



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103193238 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201310137365. 4

C01F 7/50(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 04. 19

(56) 对比文件

(73) 专利权人 宫毅

CN 102139881 A, 2011. 08. 03, 说明书 6-69

地址 737100 甘肃省金昌市金盛华城 9 栋 2

段, 图 1.

口 501 号

审查员 孔令国

专利权人 吴岩博

宫雪莲

(72) 发明人 宫毅 吴岩博 宫雪莲

(74) 专利代理机构 甘肃省知识产权事务中心

62100

代理人 刘继春

(51) Int. Cl.

C01B 33/12(2006. 01)

C01G 49/02(2006. 01)

C01F 7/02(2006. 01)

权利要求书4页 说明书14页

(54) 发明名称

用粉煤灰生产超细白炭黑、氢氧化铁和氧化铝的方法

(57) 摘要

本发明属于粉煤灰资源化、经济精细化利用的方法;是一种用粉煤灰生产超细白炭黑和氢氧化铁、氧化铝的方法,以粉煤灰为原料,以硫酸、烧碱溶液为溶剂;将粉煤灰经研磨、一段加热助溶酸浸、过滤与洗涤;所得滤液用于制备氢氧化铁与氧化铝;一浸过滤后所得滤饼用于制备超细白炭黑;一浸产生的含氟气体吸收并制备 AlF_3 产品。本发明从根本上更好地解决了传统的粉煤灰浸出方式有用物质浸出率低下无法实现工业化利用的难题,可将粉煤灰有用物质总溶解率由 15% ~ 20% 增至 75% ~ 85%;从而可实现粉煤灰利用资源化、经济精细化、产品多元化、附加值更高化。

1. 一种用粉煤灰生产超细白炭黑和氢氧化铁、氧化铝的方法,其特征在于:以粉煤灰为原料,以硫酸、烧碱溶液为溶剂;将粉煤灰经研磨、一段加热助溶酸浸、过滤与洗涤;所得滤液用于制备氢氧化铁与氧化铝;一浸过滤后所得滤饼用于制备超细白炭黑;具体步骤包括:

A. 研磨:将粉煤灰经研磨机研磨至 200 微米以下粉体;

B. 铝-铁的提取:研磨后的粉煤灰采用助溶加热酸浸方式进行铝-铁提取;

B. 1 一段加热助溶酸浸:首次浸出按酸浸溶剂浓度 2~4mol 配水量将 60℃ 热水至浸出釜内,在加热搅拌下再按粉煤灰:酸浸溶剂固液比 g:ml 或 Kg:L 或 t:m³ 为 1:8~10 加入粉煤灰后,再按酸浸溶剂浓度 2~4mol 配硫酸量加入浓硫酸至浸出釜内后,再按粉煤灰:助溶药剂固:固重量比 100:16~22 加入助溶药剂 NaF 后,持续加热搅拌 4~6 小时后至保温中储 1;

之后均采用循环浸出,即将中储 1 的溢液或 B5 结晶与溢流工序中溢流液加入浓硫酸配制成与首次浸出等浓度酸浸溶剂进行加热助溶浸出;其操作步骤:先将中储 1 沉淀后溢流液至反应釜内,在加热搅拌下加入助溶剂和粉煤灰后,再加入与前次浸出等浓度酸浸溶剂配剂用量的浓硫酸;其它条件与前次浸出相同;工艺条件:搅拌速度 200~250 转/分,一浸加热温度 95~120℃;

B. 2 保温储存 1:将酸浸后的混合液至设有溢流的锥形保温储存罐,储存沉淀后的底流至步骤 B. 3 过滤与洗涤;沉淀后溢流清液加浓硫酸配制成一浸等浓度酸浸溶剂返回步骤 B. 1 一浸;

B. 3 过滤与洗涤:将储存沉淀后的底流至过滤系统进行固液分离与洗涤;滤饼至步骤 D. 1. 1 二段加热碱浸工序提取 SiO₂;滤液至步骤 B. 5 结晶与溢流;滤饼洗涤水循环使用后至步骤 B. 4 保温储存 2;

B. 4 保温储存 2:将滤饼循环洗涤后的洗涤水至保温储罐储存,分别用于步骤 B. 1 一浸中浸液蒸发后的补充用水,当铝-铁含量较高时至步骤 C. 1. 1 结晶体溶解用水;

B. 5 结晶与溢流:将步骤 B. 3 循环浸出过滤后的滤液至本工序进行结晶,结晶后的结晶底流至步骤 B. 6 过滤与分离;结晶后溢流液返回步骤 B. 1 一浸,按一浸酸浸溶剂等浓度加入浓硫酸配制成酸浸溶剂;

B. 6 过滤与分离:将步骤 B. 6 所得结晶底流至本工序过滤与分离,过滤后结晶体至步骤 C. 1 铝-铁分离,滤液至步骤 B. 5 结晶与溢流;设备和设施洗涤水循环利用后至 B. 4 中储 2;

C. 铝-铁分离与铝、铁产品制备;

C. 1 铝-铁分离:将结晶体中的铝与铁进行分离;

C. 1. 1 结晶体溶解:将步骤 B. 6 过滤后结晶体至加热搅拌桶,之后按结晶体与溶剂水固液比 g:ml 或 Kg:L 或 t:M³ 为 1:2~5 加入中储 2 中的洗涤水,在搅拌下加热至 25℃ 使结晶体溶解后得溶液;搅拌速度 200~250 转/分;

C. 1. 2 脱酸:将溶液至中和搅拌桶,之后缓慢加入熟石灰,将溶液 pH 调节至 2.8~3.0 得脱酸混合液;

C. 1. 3 过滤与洗涤:将脱酸混合液至过滤与洗涤系统与进行固液分离洗涤,滤液至步骤 C. 1. 4 沉淀与溢流;滤饼为副产品石膏;滤饼洗涤水循环使用后至中储 2;

C. 1. 4 沉淀与溢流:将步骤 C. 1. 3 所得滤液进行沉淀,沉淀后溢流清液至下步骤

C. 1. 5 氧化与 pH 调节, 沉淀后底流至步骤上 C. 1. 3 过滤与洗涤进行液固分离, 滤液与滤饼走向与 C. 1. 3 相同;

C. 1. 5 氧化与 pH 调节: 将溢流清液至反应釜, 在加热搅拌下升温至 60 ~ 70℃, 按制备液与氧化剂体积比 100 : 6 ~ 10 向釜内加入氧化剂次氯酸钠后, 持续加热保温在 60 ~ 70℃、搅拌 20 分钟, 加入质量百分比浓度为 10%NaOH 溶液调节釜内溶液 pH 至 4. 0, 将溶液温度升至 80℃后保持 30 分钟, 得混合液;

C. 1. 6 沉淀与溢流: 将混合液至本工序进行沉淀后, 底流至下步骤 C. 1. 7 过滤与洗涤, 溢流清液分两路: 一路至铝产品制备工序, 另一路作为一浸中所产含氟气体吸收系统吸收剂制备三氟化铝产品;

C. 1. 7 过滤与洗涤: 将上步骤 C1. 6 沉淀后底流至过滤系统进行固液分离与洗涤; 滤饼至步骤 C. 2. 1 陈化, 滤液返回步骤 C. 1. 6 沉淀与溢流; 滤饼洗涤水经循环使用后至中储 2; 滤液为含铝溶液, 滤饼为含铁滤饼;

C. 2 氢氧化铁产品制备: 用含铁滤饼制备氢氧化铁产品;

C. 2. 1 陈化: 将步骤 C. 1. 7 所得滤饼至装有质量百分比浓度为 10%NaOH 溶液的陈化池内陈化 24 小时后, 得沉淀底流;

C. 2. 2 过滤与洗涤: 将沉淀底流至过滤系统进行固液分离与洗涤; 滤饼为氢氧化铁半成品至步骤 C. 2. 3 干燥, 滤液返回上步骤 C. 2. 1 的陈化池; 滤饼洗涤水经循环使用后至中储 2;

C. 2. 3 干燥: 将上步骤 C. 2. 2 所得滤饼在温度 100 ~ 200℃、时间 60 ~ 120 分钟条件下干燥, 得干燥物料;

C. 2. 4 研磨: 将干燥物料至研磨机研磨得氢氧化铁产品;

C. 3 铝产品制备: 用含铝溶液制备固态氧化铝产品;

C. 3. 1pH 调节: 将步骤 C. 1. 6 的溢流清液至反应釜, 在搅拌下将釜内制备液升至 60 ~ 70℃, 而后向釜内加入质量百分比浓度为 10%NaOH 溶液, 调节釜内溶液 pH 至 5. 3, 再将溶液温度升至 80℃, 保温 30 分钟后得调节混合液;

C. 3. 2 沉淀与溢流: 将调节混合液至本工序进行沉淀与溢流, 沉淀底流至下步骤 C. 3. 3 过滤与洗涤工序, 沉淀后溢流清液将其配制成步骤 D. 2. 1 分散与凝胶所要求的等浓度盐量的分散剂后至 D. 2. 1 分散与凝胶;

C. 3. 3 过滤与洗涤: 将上步骤 C. 3. 2 所得沉淀底流至过滤系统进行固液分离与洗涤; 洗涤后滤饼为含铝滤饼至下步骤 C. 3. 4 陈化; 滤液返回上步骤 C. 3. 2 沉淀与溢流; 滤饼洗涤水经循环使用后至步骤 B. 4 中储 2;

