



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105502424 B

(45)授权公告日 2017.10.10

(21)申请号 201510873275.0

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.12.02

G01B 33/26(2006.01)

G02F 1/52(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105502424 A

审查员 孙源华

(43)申请公布日 2016.04.20

(73)专利权人 河南开祥精细化工有限公司

地址 472300 河南省三门峡市义马市人民路西段

(72)发明人 程相龙 曹敏 张敬东 江雯

赵小玲 马江涛 范彦民 杨勇

郭晋菊 耿新宇 董文博 侯萌萌

(74)专利代理机构 郑州科维专利代理有限公司

41102

代理人 马忠

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法,将工业过程中高浓度废硫酸与拜耳法生产氧化铝产生的废渣赤泥混合,利用拜耳法生产过程中强碱对铝矿石中Si-Al键的开键作用和对铝矿石的改性作用,直接用高浓度强酸浸取铝矿石残渣赤泥中的硅、铝、铁和钙,制成聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂。与利用粉煤灰制取聚硅酸硫酸铝铁相比省去了加入碱金属助溶剂高温熔融粉煤灰的过程和碱浸提取粉煤灰中硅元素的过程;利用工业废硫酸取代硫酸和盐酸,具有明显的原料优势和环保价值,不但制备方法简单,成本低,而且制备得的产品是聚硅酸硫酸铝钙铁溶液,当用作絮凝剂时,具有絮体大、沉降速率快等优势,并经反复测试,均取得了良好的效果。

1. 一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法,其特征在于:包括以下步骤:

第一步:将废硫酸与赤泥按照质量比0.33-2.00混合,机械搅拌3-10分钟,使其均匀混合,静置30-120分钟,加入水,使混合物中含水重量为43.7-55.8%,机械搅拌30-90分钟,以上过程产生的废气经碱液吸收净化后放空;

第二步:对第一步中制得的混合物进行过滤,得滤液A和滤饼A;

向滤液A中加入调节剂A,调pH值为2.0-3.5,过滤,得滤液B和滤饼B;

当滤液B中二氧化硅质量分数小于等于2.8%,且铝+钙+铁与硅的摩尔比大于等于1.2,将滤液B在18-30℃下熟化2-24小时,得到聚硅酸硫酸铝钙铁溶液;

当滤液B中二氧化硅质量分数大于2.8%,则加水稀释,滤液B中铝+钙+铁与硅的摩尔比小于1.2,则加入调节剂B进行调整;

所述的赤泥是拜耳法工艺生产氧化铝产生的废渣,其含水重量不大于70%,是沉降槽出口的稀赤泥,或是压滤风干后的干赤泥;

所述的废硫酸是工业生产过程中硫酸作为吸收剂或催化剂而产生的高浓度废硫酸,其中,硫酸的重量百分比大于等于80%。

2. 根据权利要求1所述的一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法,其特征在于:所述的调节剂A是氧化钙、氢氧化钠、废铁屑、废铝屑、金属铁、金属铝中的任意一种或几种的混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法,其特征在于:所述的调节剂B是硫酸铁、硫酸铁溶液、氯化铁、氯化铁溶液、硫酸铝、硫酸铝溶液、氯化铝、氯化铝溶液中的任意一种或几种混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法,其特征在于:所述的二氧化硅质量分数是按照“GB 9742-88 化学试剂硅酸盐测定通用方法(GB9742-88)”进行测定。

5. 根据权利要求1所述的一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法,其特征在于:所述的铝+钙+铁与硅的摩尔比是按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析赤泥、滤饼A成分后进行计算得到,铝+钙+铁的摩尔数计算公式如下:

$$n = \sum \frac{(wx_i)_{cn} - (wx_i)_{fb}}{M_i} \times \beta_i$$

n 为铝、钙、铁的摩尔数之和;

w 为105℃恒温干燥恒重的赤泥、滤饼A的重量;

x 为荧光光谱法分析测得的氧化铝、氧化钙、氧化铁的质量分数;

i 为氧化铝、氧化钙、氧化铁三组分中的任一种;

M 为氧化铝、氧化钙、氧化铁的分子量;

