



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108855152 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(21)申请号 201810575501.0

C01F 7/16(2006.01)

(22)申请日 2018.06.06

(71)申请人 中国地质科学院郑州矿产综合利用
研究所

地址 450001 河南省郑州市陇海西路328号

申请人 广西田阳智蓝环保科技有限责任公司

(72)发明人 赵毅 谭琦 刘玉林 刘展常
麻文峰 李一波

(74)专利代理机构 郑州慧广知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 41160

代理人 董晓慧

(51)Int.Cl.

B01J 27/10(2006.01)

B01J 37/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

提高铝酸钙粉的可溶性铝含量的催化剂及其应用方法

(57)摘要

本发明提出一种提高铝酸钙粉的可溶性铝含量催化剂及其应用方法,通过外加药剂的加入使铝酸钙粉的可溶性氧化铝含量得以提高,从而提升既有铝酸钙粉的产品品质,提高市场竞争力。本发明是按照下述方式制备的:将72%wt的氟硅酸钠,11%wt的氯化钠,11%wt的草木灰和6%wt的氟铝酸钠称量完毕后研磨中研磨5-8分钟,使四种物质充分混合得到复合型催化剂。本申请利用铝酸钙粉生产企业现有的铝土矿、石灰石等原料,外加少量的廉价含铝物质和催化剂,通过外加药剂的加入使铝酸钙粉的可溶性氧化铝含量得以提高,从而提升既有铝酸钙粉的产品品质,提高市场竞争力。

1. 一种提高铝酸钙粉的可溶性铝含量的催化剂,其特征在于是按照下述方式制备的:将72%wt的氟硅酸钠,11%wt的氯化钠,11%wt的草木灰和6%wt的氟铝酸钠称量完毕后研磨中研磨5-8分钟,使四种物质充分混合得到复合型催化剂。

2. 根据权利要求1所述的提高铝酸钙粉的可溶性铝含量的催化剂,其特征在于是:所述催化剂按照10%wt的添加量加入废氧化铝中,在球磨罐中加水研磨,之后将矿浆洗出后干燥打粉得到负载型催化剂。

3. 一种如权利要求1所述催化剂的应用方法,其特征在于是按照下述步骤进行的:按照生料粉的量计,将4%wt的添加量的研磨过的废氧化铝粉、3%wt添加量的复合型催化剂与自来水充分搅拌变成悬浊液,逐滴加入到生料粉表面,对生料粉的充分搅拌,使之混合均匀后团球成型,放入马弗炉中煅烧即可。

4. 根据权利要求3所述催化剂的应用方法,其特征在于:所述废氧化铝是研磨之后可以通过325目筛网的粉末。

5. 一种如权利要求2所述催化剂的应用方法,其特征在于是按照下述步骤进行的:按照生料粉的量计,将4%wt添加量的负载型催化剂与自来水混合,搅拌料浆至悬浊液状态,逐滴将悬浊液滴加至生料粉表面,对生料粉的充分搅拌,使之混合均匀后团球成型,放入马弗炉中煅烧即可。

提高铝酸钙粉的可溶性铝含量的催化剂及其应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铝酸钙粉生产领域,具体涉及一种通过外加药剂的加入使铝酸钙粉的可溶性氧化铝含量得以提高的方法。

背景技术

[0002] 铝酸钙粉是目前生产碱式氯化铝和聚合氯化铝产品的理想原料。主要成份为CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃,具有较强的活性,采用酸溶一步法生产净水剂可节省大量人力、电力、又能较大的降低成本,并具有工艺设备简单、易掌握等优点。近年来,全球水污染问题日益突出,成为诸多国家共同面对的严峻挑战。

[0003] 铝酸钙粉的生产通常是采用氧化铝含量在65%-70%左右的高品位铝土矿和含碳酸钙95%左右的石灰石,两者根据铝酸钙粉生成的反应方程式设计配比在铝土矿:石灰石=100:175左右,在1250-1350℃温度区间内烧制后通过粉碎分级即可制得。

[0004] 我国铝土矿资源多为高铝、高硅、低铝硅比的水硬铝石型。与世界其他地区不同,我国铝土矿超过95%均为水硬铝石型,此种类型铝土矿属于中等品位。目前,高品质铝土矿资源储备越来越少。开发利用中低品位铝土矿(氧化铝品位在55-60%wt之间)来制备铝酸钙粉净水剂材料,具有广阔的市场前景。

[0005] 采集了企业生产所用的铝土矿原料三种,化验结果如下表1:从表1可以得知,三种铝土矿的氧化铝品位Bau-1和Bau-2稍高,在55-60%wt之间。按照国标GBT 24483-2009铝土矿的标准应对照DLK11-55牌号,但国标要求该牌号的铝硅比至少要大于11,因此Bau-1和Bau-2都属于不合格的铝土矿石,Bau-3氧化铝品位和铝硅比则更差。

