



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103539137 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 29

(21) 申请号 201310547109. 2

(22) 申请日 2013. 11. 07

(71) 申请人 大唐国际发电股份有限公司高铝煤炭资源开发利用研发中心

地址 010050 内蒙古自治区呼和浩特市新城区迎宾北路7号大唐金座

(72) 发明人 孙俊民 张战军 徐鹏 王成海 魏晓芬 陈杨 马雅琦 许学斌

(74) 专利代理机构 北京华沛德权律师事务所 11302

代理人 刘杰

(51) Int. Cl.

C01B 33/24 (2006. 01)

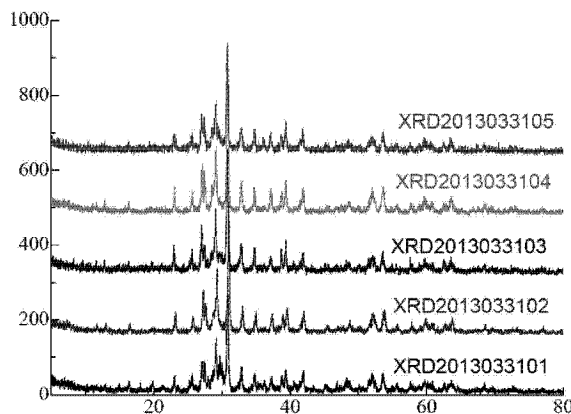
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法,该方法包含:以粉煤灰为原料,采用碱溶法制备精制脱硅液,与精制石灰乳溶液混合进行水热合成反应,得到硬硅钙石。本发明提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法,以粉煤灰为主要原料,利用稀碱液对粉煤灰进行有效脱硅,减少了碱液的使用,同时大幅减少了石英砂、硅藻土等矿石的开采利用。



1. 一种以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法,其特征在于,包含:以所述粉煤灰为原料,制备精制脱硅液;制备精制石灰乳;将所述精制脱硅液与所述精制石灰乳进行水热合成反应,得到所述硬硅钙石。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述制备精制脱硅液包含:将所述粉煤灰与浓度为14%~20%的氢氧化钠溶液混合,进行预脱硅反应得到脱硅浆液,然后对所述脱硅浆液进行固液分离,得到的液体即为所述精制脱硅液。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述制备精制脱硅液还包含:在混合前,控制所述氢氧化钠和所述粉煤灰干基的质量比为0.45~0.7:1,控制所述预脱硅反应的温度为100~140℃,反应时长为1~3h。

4. 如权利要求1至3任一项所述的方法,其特征在于,所述制备精制石灰乳包含:将石灰石进行煅烧,再与水进行消化反应,最后经过筛选和分离得到所述精制石灰乳液。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述制备精制石灰乳还包含:在将所述石灰石进行煅烧前,控制所述石灰石的尺寸为75~150mm,并使用20~40mm无烟煤进行煅烧;

控制所述消化反应的条件:将得到的石灰破碎为10~30mm,再与温度为55~65℃的水按照石灰与水的重量比为1:4~1:6的比例混合进行消化反应,消化完成后使用55~65℃的热水进行稀释。

6. 如权利要求1至3任一项所述的方法,其特征在于,所述水热合成反应包含:控制所述精制脱硅液中 SiO_2 浓度1~10g/L,控制所述精制石灰乳液中CaO浓度为2~8g/L,然后将所述精制脱硅液与所述精制石灰乳液进行均匀混合,控制混合溶液中钙硅摩尔比为0.8~1.2,水固质量比20~30:1;

将所述混合溶液在水热高压反应釜内升温至180~240℃,升温及反应时间控制为2~8h,搅拌速度100~400rpm,然后在180~220℃下保温1~5h,搅拌速度50~200rpm,反应完成后降到室温后过滤烘干,即得所述硬硅钙石。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述作为原料的粉煤灰为电厂固体废弃物粉煤灰,含有30~50%的 SiO_2 。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述作为原料的粉煤灰经所述预脱硅反应后得到脱硅渣,所述脱硅渣的铝硅比可达到1.5~2.5,可用作为生产氧化铝或耐火材料的原料使用。

一种以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硬硅钙石的生产方法,特别涉及以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法。

