



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116282995 B

(45) 授权公告日 2025.01.14

(21) 申请号 202310141779.8

C04B 9/11 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.21

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 7/24 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116282995 A

(56) 对比文件

CN 112279534 A, 2021.01.29

CN 114315182 A, 2022.04.12

CN 115140719 A, 2022.10.04

(43) 申请公布日 2023.06.23

(73) 专利权人 常熟理工学院

地址 215500 江苏省苏州市常熟市南三环
路99号

审查员 孟德悦

(72) 发明人 黄涛 宋东平 周璐璐 金俊勋
张树文

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

专利代理师 王艳

(51) Int. Cl.

C04B 11/28 (2006.01)

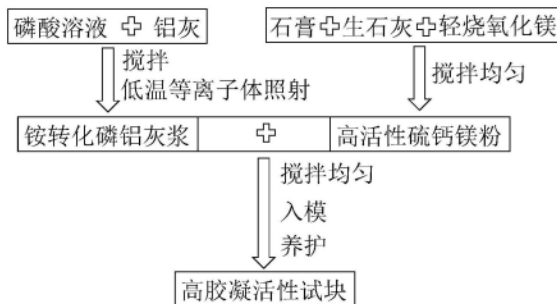
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用铝灰制备高胶凝活性材料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用铝灰制备高胶凝活性材料的方法,包括以下步骤:(1)将磷酸溶液和铝灰混合,搅拌,低温等离子体照射,得到铵转化磷铝灰浆;(2)将石膏、生石灰、轻烧氧化镁混合,搅拌均匀,得到高活性硫钙镁粉;(3)将步骤(1)所述铵转化磷铝灰浆和步骤(2)所述高活性硫钙镁粉混合,搅拌,入模养护,得到高胶凝活性材料。本发明制备过程简单,可快速实现铝灰的资源化利用;在铝灰利用过程中可以很好地解决铝灰遇水释放氨气、甲烷气体、氢气等问题;本发明制备的胶凝材料,活性较高,制备的试块最高单轴抗压强度可达56.72MPa。



1. 一种利用铝灰制备高胶凝活性材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将磷酸溶液和铝灰混合,搅拌,低温等离子体照射,得到铵转化磷铝灰浆;所述磷酸溶液和铝灰的液固比为0.5~1.5:1 mL:g;

(2) 将石膏、生石灰、轻烧氧化镁混合,搅拌均匀,得到高活性硫钙镁粉;所述石膏、生石灰、轻烧氧化镁的质量比为1~3:1~3:10;

(3) 将步骤(1)所述铵转化磷铝灰浆和步骤(2)所述高活性硫钙镁粉混合,搅拌,入模养护,得到高胶凝活性材料;所述铵转化磷铝灰浆和所述高活性硫钙镁粉的质量比为0.3~0.6:1。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述低温等离子体照射时间为0.5~4.5小时,低温等离子体照射电压为5~75kV,低温等离子体作用气氛为空气、氧气或臭氧中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述磷酸溶液中磷酸的质量百分比为15%~45%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中所述养护时间为7~21天。

一种利用铝灰制备高胶凝活性材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用铝灰制备高胶凝活性材料的方法,属于危险废弃物无害化处置及资源化利用领域。

背景技术

[0002] 在我国,金属铝产量逐年增加。而金属铝生产及铝冶炼过程中会产生大量的铝灰渣。铝灰被列入在《国家危险废物名录》(2021版),具有反应性和毒害性。铝灰中所含的氮化铝和碳化铝与空气中的水汽接触后会发生反应,并缓慢释放氢气、氨气、甲烷等易燃易爆气体。同时,铝灰中的氟化物易溶出,造成地表水体及土壤中氟浓度超标,从而危及周边动植物生长。根据金属铝含量,铝灰被分为一次铝灰和二次铝灰。一次铝灰单质铝含量高,为电解铝生产过程产生的初级废弃物。回收完全金属铝的一次铝灰为二次铝灰。

[0003] 针对铝灰处置及资源化利用,当前行业倾向于对铝灰进行湿法处置,混合铝灰与水或稀酸,促进氢气、氨气、甲烷等气体释放,然后吸纳、排放气体,对浆液进行固液分离,对所分离液体部分进行预处理、除杂、过滤、蒸发结晶得到工业盐,对所分离固体部分进行拌料、搅拌、烘干、研磨制做高铝料。可见,当前湿法工艺不仅工艺链较长,处置模块多,且处置过程无法很好地处置或利用反应过程生成的氢气和甲烷气体,同时无法进一步处置蒸发晶过程产生的工业混合废盐。而且,所制备高铝料市场接纳程度也较低,市场销路不明确。因此,基于现有湿法技术所存在问题,研发新的铝灰处置及资源化工工艺以实现铝灰高效资源化显得尤为紧迫。

