



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101306819 B

(45) 授权公告日 2011.05.25

(21) 申请号 200810115357.9

(22) 申请日 2008.06.20

(73) 专利权人 北京世纪地和科技有限公司  
地址 100036 北京市海淀区西八里庄路 69 号人民政协报大厦 7 层

(72) 发明人 张开元

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立

(51) Int. Cl.

C01B 33/12 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101077777 A, 2007.11.28, 权利要求 1.

吴艳等. 新酸碱联合法以粉煤灰制备高纯氧化铝和超细二氧化硅. 轻金属. 2007, (9), 24-27.

吴艳等. 新酸碱联合法以粉煤灰制备高纯氧化铝和超细二氧化硅. 轻金属. 2007, (9), 24-27.

翟玉祥. 用粉煤灰制取白炭黑的工艺方法. 黑龙江电力技术. 1995, 17(3), 148-151.

审查员 王源

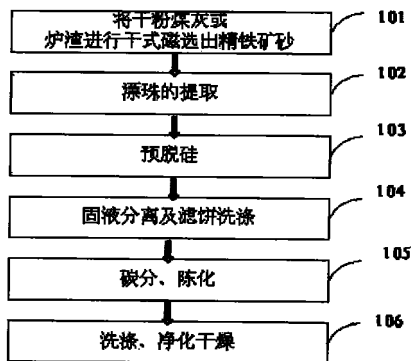
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

一种从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种粉煤灰或炉渣的综合性利用的方法,特别是涉及一种从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法。该方法包括从粉煤灰或炉渣中精铁矿砂的筛选工序、漂珠的浮选工序、预脱硅工序、白炭黑生产的工艺流程、氧化铝生产的工艺流程和利用废渣生产水泥的工艺流程。本方法通过从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的过程中产品的提取率、能耗、物耗、环保及可操作性进行了改进和提高,为粉煤灰或炉渣利用提取白炭黑开辟了新的道路,同时在提取白炭黑的过程中,可以有机的连续、逐级提取精铁矿砂、漂珠、氧化铝以及联产水泥,实现了粉煤灰或炉渣的综合性利用。



1. 一种从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法,包括以下步骤:

步骤 A: 粉煤灰或炉渣和氢氧化钠溶液的生料配方工序:将炉渣研磨,再将粉煤灰或者研磨后的炉渣加入氢氧化钠溶液后搅拌,待液面上浮起漂浮物后提取漂浮物,提取漂浮物后的溶液为浆液;

步骤 B: 预脱硅反应工序:将步骤 A 中的浆液预脱硅,得预脱硅浆液;

步骤 C: 预脱硅浆液固液分离、滤饼洗涤工序:把预脱硅浆液固液分离,液体部分为预脱硅滤液,固体部分为滤饼,用热水淋洗滤饼,将淋洗滤饼后的滤液收集,和预脱硅浆液分离后的滤液一起合并后为预脱硅原液,继续循环用热氢氧化钠溶液或热水淋洗滤饼,直到最后一次洗涤后的滤液中氧化钠和二氧化硅的含量与预脱硅原液中氧化钠和二氧化硅的含量相当后,将最后一次洗涤后的滤液与预脱硅原液合并,再换其它热氢氧化钠溶液或热水继续对滤饼进行洗涤,直到滤饼中氧化钠的质量百分比含量低于 8.8%,停止对滤饼洗涤;

步骤 D: 碳分、陈化工序:将预脱硅原液和与预脱硅原液中氧化钠和二氧化硅的含量相当的滤饼洗涤液合并后进行碳分、陈化后得到为白炭黑浆液;

步骤 E: 洗涤、净化干燥工序:将陈化后的白炭黑浆液固液分离;固体为滤饼,滤液为白炭黑一洗水,滤饼用水淋洗后成为白炭黑半成品;白炭黑半成品先经过盐酸或者硫酸搅拌洗涤净化后,再用水洗涤,洗涤过后的白炭黑干燥后为白炭黑成品。

2. 如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 A 中,所述炉渣研磨到 200 ~ 250 目。

3. 如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 A 中,所述氢氧化钠溶液的浓度和量为:质量百分比浓度为 10% ~ 40%、每千克粉煤灰或炉渣所需加入的氢氧化钠溶液为 1.6 ~ 8 升。

4. 如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 B 中,所述预脱硅的工艺条件为:将浆液在 70 ~ 100℃ 下恒温预脱硅 1.0 ~ 4.0 个小时。

5. 如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 C 和 E 中,所述固液分离的方法为用板框压滤机压滤、翻盘真空过滤机或用转盘真空过滤机中的其中一种。

6. 如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 C 中,所述用热水淋洗滤饼的工艺条件为:热水的温度为 50 ~ 85℃,每千克干的滤饼所用热水的体积为 0.5 升。

7. 如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 C 中,所述继续循环用热氢氧化钠溶液或热水淋洗滤饼的工艺条件为:热水或热氢氧化钠溶液的温度为 50 ~ 85℃,氢氧化钠溶液的质量百分数浓度低于 20%,滤饼的质量与热氢氧化钠溶液或热水的体积比为 1 千克:0.5 升,从第二次淋洗滤饼开始,每次将后面一次洗涤滤饼后的滤液去作为下一轮前一次的洗涤用稀氢氧化钠溶液,以此类推。