C. 3. 4 晒盐与溢流: 将 C. 3. 2 沉淀与溢流工序中溢流清液至本工序, 经水份自然蒸发至饱结晶得结晶硫酸钠副产品, 其结晶后溢流清液至 D. 2. 7 结晶与溢流工序;

C. 3. 5 陈化: 将步骤 C. 3. 3 洗涤后含铝滤饼至装有质量百分比浓度为 10%NaOH 溶液的陈化池内陈化 24 小时后, 得沉淀底流至下步骤 C. 3. 5 过滤与洗涤;

C. 3. 6 过滤与洗涤: 将沉淀底流至过滤系统进行固液分离与洗涤; 洗涤后滤饼为氢氧化铝半成品至步骤 C. 3. 7 干燥, 滤液返回上步骤 C. 3. 5 的陈化池; 滤饼洗涤水经循环使用后至中储 2;

C. 3. 7 干燥: 将上步骤 C. 3. 5 所得洗涤滤饼在温度 100 ~ 200℃、时间 60 ~ 120 分钟条

件下干燥，得干燥物料；

C. 3.8 研磨：将干燥物料至研磨机研磨后为氧化铝产品；

D. 硅提取与硅产品制备：将一浸滤饼中所含二氧化硅溶出提取与制备超细水合二氧化硅

D. 1 硅溶出提取

D. 1.1 二段加热碱浸：本工序使用的滤饼来自于步骤 B. 3 过滤与洗涤；浸出时按滤饼与碱浸溶剂重量：体积比为 1:3 ~ 8 至反应釜；碱浸溶剂是质量百分比浓度为 12% ~ 16%NaOH；碱浸溶剂配制方法有两种，相应的，二浸方法为：其一；用商品液碱配制：将质量百分比浓度为 32% 或 42% 的 NaOH 液碱加水配制成 12% ~ 16%NaOH，配制好的碱浸溶剂加热至 90℃后，在加热搅拌下把滤饼加入反应釜，加热至 95℃ ~ 120℃后，持续加热搅拌 2.5 小时，之后将其釜内二浸混合液热态下至下步骤 D. 1.2 保温中储 3，搅拌速度 200 ~ 250 转 / 分；其二；用商品固碱配制：按滤饼：碱浸溶剂其重量：体积比为 1:3 ~ 8 的碱浸溶剂所需用的水量将 60℃热水至反应釜，在加热搅拌下把滤饼加入反应釜，再按配制碱浸溶剂质量百分比浓度为 12% ~ 16%NaOH 所需用的固碱量加入固态 NaOH 后，加热至 95℃ ~ 120℃后，持续加热搅拌 2.5 小时，之后将其釜内二浸混合液热态下至下步骤 D. 1.2 保温中储 3，搅拌速度 200 ~ 250 转 / 分；重量：体积比是 g : ml 或 Kg : L 或 t : m³；

D. 1.2 保温中储 3：将上步骤 D. 1.1 二浸混合液至中储 3 进行保温储存后至下步骤 D. 1.3 过滤与洗涤；

D. 1.3 过滤与洗涤：将储存后的二浸混合液经过滤系统进行固液分离与洗涤；二浸滤液至硅产品制备工序的步骤 D. 2.1 分散与凝胶，滤饼用热态质量百分比浓度为 1 ~ 3%NaOH 碱溶液反复洗涤；循环洗涤后的碱溶液至中储 4，再用热水循环洗涤滤饼，用水洗涤后的滤饼废弃填埋，洗涤水储存循环使用后至中储 4；

D. 1.4 中储 4：将上步骤 D. 1.3 过滤与洗涤循环洗涤后硅含量较高的碱液和洗涤水至本工序储存后至 D. 1.1 二浸工序，作为二浸工序碱浸溶剂配剂用水；

D. 2 硅产品制备

D. 2.1 分散与凝胶：将 D. 1.3 二浸滤液至反应釜，在搅拌下按制备液与分散剂体积比 1:2 ~ 3 加入质量百分比浓度为 8% ~ 14%NaCl 溶液作为一次分散剂，之后将温度升至 60℃后至下步骤；

首次制备硅产品 NaCl 作为一次分散剂，其余可用后续步骤 D. 2.4 隔离与老化沉淀的溢流清液配制成等浓度盐含量溶液作一次分散剂；

D. 2.2 升温与 pH 调节：将上步骤制备液在加热保温 60℃、搅拌下加入质量百分比浓度为 10% 硫酸溶液调节制备液 pH 至 7.0 后至下步骤；

D. 2.3 分散与升温：按制备液与二次分散剂体积比 100:2.5 ~ 10 加入二次分散剂乙醇，将制备液升温至 80℃后至隔离与老化工序；

D. 2.4 隔离与老化：按制备液与隔离剂体积比 100:2.5 ~ 10 加入隔离剂丙三醇，在 80℃温度、持续搅拌 15 分钟后，保温 80℃老化 20 分钟得老化混合液；

D. 2.5 沉淀与溢流：将老化混合液至本工序进行沉淀溢流，溢流清液至步骤 D. 2.7 结晶与溢流；沉淀底流至下步骤；

D. 2.6 过滤与洗涤：将上步骤沉淀底流至过滤与洗涤系统进行固液分离与洗涤；滤液

返回上步骤沉淀与溢流；洗涤滤饼至步骤 D. 2. 8 干燥；滤饼洗涤水循环使用后至中储 4；

D. 2. 7 结晶与溢流：将步骤 D. 2. 5 的溢流清液至本工序；其大部分溢流液至 D. 2. 1 分散与凝胶工序中作为一次分散剂，另一部分溢流清液至 C. 3. 4 晒盐与溢流；本工序溢流清液经多频次作为一次分散剂循环使用后池内硫酸钠含量会不断增大直至饱和结晶，所得结晶盐为副产品结晶硫酸钠；

D. 2. 8 干燥：将上步骤 D. 2. 6 所得洗涤滤饼在温度 80℃、时间 60 ~ 120 分钟条件下干燥，得干燥物料；

D. 2. 9 研磨：将干燥物料至研磨机，研磨后物料为超细水合二氧化硅产品。

2. 如权利要求 1 所述的一种用粉煤灰生产超细白炭黑和氢氧化铁、氧化铝的方法，其特征在于还包括下述步骤：

E. 含氟气体吸收与其产品制备：将一浸产生的含氟气体吸收并制备 AlF_3 产品

E. 1 含氟气体吸收：将步骤 B. 1 一浸所产含氟气体由釜顶部排气设施引入吸收塔底部进气口进行吸收，吸收剂为氢氧化铝溶液经吸收塔顶部喷淋设施喷淋，得吸收液至下步骤；

E. 2 沉淀与溢流：将吸收液至本工序，沉淀后溢流清液继续作为吸收剂至下步骤 E. 3 循环吸收，沉淀底流至步骤 E. 4 过滤与分离；

E. 3 循环吸收：将上步骤沉淀后的溢流清液至循环槽后作为吸收剂至吸收塔顶部喷淋设施喷淋进行循环吸收；当沉淀后清液含 Al 量较低时关闭此循环系统，启动另一备用循环系统；同时将循环槽低铝吸收液至储存设施储存后作为 B. 1 一浸过程中浸液蒸发后的补充用水返回步骤 B. 1 一浸工序，之后向循环槽补充等量 C. 1. 6 沉淀与溢流工序溢流清液即新氢氧化铝溶液；

E. 4 过滤与分离：将步骤 E. 2 沉淀与溢流所得沉淀底流经过滤系统进行固液分离与洗涤；滤饼为三氟化铝 AlF_3 至步骤 E. 5 干燥，滤液返回 E. 3 循环吸收的循环槽；循环洗涤后的滤饼洗涤水与循环槽低铝溶液一起储存，作为一浸补充用水；

E. 5 干燥：将上步骤 E. 4 所得滤饼在温度 80℃、时间 60 ~ 120 分钟条件下干燥，得干燥物料；

E. 6 研磨：将上步骤干燥后物料至研磨机进行研磨后为 AlF_3 产品。

用粉煤灰生产超细白炭黑、氢氧化铁和氧化铝的方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉煤灰资源化、经济精细化利用的方法 ;特别是一种以火力发电、供热生产中所产粉煤灰为原料,生产超细水合二氧化硅(即超细白炭黑)、氢氧化铁、氧化铝与三氟化铝产品的方法。