β 为1摩尔氧化铝、氧化钙、氧化铁中铝、钙、铁的摩尔数;

cn, lb 为下标, 表示赤泥和滤饼。

一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废弃能源回收再利用领域,具体为一种利用高浓度工业废硫酸和拜耳法氧化铝赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法。

背景技术

[0002] 采用拜耳法生产氧化铝时,生产1吨氧化铝会产生1.1-1.5吨赤泥,目前全球每年的赤泥排放量已超过1.5亿吨。大量赤泥的堆放一方面占用大量土地,同时大量的废碱液渗透到地下,造成土壤碱化、地下水污染等生态环境问题,另一方面赤泥中有效成分也白白浪费。长期以来,一些学者对赤泥的利用进行了大量研究,但是由于技术及经济性的原因,都未能实现工业化利用。因此赤泥的堆存管理难度及环境风险越来越大,同时赤泥的堆放会花费大量的输送费用、堆场建设和维护费用。

[0003] 许多工业过程都产生大量的高浓度废硫酸。如在电石水解制乙炔、天然气裂解制乙炔过程中硫酸用作乙炔气的清净剂,对电石产生的乙炔气进行处理和净化,以利于后续炔醛缩合工段的反应,1吨电石约消耗17千克硫酸,产生约20-22千克浓度在80-86%的废硫酸;在氯碱行业的氢氧化钾、氢氧化钠、聚氯乙烯生产过程中利用硫酸作为干燥剂干燥氯气和氯化氢气体,1吨电石约消耗25千克硫酸,产生约27-31千克浓度在80-95%的废硫酸。如果委托环保单位处理这些废酸,每吨处理费大约2700-3200元,远远高于目前硫酸(98%)售价。如果直接排放,或经中和处理排放,对环境将造成极大污染。因此,对废硫酸必须处理后再利用,是减轻环境污染的必要要求。

[0004] 中国专利公开号CN102557208A,公开日2012年07月11日,公开了一种用赤泥和硫酸亚铁制备聚硅酸铝铁复合絮凝剂的方法,包括以下步骤:将赤泥、硫酸亚铁、碱按重量比1:0.6~1.3:0.4~0.9充分混合,将混合物在700-1000℃温度条件下焙烧,冷却;冷却后的产物与体积比为1:1的盐酸按重量比1:4~25在40~95℃温度下酸浸;将酸浸产物进行离心分离,滤液陈化后得到聚硅酸铝铁复合絮凝剂。

[0005] 中国专利公开号CN103922448A,公开日2014年07月16日,公开了一种利用赤泥制备多元絮凝剂联产复合白炭黑的方法,采用的技术方案为:第一步,对赤泥进行酸浸;第二步,将酸浸液与调聚剂混合制备聚合铝铁无机絮凝剂;第三步,将聚合铝铁无机絮凝剂与矿物材料和高分子材料混合,制得赤泥基多元絮凝剂;第四步:将第一步得到的酸浸渣在150~600℃下干燥2~12h后,制得复合白炭黑。

[0006] 中国专利公开号CN103588235A,公开日2014年02月19日,公开了一种用赤泥炉渣生产聚合硫酸铝的方法,包括以下步骤:赤泥经过高温还原熔炼生产生铁的方法回收铁,把回收铁后炉渣与浓硫酸混合进行硫酸化焙烧,制取聚合硫酸铝。

[0007] 以上专利是涉及赤泥生产絮凝剂的,可以看出制备絮凝剂的原料除赤泥外还有硫酸亚铁、碱、矿物材料或高分子材料等,生产过程包含高温焙烧等,工艺过程复杂,效率较低,产品是聚硅酸铝铁、聚合硫酸铝。这与本发明用到的原料、工艺过程明显不一样。

[0008] 中国专利公开号CN1986390A,公开日2007年06月27日,该专利公布了一种用于有效净化回收1,4-丁二醇和钛白粉等生产过程中产生的废硫酸的工艺。

[0009] 中国专利公开号CN101200439A,公开日2008年06月18日,该专利公布了一种工业磺胺生产过程中二分废硫酸回收利用的方法,通过向废硫酸中加入氯化铵,得到了盐酸和硫酸氢铵。