背景技术

[0002] 硬硅钙石(Xonotlite)是硅酸钙绝热材料的主要成分之一,其组成为 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其结晶水在所有硅酸钙水合物中是最少的。硬硅钙石材料与其他无机绝热材料相比,具有很多优良的性能

[0003] 目前工业上使用的硬硅钙石制品都是由石英砂、硅藻土碱熔融生产的工业水玻璃作为硅质原料;以电石渣等作为钙质原料经动态水热合成反应得到。在这种原料和工艺条件下,水热温度要达到 220°C 以上,反应温度一般大于15小时,反应时间较长,且水热合成得到的硬硅钙石晶体一般呈纤维状并相互缠绕、交织成直径约为十几至几十微米的球形粒子,也就是硬硅钙石球形粒子。而优良的硬硅钙石材料应该成为纤维状的晶体呈散状分布,纤维状的晶体即硬硅钙石的晶须,其具有长径比大、较大的比表面积、极大的表面积体积比和力学强度。硬硅钙石晶须晶体为单晶结构,还具有高强度、高韧性的特点。这一类的硬硅钙石晶须具有重要的应用价值。

[0004] 粉煤灰是火力电厂的主要废弃物,其排放量逐年增大,因其侵占大量土地、影响储灰场周围的空气质量和农业生产,从而严重危害环境。以粉煤灰为原料生产类似九水偏硅酸钠等高附加值、环境友好型产品为导向的开发应用是粉煤灰未来发展的终极目标。现阶段利用粉煤灰生产白炭黑、氧化铝已逐渐走向工业化道路,而利用粉煤灰生产硬硅钙石工艺技术还处在工业的摸索阶段。

[0005] 目前国内常规方法生产硬硅钙石存在以下两个技术问题:

[0006] 1、硬硅钙石的常规生产过程中,硅质原料使用硅藻土或石英砂和碱在熔融条件下生成工业水玻璃,该方法大量使用氢氧化钠,能耗巨大,且硅酸钠溶液中残留碱浓度过高,影响硬硅钙石的合成,常规工艺则需要通过稀释或者水洗等方式控制碱浓度,这样不仅消耗大量水分和能量,同时提高了反应的水固比,降低了生产效率增加了反应能耗;

[0007] 2、传统工艺使用硅藻土或石英砂和碱在熔融条件下生成工业水玻璃作为硅质原料,在原料的制备过程中,需要使用大量石英砂、硅藻土等矿石与纯碱(或土碱)在熔化窑炉中共熔,然后冷却粉碎溶解后制得,这样使得硅质原料的选择不仅具有局限性、而且生产过程能耗很大,同时需要开采石英和硅藻土等大量不可再生的矿产资源,破坏生态平衡。

附图说明

[0008] 图1为本发明实施例1提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法所得硬硅钙石晶须电镜图片;

[0009] 图2为本发明实施例2提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法所得硬硅钙石晶须电镜图片;

[0010] 图3为本发明实施例3提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法所得硬硅钙石晶须电镜图片；

[0011] 图4为本发明实施例4提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法得硬硅钙石晶须电镜图片；

[0012] 图5为标准硬硅钙石晶须 XRD 谱图以及实例 1-5 所得产品硬硅钙石晶须所对应的 XRD 谱图。

发明内容

[0013] 本发明所要解决的技术问题是提供一种以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法，解决了现有技术生产硬硅钙石存在的大量使用氢氧化钠的问题。

[0014] 同时，本发明还解决了现有技术生产硬硅钙石存在的大量使用石英砂、硅藻土等矿石的问题。

[0015] 为了解决上述传统生产工艺存在的技术问题，本发明提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法，生产工艺包括以下步骤：

[0016] 制备精制脱硅液：将粉煤灰加入到 14%~20% 的氢氧化钠溶液中形成浆液，控制氢氧化钠和粉煤灰干基的质量比为 0.45~0.7:1，温度为 100~140℃，在此条件下脱硅 1~3h，反应结束后对脱硅浆液进行固液分离，并将脱硅滤液经过叶滤机精滤，固体作为生产氧化铝的原料，液体即为精制脱硅液。

