(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104528745 A
(43)申请公布日 2015.04.22

(21)申请号 201410714906.X

(22)申请日 2014.12.02

(71)申请人 郭建文
地址 250000 山东省济南市天桥区铜元局后街14号
申请人 赵向男

(72)发明人 郭建文 赵向男

(51)Int.Cl.
C01B 33/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法

(57)摘要

本发明提供一种采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，该方法包括：将粉煤灰与氢氧化钠溶液在一定配比和浓度下混合，获得粉煤灰浆液，将粉煤灰浆液泵送至反应釜中，在一定条件下进行脱硅反应，获得洁净的硅酸钠溶液，然后将硅酸钠溶液、石灰乳及改性剂在一定条件下反应，反应后的产物浆液经脱水、酸洗、干燥等工序，获得合成硅灰石。粉煤灰脱硅后的滤饼可用于建材行业，也可出售给氧化铝厂，作为提取氧化铝的原料进行使用，实现粉煤灰提取有价元素的高附加值利用。采用本方法得到的合成硅灰石具有白度高、比表面积大、孔隙率高、比重小和吸油值高的特性，是一种优良的精细化工材料，可作为造纸助剂、塑料功能填料、颜料等，具有广泛的应用领域。

CN 104528745 A

1. 采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，其特征在于，包括以下步骤：

1) 将粉煤灰与氢氧化钠溶液在一定配比和浓度下混合，获得粉煤灰浆液；

2) 将调制好的粉煤灰浆液泵送至反应釜中，在一定条件下进行脱硅反应，获得洁净的硅酸钠溶液；

3) 然后将石灰乳、硅酸钠溶液与改性剂依次加入反应罐中在一定条件下反应，反应后的产物浆液经脱水、酸洗、干燥等工序，获得合成硅灰石粉体。

2. 根据权利要求 1 所述的采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，其特征在于，所述步骤 1) 中粉煤灰浆液中粉煤灰的质量百分含量为 15-30%，粉煤灰浆液中氢氧化钠的质量百分含量为 10-20%。

3. 根据权利要求 1 所述的采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，其特征在于，所述步骤 2) 中脱硅反应条件为温度 90-120℃，时间 50-120min。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，其特征在于，所述步骤 2) 中洁净硅酸钠溶液指标控制如下：模数 0.3-1.0，SiO_2含量 40-60g/L，浮游物含量 ≤ 0.1%。

5. 根据权利要求 1 所述的采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，其特征在于，所述步骤 3) 中改性剂为油酸钠、硬脂酸或月硅酸钠中的一种，改性剂用量为绝干石灰乳质量的 0.1-0.6%。

6. 根据权利要求 1 所述的采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，其特征在于，所述步骤 3) 中反应条件控制如下：温度 40-50℃，反应时间 90-120min，石灰乳（CaO 计）与硅酸钠（SiO_2计）摩尔比为 0.85-1.1 ： 1。

7. 根据权利要求 1 所述的采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，其特征在于，所述步骤 3) 中酸洗所用的酸为稀酸，所述稀酸为盐酸、硫酸或磷酸中的一种，稀酸浓度为 0.05-0.5mol/L，用量为改性合成硅灰石绝干重量的 2-5 倍。

采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性合成硅灰石的制备方法，属于煤基固废综合利用领域。

背景技术

[0002] 近年来我国火力发电发展较快，粉煤灰产生量快速增加。据统计，“十二五”术我国粉煤灰年产生量将达到 5.7 亿吨，综合利用面临的形势十分严峻。国家发改委新修订发布《粉煤灰综合利用管理办法》表示，鼓励对粉煤灰进行高附加值和大掺量利用，该办法已于 2013 年 3 月 1 日实施。《管理办法》从五个方面明确了鼓励支持政策，包括支持发展高铝粉煤灰提取氧化铝及相关产品；支持发展技术成熟的大掺量粉煤灰新型墙体材料；鼓励利用粉煤灰作为水泥混合材并在生料中替代黏土进行配料；鼓励利用粉煤灰用作商品混凝土掺和料等。而目前粉煤灰中大量有价元素资源并未得到科学合理的开发利用，不仅造成了资源的大量浪费，而且粉煤灰的运输和大量囤积产生了严重的占地和环境污染等一系列问题。因此，开发粉煤灰高附加值利用技术，提取有价元素，越来越得到国家和当地政府的重视。