[0006] 表1铝土矿样品主要元素化学分析结果

| 委托 编号 | 分析结果 (wt%) | | | | | | | |
|--------------|------------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|
| | 氧化铝 | 氧化硅 | 氧化铁 | 氧化钛 | 氧化锰 | 氧化钒 | 氧化硫 | 氧化钙 |
| [0007] Bau-1 | 57.98 | 8.02 | 12.72 | 4.51 | 0.028 | 0.052 | 0.19 | 1.82 |
| Bau-2 | 57.44 | 6.75 | 16.13 | 4.00 | 0.027 | 0.057 | 0.21 | 0.90 |
| Bau-3 | 51.50 | 11.60 | 18.17 | 3.96 | 0.045 | 0.035 | 0.21 | 0.91 |

[0008] 利用上述中低品位铝土矿所制备的铝酸钙粉中全部氧化铝的含量在45%左右。按照国标GBT 29341-2012水处理剂用铝酸钙中所介绍的方法,对企业的铝酸钙产品进行酸溶出试验,经化验分析可知该铝酸钙产品的可溶性氧化铝的含量为39.5%左右。

发明内容

[0009] 本发明提出一种提高铝酸钙粉的可溶性铝含量催化剂及其应用方法,通过外加药剂的加入使铝酸钙粉的可溶性氧化铝含量得以提高,从而提升既有铝酸钙粉的产品品

质,提高市场竞争力。

[0010] 本发明的技术方案是以下述方式实现的:一种提高铝酸钙粉的可溶性铝含量的催化剂,是按照下述方式制备的:将72%wt的氟硅酸钠,11%wt的氯化钠,11%wt的草木灰和6%wt的氟铝酸钠称量完毕后研磨中研磨5-8分钟,使四种物质充分混合得到复合型催化剂。

[0011] 所述复合型催化剂的应用方法是按照下述步骤进行的:按照生料粉的量计,将4%wt的添加量的研磨过的废氧化铝粉、3%wt添加量的复合型催化剂与自来水充分搅拌变成悬浊液,逐滴加入到生料粉表面,对生料粉的充分搅拌,使之混合均匀后团球成型,放入马弗炉中煅烧即可。

[0012] 优选地,所述废氧化铝是研磨之后可以通过325目筛网的粉末。

[0013] 所述催化剂按照10%wt的添加量加入废氧化铝中,在球磨罐中加水研磨,之后将矿浆洗出后干燥打粉得到负载型催化剂。

[0014] 所述负载型催化剂的应用方法是按照下述步骤进行的:按照生料粉的量计,将4%wt添加量的负载型催化剂与自来水混合,搅拌料浆至悬浊液状态,逐滴将悬浊液滴加至生料粉表面,对生料粉的充分搅拌,使之混合均匀后团球成型,放入马弗炉中煅烧即可。

[0015] 本申请利用铝酸钙粉生产企业现有的铝土矿、石灰石等原料,外加少量的廉价含铝物质和催化剂,通过外加药剂的加入使铝酸钙粉的可溶性氧化铝含量得以提高,从而提升既有铝酸钙粉的产品品质,提高市场竞争力。

具体实施方式

[0016] 一种提高铝酸钙粉的可溶性铝含量的催化剂,是按照下述方式制备的:将72%wt的氟硅酸钠,11%wt的氯化钠,11%wt的草木灰和6%wt的氟铝酸钠称量完毕后研磨中研磨5-8分钟(在三头研磨机的研磨中研磨5-8分钟),使四种物质充分混合得到复合型催化剂。其使用过程如下:按照生料粉(生料粉是实际生产时配好的料,具体各组分的质量比约为:铝土矿:石灰石:煤炭=50:35:15,煤炭加入其中主要为在煅烧过程中提供能量)的量计,将4%wt的添加量的研磨过的废氧化铝粉、3%wt添加量的复合型催化剂与自来水充分搅拌变成悬浊液,逐滴加入到生料粉表面,对生料粉的充分搅拌,使之混合均匀后团球成型,放入马弗炉中煅烧即可。

[0017] 优选地,所述废氧化铝(指氧化铝生产企业生产的不合格氧化铝以及在生产运输中产生的落地料)是研磨之后可以通过325目筛网的粉末。

[0018] 本申请中,催化剂的原理如下:1.非金属的离子官能团具有较低的沸点,在高温反应中容易熔化/气化,本发明的催化剂在滴加到生料粉的过程中降低了体系的烧结温度,并使不溶铝的晶格发生缺陷,从而提升铝的溶出率。2.催化剂可以抑制晶格活化能较高的尖晶石相的生成,从而降低不溶性铝的生成量。

