

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102249253 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110117710. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 05. 11

C01B 33/24 (2006. 01)

(66) 本国优先权数据

201110001482. 9 2011. 01. 06 CN

(71) 申请人 内蒙古大唐国际再生资源开发有限公司

地址 010206 内蒙古自治区呼和浩特市托克托县托电工业园区

(72) 发明人 孙俊民 张战军 陈刚 闫绍勇 霍奇志 武利成 许宏立 秦立安 陈晓霞

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 黄健

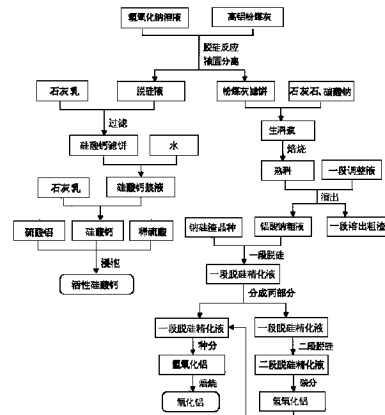
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法

(57) 摘要

本发明提供一种高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法,步骤包括:高铝粉煤灰首先与氢氧化钠溶液反应进行预脱硅,得到液相的脱硅液和固相的脱硅粉煤灰;向脱硅液中加入石灰乳进行苛化反应,固相为活性硅酸钙,经压滤和闪蒸干燥得到成品;脱硅粉煤灰中加入石灰石和碳酸钠溶液调配成合格生料浆,然后将合格生料浆焙烧成熟料,熟料溶出的液相为铝酸钠粗液;铝酸钠粗液经一二段深度脱硅、碳分、种分、焙烧等工序后便可得到符合要求的冶金级氧化铝。本发明克服了现有技术中的缺陷,实现物料流量和成渣量少,能耗物耗及生产成本相对较低,氧化铝提取率高,同时联产附加值较高的活性硅酸钙,可广泛应用于化工领域。



1. 一种高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - 1)、预脱硅,将高铝粉煤灰与氢氧化钠溶液混合后加热,导入耐压容器中进行脱硅反应,液固分离得到液相的脱硅液和固相的粉煤灰滤饼;
 - 2)、活性硅酸钙的制备,包括如下步骤:
 - a、向步骤 1) 中所述脱硅液中加入石灰乳进行反应,过滤得到硅酸钙滤饼;
 - b、将所述硅酸钙滤饼洗涤后加入清水制备硅酸钙浆液,向所述硅酸钙浆液中加入石灰乳进行脱碱反应;
 - c、将脱碱反应得到的硅酸钙用清水洗涤后加入到稀硫酸溶液中,浸泡;加入硫酸铝将 pH 值降至 10 以下,浸泡;后经洗涤、除渣、过滤、烘干获得活性硅酸钙;
 - 3)、生料浆制备,向所述粉煤灰滤饼中加入碳酸钠、石灰石和 / 或生石灰溶液得到混合浆液,将所述混合浆液磨细并调配成生料浆;
 - 4)、熟料焙烧,将所述生料浆焙烧成熟料;
 - 5)、熟料溶出,将所述熟料与一段调整液混合进行一段溶出获得铝酸钠粗液和一段溶出粗渣;
 - 6)、一、二段深度脱硅,向所述铝酸钠粗液中加入钠硅渣晶种进行一段深度脱硅得到一段脱硅精化液,然后将部分所述一段脱硅精化液进行二段深度脱硅得到二段脱硅精化液,同时还得到二段深度脱硅残渣;
 - 7)、碳分、种分及氢氧化铝焙烧,将所述二段脱硅精化液进行碳分,用碳分得到的氢氧化铝作晶种,将其加入步骤 6) 中未进行二段深度脱硅的一段深度脱硅精化液中进行种分,得到氢氧化铝,将所述氢氧化铝焙烧得到氧化铝。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 1) 中所述氢氧化钠溶液的质量浓度为 10 ~ 30%,氢氧化钠与高铝粉煤灰的质量比为 0.2 ~ 0.8 : 1,反应温度:70 ~ 135℃,反应时间:0.5 ~ 3h。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 a 所述石灰乳中的有效氧化钙浓度为 100 ~ 220g/L,所述有效氧化钙与滤液中 SiO₂ 摩尔比为 0.7 ~ 1.2,反应温度为 50 ~ 100℃,反应时间为 30 ~ 120min。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 b 所述硅酸钙浆液液固比为 2 ~ 6,所述石灰乳的加入量为石灰乳中有效氧化钙与干基活性硅酸钙质量比 20 ~ 80 : 1,脱碱反应时间为 20 ~ 100min。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 c 所述稀硫酸溶液浓度为 1/1000 ~ 10/1000,干基活性硅酸钙与浓硫酸的质量比 20 ~ 80 : 1,浸泡时间为 10 ~ 60min;所述硫酸铝与干基活性硅酸钙的质量比为 30 ~ 100 : 1,浸泡时间为 5 ~ 60min。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 3) 所述生料浆的钙比为 1.95 ~ 2.01,钠比为 0.95 ~ 1.05,含水率为 25 ~ 50%。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 4) 所述焙烧温度为 1150 ~ 1300℃,焙烧时间 10 ~ 60 分钟。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 5) 所述一段溶出时熟料粒径 ≤ 8mm,一段调整液与熟料的液固质量比为 2 ~ 8 : 1,溶出温度为 55 ~ 85℃,溶出时间为 5 ~ 30min,溶出液为铝酸钠粗液,所述一段调整液成分包括:10 ~ 60g/l 的 Na₂O_k,10 ~ 60g/l