发明内容

[0004] 发明目的:本发明所要解决的技术问题是提供了一种利用铝灰制备高胶凝活性材料的方法,所述制备过程简单,可快速实现铝灰的资源化利用;在铝灰利用过程中可以很好地解决铝灰遇水释放氨气、甲烷气体、氢气等问题;且制备的胶凝材料,活性较高,制备的试块最高单轴抗压强度可达56.72MPa。

[0005] 技术方案:为解决上述技术问题,本发明提供一种利用铝灰制备高胶凝活性材料的方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将磷酸溶液和铝灰混合,搅拌,低温等离子体照射,得到铵转化磷铝灰浆;

[0007] (2) 将石膏、生石灰、轻烧氧化镁混合,搅拌均匀,得到高活性硫钙镁粉;

[0008] (3) 将步骤(1)所述铵转化磷铝灰浆和步骤(2)所述高活性硫钙镁粉混合,搅拌,入模养护,得到高胶凝活性材料。

[0009] 其中,步骤(1)所述铝灰和磷酸溶液的固液比为0.5~1.5:1mL:g。

[0010] 其中,步骤(1)所述低温等离子体照射时间为0.5~4.5小时,低温等离子体照射电压为5~75kV,低温等离子体作用气氛为空气、氧气或臭氧中的一种或几种。

[0011] 其中,步骤(1)所述磷酸溶液中磷酸的质量百分比为15%~45%。

[0012] 其中,步骤(2)所述石膏、生石灰、轻烧氧化镁的质量比为1~3:1~3:10。

[0013] 其中,步骤(3)所述铵转化磷铝灰浆和所述高活性硫钙镁粉的质量比为0.3~0.6:1。

[0014] 其中,步骤(3)所述养护时间为7~21天。

[0015] 反应机理:将磷酸与铝灰进行混合后,磷酸与铝灰中的金属铝、氧化铝、氮化铝、碳化铝反应,生成磷酸铝、磷酸二氢铵、氨气、氢气、甲烷气体等。低温等离子体照射过程中,低温等离子体放电通道中产生的氧自由基、氢氧根自由基与铵、甲烷、氢气反应生成氮气、二氧化碳、水。同时,低温等离子体放电通道中产生的氧自由基、氢氧根自由基还可与铝灰中的铝离子、氢氧化铝、及磷酸铝反应生成偏铝酸根及聚合磷酸铝等物质。将铵转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉混合,搅拌过程中磷酸二氢铵、偏铝酸根、氢氧化铝、聚合磷酸铝与氧化钙、轻烧氧化镁、石膏反应,同步诱发磷酸镁水泥和硫铝酸盐水泥反应,生成具有高胶凝活性(高强度)的试件。

[0016] 有益效果:与现有技术相比,本发明具有如下显著优点:1、本发明制备过程简单,可快速实现铝灰的资源化利用;2、在铝灰利用过程中可以很好地解决铝灰遇水释放氨气、甲烷气体、氢气等问题;3、本发明制备的胶凝材料,活性较高,制备的试块最高单轴抗压强度可达56.72MPa。

附图说明

[0017] 图1为本发明的流程图。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图对本发明的技术方案作进一步说明。

[0019] 铝灰主要成分:主要包括65.87%Al₂O₃、8.34%Cl、6.74%Na₂O、5.56%SiO₂、3.72%MgO、2.46%CaO、2.24%S、1.86%TiO₂及其它成分。

[0020] 轻烧氧化镁:轻烧氧化镁由营口力鑫镁业有限公司提供。

[0021] 实施例1磷酸溶液和铝灰液固比对所制备胶凝材料强度性能的影响

[0022] 按照液固比0.25:1mL:g、0.3:1mL:g、0.4:1mL:g、0.5:1mL:g、1.0:1mL:g、1.5:1mL:g、1.75:1mL:g、2:1mL:g、2.25:1mL:g分别称取磷酸溶液和铝灰,其中磷酸溶液浓度为15%。混合磷酸溶液和铝灰,搅拌的同时进行低温等离子体照射0.5h,得到铵转化磷铝灰浆,其中低温等离子体(南京苏曼等离子体有限公司,CTP-2000K)照射电压为5kV,照射气氛为空气。按照质量比1:1:10分别称取石膏、生石灰、轻烧氧化镁,混合,搅拌均匀,得到高活性硫钙镁粉。按照质量比0.3:1分别称取铵转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉,搅拌均匀,入模养护7天,得到具有高胶凝活性的试块。