[0019] 本申请还公开了一种负载型催化剂,是按照下述方式制备的:将上述复合型催化剂按照10%wt的添加量加入废氧化铝中,在球磨罐中加水研磨,之后将矿浆洗出后干燥打粉得到负载型催化剂。其使用方法如下:按照生料粉的量计,将4%wt添加量的负载型催化剂与自来水混合,搅拌料浆至悬浊液状态,逐滴将悬浊液滴加至生料粉表面,对生料粉的充分搅拌,使之混合均匀后团球成型,放入马弗炉中煅烧即可。

[0020] 本申请的催化剂能够明显提高铝酸钙熟料粉可溶性氧化铝含量,并且具有 较佳的经济成本。它根据铝源和催化剂的复配形式的不同可以分为复合型和负 载型两种,无论实验室条件下还是在企业现场条件下该型催化剂均可以稳定提 高铝酸钙熟料粉可溶性氧化铝含量2-4%,配制催化剂所使用的材料和试验设备 列于表2中。

[0021] 表2复合型催化剂制备所需材料与设备信息表

[0022]

| 序号 | 名称 | 规格型号 | 厂商 | 功能 |
|----|-------|---------|--------|-------|
| 1 | 废氧化铝粉 | -- | 企业提供 | 催化剂铝源 |
| 2 | 氟硅酸钠 | 分析纯 | 国药试剂 | 催化剂组分 |
| 3 | 氯化钠 | 分析纯 | 国药试剂 | 催化剂组分 |
| 4 | 草木灰 | 市售 | 国药试剂 | 催化剂组分 |
| 5 | 氟铝酸钠 | 分析纯 | 国药试剂 | 催化剂组分 |
| 6 | 电子天平 | BSA124S | 德国赛多利斯 | 称量工具 |
| 7 | 三头研磨机 | | | 催化剂加工 |
| 8 | 行星球磨机 | | | 催化剂加工 |
| 9 | 鼓风干燥箱 | 101A-2 | 上海实验设备 | 干燥用 |
| 10 | 高速粉碎机 | 6202 | 环亚天元机械 | 打粉用 |

[0023] 实施例1:首先对废氧化铝粉进行研磨,研磨条件为用电子天平称取废氧化 铝样品15-20g,加入三头研磨机的一个研钵中连续磨矿15min,磨矿后的氧化铝 粉末应全部通过325目筛网。通过对废氧化铝的磨矿可以有效降低该种铝源的 目数,同时提高其比表面积和表面活性。

[0024] 然后再制备复合型催化剂组分,首先准确称量72%wt的氟硅酸钠再分别 称量11%wt的氯化钠,11%wt的草木灰和6%wt的氟铝酸钠(四种成分合计 100%wt),称量完毕后加入三头研磨机的研磨中研磨5-8分钟,使四种物质充分 混合。最后把研磨过的催化剂粉料包装封存后待使用。

[0025] 以生料粉加入量50g计,相应复合型催化剂的配制方法为:准确称量2.0g (4%添加量)研磨过的废氧化铝粉加入烧杯中,然后称量配好的催化剂1.5g(3% 添加量)放入烧杯。加入自来水充分搅拌变成悬浊液,通过滴管逐滴加入到生 料粉表面,通过对生料粉的充分搅拌,使之混合均匀后团球成型,放入马弗炉 中按照工艺条件煅烧即可。具体的配方汇总见表3所示。

[0026] 表3复合型催化剂配方表

[0027]

| 物料名称 | 生料粉 | 铝源 | 催化剂(合计占3%wt) | | | |
|--------|--------|------|--------------|------|------|------|
| | | 废氧化铝 | 氟硅酸钠 | 氯化钠 | 草木灰 | 氟铝酸钠 |
| 添加量(%) | 100.00 | 4.00 | 2.16 | 0.33 | 0.33 | 0.18 |
| 添加量(克) | 50.00 | 2.00 | 1.08 | 0.17 | 0.17 | 0.09 |

[0028] 实施例2:为了使催化剂具有更加优异的使用效率和更简便的配制添加方 式,本

实施例利用机械力化学的原理生产负载型催化剂。

[0029] 负载型催化剂的制备方法为：分别称取55g废氧化铝粉（未研磨）和实施例1中制备的复合型催化剂5.5~6g（相对添加量为10%wt左右），放入500ml陶瓷球磨罐中并加入60g水，密封严实后放入行星磨的一个位置上，在其对称位置放入同样重量的一个配重罐。使用扳手把两个球磨罐固定紧后开机研磨，球磨机转速设为800rpm，磨矿时间设为30分钟，磨矿完毕后把矿浆洗出后干燥打粉以备后续试验使用。

[0030] 以50g生料粉测试该型催化剂为例，直接称量制备好的负载型催化剂2g（4%wt添加量）并放入烧杯中，加入适量的自来水搅拌料浆至悬浊液状态，使用滴管逐滴滴加催化剂液体至生料粉表面，通过对生料粉的充分搅拌，使之混合均匀后团球成型，放入马弗炉中按照工艺条件煅烧即可。