的 Na_2O_c 。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 6) 中一段深度脱硅条件为:钠硅渣 $10 \sim 100\text{g/L}$,温度 $100 \sim 180^\circ\text{C}$,时间 $0.5 \sim 5\text{h}$;二段深度脱硅条件为:有效氧化钙的加入量为 $2 \sim 30\text{g/L}$,温度 $70 \sim 100^\circ\text{C}$,时间 $0.5 \sim 5\text{h}$;只进行一段深度脱硅的铝酸钠粗液与需即进行一段深度脱硅又进行二段深度脱硅的铝酸钠粗液体积比为 $1 \sim 3 : 1$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 7) 中所述二段脱硅精化液进行碳分的温度为 $85 \sim 90^\circ\text{C}$,碳分率为 $85 \sim 93\%$ 。

高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粉煤灰的高技术资源化利用,尤其涉及一种高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法。

背景技术

[0002] 随着铝土矿资源的日益短缺,利用粉煤灰、煤矸石等工业固体废弃物提取氧化铝越来越受到人们的重视。从高铝粉煤灰及其它含铝资源中提取氧化铝越来越引起人们的关注。例如,鄂尔多斯盆地晚古生代煤层及夹矸中富含一水软铝石和高岭石等矿物,燃烧后所产生的粉煤灰中氧化铝含量高达 50%,与中等品位铝土矿中氧化铝含量相当,是一种非常宝贵的氧化铝生产原料。据统计,内蒙古中西部地区高铝粉煤灰的潜在储量高达 150 亿吨。综合开发利用这些高铝粉煤灰资源中的铝硅元素,不仅可以保障我国铝工业的战略安全,还有利于当地环境的保护和发展,是具有重要战略意义的循环经济产业。

[0003] 如何从粉煤灰中提取氧化铝,许多企业和科研单位进行了大量试验和研究,工艺路线一般分为酸法和碱法两大类。利用酸法提取氧化铝,虽然成渣量少,设备投资小,但对设备的腐蚀比较严重,难以实现大规模生产。利用粉煤灰提取氧化铝比较成熟也有望进行工业化推广的技术路线是碱法,该方法又可分为石灰烧结法和碱石灰烧结法。内蒙古蒙西高新技术集团有限公司采用石灰石烧结法从粉煤灰中提取氧化铝,熟料烧结温度在 1340 ~ 1390℃,每生产 1 吨氧化铝产生近 9 吨残渣,存在能耗大,成本高,剩余残渣多等缺点。碱石灰烧结法的思路来源于低铝硅比铝土矿碱石灰烧结法生产氧化铝,粉煤灰中氧化铝含量越高,越适合于该方法。但是,由于粉煤灰的铝硅比较低,直接采用碱石灰烧结法,不仅熟料烧成范围较窄,难以控制,而且物料流量、能耗及成渣量大。所以,近年来,先提硅后提铝的思路受到更多的关注。先将粉煤灰中的部分硅提取出来,既充分利用了硅源,减少了成渣量,又提高了剩余物的铝硅比,降低了熟料烧成的困难。

[0004] 专利号为 200710062534.7 的“一种从粉煤灰中先提硅后提铝的方法”专利采用浓度大于 40% 的氢氧化钠溶液浸取粉煤灰,将硅以硅酸钠形式溶出,后经过加水稀释工序将硅酸钠和碱浸渣分离。硅酸钠溶液用碳分法制备白炭黑后产生的 Na_2CO_3 溶液用 CaO 进行苛化,得到的氢氧化钠溶液再循环使用,碱浸渣用碱石灰或石灰石烧结法烧制熟料生产氧化铝。专利号为 200710065366.7 的“一种从高铝粉煤灰中提取二氧化硅、氧化铝及氧化镓的方法”专利也是先用氢氧化钠溶液浸取出粉煤灰中的硅,将提取出的硅用碳分法制备白炭黑,氢氧化钠循环使用,脱硅粉煤灰进行碱石灰烧结法生产氧化铝。虽然这些专利都考虑了粉煤灰的物相特征,采用先提硅后提铝的思路,降低能耗,提高元素利用,但是提硅后生产的白炭黑目前在国内存在着市场份额较小,用量有限的缺点,而且碳分法生产白炭黑与传统酸法生产白炭黑相比技术难以控制,设备较为复杂,成本更高。

发明内容

[0005] 本发明提供一种高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法,用以解决现有技

术中的缺陷,实现物料流量和成渣量少,能耗物耗及生产成本相对较低,氧化铝提取率高,同时联产附加值较高的活性硅酸钙,可广泛应用于化工领域。

[0006] 高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法,包括以下步骤:

[0007] 1)、预脱硅,将高铝粉煤灰与氢氧化钠溶液混合后加热,导入耐压容器中进行脱硅反应,然后进行液固分离得到液相的脱硅液和固相的粉煤灰滤饼,所述粉煤灰滤饼中的铝硅比比脱硅反应前高铝粉煤灰高;所述高铝粉煤灰中氧化铝质量含量高于 40%;