[0023] 强度性能测试:将本实施例制备的试块龄期的选择及试块28天抗压强度(P₂₈,MPa)的测量均依据《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》GB/T 17671-1999标准执行。

[0024] 表1磷酸溶液和铝灰液固比对所制备胶凝材料强度性能的影响

磷酸溶液和铝灰液固比	P_{28} (MPa)	相对误差
0.25:1 mL:g	17.58	±0.1%
0.3:1 mL:g	26.44	±0.2%
0.4:1 mL:g	36.75	±0.1%
0.5:1 mL:g	45.32	±0.1%
1.0:1 mL:g	48.93	±0.1%
1.5:1 mL:g	50.14	±0.1%
1.75:1 mL:g	43.12	±0.1%
2:1 mL:g	36.35	±0.1%
2.25:1 mL:g	28.71	±0.2%

[0026] 由表1可知,当磷酸溶液和铝灰液固比小于0.5:1mL:g(磷酸溶液和铝灰液固比=0.4:1mL:g、0.3:1mL:g、0.25:1mL:g以及表1中未列举的更低比值),磷酸溶液较少,铝灰溶解效率降低,使得搅拌过程中生成磷酸铝和磷酸二氢铵生成量减少,低温等离子照射过程中,偏铝酸根及聚合磷酸铝生成量减小,导致所制备的胶凝材料性能随着磷酸溶液和铝灰液固比减小显著降低。当磷酸溶液和铝灰液固比等于0.5~1.5:1mL:g(磷酸溶液和铝灰液固比=0.5:1mL:g、1:1mL:g、1.5:1mL:g时),将磷酸与铝灰进行混合后,磷酸与铝灰中的金属铝、氧化铝、氮化铝、碳化铝反应,生成磷酸铝、磷酸二氢铵、氨气、氢气、甲烷气体等。低温等离子体照射过程中,低温等离子体放电通道中产生的氧自由基、氢氧根自由基与铵、甲烷、氢气反应生成氮气、二氧化碳、水。同时,低温等离子体放电通道中产生的氧自由基、氢氧根自由基还可与铝灰中的铝离子、氢氧化铝、及磷酸铝反应生成偏铝酸根及聚合磷酸铝等物质。最终,所制备胶凝材料强度均高于45MPa。当磷酸溶液和铝灰液固比大于1.5:1mL:g(磷酸溶液和铝灰液固比=1.75:1mL:g、2.0:1mL:g、2.25:1mL:g以及表2中未列举的更低比值),磷酸溶液掺量过多,硫酸盐反应活性降低,磷镁物相反应过快,导致所制备的胶凝材料性能随着磷酸溶液和铝灰液固比进一步增加而显著降低。总体而言,结合效益与成本,当磷酸溶液和铝灰液固比等于0.5~1.5:1mL:g时,最有利于提高所制备胶凝材料的强度性能。

[0027] 实施例2石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比对所制备胶凝材料强度性能的影响

[0028] 按照液固比1.5:1mL:g分别称取磷酸溶液和铝灰,其中磷酸溶液浓度为30%。混合磷酸溶液和铝灰,搅拌的同时进行低温等离子体照射2.5h,得到铵转化磷铝灰浆,其中低温等离子体(南京苏曼等离子体有限公司,CTP-2000K)照射电压为40kV,照射气氛为氧气。按照质量比0.5:1:10、0.6:1:10、0.8:1:10、1:0.5:10、1:0.6:10、1:0.8:10、1:1:10、2:1:10、3:1:10、1:2:10、2:2:10、3:2:10、1:3:10、2:3:10、3:3:10、3:3.5:10、3:4:10、3:4.5:10、3.5:3:10、4:3:10、4.5:3:10分别称取石膏、生石灰、轻烧氧化镁,混合,搅拌均匀,得到高活性硫钙镁粉。按照质量比0.45:1分别称取铵转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉,搅拌均匀,入模养护14天,得到具有高胶凝活性的试块。

[0029] 强度性能测试:将本发明制备的试件龄期的选择及试件28天抗压强度 (P_{28} ,MPa) 的测量均依据《水泥胶砂强度检验方法 (ISO法)》GB/T 17671-1999标准执行。