背景技术

[0002] 粉煤灰系火力发电、供热生产中粉煤燃烧后的产物。其主要可利用物质有 Al、Fe、Si。其中 SiO₂ 含量最高为 40% ~ 60%, 亦之氧化铝 20% ~ 30%、氧化铁 4% ~ 20%。依据检测结果不难看出 ;其可作为很好的物产资源。我国是一个火力发电与供热大国,随着火力发电与供热业的飞速发展,粉煤灰的年产生量也在日益增大 ;据不完全统计 ;我国年产量早已突破亿吨 ;加之各火力供热与发电业为解决环保问题防止粉煤灰环境污染填埋坑已储存的量,粉煤灰现拥有量非常巨大。而粉煤灰的日益增加带来占地面积大、环境影响、粉煤灰资源科学利用问题日益突出。近年来,随着人们对粉煤灰关注度的日益提高和对粉煤灰开发利用认知度的提高,对其开发力度也在迅速提高。尽管如此,虽取得一定的成效,但其开发利用水平仅仅限于建材行业,并且粉煤灰的利用量很低,不足 5%,仅处于开发利用的初级阶段 ;与将粉煤灰作为资源开发利用水平较高的美国相比相差很大。就其主要原因而言,关键在于缺乏从其化学组成入手进行综合利用。近年来国内虽出现较少的从粉煤灰化学组成入手进行铝、铁的开发利用的成果,但其由于铝、铁物质浸出率低下等问题,致使其综合利用技术的推广与应用举步为艰。例如 ;国内利用酸浸法制备水处理剂。由于浸出中 Al ~ Fe ~ Si 键无法打开等问题,致使水处理剂产量低下,产品成本过高和所开发出的产品单一,导致无法进行工业化生产。由此可知 :粉煤灰利用中 Al、Fe 物质浸出率低下和所开发的物质单一成本过高,是导致粉煤灰化学组成综合利用技术推广、应用受阻成为关键难点问题。

[0003] 业内人员周知,粉煤灰从其化学组成分析具有以下特点 :其一,硅、铝、铁含量较高且产出量巨大,可作为丰富物产资源 ;其二,受其自身玻璃体难溶等因素影响,常规液相浸出方式有用物质浸出率低下成为关键难点问题。所以提高浸出率问题是解决问题的关键所在。因此如何解决关键难题,进一步科学合理、经济精细化充分利用粉煤灰自身化学组成特点,集国内外现有相关经典、成熟技术优势,创新解决关键问题,将粉煤灰作为资源进行开发与利用,使其成为工艺简单、经济合理、产品多元、实效性强的生产技术,便显得十分重要和意义重大 ;同时也是解决粉煤灰现存问题的关键。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题在于提供一种用粉煤灰生产超细白炭黑和氢氧化铁、氧化铝的方法 ;该方法有用物质浸出率高,制作成本低。

[0005] 本发明解决上述技术问题所采取的技术方案如下 :一种用粉煤灰生产超细白炭黑和氢氧化铁、氧化铝的方法,其特征在于 :以粉煤灰为原料,以硫酸、烧碱溶液为溶剂 ;将粉

煤灰经研磨、一段加热助溶酸浸、过滤与洗涤；所得滤液用于制备氢氧化铁与氧化铝；一浸过滤后所得滤饼用于制备超细白炭黑；具体步骤包括：

[0006] A. 研磨：将粉煤灰经研磨机研磨至 200 微米以下粉体；

[0007] B. 铝-铁的提取：研磨后的粉煤灰采用助溶加热酸浸方式进行铝-铁提取；

[0008] B. 1 一段加热助溶酸浸(简称一浸)：首次浸出按酸浸溶剂浓度 2 ~ 4mol 配水量将 60°C 热水至浸出釜内，在加热搅拌下再按粉煤灰：酸浸溶剂固液比为 1:8 ~ 10 加入粉煤灰后，再按酸浸溶剂浓度 2 ~ 4mol 配硫酸量加入浓硫酸至浸出釜内后，再按粉煤灰：助溶药剂固：固重量比 100:16 ~ 22 加入助溶药剂 NaF 后，持续加热搅拌 4 ~ 6 小时后至保温中储 1；

[0009] 之后均采用循环浸出，即将中储 1 的溢液或 B5 结晶与溢流工序中溢流液加入浓硫酸配制成与首次浸出等浓度酸浸溶剂进行加热助溶浸出；其操作步骤：先将中储 1 沉淀后溢流液至反应釜内，在加热搅拌下加入助溶剂和粉煤灰后，再加入与前次浸出等浓度酸浸溶剂配剂用量的浓硫酸；其它条件与前次浸出相同；工艺条件：搅拌速度 200 ~ 250 转/分，一浸加热温度 95°C ~ 120°C；

[0010] B. 2 保温储存 1 (简称中储 1)：将酸浸后的混合液至设有溢流的锥形保温储存罐，储存沉淀后的底流至步骤 B. 3 过滤与洗涤；沉淀后溢流清液加浓硫酸配制成一浸等浓度酸浸溶剂返回步骤 B. 1 一浸；

[0011] B. 3 过滤与洗涤：将储存沉淀后的底流至过滤系统进行固液分离与洗涤；滤饼至步骤 D. 1. 1 二段加热碱浸工序提取 SiO₂；滤液至步骤 B. 5 结晶与溢流；滤饼洗涤水循环使用后至步骤 B. 4 保温储存 2；

[0012] B. 4 保温储存 2 (简称中储 2)：将滤饼循环洗涤后的洗涤水至保温储罐储存，分别用于步骤 B. 1 一浸中浸液蒸发后的补充用水，当铝-铁含量较高时至步骤 C. 1. 1 结晶体溶解用水；

[0013] B. 5 结晶与溢流：将步骤 B. 3 循环浸出过滤后的滤液至本工序进行结晶，结晶后的结晶底流至步骤 B. 6 过滤与分离；结晶后溢流液返回步骤 B. 1 一浸，按一浸酸浸溶剂等浓度加入浓硫酸配制成酸浸溶剂；

[0014] B. 6 过滤与分离：将步骤 B. 5 所得结晶底流至本工序过滤与分离，过滤后结晶体至步骤 C. 1 铝-铁分离，滤液至步骤 B. 5 结晶与溢流；设备和设施洗涤水循环利用后至 B. 4 中储 2；

[0015] C. 铝-铁分离与铝、铁产品制备；

[0016] C. 1 铝-铁分离：将结晶体中的铝与铁进行分离；

[0017] C. 1. 1 结晶体溶解：将步骤 B. 6 过滤后结晶体至加热搅拌桶，之后按结晶体与溶剂水固液比 1:2 ~ 5 加入中储 2 中的洗涤水，在搅拌下加热至 25°C 使结晶体溶解后得溶液；搅拌速度 200 ~ 250 转/分；

[0018] C. 1. 2 脱酸：将溶液至中和搅拌桶，之后缓慢加入熟石灰，将溶液 pH 调节至 2.8 ~ 3.0 得脱酸混合液；

[0019] C. 1. 3 过滤与洗涤：将脱酸混合液至过滤与洗涤系统与进行固液分离洗涤，滤液至步骤 C. 1. 4 沉淀与溢流；滤饼为副产品石膏；滤饼洗涤水循环使用后至中储 2；

[0020] C. 1. 4 沉淀与溢流：将步骤 C. 1. 3 所得滤液进行沉淀，沉淀后溢流清液至下步骤

C. 1. 5 氧化与 pH 调节, 沉淀后底流至步骤上 C. 1. 3 过滤与洗涤进行液固分离, 滤液与滤饼走向与 C. 1. 3 相同;

[0021] C. 1. 5 氧化与 pH 调节: 将溢流清液至反应釜, 在加热搅拌下升温至 60 ~ 70°C, 按制备液与氧化剂体积比 100 : 6 ~ 10 向釜内加入氧化剂次氯酸钠后, 持续加热保温在 60 ~ 70°C、搅拌 20 分钟, 加入质量百分比浓度为 10%NaOH 溶液(以下同)调节釜内溶液 pH 至 4. 0, 将溶液温度升至 80°C 后保持 30 分钟, 得混合液;

[0022] C. 1. 6 沉淀与溢流: 将混合液至本工序进行沉淀后, 底流至下步骤 C. 1. 7 过滤与洗涤, 溢流清液分两路: 一路至铝产品制备工序, 另一路作为一浸中所产含氟气体吸收系统吸收剂制备三氟化铝产品;

[0023] C. 1. 7 过滤与洗涤: 将上步骤 C1. 6 沉淀后底流至过滤系统进行固液分离与洗涤; 滤饼至步骤 C. 2. 1 陈化, 滤液返回步骤 C. 1. 6 沉淀与溢流; 滤饼洗涤水经循环使用后至中储 2; 滤液为含铝溶液, 滤饼为含铁滤饼;

[0024] C. 2 氢氧化铁产品制备: 用含铁滤饼制备氢氧化铁产品;

[0025] C. 2. 1 陈化: 将步骤 C. 1. 7 所得滤饼至装有 10%NaOH 溶液的陈化池内陈化 24 小时后, 得沉淀底流;

[0026] C. 2. 2 过滤与洗涤: 将沉淀底流至过滤系统进行固液分离与洗涤; 滤饼为氢氧化铁半成品至步骤 C. 2. 3 干燥, 滤液返回上步骤 C. 2. 1 的陈化池; 滤饼洗涤水经循环使用后至中储 2;

