份色浆。

[0015] 前述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤E中,所述搅拌的速度为150-200r/min,搅拌时间为20-40min。

[0016] 前述的磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤E中,所述模具加热的温度为150-200℃。

[0017] 本发明通过将磷石膏和粉煤灰反应、重组,使之成为有用物质。原理的总反应式为:



从该反应式可知,用磷石膏中的CaO与粉煤灰中的SiO₂生成原硅酸钙(CaO·SiO₂↓)后,得到可溶性极好的铝酸钠(Na₂O·Al₂O₃)。反应式中的[硫],是指通过生料加改性剂工艺,生成的金属硫化物,其主要成分为FeS;浸出熟料中的铝酸钠后,将得到的沉淀物浮选即可得到FeS。

[0018] 有益效果

1、本发明将工业废渣磷石膏和粉煤灰进行综合利用,添加改性剂和添加剂后混合研磨,焙烧,经水磨溶出后进行固液分离,即可得到成分分明的产物,产物分别提取方便,对磷石膏和粉煤灰的利用工艺非常简单。

[0019] 2、本发明将磷石膏和粉煤灰配以改性剂、添加剂混合研磨、焙烧,再水磨溶出后进行固液分离,即可得到成分分明的产物,其中的有价成分均可单独提取,大大提高了磷石膏

和粉煤灰的利用率。

[0020] 3、本发明通过将工业废渣磷石膏和粉煤灰、混合添加剂和改性剂研磨后焙烧,再进行水磨溶出和固液分离,原料成本低廉,工艺简单,且焙烧过程形成的主要成分金属硫化物、偏铝酸盐和硅酸盐成分分明,均可单独提取回收,大大提高了磷石膏和粉煤灰的附加值。

[0021] 4、本发明利用磷石膏和粉煤灰,加上添加剂和改性剂作为原料,焙烧后经过水磨溶出和固液分离就能得到成分分明的产物,焙烧过后产物中不含有有机物,非常利于后期对产物各组分进行分别提取,尤其是固液分离中得到液体,经氧化钙简易提纯后的偏铝酸钠溶液,通入CO₂气体后经过洗涤的氢氧化铝,具有很高的纯度,纯度可达99%以上,是作为建筑用保温板的良好原料。

[0022] 5、本发明通过廉价的工业废渣磷石膏和粉煤灰,加上一定的添加剂和改性剂制得氢氧化铝的工艺简单,原料成本低廉,所得氢氧化铝的成本很低,可大大降低建筑用保温板的生产成本,且所制备的低建筑用保温板具有较低的导热系数和较高的氧指数。

[0023] 为了证明本发明的优点,发明人做了如下测试:

对实施例1~4所制得的建筑用保温板进行导热系数和氧指数测试,得表1结果。

表 1

项目	导热系数 (w/m·k)	氧指数 (%)
实施例 1	0.048	35.3
实施例 2	0.050	35.1
实施例 3	0.049	35.9
实施例 4	0.047	35.8

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但并不作为对本发明限制的依据。

[0025] 本发明的实施例

实施例1:一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤如下:

A、将磷石膏、粉煤灰、硫酸钠和碳混合并研磨制成生料,生料中,磷石膏和粉煤灰按照1:1.7重量比的比例混合,硫酸钠添加比例按生料中所含Na₂O和Al₂O₃+Fe₂O₃总和的分子比为1:1添加,碳的混合比例为生料总重量的7%送入工业立窑内焙烧,焙烧温度为1350℃,焙烧时间为3.5h,制得熟料,对熟料进行水磨溶出,并进行固液分离,分离时液固体积比为3:1;

B、将步骤A中固液分离得到的沉淀进行浮选,分离出硫化物,将分离出的硫化物置于40%的富氧环境下,在1150℃下焙烧5h,焙烧产生的烟气经五氧化二钒催化反应后,采用浓硫酸进行吸收,制得硫酸;

C、向步骤A中固液分离得到的液体中按12g/L加入分析纯氧化钙,加热至95℃,搅拌1h,过滤,制得偏铝酸钠溶液;

D、向步骤C制得的偏铝酸钠溶液中通入,浓度大于38%的CO₂气体,至不再产生沉淀,用蒸馏水洗涤沉淀,洗涤后的沉淀在95℃的干燥箱中烘干,然后研磨,制得氢氧化铝;

E、按重量份计,取步骤D制得的50份氢氧化铝放入高速混合机,再加入20份乙烯基树

脂、10份玻璃纤维、2份过氧化苯甲酰、2份过氧化甲乙酮和1份色浆以150r/min的速度搅拌20min,得到混合物,然后使混合物经注塑机通入墙板模具中,将模具加热至150℃,使混合物固化得到墙板壳,向墙板壳中通入保温材料,冷却固化至常温,制得建筑用保温板。

[0026] 实施例2:一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤如下:

A、将磷石膏、粉煤灰、硫酸钠和碳混合并研磨制成生料,生料中,磷石膏和粉煤灰按照1.2:1重量比的比例混合,硫酸钠添加比例按生料中所含 Na_2O 和 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 总和的分子比为1:1添加,碳的混合比例为生料总重量的23%送入工业立窑内焙烧,焙烧温度为1350℃,焙烧时间为0.5h,制得熟料,对熟料进行水磨溶出,并进行固液分离,分离时液固体积比为8:1;