[0010] 中国专利公开号CN101279752A,公开日2008年10月8日,发明创造的名称《利用废硫酸和秸秆生产硫酸钾新工艺》。

[0011] 中国专利公开号CN104760985A,公开日2015年07月8日,发明创造的名称《一种利用工业废硫酸生产电石渣化学石膏的系统和方法》。

[0012] 中国专利公开号CN104445441A,公开日2015年03月25日,发明创造的名称《一种利用净化乙炔气产生的工业废硫酸和赤泥生产聚合硫酸铝铁溶液的方法》。

[0013] 以上专利是涉及废硫酸利用的,可以看出,只有专利公开号为CN104445441A将废硫酸用于絮凝剂的生产,产品是聚合硫酸铝铁溶液。

[0014] 郭旭颖和白润才在“粉煤灰制备絮凝剂聚硅酸铝铁工艺条件研究”(应用化工,2009,38(3):369-371)中提出了一种制备絮凝剂聚硅酸铝铁的工艺,具体工艺如下,按照 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) : n(\text{SiO}_2) = 0.5$ 向煤灰中添加 Na_2CO_3 ,在 900°C 条件下焙烧1小时,然后用质量分数为30%的盐酸在 100°C 下搅拌浸取1小时,过滤,再调节pH为1.1,控制 $n(\text{Si}) : n(\text{Al})$ 为1:0.5, $n(\text{Si}) : n(\text{Fe}) = 1:0.3$,熟化温度为 60°C ,制得聚硅酸铝铁。于泊蓁和张波等在“粉煤灰基新型无机高分子复合絮凝剂的制备”(中国高新技术企业,2008,17:81-82)中也提出了类似的工艺。顾玲和马宇锋等在“聚硅酸铝铁絮凝剂的制备及其在印染废水处理中的应用”(化工环保,2010,30(3):254-257)中也提出了类似的工艺。续丽丽和李巧玲在“聚硅酸铝铁絮凝剂的制备及在处理生活废水中的应用”(化学工程与工业技术,2013(2):30-32)也提出了类似的工艺。

[0015] 李丽萍在“粉煤灰制备无机高分子絮凝剂聚合硅酸铝铁”(内蒙古石油化工,2006,32(9):7-8)中提出了一种制备聚硅酸铝铁絮凝剂的工艺,首先将粉煤灰焙烧活化,酸浸得Al,Fe混合液,在一定浓度的NaOH中聚合得聚合铝铁;然后用强碱浸焙烧活化的粉煤灰,得硅酸钠,调节pH使其在酸性条件下聚合,得

[0016] 聚合硅酸;最后聚合硅酸和聚合铝铁在特定的条件下按一定摩尔比共聚得到聚硅酸铝铁。

[0017] 景红霞和李巧玲等在“从粉煤灰中制各聚硅酸铝铁絮凝剂及应用研究”(化学工程师,2006,20(1):9-11)中提出以粉煤灰、废钢渣为原料制备聚硅酸铝铁。

[0018] 以上专利是涉及粉煤灰制取聚硅酸铝铁的,可以看出,为了打开粉煤灰中Si-Al键,制备过程需要添加助溶剂高温焙烧+酸溶,或者酸溶+碱溶,产品是聚合硫酸铝铁溶液,制备方法和工艺流程复杂,能耗高,成本高,不易工业化生产。这与本发明的原料、工艺过程、产品明显不一样。

[0019] 另外,也有利用化学品直接调配合成聚硅酸铝铁的。杨玉萍和马晓鸥在“絮凝剂聚硅酸-聚合硫酸铁复合工艺的研究”(工业水处理,2006,26(5):32-34)中提出工业水玻璃、工业七水合硫酸亚铁、分析纯浓硫酸、分析纯双氧水制备聚硅酸-聚合硫酸铁絮凝剂。

发明内容

[0020] 为了克服上述现有技术中的不足,本发明提供了一种利用高浓度工业废硫酸和拜耳法氧化铝赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法,有效解决高浓度工业废硫酸和拜耳法氧化铝赤泥的回收利用,实现两种工业废物资源化利用,并减轻对生态环境的污染,变废为宝。