[0017] 制备精制石灰乳：将采石场得到的石灰石经过破碎、洗石、分级后，控制尺寸为 75~150mm，在立窑中使用 20~40mm 无烟煤进行煅烧，得到的石灰过筛去掉煤渣（灰）和小粒石灰及石灰粉尘后，破碎为 10~30mm 后，与温度为 55~65℃ 的温水按照石灰：水=1:4~1:6 混合进行消化，消化完成后使用热水进行稀释，然后经过三级筛和旋液分离器后得到精制石灰乳液。

[0018] 水热合成硬硅钙石：将上述得到的精制脱硅液和石灰乳液的浓度进行调整，脱硅液稀释到 SiO₂ 浓度 1~10g/L，石灰乳液浓度控制为 CaO 浓度为 2~8g/L，控制脱硅液和石灰乳液中的钙硅摩尔比 0.8~1.2（这个比值范围太小，不利于保护，如果可能请给出范围值），水固比 20~30:1，然后进行混合均匀，在水热高压反应釜内升温至 180~240℃，升温及反应时间控制为 2~8h，搅拌速度 100~400rpm，然后在 180~220℃ 下保温 1~5h，搅拌速度 50~200rpm，反应完成后降到室温后过滤烘干既得产物硬硅钙石。

[0019] 本发明提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法，与现有技术比较，本发明的优点在于：

[0020] 1、由于利用稀碱液对粉煤灰进行有效脱硅，减少了碱液的使用，且所得的硅酸钠溶液中碱浓度较低，作为硅质原料有利于硬硅钙石的合成控制和产品质量。而粉煤灰脱硅后的固体残渣脱硅灰又可以作为生产氧化铝的原料，从而达到对粉煤灰的充分利用；

[0021] 2、本发明综合利用电厂废弃物粉煤灰为原料，避免了传统工艺使用石英砂、硅藻土等不可再生的矿产资源作为初始原料，有效保护了生态平衡。且原料来源广泛、成本低廉；

[0022] 3、该工艺过程简单，反应时间较传统工艺大幅度减少，整个工艺过程节能明显，硅质原料制备所需的设备要求也相对较低，因此本发明易于产业化推广。

具体实施方式

[0023] 本发明提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法,包含:

[0024] 制备精制脱硅液:以粉煤灰为原料,将粉煤灰加入到14%~20%的氢氧化钠溶液中形成浆液,控制氢氧化钠和粉煤灰干基的质量比为0.45~0.7:1,温度为100~140℃,在此条件下进行预脱硅1~3h,反应结束后对脱硅浆液进行固液分离,并将脱硅滤液经过叶滤机精滤,固体作为生产氧化铝的原料,液体作为水热合成硬硅钙石的硅质原料。该精制脱硅液是经过三次过滤得到的,即将粉煤灰与苛性碱反应后的混合物经过翻盘真空过滤、叶滤机过滤和袋式真空过滤机三道过滤后得到,要求滤液中浮游物<0.02g/L。

[0025] 制备精制石灰乳:将采石场得到的石灰石经过破碎、洗石、分级后,控制尺寸为75~150mm,在立窑中使用20~40mm无烟煤进行煅烧,得到的石灰过筛去掉煤渣(灰)和小粒石灰及石灰粉尘后,破碎为10~30mm后,与温度为55~65℃的温水按照石灰:水=1:4~1:6混合进行消化,消化完成后使用热水进行稀释,然后经过三级筛和旋液分离器后得到精制石灰乳液作为水热合成硬硅钙石的钙质原料。

[0026] 水热合成硬硅钙石:将上述得到的精制脱硅液和石灰乳液的浓度进行调整,脱硅液稀释到SiO₂浓度1~10g/L,石灰乳液浓度控制为CaO浓度为2~8g/L,控制脱硅液和石灰乳液中的钙硅摩尔比0.8~1.2,水固比20~30:1,然后进行混合均匀,在水热高压反应釜内升温至180~240℃,升温及反应时间控制为2~8h,搅拌速度100~400rpm,然后在180~220℃下保温1~5h,搅拌速度50~200rpm,反应完成后降到室温后过滤烘干既得产物硬硅钙石。

[0027] 以下本发明提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法的具体实施例:

[0028] 实施例1:

[0029] 将粉煤灰20g加入到浓度为14%的氢氧化钠溶液81.43g中,搅拌后形成浆液,在该条件下控制了氢氧化钠和粉煤灰干基的质量比为0.5:1,浆液温度升至120℃,在此条件下脱硅2h,反应结束后对脱硅浆液进行固液分离,并将脱硅滤液经过叶滤机精滤,固体作为生产氧化铝的原料,液体经稀释为2.67L,其SiO₂浓度为2.99g/L,将其作为水热合成硬硅钙石的硅质原料。再将采石场得到的石灰石经过破碎、洗石、分级后,控制尺寸为80mm,在立窑中使用30mm无烟煤进行煅烧,得到的石灰过筛去掉煤渣(灰)和小粒石灰及石灰粉尘后,破碎为20mm后,与温度为60℃的温水按照石灰:水=1:4.4混合进行消化,消化完成后使用热水进行稀释,然后经过三级筛和旋液分离器后得到精制石灰乳液进行稀释,制成2.67L CaO浓度为2.79g/L的乳液作为水热合成硬硅钙石的钙质原料。将上述得到的精制脱硅液和石灰乳液混合均匀,控制混合液中的水固比约为25:1,控制脱硅液和石灰乳液中的钙硅摩尔比1.0,在水热高压反应釜内升温至220℃,升温及反应时间控制为5h,搅拌速度350rpm,然后在200℃下保温2h,搅拌速度100rpm,反应完成后降到室温后过滤烘干既得产物硬硅钙石15.43g。

[0030] 图1为本发明实施例1提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法所得硬硅钙石晶须电镜图片。图5中,XRD2013033101为标准硬硅钙石晶须XRD谱图,XRD2013033102代表实例1所得产品硬硅钙石晶须所对应的XRD谱图,与第一个标准谱图相对照,能与硬硅钙石晶须特征峰相对应,证明所的产品均为硬硅钙石晶须产品。

[0031] 实施例 2：

[0032] 将粉煤灰 20g 加入到浓度为 15% 的氢氧化钠溶液 60g 中，搅拌后形成浆液，在该条件下控制了氢氧化钠和粉煤灰干基的质量比为 0.45:1，浆液温度升至 115℃，在此条件下脱硅 3h，反应结束后对脱硅浆液进行固液分离，并将脱硅滤液经过叶滤机精滤，固体作为生产氧化铝的原料，液体经稀释为 3L，其 SiO₂ 浓度为 2.67g/L，将其作为水热合成硬硅钙石的硅质原料。再将采石场得到的石灰石经过破碎、洗石、分级后，控制尺寸为 70mm，在立窑中使用 25mm 无烟煤进行煅烧，得到的石灰过筛去掉煤渣（灰）和小粒石灰及石灰粉尘后，破碎为 15mm 后，与温度为 55℃ 的温水按照石灰：水 = 1:4.8 混合进行消化，消化完成后使用热水进行稀释，然后经过三级筛和旋液分离器后得到精制石灰乳液进行稀释，制成 3L CaO 浓度为 2.49g/L 的乳液作为水热合成硬硅钙石的钙质原料。将上述得到的精制脱硅液和石灰乳液混合均匀，控制混合液中的水固比约为 30:1，控制脱硅液和石灰乳液中的钙硅摩尔比 1.0，在水热高压反应釜内升温至 215℃，升温及反应时间控制为 4h，搅拌速度 300rpm，然后在 190℃ 下保温 3h，搅拌速度 150rpm，反应完成后降到室温后过滤烘干既得产物硬硅钙石 15.48g。

[0033] 图 2 为本发明实施例 2 提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法所得硬硅钙石晶须电镜图片。图 5 中，XRD2013033101 为标准硬硅钙石晶须 XRD 谱图，XRD2013033103 代表实施例 2 所得产品硬硅钙石晶须所对应的 XRD 谱图，与第一个标准谱图相对照，能与硬硅钙石晶须特征峰相对应，证明所的产品均为硬硅钙石晶须产品。