8. 如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 D 中,所述碳分的工艺条件为:在 60 ~ 95℃ 恒温中碳分 2 ~ 3 小时,控制二氧化碳流量,所用二氧化碳按体积分数的浓度为 30 ~ 99%,在液体的 pH 值在 7.5 ~ 10.5 时为碳分终点。

9. 如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 D 中,所述陈化的工艺条件为:在 50 ~ 75℃ 下陈化 15 ~ 60 分钟。

10. 如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 E 中,所述滤饼用水淋洗后成为

白炭黑半成品的工艺条件为：用 50 ~ 85℃ 的水淋洗滤饼，每千克含水滤饼需要用 3-5 升纯净水。

11. 如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，在步骤 E 中，所述白炭黑半成品的洗涤工艺条件和步骤为：先用 2 摩尔 / 升的盐酸或者 2 摩尔 / 升的硫酸搅拌洗涤或真空抽滤洗涤、然后用水搅拌洗涤或真空抽滤洗涤到 pH 值在 5 ~ 8 之间；洗涤过后的白炭黑在 105 ~ 150℃ 下的烘箱内干燥，干燥时间控制在 1 ~ 3 小时后为白炭黑成品。

12. 如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，在步骤 E 中，所述白炭黑浆液固液分离后收集滤液为预脱硅母液；预脱硅母液去苛化，即按照摩尔比氧化钙：氧化钠为 1：1.1 ~ 1：1.3 进行配比，将石灰直接添加到预脱硅母液中，在 95℃ 左右搅拌反应 1 ~ 2 小时后，进行固液分离；滤液直接用于步骤 A 中所需的氢氧化钠溶液。

13. 如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，所述从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法中包括粉煤灰或炉渣联产精铁矿砂的方法，具体为，在步骤 A 中：

将炉渣研磨后，直接用干式磁选机从炉渣或粉煤灰中进行磁选，磁场强度为 1000 ~ 1300 奥斯特，获得的铁精矿砂中氧化铁的质量百分比约为 45%；

铁精矿砂经过脱磁设备退磁，再经过一级磁选设备进行磁选，磁场强度为 900 ~ 1050 奥斯特，最终获得的铁精矿砂中氧化铁的质量百分比约为 65%。

14. 如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，所述从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法中包括粉煤灰或炉渣联产漂珠的方法，具体为，在步骤 A 中：

加入氢氧化钠溶液后，常温下启动搅拌设备，转速在 20 ~ 50 转 / 分钟，保持转动 2 ~ 10 分钟；

待液面上浮起漂浮物后，开启浮选设备将漂珠选取后收集到缓冲槽中；

漂珠收集后经除碳工序，再经过再次分选、洗涤就可以获得白色的漂珠产品。

15. 如权利要求 1 所述的一种方法，其特征在于，所述从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法中包括粉煤灰或炉渣联产氧化铝的方法，具体为：

步骤一：在权利要求 1 步骤 C 中，经过洗涤后的滤饼烘干，为精矿，精矿的氧化铝的质量与氧化硅的质量比为 1.4：1 ~ 1.6：1；

步骤二：在权利要求 1 步骤 E 中，陈化后的白炭黑浆液固液分离后，收集滤液为预脱硅母液；预脱硅母液去苛化：即按照摩尔比氧化钙：氧化钠为 1：1.1 ~ 1：1.3 进行配比，将石灰直接添加到预脱硅母液中，在 95℃ 左右搅拌反应 1 ~ 2 小时后，进行固液分离，固体滤饼为苛化渣；

步骤三：将精矿、碳酸钠，还包括石灰或预脱硅母液苛化后的苛化渣这两种物质中的一种或两种，按照摩尔比 Ca：Si=1.9 ~ 2.5，摩尔比 Na：(Al+Fe)=0.95 ~ 1.05 进行配比，进行干磨、混匀后为生料；

步骤四：将所述生料在 1100 ~ 1250℃ 下进行烧结，并恒温 15 ~ 120 分钟，冷却后用球磨机粉碎到粒度为 60 ~ 100 目为熟料；

步骤五：将所述熟料与碳酸钠溶液进行溶出，烧结好的每公斤熟料所需要溶出用的碳酸钠溶液的体积为 3 升 ~ 15 升，碳酸钠溶液质量百分比浓度为 4% ~ 8%，在 75℃ ~ 95℃ 恒温中溶出 15 ~ 60 分钟；

步骤六：将经碳酸钠溶液溶出后的熟料进行固液分离，滤液收集，固体为滤饼；用 50 ~

85℃的纯水淋洗滤饼,每千克干的滤饼所用纯水为0.5升,将第一次淋洗滤饼后的滤液收集,和熟料溶出浆液分离收集后的滤液一起合并后为铝酸钠粗液;