[0008] 2)、活性硅酸钙的制备,包括以下步骤:a、向步骤 1) 中所述脱硅液中加入石灰乳进行反应,过滤,得到硅酸钙滤饼,滤液浓缩后返回步骤 1) 作为氢氧化钠溶液循环使用,实现了脱硅液苛化与氢氧化钠回收利用;b、将所述硅酸钙滤饼洗涤后加入清水制备硅酸钙浆液;向所述硅酸钙浆液中加入石灰乳进行脱碱反应;c、脱碱反应得到的硅酸钙用清水洗涤后加入到稀硫酸溶液中,浸泡;加入硫酸铝将 pH 值降至 10 以下,浸泡;后经洗涤、除渣、过滤、烘干获得活性硅酸钙;

[0009] 3)、生料浆制备,向所述粉煤灰滤饼中加入碳酸钠、石灰石和 / 或生石灰溶液得到混合浆液,将所述混合浆液在球磨机内磨细并调配成生料浆;所述石灰石和碳酸钠混合前需经磨细处理;

[0010] 4)、熟料焙烧,将所述生料浆焙烧成熟料,所述熟料为粗颗粒熟料;

[0011] 5)、熟料溶出,将所述熟料与一段调整液混合进行一段溶出获得铝酸钠粗液和一段溶出粗渣;

[0012] 6)、一、二段深度脱硅,向所述铝酸钠粗液中加入钠硅渣晶种进行一段深度脱硅得到一段脱硅精化液,然后将部分所述一段脱硅精化液进行二段深度脱硅得到二段脱硅精化液,同时还得到二段深度脱硅残渣;所述深度脱硅是指将铝酸钠粗液中的杂质硅除去,提高铝酸钠粗液纯度的过程,采用两段脱硅法,一段为加入钠硅渣做种子并进行高温高压压煮;二段为添加一定比例的石灰乳进一步在较低温度下脱除铝酸钠残存的二氧化硅。当其中的硅含量降低到一定值的时候就可进行碳分和种分生产氢氧化铝;

[0013] 7) 碳分、种分及氢氧化铝焙烧,将二段脱硅精化液进行碳分,用碳分得到的氢氧化铝作晶种,将其加入步骤 6) 中未进行二段深度脱硅的一段深度脱硅精化液中进行种分,得到氢氧化铝,将所述氢氧化铝经过焙烧得到氧化铝,所述氧化铝为冶金级。所述碳分是指向深度脱硅之后的铝酸钠粗液中通入二氧化碳使其中的大部分可溶性铝转化为氢氧化铝沉淀物的过程。种分是铝酸钠溶液自发结晶析出部分氢氧化铝的过程,一般首先向铝酸钠粗液中加入一定量的氢氧化铝作为晶种,然后将铝酸钠溶液的温度降到 50 ~ 55℃,使铝酸钠粗液变成过饱和溶液而以已加入的氢氧化铝晶种为晶核析出氢氧化铝。

[0014] 进一步地,步骤 1) 中所述氢氧化钠溶液的质量浓度为 10 ~ 30%,氢氧化钠与高铝粉煤灰的质量比为 0.2 ~ 0.8 : 1,反应温度:70 ~ 135℃,反应时间:0.5 ~ 3h。

[0015] 进一步地,向脱硅液中加入石灰乳的制备过程中应通过滤网实现石灰乳与渣的分离(扒渣),步骤 a 中所述石灰乳中的有效氧化钙浓度为 100 ~ 220g/L,所述有效氧化钙与滤液中 SiO₂ 摩尔比为 0.7 ~ 1.2,反应温度为 50 ~ 100℃,反应时间为 30 ~ 120min。

[0016] 进一步地,步骤 b 中,所述硅酸钙浆液液固比为 2 ~ 6,所述石灰乳的加入量为石灰乳中有效氧化钙与干基活性硅酸钙质量比 20 ~ 80 : 1,脱碱反应时间为 20 ~ 100min;脱碱反应得到的硅酸钙用清水洗涤,清水温度为 60 ~ 100℃,洗涤 2 ~ 5 遍;

[0017] 进一步地,步骤 c 中,所述稀硫酸溶液浓度为 1/1000 ~ 10/1000,干基活性硅酸钙与浓硫酸的质量比 20 ~ 80 : 1,浸泡时间为 10 ~ 60min;所述硫酸铝与干基活性硅酸钙的质量比为 30 ~ 100 : 1,浸泡时间为 5 ~ 60min,洗涤用清水温度为 60 ~ 100℃,洗涤 1 ~ 4 遍;将降 pH、洗涤后的活性硅酸钙打入沉降池,加水调制成液固比为 2 ~ 8 的浆液,静止沉降 1 ~ 10h 后用泵将底部渣子抽走,过滤上部干净活性硅酸钙,烘干得到产品。本发明制备的活性硅酸钙表面积大、密度低、活性高、吸附性能强,与传统填料比有质轻、填充性能好、节能环保等优点。

[0018] 进一步地,步骤 3) 中高铝粉煤灰滤饼、碳酸钠溶液、石灰石和 / 或生石灰混合得到的混合浆液在管磨机里面磨制后,再经过调配得到生料浆,所述生料浆的钙比为 1.95 ~ 2.01,钠比为 0.95 ~ 1.05,含水率为 25 ~ 50%。

[0019] 进一步地,步骤 4) 中生料浆的焙烧在回转窑中完成,所述焙烧温度为 1150 ~ 1300℃,焙烧时间 10 ~ 60 分钟。

[0020] 进一步地,步骤 5) 中:一段溶出时所述熟料粒径 $\leq 8\text{mm}$,一段调整液与熟料的液固质量比为 2 ~ 8 : 1,溶出温度为 55 ~ 85℃,溶出时间为 5 ~ 30min,溶出液为铝酸钠粗液。