[0027] C. 2. 3 干燥: 将上步骤 C. 2. 2 所得滤饼在温度 100 ~ 200°C、时间 60 ~ 120 分钟条件下干燥, 得干燥物料;

[0028] C. 2. 4 研磨: 将干燥物料至研磨机研磨得氢氧化铁产品;

[0029] C. 3 铝产品制备: 用含铝溶液制备固态氧化铝产品;

[0030] C. 3. 1 pH 调节: 将步骤 C. 1. 6 的溢流清液至反应釜, 在搅拌下将釜内制备液升至 60 ~ 70°C, 而后向釜内加入 10%NaOH 溶液, 调节釜内溶液 pH 至 5. 3, 再将溶液温度升至 80°C, 保温 30 分钟后得调节混合液;

[0031] C. 3. 2 沉淀与溢流: 将调节混合液至本工序进行沉淀与溢流, 沉淀底流至下步骤 C. 3. 3 过滤与洗涤工序, 沉淀后溢流清液将其配制成步骤 D. 2. 1 分散与凝胶所要求的等浓度盐量的分散剂后至 D. 2. 1 分散与凝胶;

[0032] C. 3. 3 过滤与洗涤: 将上步骤 C. 3. 2 所得沉淀底流至过滤系统进行固液分离与洗涤; 洗涤后滤饼为含铝滤饼至下步骤 C. 3. 4 陈化; 滤液返回上步骤 C. 3. 2 沉淀与溢流; 滤饼洗涤水经循环使用后至步骤 B. 4 中储 2;

[0033] C. 3. 4 晒盐与溢流: 将 C. 3. 2 沉淀与溢流工序中溢流清液至本工序, 经水份自然蒸发至饱结晶得结晶硫酸钠副产品, 其结晶后溢流清液至 D. 2. 7 结晶与溢流工序;

[0034] C. 3. 5 陈化: 将步骤 C. 3. 3 洗涤后含铝滤饼至装有 10%NaOH 溶液的陈化池内陈化 24 小时后, 得沉淀底流至下步骤 C. 3. 5 过滤与洗涤;

[0035] C. 3. 6 过滤与洗涤: 将沉淀底流至过滤系统进行固液分离与洗涤; 洗涤后滤饼为氢氧化铝半成品至步骤 C. 3. 7 干燥, 滤液返回上步骤 C. 3. 5 的陈化池; 滤饼洗涤水经循环使用后至中储 2;

[0036] C. 3. 7 干燥: 将上步骤 C. 3. 5 所得洗涤滤饼在温度 100 ~ 200°C、时间 60 ~ 120 分

钟条件下干燥，得干燥物料；

[0037] C. 3. 8 研磨：将干燥物料至研磨机研磨后为氧化铝产品；

[0038] D. 硅提取与硅产品制备：将一浸滤饼中所含二氧化硅溶出提取与制备超细水合二氧化硅

[0039] D. 1 硅溶出提取

[0040] D. 1. 1 二段加热碱浸(简称二浸)：本工序使用的滤饼来自于步骤 B. 3 过滤与洗涤；浸出时按滤饼(重量)：碱浸溶剂(体积)比为 1：3～8 至反应釜；碱浸溶剂是浓度 12%～16%NaOH；碱浸溶剂配制方法有两种，相应的，二浸方法为：其一；用商品液碱配制：将 32%或 42%的 NaOH 液碱加水配制成 12%～16%NaOH，配制好的碱浸溶剂加热至 90℃后，在加热搅拌下把滤饼加入反应釜，加热至 95℃～120℃后，持续加热搅拌 2.5 小时，之后将其釜内二浸混合液热态下至下步骤 D. 1. 2 保温中储 3，搅拌速度 200～250 转/分；(浸出前，将配制好的碱浸溶剂温度加热至 90℃后，进入反应釜进行浸出；目的是减少二浸达到浸出设计温度所用加热时间)其二；用商品固碱配制：按滤饼：碱浸溶剂其重量：体积比为 1：3～8 的碱浸溶剂所需用的水量将 60℃热水至反应釜，在加热搅拌下把滤饼加入反应釜，再按配制碱浸溶剂 12%～16%NaOH 所需用的固碱量加入固态 NaOH 后，加热至 95℃～120℃后，持续加热搅拌 2.5 小时，之后将其釜内二浸混合液热态下至下步骤 D. 1. 2 保温中储 3，搅拌速度 200～250 转/分；重量：体积比是 g：ml 或 Kg：L 或 t：m³；

[0041] D. 1. 2 保温中储 3(简称中储 3)：将上步骤 D. 1. 1 二浸混合液至中储 3 进行保温储存后至下步骤 D. 1. 3 过滤与洗涤；以缩短二浸反应釜浸出完成后占用时间，提高其有效工作时间和消除由于快速温降形成胶态所导致的过滤不畅；

[0042] D. 1. 3 过滤与洗涤：将储存后的二浸混合液经过滤系统进行固液分离与洗涤；二浸滤液至硅产品制备工序的步骤 D. 2. 1 分散与凝胶，滤饼用热态 1～3%NaOH 碱溶液反复洗涤；循环洗涤后的碱溶液至中储 4，再用热水循环洗涤滤饼，用水洗涤后的滤饼废弃填埋，洗涤水储存循环使用后至中储 4；

[0043] D. 1. 4 中储 4：将上步骤 D. 1. 3 过滤与洗涤循环洗涤后硅含量较高的碱液和洗涤水至本工序储存后至 D. 1. 1 二浸工序，作为二浸工序碱浸溶剂配剂用水；

[0044] D. 2 硅产品制备

[0045] D. 2. 1 分散与凝胶：将 D. 1. 3 二浸滤液至反应釜，在搅拌下按制备液与分散剂体积比 1：2～3 加入质量百分比浓度为 8%～14%NaCl 溶液作为一次分散剂，之后将温度升至 60℃后至下步骤；

[0046] 首次制备硅产品 NaCl 作为一次分散剂，其余可用后续步骤 D. 2. 4 隔离与老化沉淀的溢流清液配制成等浓度盐含量溶液作一次分散剂；

[0047] D. 2. 2 升温与 pH 调节：将上步骤制备液在加热保温 60℃、搅拌下加入质量百分比浓度为 10% 硫酸溶液调节制备液 pH 至 7.0 后至下步骤；

[0048] D. 2. 3 分散与升温：按制备液与二次分散剂体积比 100：2.5～10 加入二次分散剂乙醇，将制备液升温至 80℃后至隔离与老化工序；

[0049] D. 2. 4 隔离与老化：按制备液与隔离剂体积比 100：2.5～10 加入隔离剂丙三醇，在 80℃温度、持续搅拌 15 分钟后，保温 80℃老化 20 分钟得老化混合液；

[0050] D. 2. 5 沉淀与溢流：将老化混合液至本工序进行沉淀溢流，溢流清液至步骤 D. 2. 7

结晶与溢流 ;沉淀底流至下步骤 ;

[0051] D. 2. 6 过滤与洗涤 :将上步骤沉淀底流至过滤与洗涤系统进行固液分离与洗涤 ;滤液返回上步骤沉淀与溢流 ;洗涤滤饼至步骤 D. 2. 8 干燥 ;滤饼洗涤水循环使用后至中储 4 ;

[0052] D. 2. 7 结晶与溢流 :将步骤 D. 2. 5 的溢流清液至本工序 ;其大部分溢流液至 D. 2. 1 分散与凝胶工序中作为一次分散剂,另一部分溢流清液至 C. 3. 4 晒盐与溢流 ;本工序溢流清液经多频次作为一次分散剂循环使用后池内硫酸钠含量会不断增大直至饱和结晶,所得结晶盐为副产品结晶硫酸钠 ;

[0053] D. 2. 8 干燥 :将上步骤 D. 2. 6 所得洗涤滤饼在温度 80° C、时间 60 ~ 120 分钟条件下干燥, 得干燥物料 ;

[0054] D. 2. 9 研磨 :将干燥物料至研磨机,研磨后物料为超细水合二氧化硅产品。

[0055] 进一步的,本发明还对一段加热助溶酸浸过程中所产生的含氟气体加以利用,所以,本发明还包括下述步骤 :

[0056] E. 含氟气体吸收与其产品制备 :将一浸产生的含氟气体吸收并制备 AlF_3 产品

[0057] E. 1 含氟气体吸收 :将步骤 B. 1 一浸所产含氟气体由釜顶部排气设施引入吸收塔底部进气口进行吸收, 吸收剂为氢氧化铝溶液经吸收塔顶部喷淋设施喷淋, 得吸收液至下步骤 ;

[0058] E. 2 沉淀与溢流 :将吸收液至本工序,沉淀后溢流清液继续作为吸收剂至下步骤 E. 3 循环吸收,沉淀底流至步骤 E. 4 过滤与分离 ;

[0059] E. 3 循环吸收 :将上步骤沉淀后的溢流清液至循环槽后作为吸收剂至吸收塔顶部喷淋设施喷淋进行循环吸收 ;当沉淀后清液含 Al 量较低时关闭此循环系统,启动另一备用循环系统 ;同时将循环槽低铝吸收液至储存设施储存后作为 B. 1 一浸过程中浸液蒸发后的补充用水返回步骤 B. 1 一浸工序, 之后向循环槽补充等量 C. 1. 6 沉淀与溢流工序溢流清液即新氢氧化铝溶液 ;