步骤七:继续重复用50~85℃的白炭黑一洗水或者使用白炭黑一洗水对滤饼洗涤过滤后形成的白炭黑二洗水淋洗滤饼,当白炭黑一洗水和白炭黑二洗水不够时用水,每千克干的滤饼所用液体的体积与步骤六中的纯水的体积相同,每次将后面一次洗涤滤饼后的滤液去作为下一轮前一次的淋洗用液,直到该洗涤液中氧化钠和氧化铝的含量与铝酸钠粗液中氧化钠和氧化铝含量相当后,将该洗涤后的滤液收集,并与铝酸钠粗液一起合并去深度脱硅;再换未使用的白炭黑一洗水和白炭黑二洗水或热水继续对滤饼进行洗涤,直到滤饼中氧化钠的质量百分比含量<7%,停止洗涤,将该滤饼烘干后为白泥,备用;

步骤八:所述铝酸钠粗液深度脱硅的工艺条件为:铝酸钠粗液按照6~9克/升的量加入氧化钙,将铝酸钠粗液放在密封的高压反应釜中,保持搅拌转速在100~200转/分钟,保持140~160℃温度恒定,反应2小时后,得到的铝酸钠滤液为精液,该精液的硅量指数大于400;

步骤九:将石灰石窑炉气经净化后导入,对铝酸钠精液进行碳酸化分解,得氢氧化铝;

步骤十:将氢氧化铝在1050~1100℃左右下焙烧,得氧化铝。

16. 如权利要求15所述的一种方法,其特征在于,所述从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法中包括粉煤灰或炉渣联产水泥的方法,具体为:

在步骤七中,将经过洗涤后的滤饼烘干为白泥,备用;

然后按照质量比白泥:石灰=5:1~1:1的比例配料,进入水泥生产工序生产水泥。

## 一种从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种粉煤灰或炉渣的资源化利用方法,尤其涉及一种从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法。

### 【背景技术】

[0002] 白炭黑即水合二氧化硅,其化学式为  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,它在橡胶、塑料、农药、油漆、制药、造纸、日用化学品等各个领域有着广泛用途。国内外生产白炭黑的现行工艺已实现工业化的主要有两种,一是以水玻璃为原料的沉淀法,二是以四氯化硅为原料的气相法。国内外白炭黑工业不断研究和发展的,在生产和应用领域都取得很大成就。近几年来,由于国内胶鞋与轮胎工业的发展,刺激了作为橡胶补强剂的炭黑行业的发展。

[0003] 白炭黑的生产有物理法和化学法。通常活性好且补强性能高的无定形白炭黑都是采用化学法生产。生产过程中白炭黑的生产主要采用气相法、盐酸沉淀法、硫酸沉淀法,气相法生产由于能耗和原料价格较高所以发展受到一定的限制,硫酸沉淀法工艺成熟且发展很快,但不如气相法生产的白炭黑比表面积大,纯度高,不能适用于特殊领域。而二氧化碳碳酸法生产白炭黑的工业化应用并不多见。

[0004] 河北科技大学设计研究所开发研究的喷雾碳化法生产白炭黑工艺于 1994 年通过技术鉴定,1996 年列入河北省重大科技攻关项目并建立了 2kt/a 透明白炭黑工业装置。

[0005] 近年来,国内外从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑有用资源的大部分研究成果仅具有理论意义,限制这些研究成果产业化的主要原因是所取得的技术路线从提取率、能耗、物耗、环保及可操作性上来衡量,都存在一定的缺陷,从而限制其产业化推广。

### 【发明内容】

[0006] 鉴于此,本专利提出一种方法,目的是将火力发电厂燃煤燃烧后的粉煤灰或炉渣,将其作为提取白炭黑原料来源,通过将提取白炭黑的过程中产品的提取率、能耗、物耗、环保及可操作性进行改进和提高,为粉煤灰或炉渣利用提取白炭黑开辟了新的道路。

[0007] 为达到上述目的,本发明提供一种从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的方法,其中包括如下步骤:

[0008] 步骤 A:粉煤灰或炉渣和氢氧化钠溶液的生料配方工序:将炉渣研磨,加入氢氧化钠溶液后搅拌;

[0009] 步骤 B:预脱硅反应工序:将步骤 A 中的浆液预脱硅,得预脱硅浆液;

[0010] 步骤 C:预脱硅浆液固液分离、滤饼洗涤工序:把预脱硅浆液固液分离,液体部分为预脱硅滤液,固体部分为滤饼,用热水淋洗滤饼,将淋洗滤饼后的滤液收集,和预脱硅浆液分离后的滤液一起合并后为预脱硅原液,继续循环用热氢氧化钠溶液或热水淋洗滤饼,直到最后一次洗涤后的滤液与预脱硅原液中氧化钠和二氧化硅的含量大致相当后,将最后一次洗涤后的滤液与预脱硅原液合并,再换其它热氢氧化钠溶液或热水继续对滤饼进行洗涤,直到滤饼中氧化钠的质量百分比含量低于 8.8%,停止对滤饼洗涤;

[0011] 步骤 D:碳分、陈化工序:将预脱硅原液和与预脱硅原液中氧化钠和二氧化硅的含量大致相当的滤饼洗涤液合并后进行碳分、陈化后得到为白炭黑浆液;

[0012] 步骤 E:洗涤、净化干燥工序:将陈化后的白炭黑浆液固液分离;固体为滤饼,滤饼用水淋洗后成为白炭黑半成品;白炭黑半成品先经过盐酸或者硫酸搅拌洗涤净化后,再用水洗涤,洗涤过后的白炭黑干燥后为白炭黑成品。