[0031] 本实施例的基本原理是：利用行星球磨在研磨过程中产生的巨大机械挤压力和离心力，使复合型催化剂与铝源在研磨过程中产生充分的挤压和浸润，从而在铝源在磨细的同时，催化剂药剂对铝源粉体表面的沾染，这样催化剂的负载方式由之前的体相催化变为了表面催化，可以较大程度上节约成本较高的催化剂的加入量。

[0032] 分别采用复合型催化剂和负载型型催化剂进行测试。每种催化剂在测试时平行的放入一个不加催化剂的平行样品作为对比。每个样品采用生料粉60g，使用复合型催化剂分别需要添加催化剂1.8g和废氧化铝2.4g。使用负载型催化剂则需要加入催化剂2.4g。

[0033] 实施例1和实施例2使用方法如下：

[0034] 可以采用设置温度曲线的马弗炉或者手动控温的马弗炉，本申请中马弗炉的加热过程如下：先将成团的湿料在150℃下干燥30分钟，然后转移到上限为1100℃的马弗炉并在580℃条件下煅烧30分钟，然后升温至900℃煅烧30分钟；最后把样品转移到上限为1600℃的马弗炉并在设定的温度下（1250℃--1350℃）烧结40分钟，冷却后得到熟料。

[0035] 把所得熟料通过振动磨打粉过筛后，称取15g样品使用100ml盐酸在100℃下煮沸60分钟，在滤液中加入8ml助滤剂搅拌后过滤得到滤液。最后由化验室人员使用国标GB/T29341-2012《可溶氧化铝测定》中所介绍的可溶氧化铝含量的测量中对可溶性氧化铝的测定方法对待测浸出液进行滴定分析并计算出可溶性氧化铝含量。

[0036] 进行了四个批次实验比对，每个批次包含一个空白样和一个含催化剂样。具体试验情况和结果汇总于表4。

[0037] 表4测试催化剂试验结果汇总表

[0038]

| 批次 | 样品名 | 烧成温度 | 烧成结果 | 氧化铝得率 |
|----|--------|-------|------|--------|
| 1 | 空白样 | 1350℃ | 样品熔融 | 未测 |
| | 复合型催化剂 | | 样品熔融 | 未测 |
| 2 | 空白样 | 1250℃ | 正常 | 40.36% |
| | 负载型催化剂 | | 正常 | 41.88% |
| 3 | 空白样 | 1250℃ | 正常 | 38.24% |
| | 复合型催化剂 | | 正常 | 42.48% |
| 4 | 空白样 | 1200℃ | 坩埚炸裂 | 未测 |
| | 复合型催化剂 | | 正常 | 40.58% |

[0039] 从表4试验结果可以看出,在1350℃下由于温度过高样品熔融损坏,而在 1200℃由于试验温度过低导致复合型催化剂的可溶性氧化铝含量熟料粉较低。在1250℃条件下负载型催化剂可以把可溶氧化铝的含量提高1.5%,复合型催化剂可以把可溶氧化铝的含量提高4%以上。

[0040] 表5铝酸钙烧结实验结果汇总表

[0041]

| | | | | | | |
|--|--------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| 实验类别 | 烧结实验 | | | | | |
| 样品检验依据 | 铝酸盐水泥化学分析方法 GB/T205-2008 | | | | | |
| | 29341-2012 水处理剂用铝酸钙行业标准 | | | | | |
| 实验铝矿原料 | | | 烧结样品 | | | |
| 样品编号 | 样品名称 | 铝酸钙理化分析结果 | | | | |
| | | 配比% (料/催) | 全铝% | 可溶铝% | 过滤时间 | 不溶物% |
| 1 | 生料粉 | 100\0 | 41.77 | 41.57 | 1分34秒 | 15.93 |
| | | | | | | |
| 2 | 生料粉 | 96\4 | 44.83 | 43.94 | 3分15秒 | 14.8 |
| | 复合型催化剂 | | | | | |
| 3 | 生料粉 | 96\4 | 44.83 | 44.16 | 3分45秒 | 14.8 |
| | 负载型催化剂 | | | | | |
| 4 | 生料粉 | 96\4 | 44.83 | 43.72 | 3分6秒 | 14.96 |
| | 负载型催化剂 | | | | | |
| 5 | 生料粉 | 96\4 | 44.83 | 44.38 | 3分30秒 | 14.6 |
| | 负载型催化剂 | | | | | |
| 说明：2、3、4、5号样品中，添加的催化剂中含有60%氧化铝，总铝比生料粉的总铝高。 | | | | | | |

[0042] 从表5中可以看出，增加催化剂之后，可溶性铝含量明显增加。

[0043] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。