[0030] 表2石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比对所制备胶凝材料强度性能的影响

石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比	P_{28} (MPa)	相对误差
0.5:1:10	20.49	±0.1%
0.6:1:10	30.15	±0.2%
0.8:1:10	38.92	±0.1%
1:0.5:10	26.85	±0.2%
1:0.6:10	32.74	±0.1%
1:0.8:10	40.21	±0.1%
1:1:10	50.56	±0.1%
2:1:10	52.95	±0.2%
3:1:10	53.13	±0.1%
1:2:10	51.28	±0.1%
2:2:10	53.75	±0.1%
3:2:10	55.02	±0.1%
1:3:10	53.39	±0.1%
2:3:10	54.68	±0.1%
3:3:10	55.12	±0.1%
3:3.5:10	48.55	±0.1%
3:4:10	42.91	±0.1%
3:4.5:10	34.27	±0.2%
3.5:3:10	46.33	±0.2%
4:3:10	40.24	±0.1%
4.5:3:10	32.49	±0.1%

[0033] 由表2可知,当石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比小于1:1:10(石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比=1:0.8:10、1:0.6:10、1:0.5:10、0.8:1:10、0.6:1:10、0.5:1:10以及表2中未列举的更低比值),石膏与生石灰掺量较少,胶凝反应不充分,导致制备的胶凝材料性能随着石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比减小显著降低。当石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比等于1~3:1~3:10(石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比=1:1:10、2:1:10、3:1:10、1:2:10、2:2:10、3:2:10、1:3:10、2:3:10、3:3:10),将铵转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉混合,搅拌过程中磷酸二氢铵、偏铝酸根、氢氧化铝、聚合磷酸铝与氧化钙、轻烧氧化镁、石膏反应,同步诱

发磷酸镁水泥和硫铝酸盐水泥反应,生成具有高胶凝活性(高强度)的试件。最终,所制备胶凝胶强度均高于50MPa。当石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比大于3:3:10(石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比=3:3.5:10、3:4:10、3:4.5:10、3.5:3:10、4:3:10、4.5:3:10以及表2中未列举的更高比值),石膏和生石灰添加过量,导致所制备的胶凝材料性能随着石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比进一步增加而显著降低。总体而言,结合效益与成本,当石膏、生石灰、轻烧氧化镁质量比等于1~3:1~3:10时,最有利于提高所制备胶凝材料的强度性能。

[0034] 实施例3转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比对所制备胶凝材料强度性能的影响

[0035] 按照液固比1.5:1mL:g分别称取磷酸溶液和铝灰,其中磷酸溶液浓度为45%。混合磷酸溶液和铝灰,搅拌的同时进行低温等离子体照射4.5h,得到铵转化磷铝灰浆,其中低温等离子体(南京苏曼等离子体有限公司,CTP-2000K)照射电压为75kV,照射气氛为臭氧。按照质量比3:3:10分别称取石膏、生石灰、轻烧氧化镁,混合,搅拌均匀,得到高活性硫钙镁粉。按照质量比0.15:1、0.2:1、0.25:1、0.3:1、0.45:1、0.6:1、0.65:1、0.7:1、0.75:1分别称取铵转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉,搅拌均匀,入模养护21天,得到具有高胶凝活性的试块。

[0036] 强度性能测试:将本发明制备的试件龄期的选择及试件28天抗压强度(P_{28} ,MPa)的测量均依据《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》GB/T 17671-1999标准执行。

[0037] 表3转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比对所制备胶凝材料强度性能的影响

转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比	P_{28} (MPa)	相对误差
0.15:1	16.75	±0.1%
0.2:1	31.32	±0.2%
0.25:1	43.41	±0.1%
0.3:1	52.34	±0.2%
0.45:1	55.03	±0.1%
0.6:1	56.72	±0.1%
0.65:1	50.46	±0.1%
0.7:1	42.93	±0.2%
0.75:1	36.97	±0.1%

[0038] 由表3可知,当转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比小于0.3:1(转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比=0.25:1、0.2:1、0.15:1以及表3中未列举的更低比值),转化磷铝灰浆掺量较少,转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉反应不充分,导致制备的胶凝材料性能随着转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比减小显著降低。当转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比等于0.3~0.6:1(转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比=0.3:1、0.45:1、0.6:1时),将铵转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉混合,搅拌过程中磷酸二氢铵、偏铝酸根、氢氧化铝、聚合磷酸铝与氧化钙、轻烧氧化镁、石膏反应,同步诱发磷酸镁水泥和硫铝酸盐水泥