[0034] 实施例 3：

[0035] 将粉煤灰 20g 加入到浓度为 16% 的氢氧化钠溶液 75g 中，搅拌后形成浆液，在该条件下控制了氢氧化钠和粉煤灰干基的质量比为 0.6:1，浆液温度升至 125℃，在此条件下脱硅 2.5h，反应结束后对脱硅浆液进行固液分离，并将脱硅滤液经过叶滤机精滤，固体作为生产氧化铝的原料，液体经稀释为 4L，其 SiO₂ 浓度为 2.88g/L，将其作为水热合成硬硅钙石的硅质原料。再将采石场得到的石灰石经过破碎、洗石、分级后，控制尺寸为 90mm，在立窑中使用 35mm 无烟煤进行煅烧，得到的石灰过筛去掉煤渣（灰）和小粒石灰及石灰粉尘后，破碎为 12mm 后，与温度为 62℃ 的温水按照石灰：水 = 1:4.8 混合进行消化，消化完成后使用热水进行稀释，然后经过三级筛和旋液分离器后得到精制石灰乳液进行稀释，制成 4L CaO 浓度为 2.69g/L 的乳液作为水热合成硬硅钙石的钙质原料。将上述得到的精制脱硅液和石灰乳液混合均匀，控制混合液中的水固比约为 20:1，控制脱硅液和石灰乳液中的钙硅摩尔比 1.0，在水热高压反应釜内升温至 235℃，升温及反应时间控制为 6h，搅拌速度 280rpm，然后在 210℃ 下保温 2.5h，搅拌速度 120rpm，反应完成后降到室温后过滤烘干既得产物硬硅钙石 22.28g。

[0036] 图 3 为本发明实施例 3 提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法所得硬硅钙石晶须电镜图片。图 5 中，XRD2013033101 为标准硬硅钙石晶须 XRD 谱图，XRD2013033104 代表实施例 3 所得产品硬硅钙石晶须所对应的 XRD 谱图，与第一个标准谱图相对照，能与硬硅钙石晶须特征峰相对应，证明所的产品均为硬硅钙石晶须产品。

[0037] 实施例 4：

[0038] 将粉煤灰 20g 加入到浓度为 17% 的氢氧化钠溶液 76.47g 中，搅拌后形成浆液，在该条件下控制了氢氧化钠和粉煤灰干基的质量比为 0.65:1，浆液温度升至 135℃，在此条

件下脱硅 1.5h,反应结束后对脱硅浆液进行固液分离,并将脱硅滤液经过叶滤机精滤,固体作为生产氧化铝的原料,液体经稀释为 5L,其 SiO_2 浓度为 3.04g/L,将其作为水热合成硬硅钙石的硅质原料。再将采石场得到的石灰石经过破碎、洗石、分级后,控制尺寸为 140mm,在立窑中使用 25mm 无烟煤进行煅烧,得到的石灰过筛去掉煤渣(灰)和小粒石灰及石灰粉尘后,破碎为 18mm 后,与温度为 58℃ 的温水按照石灰:水 =1:4.8 混合进行消化,消化完成后使用热水进行稀释,然后经过三级筛和旋液分离器后得到精制石灰乳液进行稀释,制成 5L CaO 浓度为 2.84g/L 的乳液作为水热合成硬硅钙石的钙质原料。将上述得到的精制脱硅液和石灰乳液混合均匀,控制混合液中的水固比约为 28:1,控制脱硅液和石灰乳液中的钙硅摩尔比 1.0,在水热高压反应釜内升温至 225℃,升温及反应时间控制为 4.5h,搅拌速度 270rpm,然后在 215℃ 下保温 3.5h,搅拌速度 160rpm,反应完成后降到室温后过滤烘干既得产物硬硅钙石 29.4g。