[0060] E. 4 过滤与分离 :将步骤 E. 2 沉淀与溢流所得沉淀底流经过滤系统进行固液分离与洗涤 ;滤饼为三氟化铝 AlF_3 至步骤 E. 5 干燥,滤液返回 E. 3 循环吸收的循环槽 ;循环洗涤后的滤饼洗涤水与循环槽低铝溶液一起储存,作为一浸补充用水 ;

[0061] E. 5 干燥 :将上步骤 E. 4 所得滤饼在温度 80° C、时间 60 ~ 120 分钟条件下干燥, 得干燥物料 ;

[0062] E. 6 研磨 :将上步骤干燥后物料至研磨机进行研磨后为 AlF_3 产品。

[0063] 本发明的生产工艺路线有两条,第一条生产工艺由两步法组成 :将预处理后的粉煤灰至第一步 :通过创新采用粉煤灰助溶浸出技术,即 :一段加热浸出将 Al、Fe 提取与其产品制备工艺相结合,生产氢氧化铁、氧化铝产品 ;第二步 :采用吸收法 :将一段浸出中所产含氟气体通过 Al-Fe 分离工序除铁后氢氧化铝清液作吸收剂制备氟化铝产品 ;第二条生产工艺由一步法组成 :即第三步 :二段浸出硅提取与硅产品制备工艺相结合生产超细白炭黑产品。

[0064] 本发明的技术要点如下 :

[0065] 1. 步骤 A 研磨工序将粉煤灰的粒度保持在 200 微米以下,以确保 Al、Fe、Si 的提取率 ;

[0066] 2. 步骤 B. 1 一段加热酸浸, 通过浸液循环达到浸液中 Al、Fe 离子浓度增大至饱和和结晶, 以提高 Al、Fe 产品的制备率和降低配制酸浸溶剂时浓硫酸的加入量, 从而降低产品的制备成本的目的;

[0067] 3. 步骤 B. 2 中储 1 与步骤 D. 1. 2 中储 3 主要是为提高反应釜和过滤设备作业率而设; 为了减少储罐内溶液温降, 该装置应在外表面增设保温层, 以避免因溶液急剧温降形成硅胶类物质影响其下步骤过滤顺畅;

[0068] 4. 步骤 B. 5 结晶与溢流: 通过一浸滤后液加浓硫酸配制成与前次浸出等浓度酸浸溶剂进行一浸循环浸出达到其浸后滤液结晶的目的;

[0069] 5. 步骤 C. 1. 1 结晶体溶解, 应注意结晶体充分溶解后方可进入下一个工序;

[0070] 6. 步骤 C. 1. 2 脱酸是为降低 NaOH 消耗, 从而降低中和成本而设, 脱酸时应将熟石灰制成粉态方可加入脱酸罐内进行脱酸, 否则会因熟石灰块大影响搅拌和脱酸效果;

[0071] 7. 步骤 C. 1. 5 氧化与 pH 调节是实现铁铝分离的关键工序。该工序主要是将制备液铁离子中二价铁通过用氯碱生产系统尾氯吸收液次氯酸钠作氧化剂进行氧化, 将二价铁转变成三价铁, 再经 pH 调节将三价铁转变成氢氧化铁, 从而实现铝铁分离的目的;

[0072] 8. 步骤 B. 6 过滤与分离工序过滤后, 设备和设施应及时清洗。避免因溶液再次结晶堵塞设备设施, 影响下次过滤;

[0073] 9. 步骤 C. 1. 5 氧化与 pH 调节工序氧化中, 应将氧化剂加入管伸向反应釜底部, 以提高制备液的氧化效率;

[0074] 10. 步骤 C. 1. 5 氧化与 pH 调节工序氧化时会产生一定量氯气, 因此对其含氯尾气必须建立吸收系统。含氯尾气吸收选用 10% 的氢氧化钠溶液作吸收剂。吸收后近饱和的吸收液返回步骤 C. 1. 5 氧化与 pH 调节工序;

[0075] 11. 步骤 C. 1. 3 与步骤 D. 1. 3 过滤与洗涤工序中滤饼的洗涤是很重要的环节, 因此滤饼洗涤时必须用沸水反复洗涤力争滤饼中可溶性物质的富集最小化;

[0076] 12. 步骤 E. 4. 1 与步骤 E. 4. 3 制备液需经两次分散, 是实现水合二氧化硅达到超细级的关键环节, 因此须按规定操作;

[0077] 13. 各产品制备段滤饼的洗涤应用沸水进行洗涤, 洗涤后的洗涤水应循环使用。循环使用后的洗涤水返回各自洗涤水中储罐, 并用于各自生产工艺中, 以节省大量新水的使用量。

[0078] 本发明的有益效果主要在于:

[0079] 1、创新采用粉煤灰助溶浸技术进一步提高了有用物质的提取率

[0080] 从根本上更好地解决了传统的粉煤灰浸出方式有用物质浸出率低下无法实现工业化利用的难题。粉煤灰助溶浸出技术通过在浸出中加入氟化物, 将 Al ~ Si 键断开, 大大提高了 Al、Fe 的溶解率。另外, 也为二浸硅的浸出溶解提高提取率打下良好的基础。因此采用粉煤灰助溶浸出技术可成为粉煤灰化学组份利用资源化、工业化有力的保障;

[0081] 2、集国内外相关产品制备技术优势开发适应市场需求产品

[0082] 据产品市场需求将粉煤灰助溶浸出法与经典、成熟 Al、Fe、Si 相关产品生产技术结合是本新技术发明的一大特点。由此将粉煤灰利用产品多元、附加值更高化得已实现, 彻底解决了粉煤传统利用中产品开发单一、附加值低等难点问题;

[0083] 3、将清洁、环保、循环经济、增效理念贯穿于整个生产工艺中

[0084] 3.1 将一段助溶浸出中产生的含氟气体采用吸收法制备氟化铝产品。即利用铝铁分离后的氢氧化铝清液作吸收剂,利用一浸中所产含氟气体为氟原料生产氟化铝产品;

[0085] 3.2 将一浸采用循环浸出方式,可节省酸浸溶剂配剂用浓硫酸至少 50%。从而节省大量酸浸成本;

[0086] 3.3 将生产工艺中滤饼循环洗涤后的洗涤水回用于生产工艺中,大大节省新水用量;

[0087] 3.4 将铝、硅产品制备后的含盐硫酸钠清液作为硅产品制备中分散与凝胶工序中一次分散剂用于其中,不但可大量节省分散剂 NaCl,而且可节省大量新水;

[0088] 3.5 脱酸工序选用熟石灰粉进行脱酸,不但可节省大量 NaOH 固碱或液碱,而且可产出副产品石膏,进一步增加了经济效益;

[0089] 4、注重工艺细节处理把提高效益落到实处

[0090] 本发明是将粉煤灰助溶浸出技术与集国内外相关产品制备技术优势有机结合,并在此基础上加以改进与创新,通过大量实验加以验证、总结归纳优化整合而成;其针对上述粉煤灰综合利用问题,所采用的创新与改进点是:首先,采用两段浸出即一段助溶循环加热酸浸与二段加热碱浸方式相结合,以此可将粉煤灰有用物质总溶解率由 15% ~ 20% 增至 75% ~ 85%;其次,一段加热酸浸后氢氧化铁制备工艺中氧化与 pH 调节工序采用氧化时含氯气体用稀碱液吸收,并且循环吸收后的吸收液返回氧化与 pH 调节工序作氧化剂,大大地减少了氧化剂外进量;第三,金属氢氧化物产品制备工艺中采用粉煤灰 Al ~ Fe 分离工艺,为 Al、Fe 化工产品的多元化、系列化打下良好的基础;第四,在硅产品制备中采用两次分散、一次隔离技术,同时 pH 调节中将常规盐酸溶液调节改为硫酸溶液调节,在提升产品等级的同时,进一步降低了产品制备成本;第五,硅产品制备中将硅产品制备沉淀后含硫酸钠溢流清液作为一次分散剂用于凝胶与 pH 调节工序,大大降低了 NaCl 的用量,进一步节省大量工艺成本。

具体实施方式

[0091] 各个实验例所用的原料来源如下:

[0092] 粉煤灰:来自金昌市某热电站,其主要化学组成见表 1。

[0093] 表 1 金昌市某热电站粉煤灰主要化学组成

[0094]

组成名称	Al	Fe	SiO ₂ :
含量%	17.99	8.50	38.09

[0095] 硫酸:来自某集团公司冶炼烟气制酸化工厂;

[0096] 氢氧化钠:来自某集团公司化工厂氯碱生产系统 42% 液碱;

[0097] 氧化剂次氯酸钠来自某集团公司化工厂氯碱生产系统中尾氯吸收系统;

[0098] NaCl:来自某化学药剂厂;乙醇:来自某化学试剂厂;丙三醇:来自某化学试剂厂。

[0099] 实验实例 1

[0100] 1. 研磨 :将粉煤灰至研磨机进行研磨至 200 微米以下至一浸工序 ;