[0021] 进一步地,一段调整液由残渣(熟料二段溶出渣)一次洗液、二段溶出液及部分碳分母液与种分母液所调配,其主要成分包括:10 ~ 60g/l 的 Na_2O_k , 10 ~ 60g/l 的 Na_2O_c 。所述 Na_2O_k (k 为苛碱中苛的第一个拼音字母。有时候后面不加 k,直接用 Na_2O 表示) 用来表征铝酸钠或其它碱性溶液中 NaOH 与 NaAlO_2 的含量之和,即在这类碱性溶液中分别将 NaOH 及 NaAlO_2 含量均折合成 Na_2O 计算,然后将二者相加所得的值称为溶液中的苛碱含量,用 Na_2O_k 来表示。例如某铝酸钠溶液中 NaOH 与 NaAlO_2 的含量分别为 Xg/l 与 Y g/l,折合成 Na_2O 分别为 31(X*62/80) 与 56.7(Y*62/164)g/l,该溶液的 Na_2O_k 含量就是 31(X*62/80)+56.7(Y*62/164)g/l。所述 Na_2O_c (C 为碳酸根 CO_3^{2-} 的缩写) 用来表征铝酸钠或其它碱性溶液中 Na_2CO_3 的含量,将溶液中 Na_2CO_3 的含量折合成 Na_2O 计算,例如某溶液碳酸钠的含量为 Zg/l,用 Na_2O_c 来表示就是 70.19(Z*62/106)g/l。

[0022] 进一步地,步骤 6) 中第一段深度脱硅条件为:钠硅渣 10 ~ 100g/L,温度 100 ~ 180℃,时间 0.5 ~ 5h;二段深度脱硅条件为:有效氧化钙的加入量为 2 ~ 30g/L,温度 70 ~ 100℃,时间 0.5 ~ 5h。所述有效钙是指单位体积石灰乳中以氢氧化钙方式存在(以碳酸钙形式存在的氧化钙不计在内)的氧化钙含量,单位为克/升,这些有效钙均能参与反应而脱除铝酸钠溶液中的杂质硅。只进行一段深度脱硅的铝酸钠粗液与需即进行一段深度脱硅又进行二段深度脱硅的铝酸钠粗液体积比为 1 ~ 3 : 1。

[0023] 进一步地,步骤 7) 中所述二段脱硅精化液进行碳分的温度为 85 ~ 90℃,碳分率为 85 ~ 93%,种分工艺遵循拜耳法种分过程。

[0024] 进一步地,种分母液、氢氧化铝洗液、溶出残渣一段洗液及少部分碳分母液等溶液进行调配,制备调整液,用作一、二段溶出的溶出液。溶出残渣一段洗液是在二段溶出残渣进行第一次洗涤时所获的洗液,氢氧化铝洗液是种分生产出氢氧化铝后对其进行洗涤所获的洗液。

[0025] 本发明还提供一种高铝粉煤灰生产氧化铝联产水泥的方法,包括将步骤 6) 中所述一段溶出粗渣细磨后与二段调整液混合进行二段溶出,二段溶出浆液导入沉降槽中加水稀释并进行沉降分离,底流为二段溶出残渣,溢流相二段溶出液用来配制一段溶出时的调

整液；二段溶出残渣进行三次逆向洗涤后，向其中加入电石渣反应进行脱碱处理，经洗涤和过滤后用于生产水泥的硅钙渣成品。

[0026] 二段调整液与一段溶出粗渣的液固比为 2 ~ 8 : 1，溶出温度为 55 ~ 85℃，溶出时间为 5 ~ 30min，溶出浆液经过稀释 1 ~ 5 倍后进行液固分离，固体即为二段溶出残渣，所述二段溶出残渣平均粒径介于 40 ~ 70 μm，最大粒径不超过 200 微米。二段调整液为残渣二次洗液，其主要成分包括：5 ~ 50g/l 的 Na_2O_k ，1 ~ 30g/l 的 Na_2O_c 。

[0027] 进一步地，所述二段溶出残渣浆液的液固比为 1.5 ~ 10，二段溶出残渣干基与电石渣干基的质量比为 100 ~ 10 : 1，二段溶出残渣与电石渣反应的温度为 60 ~ 100℃，脱碱反应时间为 20 ~ 100min，洗涤清水温度为 60 ~ 100℃，洗液与二段溶出残渣的质量比为 1 ~ 5 : 1，洗涤 1 ~ 5 遍。

[0028] 本发明高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法采用了先提取部分二氧化硅，再提取氧化铝的工艺路线，与原有直接从粉煤灰中提取氧化铝技术相比，本发明具有以下优点：

[0029] 1、相比于粉煤灰石灰石烧结法提取氧化铝或碱石灰烧结法直接提取氧化铝的技术路线，本发明先将粉煤灰中的非晶态硅有效廉价地提取出来，显著提高了脱硅粉煤灰的铝硅比，大幅度节约了工艺的能耗和物耗。

[0030] 2、本发明采用廉价的原料 - 粉煤灰、生石灰制备出优质活性硅酸钙，用该工艺制备的硅酸钙微粉白度高，颗粒细且粒度分布均匀，化学成分稳定，Na、Fe 等杂质含量低，可广泛应用于造纸、涂料、橡胶、塑料、油漆等行业，因此可大幅增加粉煤灰的利用价值。