[0021] 本发明的目的是这样实现的:

[0022] 一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法,包括以下步骤:

[0023] 第一步:将废硫酸与赤泥按照质量比0.33-2.00混合,机械搅拌3-10分钟,使其均匀混合,静置30-120分钟,加入水,使混合物中含水重量为43.7-55.8%,机械搅拌30-90分钟,以上过程产生的废气经碱液吸收净化后放空;

[0024] 第二步:对第一步中制得的混合物进行过滤,得滤液A和滤饼A;向滤液A中加入调节剂A,调pH值为2.0-3.5,过滤,得滤液B和滤饼B;

[0025] 当滤液B中二氧化硅质量分数小于等于2.8%,且铝+钙+铁与硅的摩尔比大于等于1.2,将滤液B在18-30℃下熟化2-24小时,得到聚硅酸硫酸铝钙铁溶液;

[0026] 当滤液B中二氧化硅质量分数大于2.8%,则加水稀释,滤液B中铝+钙+铁与硅的摩尔比小于1.2,则加入调节剂B进行调整。

[0027] 所述的赤泥是拜耳法工艺生产氧化铝产生的废渣,其含水重量不大于70%,是沉降槽出口的稀赤泥,或是压滤风干后的干赤泥;

[0028] 所述的废硫酸是工业生产过程中硫酸作为吸收剂或催化剂而产生的高浓度废硫酸,其中,硫酸的重量百分比大于等于80%;

[0029] 所述的调节剂A是氧化钙、氢氧化钠、废铁屑、废铝屑、金属铁、金属铝中的任意一种或几种的混合物;

[0030] 所述的调节剂B是硫酸铁、硫酸铁溶液、氯化铁、氯化铁溶液、硫酸铝、硫酸铝溶液、氯化铝、氯化铝溶液中的任意一种或几种混合物。

[0031] 所述的二氧化硅质量分数是按照“GB 9742-88 化学试剂硅酸盐测定通用方法(GB9742-88)”进行测定;

[0032] 所述的铝+钙+铁与硅的摩尔比是按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析赤泥、滤饼A成分后进行计算得到,铝+钙+铁的摩尔数计算公式如下:

$$[0033] \quad n = \sum \frac{(wx_i)_{cn} - (wx_i)_{lb}}{M_i} \times \beta_i$$

[0034] n 为铝、钙、铁的摩尔数之和;

[0035] w 为105℃恒温干燥恒重的赤泥、滤饼A的重量;

[0036] x 为荧光光谱法分析测得的氧化铝、氧化钙、氧化铁的质量分数;

[0037] i 为氧化铝、氧化钙、氧化铁三组分中的任一种;

[0038] M 为氧化铝、氧化钙、氧化铁的分子量；

[0039] β 为1摩尔氧化铝、氧化钙、氧化铁中铝、钙、铁的摩尔数；

[0040] cn, lb 为下标,表示赤泥和滤饼。

[0041] 积极有益效果:本发明工艺简单、原料易得,无需高温煅烧过程,能耗低,操作简单,同时生成的产品用作絮凝剂时沉降时间快,絮体大,性能优良,容易实现工业化生产;另外本发明实现了高浓度工业废硫酸和拜耳法氧化铝赤泥的综合利用,不但节省了废硫酸、赤泥的处理费和相关费用,而且减少了环境污染,具有明显经济效益、生态效益、社会效益。

具体实施方式

[0042] 以下结合实施例对本发明做进一步的说明:

[0043] 一种利用工业废硫酸和赤泥生产聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂的方法,包括以下步骤:

[0044] 第一步:将废硫酸与赤泥按照质量比0.33-2.00混合,机械搅拌3-10分钟,使其均匀混合,静置30-120分钟,加入水,使混合物中含水重量为43.7-55.8%,机械搅拌30-90分钟,以上过程产生的废气经碱液吸收净化后放空;

[0045] 第二步:对第一步中制得的混合物进行过滤,得滤液A和滤饼A;向滤液A中加入调节剂A,调pH值为2.0-3.5,过滤,得滤液B和滤饼B;