[0013] 进一步,在步骤 A 中,所述炉渣研磨到 200 ~ 250 目。

[0014] 进一步,如权利要求 1 所述的一种方法,其特征在于,在步骤 A 中,所述氢氧化钠溶液的浓度和量为:质量百分比浓度为 10% ~ 40%、每千克粉煤灰或炉渣所需加入的氢氧化钠溶液为 1.6 ~ 8 升。

[0015] 进一步,在步骤 B 中,所述预脱硅的工艺条件为:将浆液在 70 ~ 100°C 下恒温预脱硅 1.0 ~ 4.0 个小时。

[0016] 进一步,在步骤 C 和 E 中,所述固液分离的方法为用板框压滤机压滤、翻盘真空过滤机或用转盘真空过滤机中的其中一种。

[0017] 进一步,在步骤 C 中,所述用热水淋洗滤饼的工艺条件为:热水的温度为 50 ~ 85°C,每千克干的滤饼所用热水的体积为 0.5 升。

[0018] 进一步,在步骤 C 中,所述继续循环用热氢氧化钠溶液或热水淋洗滤饼的工艺条件为:热水或热氢氧化钠溶液的温度为 50 ~ 85°C,氢氧化钠溶液的质量百分数浓度为低于 20%,滤饼的质量与热氢氧化钠溶液或热水的体积比为 1 : 0.5,从第二次淋洗滤饼开始,每次将后面一次洗涤滤饼后的滤液去作为下一轮前一次的洗涤用稀氢氧化钠溶液,以此类推。

[0019] 进一步,在步骤 D 中,所述碳分的工艺条件为:在 60 ~ 95°C 恒温中碳分 2 ~ 3 小时,控制二氧化碳流量,所用二氧化碳体按积分数的浓度为 30 ~ 99%,在液体的 pH 值在 7.5 ~ 10.5 时为碳分终点。

[0020] 进一步,在步骤 D 中,所述陈化的工艺条件为:在 50 ~ 75°C 下陈化 15 ~ 60 分钟。

[0021] 进一步,在步骤 E 中,所述淋洗滤饼的工艺条件为:用 50 ~ 85°C 的水淋洗滤饼,每千克含水滤饼需要用 3-5 升纯净水。

[0022] 进一步,在步骤 E 中,所述白炭黑半成品的洗涤工艺条件和步骤为:先用 2 摩尔 / 升的盐酸或者 2 摩尔 / 升的硫酸搅拌洗涤或真空抽滤洗涤、然后用水搅拌洗涤或真空抽滤洗涤到 pH 值在 5 ~ 8 之间;洗涤过后的白炭黑在 105 ~ 150°C 下的烘箱内干燥,干燥时间控制在 1 ~ 3 小时后为白炭黑成品。

[0023] 进一步,在步骤 E 中,所述白炭黑浆液固液分离后收集滤液为预脱硅母液;预脱硅母液去苛化,即按照摩尔比氧化钙:氧化钠为 1 : 1.1 ~ 1 : 1.3 进行配比,将石灰直接添加到预脱硅母液中,在 95°C 左右搅拌反应 1 ~ 2 小时后,进行固液分离;滤液直接用于步骤 A 中所需的氢氧化钠溶液。

[0024] 进一步,干粉煤灰或炉渣联产精铁矿砂的方法为,在步骤 A 中:

[0025] 将炉渣研磨后,直接用干式磁选机从炉渣或干粉煤灰中进行磁选,磁场强度为 1000 ~ 1300 奥斯特,获得的铁精矿砂中氧化铁的质量百分比约为 45%;

[0026] 铁精矿砂经过脱磁设备退磁,再经过一级磁选设备进行磁选,磁场强度为 900 ~ 1050 奥斯特,最终获得的铁精矿砂中氧化铁的质量百分比约为 65%。