[0031] 3、相比于高铝粉煤灰的石灰石烧结法，本技术路线的成渣量降低约 70%；相比于铝土矿生产氧化铝所产生的赤泥，这种残渣成分的特点使其非常适合生产水泥或水泥熟料。

[0032] 4、本工艺采取了终极提取、物尽其用的方式，可大幅增加高铝粉煤灰的经济价值和社会价值。

附图说明

[0033] 图 1 为本发明实施例一提供的生产工艺流程图；

[0034] 图 2 为本发明实施例二提供的生产工艺流程图。

具体实施方式

[0035] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0036] 实施例一

[0037] 图 1 为本发明实施例一提供的生产工艺流程图，如图 1 可见本实施例提供的高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法，包括以下步骤：

[0038] 1)、预脱硅，将高铝粉煤灰与质量浓度为 20% 氢氧化钠溶液（氢氧化钠与高铝粉煤灰的质量比为 0.5 : 1）组成的混合溶液加热到 110℃ 后，导入耐压容器中进行脱硅反应

2h, 然后进行液固分离得到液相的脱硅液和固相的粉煤灰滤饼, 粉煤灰滤饼中的铝硅比比脱硅反应前的高铝粉煤灰高; 高铝粉煤灰中氧化铝质量含量高于 40% ;

[0039] 2)、活性硅酸钙的制备, 包括以下步骤:a、向步骤 1) 中脱硅液中加入石灰乳进行反应, 石灰乳中的有效氧化钙浓度为 150g/L, 有效氧化钙与滤液中 SiO_2 摩尔比为 1, 反应温度为 80°C, 反应时间为 60min, 过滤, 得到硅酸钙滤饼, 滤液浓缩后返回步骤 1) 作为氢氧化钠溶液循环使用, 实现了脱硅液苛化与氢氧化钠的回收利用;b、将硅酸钙滤饼洗涤后加入清水制备液液固比为 4 的硅酸钙浆液; 向硅酸钙浆液中加入石灰乳进行脱碱反应, 石灰乳的加入量为石灰乳中有效氧化钙与干基活性硅酸钙质量比 60 : 1, 脱碱反应时间为 70min; 脱碱反应得到的硅酸钙用清水洗涤, 清水温度为 80°C, 洗涤 4 遍;c、脱碱反应得到的硅酸钙用清水洗涤后加入到质量浓度为 5/1000 稀硫酸溶液中, 干基活性硅酸钙与浓硫酸的质量比 40 : 1, 浸泡时间为 40min; 硫酸铝与干基活性硅酸钙的质量比为 70 : 1, 浸泡时间为 40min, 洗涤用清水温度为 70°C, 洗涤 2 遍; 加入硫酸铝将 pH 值降至 10 以下, 将降 pH、洗涤后的活性硅酸钙打入沉降池, 加水调制成液固比为 6 的浆液, 静止沉降 5h 后用泵将底部渣子抽走, 过滤上部干净活性硅酸钙, 烘干得到白度为 92 活性硅酸钙产品。本发明制备的活性硅酸钙表面积大、密度低、活性高、吸附性能强, 与传统填料比有质轻、填充性能好、节能环保等优点;

[0040] 3)、生料浆制备, 向粉煤灰滤饼中加入石灰石和碳酸钠溶液得到混合浆液, 将混合浆液在球磨机内磨细并调配成生料浆; 生石灰和碳酸钠混合前需经磨细处理, 生料浆的钙比为 2, 钠比为 1, 含水率为 30% ;

[0041] 4)、熟料焙烧, 将生料浆在 1200°C 下焙烧 30min 成熟料;

[0042] 5)、熟料溶出, 将熟料与一段调整液混合进行一段溶出获得铝酸钠粗液和一段溶出粗渣, 一段调整液与熟料的液固质量比为 6 : 1, 溶出温度为 75°C, 溶出时间为 20min; 一段调整液由残渣 (熟料二段溶出渣) 一次洗液、二段溶出液及部分碳分母液与种分母液所调配, 其主要成分包括: 30g/l 的 Na_2O_k , 30g/l 的 Na_2O_c ;

[0043] 6)、一、二段深度脱硅, 向铝酸钠粗液中加入钠硅渣晶种进行一段深度脱硅得到一段脱硅精化液, 钠硅渣 50g/L, 温度 155°C, 时间 2h; 然后将部分一段脱硅精化液进行二段深度脱硅, 有效氧化钙的加入量为 15g/L, 温度 85°C, 时间 3h, 得到二段脱硅精化液, 同时还得到二段深度脱硅残渣; 深度脱硅是指将铝酸钠粗液中的杂质硅除去, 提高铝酸钠粗液纯度的过程, 采用两段脱硅法, 一段为加入钠硅渣做种子并进行高温高压压煮; 二段为添加一定比例的石灰乳进一步在较低温度下脱除铝酸钠残存的二氧化硅。当其中的硅含量降低到一定值的时候就可进行碳分和种分生产氢氧化铝; 只进行一段深度脱硅的铝酸钠粗液与需即进行一段深度脱硅又进行二段深度脱硅的铝酸钠粗液体积比为 2 : 1。