[0046] 当滤液B中二氧化硅质量分数小于等于2.8%,且铝+钙+铁与硅的摩尔比大于等于1.2,将滤液B在18-30℃下熟化2-24小时,得到聚硅酸硫酸铝钙铁溶液;

[0047] 当滤液B中二氧化硅质量分数大于2.8%,则加水稀释,滤液B中铝+钙+铁与硅的摩尔比小于1.2,则加入调节剂B进行调整。

[0048] 所述的赤泥是拜耳法工艺生产氧化铝产生的废渣,其含水重量不大于70%,是沉降槽出口的稀赤泥,或是压滤风干后的干赤泥;

[0049] 所述的废硫酸是工业生产过程中硫酸作为吸收剂或催化剂而产生的高浓度废硫酸,其中,硫酸的重量百分比大于等于80%;

[0050] 所述的调节剂A是氧化钙、氢氧化钠、废铁屑、废铝屑、金属铁、金属铝中的任意一种或几种的混合物;

[0051] 所述的调节剂B是硫酸铁、硫酸铁溶液、氯化铁、氯化铁溶液、硫酸铝、硫酸铝溶液、氯化铝、氯化铝溶液中的任意一种或几种混合物。

[0052] 所述的二氧化硅质量分数是按照“GB 9742-88 化学试剂硅酸盐测定通用方法(GB9742-88)”进行测定;

[0053] 所述的铝+钙+铁与硅的摩尔比是按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析赤泥、滤饼A成分后进行计算得到,铝+钙+铁的摩尔数计算公式如下:

$$[0054] \quad n = \sum \frac{(wx_i)_{cn} - (wx_i)_{lb}}{M_i} \times \beta_i$$

- [0055] n 为铝、钙、铁的摩尔数之和；
- [0056] w 为105℃恒温干燥恒重的赤泥、滤饼A的重量；
- [0057] x 为荧光光谱法分析测得的氧化铝、氧化钙、氧化铁的质量分数；
- [0058] i 为氧化铝、氧化钙、氧化铁三组分中的任一种；
- [0059] M 为氧化铝、氧化钙、氧化铁的分子量；
- [0060] β 为1摩尔氧化铝、氧化钙、氧化铁中铝、钙、铁的摩尔数；
- [0061] cn, lb 为下标,表示赤泥和滤饼。

[0062] 实施例1

[0063] 河南某化工企业1,4-丁二醇生产过程中净化乙炔气产生的废硫酸是稳定的黑褐色液体,其中硫酸、水、有机物及粉尘质量百分数分别为80%、12%、8%。河南某铝业公司的干赤泥为褐色固体,按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析,其中二氧化硅23%、氧化铝24%、氧化铁11%、氧化钙17%、氧化钠6%。将废硫酸与干赤泥按照质量比2.00混合,机械搅拌5分钟,使其均匀混合,静置30分钟,加入水,使混合物中含水重量为46.5%,机械搅拌30分钟,以上过程产生的废气经碱液吸收净化后放空。然后对混合物进行过滤,得滤液A和滤饼A。向滤液A中加入生石灰,调pH值为2.0,过滤,得滤液B和滤饼B。按照“GB 9742-88 化学试剂硅酸盐测定通用方法(GB9742-88)”测定滤液B中二氧化硅质量分数为3.1%,加水稀释至滤液B中二氧化硅质量分数为2.4%。按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析干赤泥、滤饼A成分后进行计算得到(铝+钙+铁)与硅的摩尔比为2.25,将加水稀释的滤液B在25℃下熟化2小时,得到聚硅酸硫酸铝钙铁溶液,外观为棕红色。