- [0027] 进一步,干粉煤灰或炉渣联产漂珠的方法为,在步骤 A 中:
- [0028] 加入氢氧化钠溶液后,常温下启动搅拌设备,转速在 20 ~ 50 转 / 分钟,保持转动 2 ~ 10 分钟;
- [0029] 待液面上浮起漂浮物后,开启浮选设备将漂珠选取后收集到缓冲槽中;
- [0030] 漂珠收集后经除碳工序,再经过再次分选、洗涤就可以获得白色的漂珠产品。
- [0031] 进一步,干粉煤灰或炉渣联产氧化铝的方法为:
- [0032] 步骤一:在权利要求 1 步骤 C 中,经过洗涤后的滤饼烘干,为精矿,精矿的氧化铝的质量与氧化硅的质量比为 1.4 : 1 ~ 1.6 : 1;
- [0033] 步骤二:在权利要求 1 步骤 E 中,陈化后的白炭黑浆液固液分离后,收集滤液为预脱硅母液;预脱硅母液去苛化:即按照摩尔比氧化钙:氧化钠为 1 : 1.1 ~ 1 : 1.3 进行配比,将石灰直接添加到预脱硅母液中,在 95℃ 左右搅拌反应 1 ~ 2 小时后,进行固液分离,固体滤饼为苛化渣;
- [0034] 步骤三:将所述精矿、碳酸钠,还包括石灰或预脱硅母液苛化后的苛化渣这两种物质中的一种或两种,按照摩尔比 Ca : Si = 1.9 ~ 2.5,摩尔比 Na : (Al+Fe) = 0.95 ~ 1.05 进行配比,进行干磨、混匀后为生料;
- [0035] 步骤四:将所述生料在 1100 ~ 1250℃ 下进行烧结,并恒温 15 ~ 120 分钟,冷却后用球磨机粉碎到粒度为 60-100 目左右为熟料;
- [0036] 步骤五:将所述熟料与碳酸钠溶液进行溶出,烧结好的每公斤熟料所需要溶出用的碳酸钠溶液的体积为 3 升 ~ 15 升,碳酸钠溶液质量百分比浓度为 4% ~ 8%,在 75℃ ~ 95℃ 恒温中溶出 15 ~ 60 分钟;
- [0037] 步骤六:将溶出后的固液分离,滤液收集,固体为滤饼;用 50 ~ 85℃ 的纯水淋洗滤饼,每千克干的滤饼所用纯水为 0.5 升,将第一次淋洗滤饼后的滤液收集,和熟料溶出浆液分离收集后的滤液一起合并后为铝酸钠粗液;
- [0038] 步骤七:继续重复用 50 ~ 85℃ 的白炭黑一洗水或者白炭黑二洗水淋洗滤饼(当白炭黑一洗水和白炭黑二洗水不够时用水),每千克干的滤饼所用液体的体积与第一次相同,每次将后面一次洗涤滤饼后的滤液去作为下一轮前一次的淋洗用液,直到该洗涤液与铝酸钠粗液中氧化钠和氧化铝含量大致相当后,将该洗涤后的滤液收集,并与铝酸钠粗液一起合并去深度脱硅;再换其它白炭黑一洗水和白炭黑二洗水或热水继续对滤饼进行洗涤,直到白泥中氧化钠的质量百分比含量 < 7%,停止洗涤;
- [0039] 步骤八:所述铝酸钠粗液深度脱硅的工艺条件为:铝酸钠粗液按照 6 ~ 9 克 / 升的量加入氧化钙,将铝酸钠粗液放在密封的高压反应釜中,保持搅拌转速在 100 ~ 200 转 / 分钟,保持 140 ~ 160℃ 温度恒定,反应 2 小时后,得到的铝酸钠滤液为精液,该精液的硅量指数大于 400;
- [0040] 步骤九:将石灰石窑炉气经净化后导入,对铝酸钠精液进行碳酸化分解,得氢氧化铝;
- [0041] 步骤十:将氢氧化铝在 1050 ~ 1100℃ 左右下焙烧,得氧化铝。
- [0042] 进一步,干粉煤灰或炉渣联产水泥的方法为:
- [0043] 在步骤七中,将经过洗涤后的滤饼烘干,为白泥备用;
- [0044] 然后按照质量比白泥:石灰 = 5 : 1 ~ 1 : 1 的比例配料,进入水泥生产工序生

产水泥。

[0045] 本发明在以下方面进行了改进：

[0046] 1、粉煤灰或炉渣预脱硅，提高粉煤灰或炉渣预脱硅后精矿中铝硅比，为氧化铝的工业化生产提供了原料；

[0047] 2、预脱硅母液去苛化后，其溶液中 NaOH 质量百分比浓度在 10-16% 左右，可以直接利用来作为预脱硅工艺中的氢氧化钠溶液，完全不用浓缩，极大地降低能耗，相比其它粉煤灰预脱硅技术，从白炭黑中提取一吨白炭黑，大约可以降低 3 吨标准煤 / 吨白炭黑能耗；

[0048] 3、预脱硅液原液的碳酸化分解制取白炭黑以及白炭黑的提纯、净化、干燥工艺，主要包括预脱硅原液的碳酸化分解至  $8.0 < \text{pH} < 10.5$ ，陈化后固液分离，将滤饼（白炭黑半成品）先用水洗，然后用稀盐酸或稀硫酸进行酸洗净化提纯，然后再用水洗，干燥得白炭黑（这不同于常规生产中的用硫酸与水玻璃反应，用沉淀法生产白炭黑的方法）；

[0049] 4、有机的连续、逐级提取粉煤灰或炉渣中的精铁矿砂、漂珠、氧化铝以及白炭黑的整套系统工艺流程。

[0050] 本发明的有益效果为：

[0051] 通过从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的过程中产品的提取率、能耗、物耗、环保及可操作性进行了改进和提高，为粉煤灰或炉渣利用提取白炭黑开辟了新的道路。

#### 【附图说明】

[0052] 图 1 为从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑的流程图。

#### 【具体实施方式】

[0053] 为了使本领域技术人员能进一步了解本发明的特征及技术内容，请参阅以下有关本发明的详细说明与附图，附图仅提供参考与说明，并非用来限制本发明。

[0054] 下面结合附图，对本发明的实施方式进行了描述。

[0055] 如图 1 所示，在从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑时，可以通过以下步骤来实现：

[0056] 101：将炉渣研磨到 200 ~ 250 目，将干粉煤灰或炉渣用干式磁选机进行磁选，磁场强度为 1000 ~ 1300 奥斯特，获得的铁精矿砂中氧化铁的质量百分比约为 45%；经过脱磁设备退磁，再经过一级磁选设备进行磁选，磁场强度为 900 ~ 1050 奥斯特，获得的铁精矿砂中氧化铁的质量百分比约为 65%。