[0039] 图 4 为本发明实施例 4 提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法所得硬硅钙石晶须电镜图片。图 5 中, XRD2013033101 为标准硬硅钙石晶须 XRD 谱图, XRD2013033105 代表实例 4 所得产品硬硅钙石晶须所对应的 XRD 谱图,与第一个标准谱图相对照,能与硬硅钙石晶须特征峰相对应,证明所的产品均为硬硅钙石晶须产品。本发明提供的以粉煤灰为原料生产硬硅钙石的方法,从粉煤灰中提取的精制硅酸钠溶液,即精制脱硅液,在加入精制石灰乳的条件下,结晶的时间大幅度缩短,传统工艺的硅质原料大多使用硅藻土或石英砂在碱熔融生产的工业水玻璃、钙质原料多为电石渣等,其结晶过程大约需要至少 15 小时以上,时间较长的甚至达到 72 小时,本方法则降低到 2~8 小时,因此大幅度提高了生产效率,使得单位时间内单锅产率提高了 2 倍以上。另外,由于利用稀碱液对粉煤灰进行有效脱硅,减少了碱液的使用,且所得的硅酸钠溶液中碱浓度较低,作为硅质原料有利于硬硅钙石的合成控制和产品品质。而粉煤灰脱硅后的固体残渣脱硅灰又可以作为生产氧化铝的原料,从而达到对粉煤灰的充分利用。而且,原料粉煤灰经脱硅后得到脱硅渣,其中的铝硅比可达到 1.5~2.5,可作为生产氧化铝或耐火材料的原料使用,这样可使得粉煤灰中的主要成分氧化硅和氧化铝得到充分利用。

[0040] 最后所应说明的是,以上具体实施方式仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照实例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