[0003] 众所周知，粉煤灰中含有丰富的硅资源，虽然相关科研单位对粉煤灰中硅元素的提取开展了大量研究，但目前并没有实现大规模的推广和应用，造成这种结果的原因一方面是提取技术的不成熟，另一方面是所提取出来的硅及其衍生产品很难实现高附加值利用，这些综合因素导致粉煤灰提取硅元素的经济性很难体现，进而限制了其大规模推广应用。

[0004] 本发明所涉及的合成硅灰石是一种轻质、多孔的无机非金属材料，其可作为造纸功能助剂、塑料功能填料、颜料以及吸附剂等，可明显改善纸张及塑料制品的性能，大幅降低生产成本，具有广阔的应用前景。本发明中的合成硅灰石以硅酸钠和石灰乳为原料，采用特定的合成工艺进行生产，而合成合成硅灰石所需的硅酸钠可采用粉煤灰为原料进行生产。因此，通过合理规划，本发明提供了一种采用粉煤灰提取硅酸钠，进而生产合成硅灰石的途径和方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，开发粉煤灰高附加值利用技术，并为市场提供一种功能性的无机矿物粉体。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：采用粉煤灰制备合成硅灰石的方法，包括：将粉煤灰与氢氧化钠溶液在一定配比和浓度下混合，获得满足要求的粉煤灰浆液；将调制好的粉煤灰浆液泵送至反应釜中，在一定条件下进行脱硅反应，获得洁净的硅酸钠溶液；然后将石灰乳、硅酸钠溶液与改性剂依次加入反应罐中在一定条件下反应，反应后的产物浆液经脱水、酸洗、干燥等工序，获得合成硅灰石粉体。

[0007] 为实现粉煤灰中的硅与氢氧化钠充分反应，粉煤灰浆液中粉煤灰的质量百分含量控制在 15-30％，浆液中氢氧化钠的质量百分含量控制在 10-20％。调制好的粉煤灰浆液泵

送至反应釜中进行脱硅反应，粉煤灰浆液在反应釜中脱硅反应条件如下：温度 90-120℃，时间 50-120min，反应过程中要充分搅拌。

[0008] 脱硅反应后的浆液经过滤、洗涤和净化，获得纯净的硅酸钠溶液，硅酸钠溶液指标控制如下：模数 0.3-1.0，SiO_2含量 40-60g/L，浮游物含量≤ 0.1%。将满足上述要求的硅酸钠溶液泵送至硅酸钠溶液储槽，用于合成硅灰石的合成。

[0009] 石灰乳的制备方法为：将生石灰进行消化，消化用水量为生石灰重量的 4-6 倍，消化时间 2-6 小时。所用石灰石指标要求为：氧化钙含量≥ 53wt%，氧化镁含量≤ 1.0wt%，氧化硅含量≤ 1.0wt%，酸不溶物≤ 3.0wt%。

[0010] 将制备好的石灰乳、硅酸钠溶液及改性剂依次加入反应罐中进行改性合成硅灰石的合成，反应条件控制如下：温度 40-50℃，石灰乳（CaO 计）与硅酸钠（SiO_2计）摩尔比为 0.85-1.1 ： 1，反应时间 90-120min。改性剂为油酸钠、硬脂酸或月硅酸钠中的一种，改性剂用量为绝干石灰乳质量的 0.1-0.6%。反应结束后对产物浆液进行脱水，脱水后的湿饼采用稀酸洗涤，所用稀酸为盐酸、硫酸或磷酸中的一种，稀酸浓度为 0.05-0.5mol/L，用量为改性合成硅灰石绝干重量的 2-5 倍。洗涤后的合成硅灰石输送至烘干设备进行干燥，烘干温度≤ 100℃。

[0011] 采用本发明提供的方法，能够获得孔隙结构发达的合成硅灰石粉体，产品指标如下：真密度 1.2-1.5g/cm^3，平均粒径为 2-10μm，最大粒径≤ 20μm，325 目筛余物＜ 0.5，比表面积为 100-300m^2/g。