[0057] 102：将磁选后的粉煤灰或炉渣，用质量百分比为 10% ~ 40% 的 NaOH 溶液，按照固液比：即粉煤灰质量（千克）与预脱硅用氢氧化钠溶液的体积比（升）为 1 : 1.6 ~ 1 : 8 进行配比，常温下启动搅拌设备，转速在 20 ~ 50 转 / 分钟，保持转动 2 ~ 10 分钟，待液面上浮起漂浮物后，开启浮选设备将漂珠选取后收集到缓冲槽中，除碳工序后经过再次分选、洗涤就可以获得白色的漂珠产品；

[0058] 103：将提取漂珠后的粉煤灰或炉渣以及氢氧化钠溶液的浆液在 70 ~ 100℃ 下恒温预脱硅 1.0 ~ 4.0 个小时后至氧化铝和氧化硅的质量比为 1 : 1.6，得预脱硅浆液；

[0059] 104：把预脱硅浆液用板框压滤机压滤、翻盘真空过滤机或用转盘真空过滤机进行固液分离，液体部分为预脱硅滤液，固体部分为滤饼，用 50 ~ 85℃ 的水淋洗滤饼；固液比（下同），即滤饼质量（每千克干品）与所用水的体积（每升）比为 1 : 0.5；将第一



次淋洗滤饼后的滤液收集,和预脱硅浆液分离后的滤液一起合并为预脱硅原液备用,继续用的 50 ~ 85℃的质量百分数浓度低于 20%的稀氢氧化钠溶液或热水淋洗滤饼,固液比仍为 1 : 0.5,每次将后面一次洗涤滤饼后的滤液去作为下一轮前一次的洗涤用稀氢氧化钠溶液,比如将二次洗涤后的滤液收集后用作下一轮第一次淋洗滤饼用的稀氢氧化钠溶液,第三次洗涤后的滤液收集后用作下一轮第二次洗涤用的稀氢氧化钠溶液,依次类推,直到最后一次洗涤后的滤液与预脱硅原液中氧化钠和氧化硅含量大致相当后,将最后一次洗涤滤饼后的滤液收集,并与预脱硅原液合并,作为碳分制备白炭黑的原料;再换其它热氢氧化钠溶液或热水继续对滤饼进行洗涤,直到滤饼中氧化钠的质量百分比含量 < 8.8%,停止对滤饼洗涤;经过洗涤后的滤饼烘干,为精矿备用,精矿的氧化铝与氧化硅的质量比为 1.4 : 1 ~ 1.6 : 1,用作为碱石灰(石)烧结法的铝矿资源。

[0060] 105:将预脱硅原液和最后一次洗涤后的滤液,在 60 ~ 95℃恒温中碳分 2 ~ 3 小时,控制二氧化碳流量,所用二氧化碳浓度 30 ~ 99% (体积分数),在上述液体的 pH 值在 7.5 ~ 10.5 时为碳分终点;

[0061] 上述液体在 50 ~ 75℃下陈化(陈化是指反应结束后将物料沉淀完全后,让初生成的沉淀与母液一起放置一段时间,这个过程称为“陈化”)15 ~ 60 分钟左右后为白炭黑浆液;

[0062] 106:将陈化后的白炭黑浆液用板框压滤机压滤、翻盘真空过滤机或用转盘真空过滤机进行固液分离,收集滤液为预脱硅母液,固体为滤饼;

[0063] 预脱硅母液去苛化,即按照摩尔比氧化钙/氧化钠为 1 : 1.1 ~ 1.3 进行配比,将石灰直接添加到预脱硅母液中,在 95℃左右搅拌反应 1 ~ 2 小时后,进行固液分离,固体滤饼为苛化渣,主要成分为碳酸钙;滤液为预脱硅循环母液,直接用作预脱硅时所需氢氧化钠溶液(苛化反应的基本原理为如下反应方程式所示: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3 \downarrow$ ,  $\text{NaHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{NaOH} + \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ );

[0064] 用固液比 1 : 3 ~ 1 : 5(含水滤饼的质量与洗涤用水的体积比)的 50 ~ 85℃的水淋洗滤饼,即每公斤含水滤饼需要用 3~5 升纯净水;滤液收集为白炭黑一洗水备用(该滤液可以用于步骤 104 中预脱硅反应后滤饼的洗涤,也可以用于后续氧化铝生产中白泥的洗涤),滤饼为白炭黑半成品;

[0065] 白炭黑半成品(滤饼)经过加 2 摩尔/升的盐酸或者 2 摩尔/升的硫酸搅拌洗涤净化、然后用水洗涤到 pH 值在 5 ~ 8 左右,洗涤后的滤液收集为白炭黑洗水,用于步骤 109 氧化铝生产中白泥的洗涤,洗涤过后的白炭黑在 110 ~ 150℃下的烘箱内干燥,干燥时间控制在 1 ~ 3h 后为白炭黑成品,其理化性质为:DBP 吸收值大于 2.32cm<sup>3</sup>/g、氮吸附比表面积大于 190m<sup>2</sup>/g、pH 值为 5.3 ~ 7.9、加热减量为 4.1% ~ 7.4%。