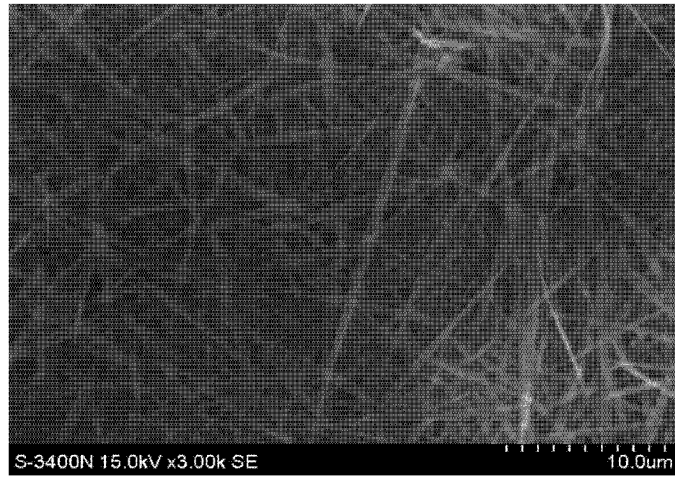


图 1

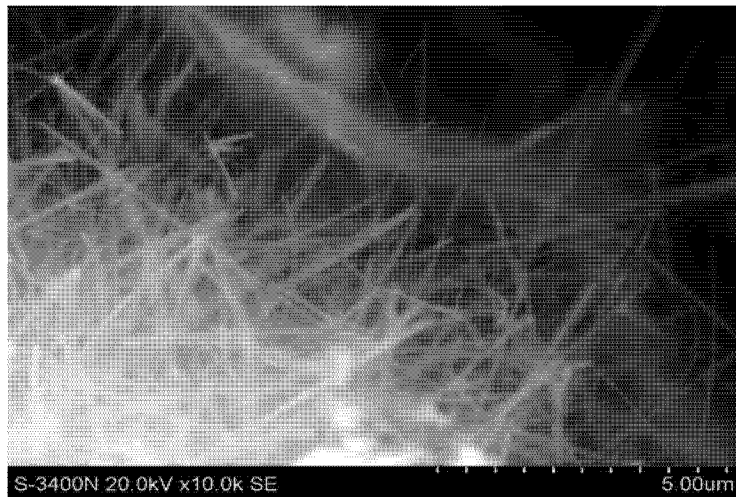


图 2

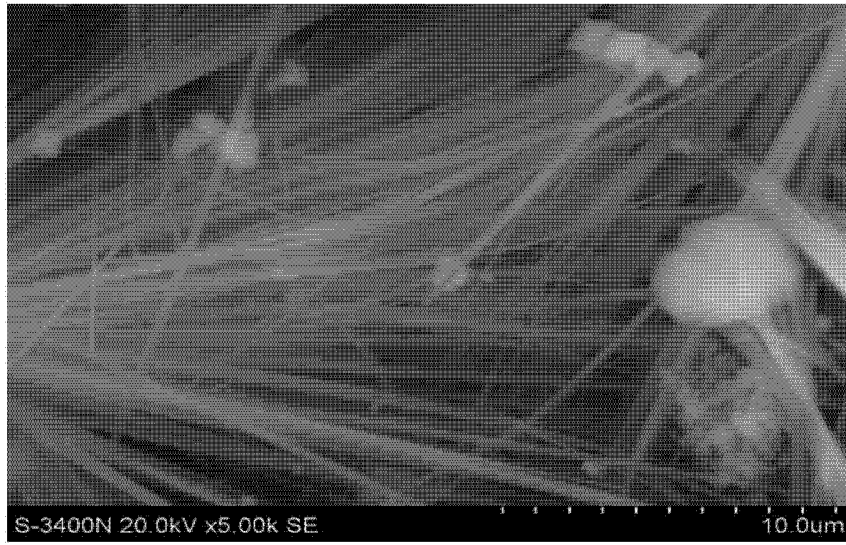


图 3

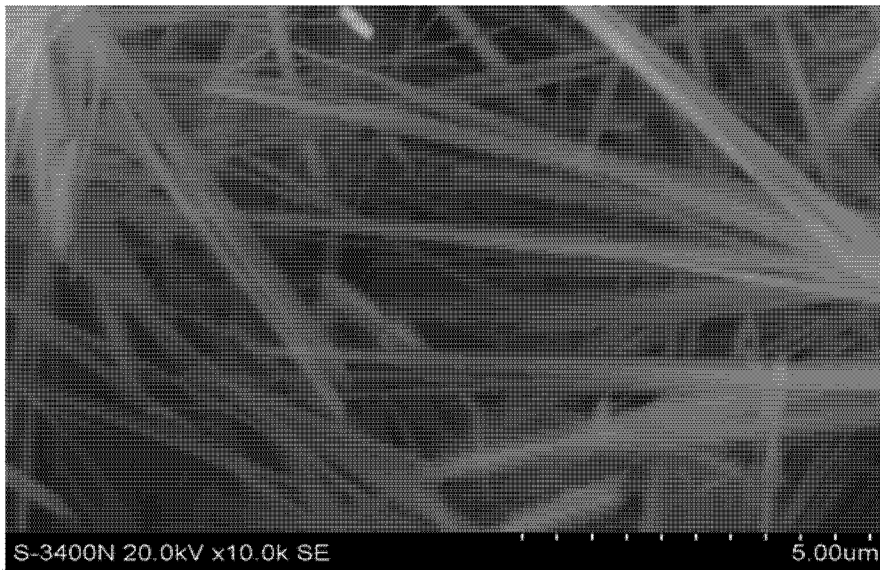


图 4

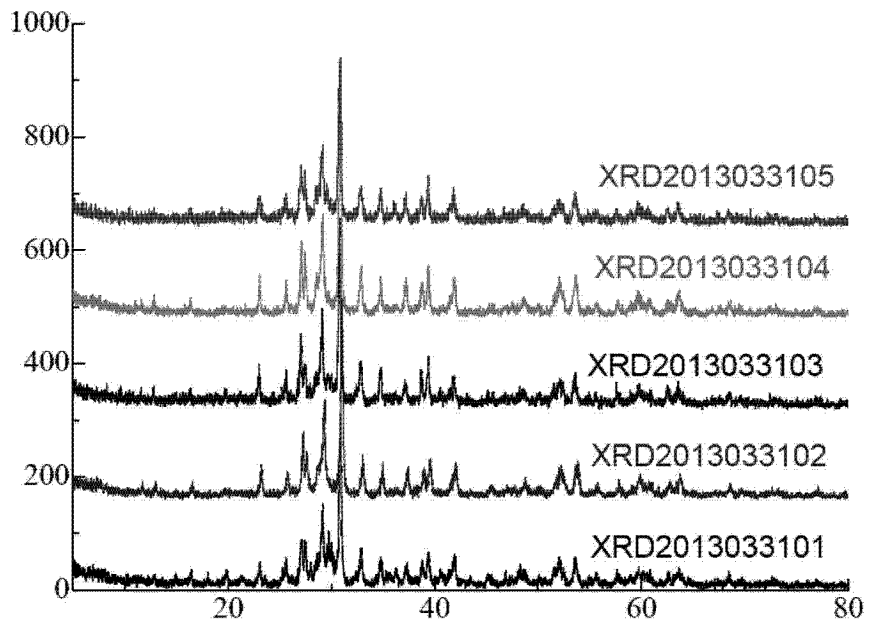


图 5