B、将步骤A中固液分离得到的沉淀进行浮选,分离出硫化物,将分离出的硫化物置于50%的富氧环境下,在1250℃下焙烧3h,焙烧产生的烟气经五氧化二钒催化反应后,采用浓硫酸进行吸收,制得硫酸;

C、向步骤A中固液分离得到的液体中按7g/L加入分析纯氧化钙,加热至75℃,搅拌2h,过滤,制得偏铝酸钠溶液;

D、向步骤C制得的偏铝酸钠溶液中通入,浓度大于38%的 CO_2 气体,至不再产生沉淀,用蒸馏水洗涤沉淀,洗涤后的沉淀在105℃的干燥箱中烘干,然后研磨,制得氢氧化铝;

E、按重量份计,取步骤D制得的60份氢氧化铝放入高速混合机,再加入40份乙烯基树脂、20份玻璃纤维、3份过氧化苯甲酰、3份过氧化甲乙酮和2份色浆以200r/min的速度搅拌40min,得到混合物,然后使混合物经注塑机通入墙板模具中,将模具加热至200℃,使混合物固化得到墙板壳,向墙板壳中通入保温材料,冷却固化至常温,制得建筑用保温板。

[0027] 实施例3:一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤如下:

A、将磷石膏、粉煤灰、硫酸钠和碳混合并研磨制成生料,生料中,磷石膏和粉煤灰按照1.1:1.3重量比的比例混合,硫酸钠添加比例按生料中所含 Na_2O 和 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 总和的分子比为1:1添加,碳的混合比例为生料总重量的15%送入工业立窑内焙烧,焙烧温度为1200℃,焙烧时间为2.5h,制得熟料,对熟料进行水磨溶出,并进行固液分离,分离时液固体积比为4:1;

B、将步骤A中固液分离得到的沉淀进行浮选,分离出硫化物,将分离出的硫化物置于45%的富氧环境下,在1200℃下焙烧4h,焙烧产生的烟气经五氧化二钒催化反应后,采用浓硫酸进行吸收,制得硫酸;

C、向步骤A中固液分离得到的液体中按9g/L加入分析纯氧化钙,加热至85℃,搅拌1.5h,过滤,制得偏铝酸钠溶液;

D、向步骤C制得的偏铝酸钠溶液中通入,浓度大于38%的 CO_2 气体,至不再产生沉淀,用蒸馏水洗涤沉淀,洗涤后的沉淀在100℃的干燥箱中烘干,然后研磨,制得氢氧化铝;

E、按重量份计,取步骤D制得的54份氢氧化铝放入高速混合机,再加入28份乙烯基树脂、14份玻璃纤维、2.3份过氧化苯甲酰、2.3份过氧化甲乙酮和1.2份色浆以160r/min的速度搅拌27min,得到混合物,然后使混合物经注塑机通入墙板模具中,将模具加热至160℃,使混合物固化得到墙板壳,向墙板壳中通入保温材料,冷却固化至常温,制得建筑用保温板。

[0028] 实施例4:一种磷石膏和粉煤灰制酸联产建筑用保温板的方法,步骤如下:

A、将磷石膏、粉煤灰、硫酸钠和碳混合并研磨制成生料,生料中,磷石膏和粉煤灰按照

1.1:1.6重量比的比例混合,硫酸钠添加比例按生料中所含 Na_2O 和 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 总和的分子比为1:1添加,碳的混合比例为生料总重量的20%送入工业立窑内焙烧,焙烧温度为 1250°C ,焙烧时间为2.2h,制得熟料,对熟料进行水磨溶出,并进行固液分离,分离时液固体积比为5:1;

B、将步骤A中固液分离得到的沉淀进行浮选,分离出硫化物,将分离出的硫化物置于45%的富氧环境下,在 1200°C 下焙烧4h,焙烧产生的烟气经五氧化二钒催化反应后,采用浓硫酸进行吸收,制得硫酸;

C、向步骤A中固液分离得到的液体中按9g/L加入分析纯氧化钙,加热至 85°C ,搅拌1.5h,过滤,制得偏铝酸钠溶液;

D、向步骤C制得的偏铝酸钠溶液中通入,浓度大于38%的 CO_2 气体,至不再产生沉淀,用蒸馏水洗涤沉淀,洗涤后的沉淀在 100°C 的干燥箱中烘干,然后研磨,制得氢氧化铝;

E、按重量份计,取步骤D制得的57份氢氧化铝放入高速混合机,再加入35份乙烯基树脂、18份玻璃纤维、2.7份过氧化苯甲酰、2.8份过氧化甲乙酮和1.7份色浆以180r/min的速度搅拌35min,得到混合物,然后使混合物经注塑机通入墙板模具中,将模具加热至 160°C ,使混合物固化得到墙板壳,向墙板壳中通入保温材料,冷却固化至常温,制得建筑用保温板。