[0101] 2. 铝铁提取 :

[0102] 2.1 一浸 :将 100g 研磨后粉煤灰至烧杯中 , 再按粉煤灰与 2Mo1 酸浸溶剂比为 1 : 8 固液比水的用量加入 60℃ 热水 700ml 后 , 再将装液烧杯移入装有水的水浴锅内 , 在加热搅拌下再加入 100ml 93% 浓硫酸后 , 烧杯内溶液温度迅速上升 , 此时按粉煤灰与助溶剂剂比为 100 :22 重量比加入 22g 无水 NaF 后 , 在搅拌下加热浸出 6 小时后至中储 1 工序 , 搅拌速度为 :200 转 / 分 ;水浴锅设置温度为 95℃ ,

[0103] 2.2 中储 1 :将上步装有浸后混合液烧杯置于水浴锅外静置 10 分钟后 , 可看见杯内灰渣与清液分层 ; 其沉淀后清液置于另一烧杯以备下次一浸工序进行循环浸出待用 ; 沉淀后底流至下步骤过滤与洗涤工序 ; 一浸滤液循环浸出的操作程序为 : 先将中储 1 沉淀后清液和一浸滤液至于烧杯 , 在加热搅拌下再加入粉煤灰和助溶剂 , 之后按浸液余酸酸度计算出 2Mo1 酸浸溶剂所需浓硫酸量并按此量加入浓硫酸 ; 其它条件与前次浸出相同 ;

[0104] 2.3 过滤与洗涤 :将上步 2.1 中储 1 烧杯装有沉淀后底流至过滤器进行固液分离。滤液装入另一烧杯至 2.3 结晶与溢流工序 ; 洗涤后滤饼集中至 6.1. 二浸工序 ; 反复洗涤后的滤饼洗涤水装入另一烧杯作为结晶体溶解用水至 2.5 结晶体溶解工序 ;

[0105] 2.4 结晶与溢流 :将一浸 2.1 中储 1 溢流液经六次循环浸出后 , 将上步骤 2.2 滤液至另一烧杯 , 冷却、静置 16 小时后 , 看见烧杯内底部有一定厚度的结晶并与清液分层后 , 将清液置于装有中储 1 沉淀后清液的烧杯 , 返回一浸工序作为其酸浸溶剂继续循环浸出 , 其操作方法与循环浸出操作方法相同。烧杯中的结晶底流至下步骤过滤与分离工序 ;

[0106] 2.5 过滤与分离 :将上步沉淀后结晶体底流至过滤器进行过滤 , 滤液装入上步用于步骤 2.4 结晶与溢流工序装有结晶后清液的烧杯 ; 滤饼结晶体至结晶体溶解工序 ;

[0107] 2.6 结晶体溶解 :将上步骤过滤后的结晶装入烧杯中后 , 再按固液比 1 :3 :重量与体积比 , 加入 2.2 过滤与洗涤后的洗涤水 ; 持续搅拌 20 分钟后结晶体溶于液体后至下步骤 3. 氢氧化铁产品制备工艺中 3.1 脱酸工序 ;

[0108] 3. 氢氧化铁产品制备 :是将一浸后溶液中的铁离子制备成氢氧化铁产品 ;

[0109] 3.1 脱酸 :将上步 2.5 结晶体溶解的溶液装入烧杯 , 在搅拌下加入熟石灰粉 , 将制备液 pH 调至 3.0 后至过滤与洗涤工序 ;

[0110] 3.2 过滤与洗涤 :将上步脱酸后混合液至过滤器进行固液分离。滤液至下步 3.3 沉淀与溢流工序 , 洗涤后滤饼为石膏 , 滤饼循环洗涤后的洗涤水装入一浸过滤后滤饼洗涤水的烧杯用于 2.5 结晶体溶解工序溶剂配剂用水 ;

[0111] 3.3 沉淀与溢流 :将上步过滤后液装入烧杯 , 静置 3 小时后可看见杯底有一层白色细小颗粒的沉淀物 ; 将杯中清液装入烧杯至 3.4 氧化与 pH 调节工序 , 沉淀后底流至 2.2 过滤与洗涤工序 ;

[0112] 3.4 氧化与 pH 调节 :将上步过滤后滤液装入烧杯后 , 将烧杯移入装有水的水浴锅内 , 在搅拌下将制备液温度加热至 60C 后 , 按制备液与氧化剂次氯酸钠 100 :4 体积比加入氧化剂次氯酸钠溶液 , 进行氧化 20 分钟后 , 再加入 10%NaOH 溶液 , 将制备液 pH 调节至 4.0 , 制备液呈红色后 , 将制备液温度升至 80℃ , 保持温度持续搅拌 30 分钟后至沉淀与溢流工序 ;

[0113] 3.5 沉淀与溢流 :将上步氧化与 pH 调节后的溶液装入烧杯, 静置沉淀 2 小时后, 出现杯底红色沉淀物后, 将沉淀后的上清液倒入另一烧杯至氧化铝产品制备工艺中 4.1 升温与 pH 调节工序, 沉淀后底流至下步过滤与洗涤工序;

[0114] 3.6 过滤与洗涤 :将上步沉淀后底流至过滤器进行固液分离, 滤液装入上 3.5 步骤装有清液的烧杯, 洗涤后滤饼至陈化工序; 滤饼洗涤液循环使用后装入另一烧杯, 以备下次 2.5 结晶体溶解工序待用;

[0115] 3.7 陈化 :将上步过滤洗涤后滤饼装入装有 10%NaOH 溶液的烧杯中, 静置 24 小时后至下步骤过滤与洗涤工序;

[0116] 3.8 过滤与洗涤 :将上步陈化后的混合液至过滤器进行固液分离; 滤液装入用于陈化的烧杯待下次陈化使用; 洗涤后滤饼装入容器中至干燥工序;

[0117] 3.9 干燥 :将装有滤饼的容器置于干燥箱内进行干燥, 干燥后的物料至研磨工序; 干燥箱设置温度为 150℃, 干燥时间 1.5 小时;

[0118] 3.10 研磨 :将干燥后的物料进行研磨, 研磨后物料为氢氧化铁产品。

[0119] 4. 氧化铝产品制备 :利用烧杯装有上步 3.6 沉淀后上清液进行氢氧化铝制备后, 再依据氢氧化铝特性制备氧化铝产品;

[0120] 4.1 升温与 pH 调节 :将装有上步 3.6 沉淀后上清液的烧杯置于装有水的水浴锅内, 在搅拌下并将烧杯内制备液升温至 60℃后, 加入 10%NaOH 溶液, 将制备液 pH 调节至 5.3 后, 加热至 80℃、搅拌 30 分钟后至下步 4.2 沉淀与溢流工序;

[0121] 4.2 沉淀与溢流 :将上步装有制备液的烧杯静置 3 小时后, 可看见杯内溶液中有沉淀物出现, 将其沉淀后上清液倒入另一烧杯至硅产品制备工艺中 6.2 分散与凝胶工序作为一次分散剂待用, 沉淀后底液至 4.3 过滤与洗涤工序;

[0122] 4.3 过滤与洗涤 :将上步沉淀后底流至过滤器进行固液分离. 滤液装入上步装有上清液的烧杯; 洗涤后滤饼为氢氧化铝; 滤饼洗涤水循环使用后至; 上步骤 2.5 结晶体溶解待用;

[0123] 4.4 陈化 :将上步洗涤后滤饼至装有 10%NaOH 溶液的烧杯中, 静置 24 小时后至下步骤过滤与洗涤工序;

[0124] 4.5 过滤与洗涤 :将上步陈化后底流至本工序进行液固分离; 滤液返回上步用于陈化的烧杯; 洗涤后滤饼至干燥工序; 滤饼循环洗涤后的洗涤水至上步骤 2.5 结晶体溶解待用;

[0125] 4.6 干燥 :将装有滤饼的容器置于干燥箱内干燥后物料至研磨工序; 干燥温度为 150℃, 干燥时间约 1.5 小时;

[0126] 4.7 研磨 :将干燥后的物料进行研磨, 研磨后物料为氧化铝产品。

[0127] 5. 氟化铝产品制备 :利用步骤 2. 一浸中排出的含氟气体通过循环吸收方式制备氟化铝产品;

[0128] 5.1 吸收 : 将步骤 3.5 沉淀与溢流后上清液 100ml 装入吸收瓶后, 再将一浸中烧杯顶部锥形排气罩上的排气管用硅胶管与吸收瓶进气口连接, 再用硅胶管一头与吸收瓶出气管口连接, 连接管另一头与吸收泵进气口连接。一浸开始与结束与吸收泵开停同步。吸收结束后, 将吸收液进行下次一浸重复吸收多次后, 将吸收瓶内吸收液至另一烧杯进行冷却、静置后出现结晶后, 将其吸收液至 5.2 沉淀与溢流工序;

[0129] 5.2 沉淀与溢流 :将上步吸收瓶内吸收液至另一烧杯进行冷却、静置出现结晶后,将静置后上清液倒入另一烧杯作一浸中浸液蒸发后的补充用水,将静置后结晶底流至过滤与分离工序;