[0066] 从粉煤灰或炉渣中提取白炭黑后,该流程继续进行,联产氧化铝和水泥;

[0067] 107:将精矿、碳酸钠,以及石灰或预脱硅母液苛化后的苛化渣这两种物质中的一种或两种,按照 Ca : Si(简称钙比)为 1.9 ~ 2.5(摩尔比),Na : (Al+Fe)(简称碱比)为 0.95 ~ 1.05(摩尔比)配比进行干磨、混匀为生料;将生料在 1100 ~ 1250℃进行烧结,并恒温 15 ~ 120min,冷却后用球磨机粉碎到粒度为 60 ~ 100 目左右为备用烧结熟料;

[0068] 108:将烧结好的熟料,按照烧结好的熟料质量与溶出用的碳酸钠溶液的体积比(质量按每千克,体积按每升)为 1 : 3 ~ 1 : 15,添加 4% ~ 8% (质量百分比浓度)Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

溶液,在 75℃~95℃恒温中溶出 15~60 分钟;

[0069] 109:将溶出后的固液分离,滤液收集,固体滤饼用 50~85℃的水淋洗,滤饼质量(每公斤干品)与所用水的体积(升)比为 1:0.5;

[0070] 将第一次淋洗滤饼后的滤液收集,和熟料溶出浆液分离后的滤液一起合并后为铝酸钠粗液;

[0071] 继续循环用固液比 1:0.5 白炭黑洗水(或水,即当白炭黑洗水不足时用水来补充)的 50~85℃水淋洗滤饼,每次将后面一次洗涤滤饼后的滤液去作为下一轮前一次的洗涤用液,比如将二次洗涤后的滤液收集后用作下一轮第一次淋洗滤饼用的洗液,第三次洗涤后的滤液收集后用作下一轮第二次洗涤用的洗液,依次类推,直到最后一次洗涤后的滤液与铝酸钠粗液中氧化钠和氧化铝含量大致相当后,将该洗涤后的滤液收集,并与铝酸钠粗液一起合并去深度脱硅,再换其它白炭黑一洗水和白炭黑二洗水或热水继续对滤饼进行洗涤,直到白泥中氧化钠质量百分比含量 $< 7\%$ ,停止洗涤;经过洗涤后的滤饼烘干,为白泥备用。

[0072] 110:铝酸钠粗液和最后一次洗涤滤饼后的滤液一起,按照 6~9 克/升的量加入氧化钙,放在密封的高压反应釜中,保持搅拌转速在 100~200 转/分钟,保持 140~160℃温度恒定,反应 2 小时后,得到的液体为精液,该精液的硅量指数大于 400(硅量指数是指氧化铝的质量浓度与硅的质量浓度的比);

[0073] 111:将石灰石窑炉气经净化后(炉气净化是烧结法生产氧化铝中通用的方法,一般通过静电除尘等方式使其含尘量降至  $0.03\text{g}/\text{m}^3$ ),导入对铝酸钠精液进行碳酸化分解,得氢氧化铝;

[0074] 112:将氢氧化铝在 1050~1100℃左右下焙烧,得氧化铝,其杂质成分:氧化硅的质量百分比 $< 0.04\%$ ,氧化钠的质量百分比 $< 0.65\%$ ;

[0075] 113:按照白泥:石灰的质量比为 5:1~1:1 的比例配料,进入水泥生产工序生产水泥。

[0076] 以下列表为根据以上流程的 11 个实施例,每个实施例列出了在上述流程中的工艺条件的数据,以及氧化铝和其他联产产品的产出量。

[0077] 注:1、溶出率是指精矿中有效成分  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在溶出过程中溶出来的量,是氧化铝行业中通用的叫法;

[0078] 2、最后两个实施例是公斤级的;

[0079] 3、所选精铁矿砂氧化铁的质量百分比为 65%。

[0080]