[0044] 7) 碳分、种分及氢氧化铝焙烧, 将二段脱硅精化液进行碳分, 碳分的温度为 87°C, 碳分率在 90%, 种分工艺遵循拜耳法种分过程, 用碳分得到的氢氧化铝作晶种, 将其加入步骤 6) 中未进行二段深度脱硅的一段深度脱硅精化液中进行种分, 得到氢氧化铝, 将氢氧化铝经过焙烧得到氧化铝, 氧化铝为冶金级。碳分是指向深度脱硅之后的铝酸钠粗液中通入二氧化碳使其中的大部分可溶性铝转化为氢氧化铝沉淀物的过程。种分是铝酸钠溶液自发结晶析出部分氢氧化铝的过程, 一般首先向铝酸钠粗液中加入一定量的氢氧化铝作为晶种, 然后将铝酸钠溶液的温度降到 50 ~ 55°C, 使铝酸钠粗液变成过饱和溶液而以已加入的

氢氧化铝晶种为晶核析出氢氧化铝。种分母液、氢氧化铝洗液、溶出残渣一段洗液及少部分碳分母液等溶液进行调配,制备调整液,用作一、二段溶出的溶出液。溶出残渣一段洗液是在二段溶出残渣进行第一次洗涤时所获的洗液,氢氧化铝洗液是种分生产出氢氧化铝后对其进行洗涤所获的洗液。

[0045] 实施例二

[0046] 图2为本发明实施例二提供的生产工艺流程图,如图2所示,本实施例提供的高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的方法包括如下步骤:

[0047] 1)、预脱硅,将高铝粉煤灰与质量比为10%氢氧化钠溶液组成的混合溶液(氢氧化钠溶液与高铝粉煤灰的质量比为0.6:1)加热到130℃后,导入保温停留罐中进行脱硅反应2.5h,然后自蒸发器降压后进行液固分离得到液相的脱硅液和固相的脱硅粉煤灰滤饼,其中原粉煤灰的铝硅比为1.15,脱硅后升高到2.12,脱硅液中SiO₂浓度为62g/l;

[0048] 2)、活性硅酸钙的制备,包括以下步骤:a、按照有效CaO与SiO₂摩尔比为0.8:1向脱硅液液中加入有效CaO含量为190g/L的石灰乳,90℃温度下搅拌反应1h,转速180转/分钟,采用水平真空带式过滤机过滤进行液固分离,得到硅酸钙滤饼,滤液经过蒸发浓缩后返回步骤1)作为氢氧化钠溶液循环使用,实现了脱硅液苛化与氢氧化钠回收利用;反应后脱硅液中SiO₂浓度降低到1.8g/l,NaOH浓度10%;脱硅液中加入石灰乳的制备过程中应实现石灰乳与渣的分离(扒渣);

[0049] b、将硅酸钙滤饼用90℃热水洗涤3遍后加入清水,调制液固比为3:1,制备硅酸钙浆液;向硅酸钙浆液中加入石灰乳进行脱碱反应,按照石灰乳中有效钙与干基活性硅酸钙质量比50:1加入石灰乳;在70℃下反应40min,过滤,用90℃热水洗涤2遍,过滤。硅酸钙滤饼经三次洗涤后Na₂O含量降低到2.8%,pH值13.7。经脱碱后降低到0.35%,pH值降低到12.5;

[0050] c、脱碱反应得到的硅酸钙用清水洗涤后加入到质量浓度为3/1000稀硫酸溶液中,干基活性硅酸钙与浓硫酸的质量比30:1,酸洗浸泡20min;按照硫酸铝与干基活性硅酸钙的质量比为50:1加入硫酸铝,浸泡时间为10min,用90℃热水洗涤2遍,pH降为8.9,洗涤后的活性硅酸钙打入沉降池,加水调制成液固比为2~8的浆液,静止沉降1~10h后用泵将底部渣子抽走,过滤上部干净活性硅酸钙,烘干得到白度为91活性硅酸钙产品。本发明制备的活性硅酸钙表面积大、密度低、活性高、吸附性能强,与传统填料比有质轻、填充性能好、节能环保等优点。

[0051] 3)、生料浆制备,向粉煤灰滤饼中加入石灰石(生石灰)和碳酸钠溶液得到混合浆液,将混合浆液在球磨机内磨细并调配成生料浆;石灰石和碳酸钠混合前需经磨细处理,其中生石灰占总钙量的25%,调节钙比为1.96,钠比为1.0,生料浆含水率为35%;

[0052] 4)、熟料焙烧,将生料浆在1220℃的回转窑中焙烧25min后得到熟料,熟料为粗颗粒熟料;

[0053] 5)、熟料溶出,将熟料与N₂O_k、N₂O_c浓度分别为50g/L、30g/L的一段调整液按照液固比1:2.5在筒形容出器中逆向流动进行一段溶出,获得铝酸钠粗液和一段溶出粗渣溶,出时间为10min,溶出温度70℃;其中一段溶出液中Al₂O₃136.3g/l, SiO₂5.1g/l,苛性比1.21,一段Al₂O₃净溶出率68.3%;一段调整液由残渣(熟料二段溶出渣)一次洗液、二段溶出液及部分碳分母液与种分母液所调配;

[0054] 6)、一、二段深度脱硅,向每升铝酸钠粗液中加入 50g 钠硅渣晶种进行一段深度脱硅(脱硅温度 170℃,时间 1.5h,)得到一段脱硅精化液,一段脱硅精液 Al_2O_3 125.3g/l 硅量指数为 326;将钠硅渣分离后加石灰乳进行二段深度脱硅,每升溶液加石灰乳为 10g,脱硅温度为 90℃,反应时间 1.5h。二段深度脱硅得到二段脱硅精化液,同时还得到二段深度脱硅残渣,二段精液 Al_2O_3 117.5g/l,硅量指数 680;深度脱硅是指将铝酸钠粗液中的杂质硅除去,提高铝酸钠粗液纯度的过程,采用两段脱硅法,一段为加入钠硅渣做种子并进行高温高压压煮;二段为添加一定比例的石灰乳进一步在较低温度下脱除铝酸钠残存的二氧化硅。当其中的硅含量降低到一定值的时候就可进行碳分和种分生产氢氧化铝;