[0130] 5.3 过滤与分离 :将上步静置后底流至过滤器进行固液分离. 滤液装入上步骤装有清液的烧杯;滤饼结晶体为氟化铝产品。

[0131] 6. 硅产品制备 :利用一浸后含硅滤渣制备硅产品;

[0132] 6.1 硅溶出提取

[0133] 6.1.1 二浸 :将一浸洗涤后的滤饼 100g 放入烧杯后,再按固液比 1 :5 加入 12% 的 NaOH 碱浸溶剂 500ml 后,将装液烧杯移入装有水的水溶锅内,在搅拌下将烧杯中溶液加热至 95°C 后,浸出 2.5 小时后,至下步骤;

[0134] 6.1.2 过滤与洗涤 :将二浸混合液热态下至过滤器进行固液分离与滤饼洗涤;滤饼先用 500ml、3%NaOH 热态碱液反复洗涤,循环洗涤后的碱水储存继续用于下次滤饼洗涤,当洗涤后碱液含二氧化硅浓度较高时至中储 4 烧杯以备下次二浸碱浸溶剂配剂之用;碱洗后滤饼再用热水反复洗涤,循环洗涤后的滤饼储存废弃;循环洗涤滤饼后的洗涤水至中储 4 存于其烧杯作用与碱洗液相同;得二浸滤液装入烧杯后至 6.2.1 分散与凝胶工序;

[0135] 6.1.3 中储 4 :将上步滤液洗涤水循环洗涤后的洗涤水与 6.7 过滤与洗涤工序中滤饼循环后洗涤水一起储存后至二浸作为碱浸溶剂配剂用水;

[0136] 6.2 硅产品制备;

[0137] 6.2.1 分散与凝胶 :将上步装入二浸后滤液烧杯置于水浴锅内,在搅拌下按制备液与分散剂体积比 1 :2 比例加入 8%NaCl 分散剂 1000ml,其溶液呈半透明胶态液体后,将制备液温度加热至 60°C 后至下步骤升温与 pH 调节工序;

[0138] 6.2.2 升温与 pH 调节 :将上步制备液加热至 60°C 后,再加入 10% 硫酸溶液,将制备液 pH 调节至 7.0 呈现白色乳状后,至下步骤分散与升温工序;

[0139] 6.2.3 分散与升温 :将上步骤的制备液,按制备液与分散剂体积比 100 :8 加入分散剂乙醇 120ml 后,再将制备液温度升至 80°C 后至下步骤隔离与老化工序;

[0140] 6.2.4 隔离与老化 :将上步制备液加热至 80°C 后按制备液与隔离剂体积比 100 :8 加入隔离剂丙三醇 120ml 后,持续搅拌 20 分钟后至下步骤沉淀与溢流工序;

[0141] 6.2.5 沉淀与溢流 :将上步老化后装有混合液的烧杯从水浴锅移出后,静置 6 小时,可看见白色细小微粒的沉淀物后,其上清液倒入另一烧杯,作为步骤 6.2.1 分散与凝胶工序中的分散剂循环使用,其沉淀后的底流至下步骤过滤与洗涤工序;

[0142] 6.2.6 过滤与洗涤 :将上步烧杯装有沉淀后底流至本工序进行固液分离与滤饼洗涤. 滤液装入装有沉淀后清液的烧杯后至步骤 6.2.1 分散与凝胶工序作为一次分散剂配剂之用;洗涤后滤饼至干燥工序;滤饼洗涤水循环使用后作为二浸碱浸溶剂配剂之用;

[0143] 6.2.7 干燥 :将上步洗涤后滤饼至真空干燥机后,设置温度为 80°C,真空度为 : -50pa ;

[0144] 6.2.8 研磨 :将干燥后的物料至研磨器进行研磨,研磨后的物料其粒径低于 20 微米为超细白炭黑产品。

[0145] 实验实例 2

[0146] 1. 研磨 :与实验实例 1 中相同;

[0147] 2. 铝铁提取：

[0148] 2.1 一浸：将 100g 研磨后粉煤灰至烧杯中，再按粉煤灰与 3Mo1 酸浸溶剂比为 1：9 固液比水的用量加入 60℃ 热水 730ml 后，再按粉煤灰与助溶药剂比为 100：16 重量比加入 16g 无水 NaF 后，将装液烧杯移入装有油的水浴锅内，在加热搅拌下再按前述固液比浓硫酸用量加入 170ml 93% 浓硫酸后，反应釜内溶液温度迅速上升，在搅拌、加热浸出下将制备液温度控制在约 120℃，持续浸出 6 小时后至中储 1 工序，搅拌速度为：250 转 / 分；浸出中每隔 1 小时补水 50ml；

[0149] 2.2 中储 1：与实验实例 1 中相同；

[0150] 2.3 过滤与洗涤：与实验实例 1 中相同；

[0151] 2.4 结晶与溢流：与实验实例 1 中相同；

[0152] 2.5 过滤与分离：与实验实例 1 中相同；

[0153] 2.6 结晶体溶解：与实验实例 1 中相同；

[0154] 3. 氢氧化铁产品制备：将一浸后溶液中的铁离子制备成氢氧化铁产品；

[0155] 3.1 脱酸：将上步 2.6 结晶体溶解的溶液装入烧杯，在搅拌下加入熟石灰粉，将制备液 pH 调至 2.9 后至过滤与洗涤工序；

[0156] 3.2 过滤与洗涤：与实验实例 1 中相同；洗涤后滤饼为硫酸钙即石膏；

[0157] 3.3 沉淀与溢流：与实验实例 1 中相同；其沉淀后底流至上步 3.2 过滤与洗涤工序；

[0158] 3.4 氧化与 pH 调节：将上步过滤后滤液装入烧杯后，将烧杯移入装有水的水浴锅内，在搅拌下将制备液温度加热至 60℃ 后，按制备液与氧化剂次氯酸钠 100：10 体积比加入氧化剂次氯酸钠溶液，进行氧化 20 分钟后，再加入 10%NaOH 溶液，将制备液 pH 调节至 4.0 后，制备液呈红色后，将制备液温度升至 80℃，保持温度持续搅拌 20 分钟后至沉淀与溢流工序；

[0159] 3.5 沉淀与溢流：与实验实例 1 中相同；

[0160] 3.6 过滤与洗涤：与实验实例 1 中相同；

[0161] 3.7 陈化：与实验实例 1 中相同；

[0162] 3.8 过滤与洗涤：与实验实例 1 中相同；

[0163] 3.9 干燥：将装有滤饼的容器置于干燥箱内进行干燥，干燥后的物料至研磨工序；干燥箱设置温度为 100℃，干燥时间约 2.0 小时；

[0164] 3.10 研磨：将干燥后的物料进行研磨，研磨后物料为氢氧化铁产品；

[0165] 4. 氧化铝产品制备：与实验实例 1 中相同；

[0166] 4.1 升温与 pH 调节：将装有上步 3.6 沉淀后上清液的烧杯置于装有水的水浴锅内，在搅拌下并将烧杯内制备液升温至 65℃ 后，加入 10%NaOH 溶液，将制备液 pH 调节至 5.3 后，持续加热至 80℃ 搅拌 20 分钟后至下步骤沉淀与溢流工序；

[0167] 4.2 沉淀与溢流：与实验实例 1 中相同；

[0168] 4.3 过滤与洗涤：与实验实例 1 中相同；

[0169] 4.4 陈化：与实验实例 1 中相同；

[0170] 4.5 过滤与洗涤：与实验实例 1 中相同；

[0171] 4.6 干燥：将装有滤饼的烧杯置于干燥箱内干燥后物料至研磨工序；干燥温度为

100℃, 干燥时间 2.0 小时;

[0172] 4.7 研磨:与实验实例 1 中相同。

[0173] 5. 氟化铝产品制备:与实验实例 1 中相同;滤饼结晶体为氟化铝产品;

[0174] 6. 硅产品制备:利用一浸后含硅滤渣制备硅产品;

[0175] 6.1 硅溶出提取

[0176] 6.1.1 二浸:将一浸洗涤后的滤饼 100g 放入烧杯后,再按固液比 1:4 加入 12% 的 NaOH 碱浸溶剂 400ml 后,将装液烧杯移入电热板上,在搅拌下将烧杯中溶液加热控制在约 100℃ 后,浸出 2.0 小时后,至下步过滤与洗涤工序;每隔 1 小时向浸液补充热水 50ml;

[0177] 6.1.2 过滤与洗涤:将二浸滤液热态下至过滤器进行固液分离与滤饼洗涤。滤饼先用 500ml、1%NaOH 热态碱液反复洗涤,循环洗涤后的碱水储存继续用于下次滤饼洗涤,当洗涤后碱液含二氧化硅浓度较高时以备下次二浸碱浸溶剂配剂之用;碱洗后滤饼再用热水反复洗涤,循环洗涤后滤饼储存废弃;循环洗涤滤饼后的洗涤水存于另一烧杯作用与碱洗液相同;得二浸滤液装入烧杯后至 6.2.1 分散与凝胶工序;