| 实施例编号            |                           | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |
|------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 粉煤灰或炉渣质量(g)      |                           | 200   | 200   | 100   | 100   | 500   | 500   | 500   | 200   | 200   | 80    | 200   |
| 选精铁砂量(g)         |                           | 5.375 | 5.402 | 1.691 | 2.602 | 10.97 | 12.30 | 11.51 | 5.48  | 6.15  | 1.95  | 5.79  |
| 漂珠选取量            |                           | 0.449 | 0.489 | 0.259 | 0.251 | 1.03  | 1.10  | 0.99  | 0.513 | 0.509 | 0.20  | 0.505 |
| 预脱硅<br>条件        | NaOH 溶液浓度 (%)             | 16    | 25    | 10    | 20    | 14    | 11    | 13    | 12    | 40    | 14    | 13    |
|                  | 温度 (°C)                   | 100   | 95    | 100   | 90    | 88    | 85    | 80    | 70    | 98    | 88    | 80    |
|                  | 时间 (小时)                   | 2     | 4     | 2     | 2     | 1     | 2     | 2     | 1.5   | 1     | 1     | 2     |
|                  | 固液比                       | 1/5   | 1/1.6 | 1/8   | 1/7   | 1/7   | 1/6   | 1/7   | 1/7   | 1/7   | 1/3   | 1/7   |
| 碳酸化<br>制备白<br>炭黑 | 碳分时间 (小时)                 | 3     | 3     | 2     | 2.2   | 2.5   | 2     | 3     | 2     | 3     | 2.3   | 3     |
|                  | 碳分温度 (°C)                 | 90    | 95    | 95    | 80    | 60    | 65    | 65    | 95    | 75    | 60    | 70    |
|                  | CO <sub>2</sub> 浓度 (%)    | 38    | 40    | 50    | 35    | 99    | 99    | 99    | 30    | 38    | 99    | 38    |
|                  | 终点 pH 值                   | 8.8   | 9.49  | 9.09  | 8.2   | 7.8   | 8.1   | 7.9   | 9.71  | 9.9   | 7.9   | 7.7   |
| 白炭黑<br>陈化        | 时间(分钟)                    | 25    | 15    | 50    | 25    | 6.0   | 20    | 35    | 30    | 15    | 60    | 35    |
|                  | 温度(°C)                    | 65    | 60    | 75    | 55    | 70    | 75    | 50    | 70    | 60    | 70    | 55    |
| 白炭黑产出量(g)        |                           | 38.88 | 34.11 | 16.91 | 16.88 | 84.65 | 83.99 | 85.67 | 34.81 | 37.7  | 67.73 | 38.77 |
| 生料配<br>方         | 钙比                        | 2.2   | 2.4   | 2.5   | 2.3   | 2.0   | 2.2   | 1.9   | 2.5   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |
|                  | 碱比                        | 0.95  | 1.0   | 0.98  | 1.0   | 0.95  | 1.0   | 1.05  | 1.0   | 0.98  | 0.95  | 1.05  |
| 生料烧<br>结         | 时间(分钟)                    | 60    | 120   | 90    | 60    | 120   | 15    | 30    | 120   | 30    | 120   | 30    |
|                  | 温度(°C)                    | 1150  | 1200  | 1250  | 1250  | 1100  | 1250  | 1200  | 1220  | 1220  | 1100  | 1220  |
| 熟料溶<br>出         | 时间(分钟)                    | 30    | 60    | 30    | 45    | 15    | 15    | 15    | 60    | 30    | 15    | 15    |
|                  | 温度(°C)                    | 75    | 75    | 85    | 95    | 75    | 95    | 90    | 75    | 90    | 75    | 90    |
|                  | 固液比                       | 1/12  | 1/8   | 1/8   | 1/9   | 1/15  | 1/15  | 1/10  | 1/8   | 1/10  | 1/15  | 1/8   |
|                  | 溶出碱浓度 (%)                 | 8     | 6     | 6     | 6     | 4     | 4     | 4     | 6     | 8     | 4     | 4     |
|                  | Na <sub>2</sub> O 溶出率 (%) | 949   | 95.7  | 98.1  | 97.7  | 97.13 | 93.70 | 96.80 | 97.3  | 96.77 | 96.69 | 95.11 |

[0081]

|           |                                           |       |       |       |       |        |        |        |        |       |       |       |
|-----------|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
|           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 溶出率<br>(%) | 91.1  | 93.4  | 94.7  | 95.1  | 92.48  | 88.76  | 90.32  | 89.97  | 93.65 | 91.99 | 90.79 |
| 铝酸钠精液硅量指数 |                                           | 493   | 813   | 763   | 801   | 654    | 581    | 569    | 833    | 591   | 607   | 713   |
| 氧化铝产出量(g) |                                           | 78.11 | 75.99 | 33.40 | 32.40 | 208.44 | 201.11 | 203.88 | 68.189 | 74.99 | 33.13 | 81.19 |

[0082] 以上所述仅为本发明的实施方式,并非因此即限制本发明的专利范围,凡是运用本发明说明书及附图内容所作的等效变换,直接或间接运用在其它相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利范围内。

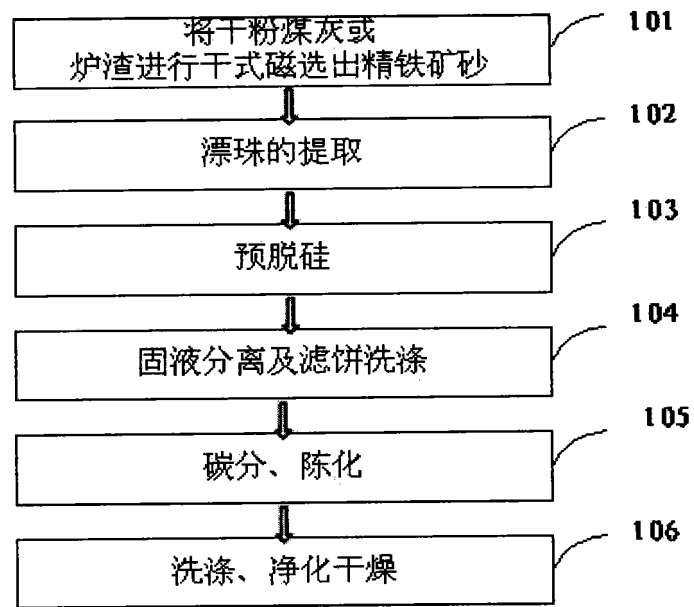


图 1