[0055] 7) 碳分、种分及氢氧化铝焙烧,将二段脱硅后的铝酸钠精液送至碳分槽中进行串联连续碳分,碳分温度为 90℃,碳分分解率为 90%,用碳分得到的氢氧化铝作晶种,将其加入步骤 6) 中未进行二段深度脱硅的一段深度脱硅精化液中进行种分,种分温度 58℃,种分率 $\geq 57\%$ 。得到氢氧化铝,将氢氧化铝经过焙烧得到氧化铝,氧化铝符合二级冶金级氧化铝要求的砂状氧化铝产品。碳分是指向深度脱硅之后的铝酸钠粗液中通入二氧化碳使其中的大部分可溶性铝转化为氢氧化铝沉淀物的过程。种分是铝酸钠溶液自发结晶析出部分氢氧化铝的过程,一般首先向铝酸钠粗液中加入一定量的氢氧化铝作为晶种,然后将铝酸钠溶液的温度降到 50 ~ 55℃,使铝酸钠粗液变成过饱和溶液而以已加入的氢氧化铝晶种为晶核析出氢氧化铝。

[0056] 本实施例还可联产水泥,包括将步骤 6) 中一段溶出粗渣细磨后与 N_2O_k 、 N_2O_c 浓度分别为 20g/L、10g/L 的二段调整液混合在棒磨机中边磨碎边进行二段溶出,溶出时间 15min,溶出温度为 75℃。二段溶出液中 Al_2O_3 浓度 59.4g/l, SiO_2 1.5g/l, 苛性比 1.19,二段 Al_2O_3 净溶出率 22.3%。二段溶出浆液导入沉降槽中加水稀释并进行沉降分离,底流为二段溶出残渣,溢流相二段溶出液用来配制一段溶出时的调整液;二段溶出残渣进行三次逆向洗涤后,渣中 Na_2O 含量降低到 1.39%。溶出残渣然后按下述条件脱碱:残渣与电石渣的干基比例 20 : 1,液固比 6 : 1,脱碱温度 95℃,脱碱时间 50min,搅拌速率 120 转 / 分钟。脱碱完毕之后采用 90℃ 的清水洗涤两遍,然后通过板框压滤机进行液固分离。最终获得的提铝残渣的主要性能如下:滤饼含水率 29.5%。干基滤饼的主要化学成分:CaO54.8%, Na_2O 0.42%, SiO_2 24.5%, Al_2O_3 4.59, Fe_2O_3 2.49%, LOSS7.98%。干基滤饼用于生产水泥。