反应,生成具有高胶凝活性(高强度)的试件。最终,所制备胶凝强度均高于52MPa。当转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比大于0.6:1(转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比=0.65:1、0.7:1、0.75:1以及表3中未列举的更高比值),转化磷铝灰浆添加过量,导致所制备的胶凝材料性能随着转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比进一步增加而显著降低。总体而言,结合效益与成本,当转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉质量比等于0.3~0.6:1时,最有利于提高所制备胶凝材料的强度性能。

[0040] 对比例不同工艺对所制备胶凝材料强度性能的影响

[0041] 本发明工艺:按照液固比1.5:1mL:g分别称取磷酸溶液和铝灰,其中磷酸溶液浓度为45%。混合磷酸溶液和铝灰,搅拌的同时进行低温等离子体照射4.5h,得到铵转化磷铝灰浆,其中低温等离子体(南京苏曼等离子体有限公司,CTP-2000K)照射电压为75kV,照射气氛为臭氧。按照质量比3:3:10分别称取石膏、生石灰、轻烧氧化镁,混合,搅拌均匀,得到高活性硫钙镁粉。按照质量比0.6:1分别称取铵转化磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉,搅拌均匀,入模养护21天,得到具有高胶凝活性的试块。

[0042] 对比工艺1:按照液固比1.5:1mL:g分别称取磷酸溶液和铝灰,其中磷酸溶液浓度为45%。混合磷酸溶液和铝灰,搅拌4.5h,得到磷铝灰浆。按照质量比3:3:10分别称取石膏、生石灰、轻烧氧化镁,混合,搅拌均匀,得到高活性硫钙镁粉。按照质量比0.6:1分别称取磷铝灰浆和高活性硫钙镁粉,搅拌均匀,入模养护21天,得到具有高胶凝活性的试块。

[0043] 对比工艺2:按照液固比1.5:1mL:g分别称取磷酸溶液和铝灰,其中磷酸溶液浓度为45%。混合磷酸溶液和铝灰,搅拌的同时进行低温等离子体照射4.5h,得到铵转化磷铝灰浆,其中低温等离子体(南京苏曼等离子体有限公司,CTP-2000K)照射电压为75kV,照射气氛为臭氧。按照质量比1:1分别称取石膏、生石灰,混合,搅拌均匀,得到石膏灰。按照质量比0.6:1分别称取铵转化磷铝灰浆和石膏灰,搅拌均匀,入模养护21天,得到具有高胶凝活性的试块。

[0044] 强度性能测试同实施例3,实施例结果见表4。

[0045] 表4不同工艺对所制备胶凝材料强度性能的影响

	工艺类型	P_{28} (MPa)	相对误差
[0046]	本发明工艺	56.72	±0.1%
	对比工艺 1	24.11	±0.1%
	对比工艺 2	16.52	±0.1%

[0047] 由表4可知,本发明工艺实现的试块强度远高于对比工艺1和对比工艺2,且高于对比工艺1和对比工艺2之和。

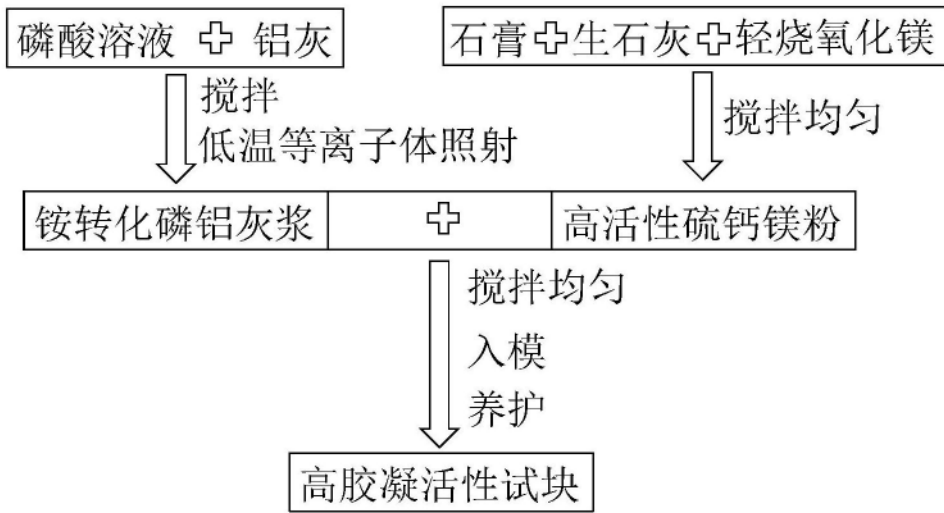


图1