[0012] 本发明制备的合成硅灰石粉体可直接用于造纸、塑料及环保等行业，也可进行研磨分级、改性等二次加工处理，根据用户需求生产出不同规格的产品。

[0013] 本发明具有以下有益效果：

[0014] 1、本发明提供了一种粉煤灰高附加值利用技术，粉煤灰脱硅后的滤饼可用于建材行业，也可出售给氧化铝厂，作为提取氧化铝的原料进行使用，进而实现粉煤灰提取有价元素的高附加值利用。

[0015] 2、本发明为造纸、塑料等厂家提供一种独特的功能性粉体，为客户提高产品质量、降低生产成本提供一条有效途径，具有广阔的市场前景。

[0016] 3、本发明充分考虑了大规模生产的可实施性，具有显著的经济优势，为下阶段的规模化生产及市场推广奠定了坚实基础。

[0017] 4、本发明提供的制备方法操作简单、灵活，可操作性较强，具有显著的经济和环境效益，易于产业化推广。

具体实施方式

[0018] 实施例 1

[0019] 将配制好的浓度为 20%的氢氧化钠溶液加至反应釜中，开启搅拌，然后加入一定量的粉煤灰，并补充清水，控制粉煤灰质量百分含量为 25%，氢氧化钠质量百分含量为 10%。脱硅反应温度 100℃，脱硅反应时间 120min，反应结束后所获得硅酸钠溶液模数为 0.6。

[0020] 将浓度为 90g/L(CaO 计）的石灰乳加至反应罐中，开启搅拌，然后加入硅酸钠溶液及改性剂进行合成反应，合成反应条件为：石灰乳（CaO 计）和硅酸钠（SiO_2计）的摩尔比

为0.85 ： 1，反应温度40℃，反应时间90min，改性剂油酸钠用量为0.3%。反应完成后，将获得的产物浆液经脱水处理，脱水后的产物湿饼采用0.1mol/L的稀硫酸洗涤，稀硫酸用量为改性合成硅灰石质量的3倍，洗涤后的产品在100℃以下进行烘干处理，获得改性合成硅灰石粉体。

[0021] 对本实施例获得的合成硅灰石粉体进行指标测试，结果见表1

[0022] 表1 实施例1获得的合成硅灰石粉体各项指标

[0023]

指标	真密度 g/cm^3	比表面积 m^2/g	吸油值 g/100g	平均粒径 μm
数值	1.25	156	281	5.5

[0024] 实施例2

[0025] 采用实施例1中的方法制备合成硅灰石粉体，不同的是粉煤灰浆液中氢氧化钠的质量百分含量为15%。在此碱浓度下制备出的硅酸钠溶液的模数为0.4，采用该硅酸钠溶液进行合成硅灰石的合成，合成条件与实施例1相同。对本实施例获得的合成硅灰石粉体进行指标测试，结果见表2。

[0026] 表2 实施例2获得的合成硅灰石粉体各项指标

[0027]

指标	真密度 g/cm^3	比表面积 m^2/g	吸油值 g/100g	平均粒径 μm
数值	1.28	280	323	7.3

[0028] 实施例3

[0029] 采用实施例1中的方法制备合成硅灰石粉体，不同的是粉煤灰脱硅反应温度为110℃，时间90min。在脱硅反应条件下制备出的硅酸钠溶液的模数为0.55，采用该硅酸钠溶液进行合成硅灰石的合成，合成条件与实施例1相同。对本实施例获得的合成硅灰石粉体进行指标测试，结果见表3。

[0030] 表3 实施例3获得的合成硅灰石粉体各项指标

[0031]

指标	真密度 g/cm^3	比表面积 m^2/g	吸油值 g/100g	平均粒径 μm
数值	1.30	265	299	6.0

[0032] 实施例4

[0033] 采用实施例1中的方法制备合成硅灰石粉体，制备出模数为0.6的硅酸钠溶液，所不同的是合成硅灰石合成反应时间为120min，对本实施例获得的合成硅灰石粉体进行指标测试，结果见表4。

[0034] 表4. 实施例4获得的合成硅灰石粉体各项指标

[0035]

指标	真密度 g/cm^3	比表面积 m^2/g	吸油值 g/100g	平均粒径 μm

数值	1.30	291	358	9.8

[0036] 通过上述实施例可以看出，采用本发明所提供的方法，通过调整粉煤灰脱硅工艺以及合成硅灰石合成工艺，可获得真密度小、比表面积大的合成硅灰石粉体。

[0037] 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制，尽管参照前述各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，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换，而这些修改或者替换，并不会使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。