[0057] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

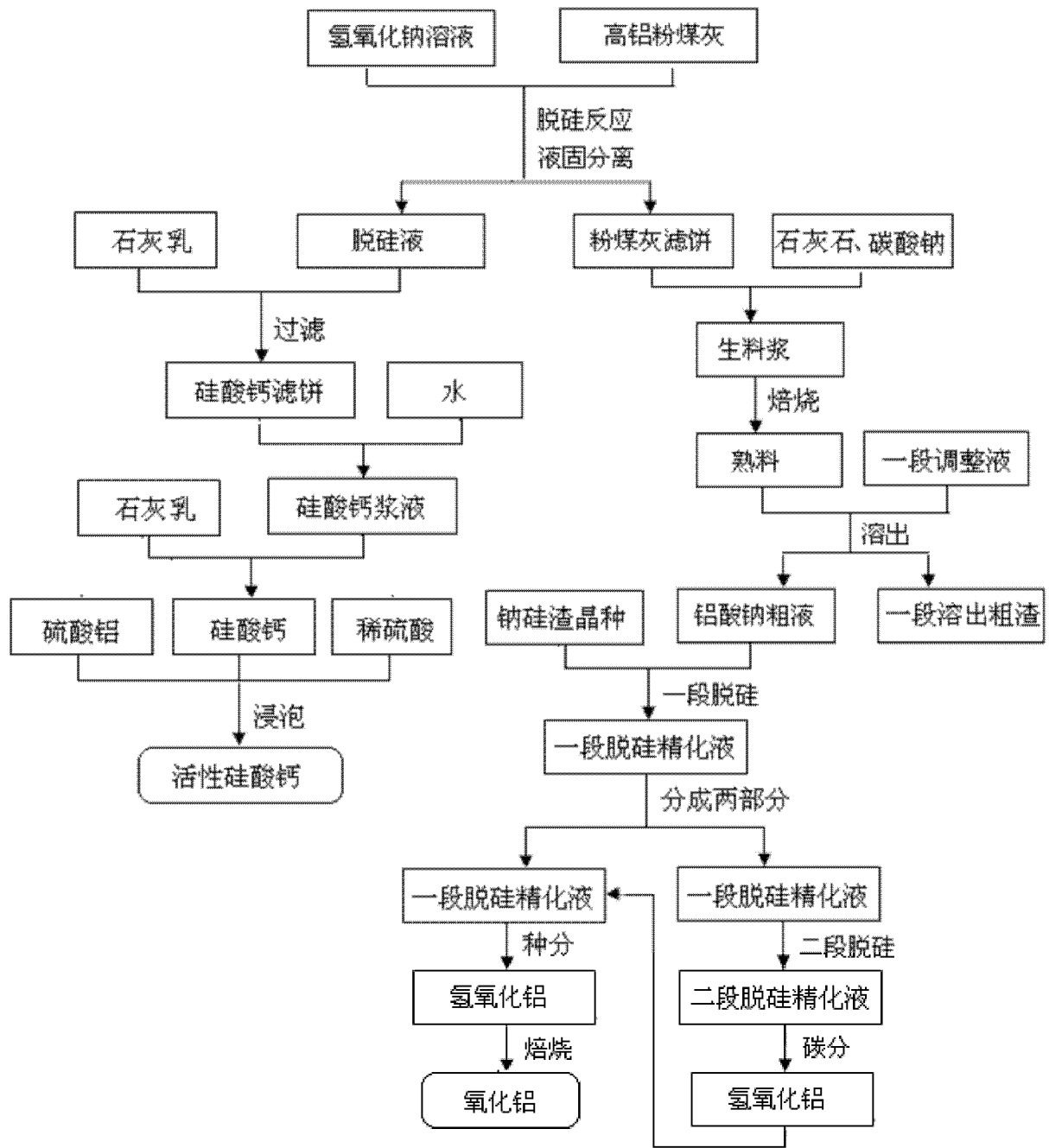


图 1

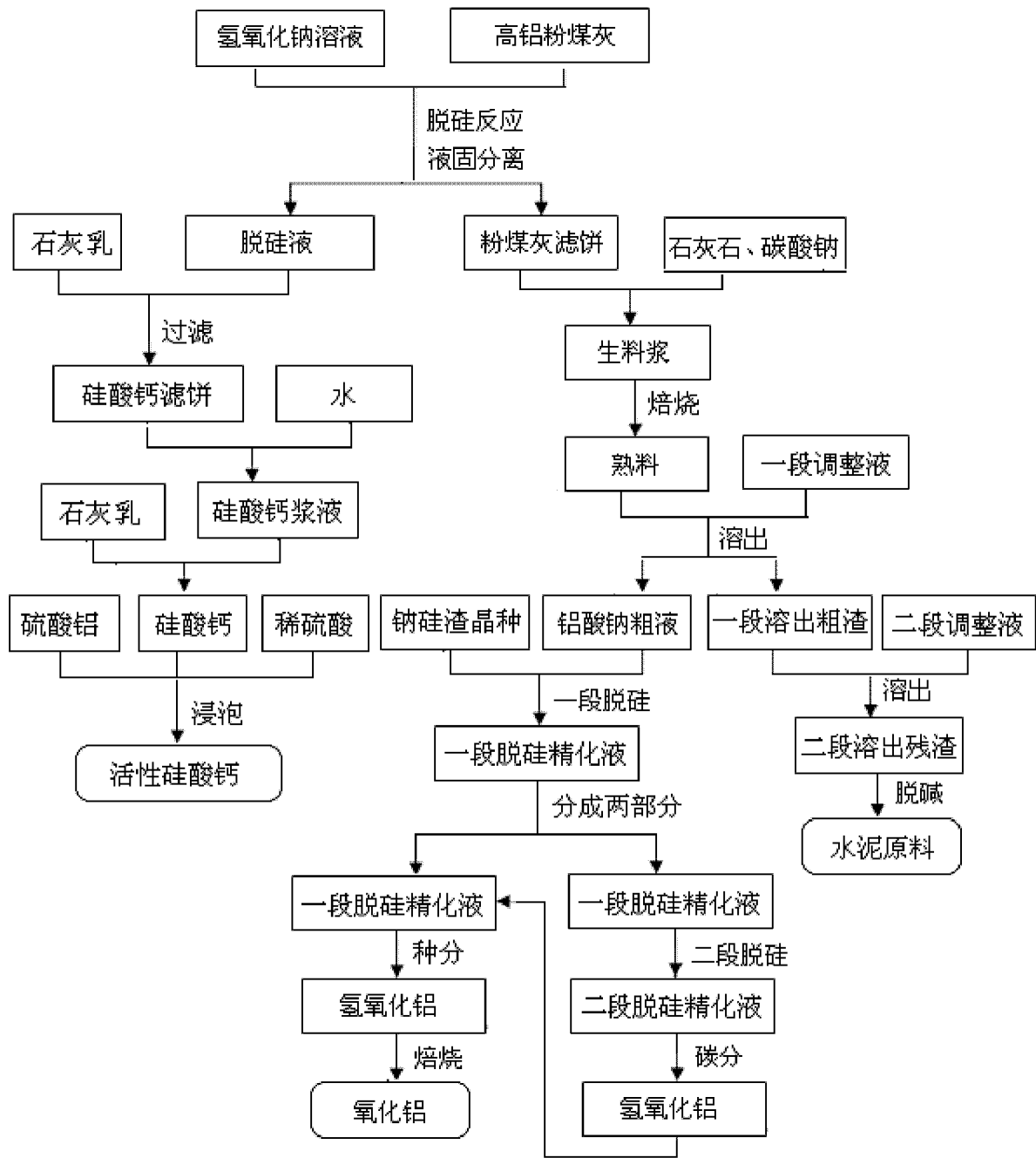


图 2