[0178] 6.1.3 中储 4:与实验实例 1 中相同;

[0179] 6.2 硅产品制备;

[0180] 6.2.1 分散与凝胶:将上步装入二浸后滤液烧杯置于水浴锅内,在搅拌下按制备液与分散剂体积比 1:3 比例加入实验实例 1 中步骤 6.2.5 沉淀与溢流工序中沉淀后上清液 1200ml,此时溶液呈半透明胶态液体后,在搅拌下将制备液温度加热至 65℃ 后至升温与 pH 调节工序;

[0181] 6.2.2 升温与 pH 调节:与实验实例 1 中相同;

[0182] 6.2.3 分散与升温:完成步骤 6.3 升温与 pH 调节后再按制备液与分散剂体积比 100:8 加入分散剂乙醇 128ml 后,再将制备液温度升至 80℃ 后至隔离与老化工序;

[0183] 6.2.4 隔离与老化:将上步制备液加热至 80℃ 后按制备液与隔离剂体积比 100:8 加入隔离剂丙三醇 128ml 后,持续搅拌 20 分钟后至沉淀与溢流工序;

[0184] 6.2.5 沉淀与溢流:与实验实例 1 中相同;

[0185] 6.2.6 过滤与洗涤:与实验实例 1 中相同;洗涤后滤饼至干燥工序;滤饼洗涤水循环使用后作为二浸碱浸溶剂配剂之用;

[0186] 6.2.7 干燥:将上步洗涤后滤饼至真空干燥机后,设置温度为 80℃,真空度为:-100pa;

[0187] 6.2.8 研磨:与实验实例 1 中相同。

[0188] 实验实例 3

[0189] 1. 研磨:与实验实例 1 中相同;

[0190] 2. 铝铁提取:

[0191] 2.1 一浸:将 100g 研磨后粉煤灰至烧杯中,再按粉煤灰与 4Mol 酸浸溶剂比为 1:10 固液比水的用量加入 60℃ 热水 770ml 后,再将装液烧杯移入装有油的水浴锅内,在加热搅拌下加入 230ml 93% 浓硫酸后,烧杯内溶液温度迅速上升,此时按粉煤灰与助溶药剂比为 100:22 重量比加入 22g 无水 NaF 后,在搅拌下加热浸出 6 小时后至中储 1 工序,搅拌速度为:230 转/分;水浴锅设置温度为 120℃;

[0192] 2.2 中储 1:与实验实例 1 中相同;

- [0193] 2.3 过滤与洗涤 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0194] 2.4 结晶与溢流 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0195] 2.5 过滤与分离 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0196] 2.6 结晶体溶解 :将上步骤过滤后的结晶装入烧杯中后,再按固液比 1 :5 :重量与体积比,加入步骤 2.3 过滤与洗涤后的洗涤水,持续搅拌 20 分钟后结晶体溶于液体后至下步骤 3. 氢氧化铁产品制备工艺中的步骤 3.1 脱酸工序 ;
- [0197] 3. 氢氧化铁产品制备 :将一浸后溶液中的铁离子制备成氢氧化铁产品 ;
- [0198] 3.1 脱酸 :将上步骤 2.6 结晶体溶解的溶液装入烧杯, 在搅拌下加入熟石灰粉, 将制备液 pH 调至 2.8 后至过滤与洗涤工序 ;
- [0199] 3.2 过滤与洗涤 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0200] 3.3 沉淀与溢流 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0201] 3.4 氧化与 pH 调节 :将上步过滤后滤液装入烧杯后, 将烧杯移入装有水的水浴锅内, 在搅拌下将制备液温度加热至 70℃后, 按制备液与氧化剂次氯酸钠 100 :6 体积比加入氧化剂次氯酸钠溶液, 进行氧化 20 分钟后, 再加入 10%NaOH 溶液, 将制备液 pH 调节至 4.0 后, 制备液呈红色后, 将制备液温度升至 80℃,保持温度持续搅拌 20 分钟后至沉淀与溢流工序 ;
- [0202] 3.5 沉淀与溢流 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0203] 3.6 过滤与洗涤 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0204] 3.7 陈化 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0205] 3.8 过滤与洗涤 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0206] 3.9 干燥 :将装有滤饼的容器置于干燥箱内进行干燥,干燥后的物料至研磨工序 ;干燥箱设置温度为 200℃,干燥时间约 1.0 小时 ;
- [0207] 3.10 研磨 :与实验实例 1 中相同。
- [0208] 4. 氧化铝产品制备 :利用烧杯装有上步 3.6 沉淀后上清液进行氢氧化铝制备后,再依据氢氧化铝特性制备氧化铝产品 ;
- [0209] 4.1 升温与 pH 调节 :将装有上步 3.6 沉淀后上清液的烧杯置于装有水的水浴锅内,在搅拌下并将烧杯内制备液升温至 70℃后,加入 10%NaOH 溶液, 将制备液 pH 调节至 5.3 后, 持续加热至 80℃搅拌 20 分钟后至下步 4.2 沉淀与溢流工序 ;
- [0210] 4.2 沉淀与溢流 :与实验实例 1 相同 ;
- [0211] 4.3 过滤与洗涤 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0212] 4.4 陈化 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0213] 4.5 过滤与洗涤 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0214] 4.6 干燥 :将装有滤饼的烧杯置于干燥箱内干燥后物料至研磨工序 ;干燥温度为 200℃,干燥时间约 1.0 小时 ;
- [0215] 4.7 研磨 :与实验实例 1 中相同。
- [0216] 5. 氟化铝产品制备 :与实验实例 1 中相同 ;
- [0217] 6. 硅产品制备 :利用一浸后含硅滤渣制备硅产品,
- [0218] 6.1 硅溶出提取
- [0219] 6.1.1 二浸 :将一浸洗涤后的滤饼 100g 放入烧杯后,再按固液比 1 :8 加入 12% 的

NaOH 碱浸溶剂 800ml 后, 将装液烧杯移入装有油的水浴锅内, 在搅拌下将烧杯中溶液加热至 120℃后, 浸出 2.0 小时后, 至下步骤过滤与洗涤工序;

[0220] 6.1.2 过滤与洗涤: 将二浸滤液热态下至过滤器进行固液分离与滤饼洗涤。滤饼先用 500ml、2%NaOH 热态碱液反复洗涤, 循环洗涤后的碱水储存继续用于下次滤饼洗涤, 当洗涤后碱液含二氧化硅浓度较高时以备下次二浸碱浸溶剂配剂之用; 碱洗后滤饼再用热水反复洗涤, 循环洗涤后滤饼储存废弃; 循环洗涤滤饼后的洗涤水至中储 4 储存于另一烧杯作用与碱洗液相同; 得二浸滤液装入烧杯后至 6.2 分散与凝胶工序;

[0221] 6.1.3 中储 4: 将上步滤液洗涤水循环洗涤后的洗涤水与 6.7 过滤与洗涤工序中滤饼循环后洗涤水一起储存后至二浸作为碱浸溶剂配剂用水;

[0222] 6.2 硅产品制备;

[0223] 6.2.1 分散与凝胶: 将上步装入二浸后滤液烧杯置于油浴锅内, 在搅拌下按制备液与分散剂体积比 1:2.5 比例加入步骤 6.2.5 沉淀与溢流工序上清液作分散剂 2000ml, 其溶液呈半透明胶态液体后, 将制备液温度加热至 70℃后至下步骤升温与 pH 调节工序;

[0224] 6.2.2 升温与 pH 调节: 与实验实例 1 中相同;

[0225] 6.2.3 分散与升温: 将上步骤的制备液, 按制备液与分散剂体积比 100:2.5 加入分散剂乙醇 70ml 后, 再将制备液温度升至 80℃后至隔离与老化工序;

[0226] 6.2.4 隔离与老化: 将上步制备液加热至 80℃后按制备液与隔离剂体积比 100:4 加入隔离剂丙三醇 100ml 后, 持续搅拌 20 分钟后至沉淀与溢流工序;

[0227] 6.2.5 沉淀与溢流: 将上步老化后装有混合液的烧杯从水浴锅移出后, 静置 6 小时, 可看见白色细小微粒的沉淀物后, 将上清液倒入另一烧杯, 作为步骤 6.2.1 分散与凝胶工序中的分散剂循环使用, 其沉淀后的底流至下步骤过滤与洗涤工序;

[0228] 6.2.6 过滤与洗涤: 将上步烧杯装有沉淀后底流至本工序进行固液分离与滤饼洗涤。滤液装入装有沉淀后清液的烧杯后至步骤 6.2.1 分散与凝胶工序一次分散剂配剂之用; 洗涤后滤饼至干燥工序; 滤饼洗涤水循环使用后作为二浸碱浸溶剂之用;

[0229] 6.2.7 干燥: 将上步洗涤后滤饼至真空干燥机后, 设置温度为 80℃, 真空度为: $\sim -50\text{pa}$;

[0230] 6.2.8 研磨: 将干燥后的物料至研磨器进行研磨, 研磨后的物料其粒径低于 20 微米为超细白炭黑产品。