[0064] 实施例2

[0065] 河南某化工企业1,4-丁二醇生产过程中净化乙炔气产生的废硫酸是稳定的黑褐色液体,其中硫酸、水、有机物及粉尘质量百分数分别为85%、9%、6%。河南某铝业公司氧化铝生产线沉降槽出口的稀赤泥,含水重量70%,在105℃干燥至恒重后,按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析,其中二氧化硅26%、氧化铝23%、氧化铁10%、氧化钙17%、氧化钠5%。将废硫酸与稀赤泥按照质量比0.33混合,机械搅拌3分钟,使其均匀混合,静置120分钟,经计算混合物中含水重量为55.8%,机械搅拌90分钟,以上过程产生的废气经碱液吸收净化后放空。然后对混合物进行过滤,得滤液A和滤饼A。向滤液A中加入废铁屑,调pH值为3.1,过滤,得滤液B和滤饼B。按照“GB 9742-88 化学试剂硅酸盐测定通用方法(GB9742-88)”测定滤液B中二氧化硅质量分数为1.4%。按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析干赤泥、滤饼A成分后进行计算得到(铝+钙+铁)与硅的摩尔比为1.0,向滤液B中加入硫酸铝溶液,调整(铝+钙+铁)与硅的摩尔比为1.2,将滤液B在18℃下熟化24小时,得到聚硅酸硫酸铝钙铁溶液,外观为棕红色。

[0066] 实施例3

[0067] 河南某氯碱企业的废硫酸的是一种黏度较大的乳状液体,呈黑红色,流动性差,散发特殊臭味,其中硫酸、水、有机物及粉尘质量百分数分别为83%、4%、13%。河南某铝业公司的干赤泥为褐色固体,按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱

法分析,其中二氧化硅23%、氧化铝24%、氧化铁11%、氧化钙17%、氧化钠6%。将废硫酸与干赤泥按照质量比1.30混合,机械搅拌10分钟,使其均匀混合,静置90分钟,加入水,使混合物中含水重量为43.7%,机械搅拌60分钟,以上过程产生的废气经碱液吸收净化后放空。然后对混合物进行过滤,得滤液A和滤饼A。向滤液A中加入金属铁,调pH值为3.5,过滤,得滤液B和滤饼B。按照“GB 9742-88 化学试剂硅酸盐测定通用方法(GB9742-88)”测定滤液B中二氧化硅质量分数为2.8%。按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析干赤泥、滤饼A成分后进行计算得到(铝+钙+铁)与硅的摩尔比为1.98,将滤液B在25℃下熟化6小时,得到聚硅酸硫酸铝钙铁溶液,外观为深棕红色。

[0068] 实施例4

[0069] 河南某聚氯乙烯生产企业的废硫酸是稳定的浅褐色液体,黏性较小,由以下重量百分比计的:硫酸95%、水1%、有机物4%组成。河南某铝业公司降槽出口的稀赤泥,含水重量65%,在105℃干燥至恒重后,干赤泥为褐色固体,按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析,其中二氧化硅24%、氧化铝23%、氧化铁12%、氧化钙17%、氧化钠5%。将废硫酸与稀赤泥按照质量比0.85混合,机械搅拌7分钟,使其均匀混合,静置60分钟,加入水,使混合物中含水重量为51.2%,机械搅拌60分钟,以上过程产生的废气经碱液吸收净化后放空。然后对混合物进行过滤,得滤液A和滤饼A。向滤液A中加入金属铝,调pH值为2.4,过滤,得滤液B和滤饼B。按照“GB 9742-88 化学试剂硅酸盐测定通用方法(GB9742-88)”测定滤液B中二氧化硅质量分数为2.1%。按照中华人民共和国行业标准YS/T 575.23-2009中 X射线荧光光谱法分析干赤泥、滤饼A成分后进行计算得到(铝+钙+铁)与硅的摩尔比为1.6,将滤液B在25℃下熟化14小时,得到聚硅酸硫酸铝钙铁溶液,外观为棕红色。

[0070] 取河南某精细化工企业的污水进行絮凝试验,分别用本发明实施例中的溶液进行絮凝,试验结果见表1。测试用污水略有臭味,外观浑浊,水温18℃,pH值为8.13,浊度为112NTU,下表为本发明实施例中絮凝剂产品污水净化试验结果:

添加量 mg/l	现象	色度去除率	浊度去除率	絮凝后上清液
30	2.3-4分钟后出现许多大块絮凝物	83.25-98.89%	89.68-93.75%	透明澄清, 观察不到悬浮物
25	2.5-5分钟后出现许多大块絮凝物	82.74-96.35%	86.56-91.96%	透明澄清, 观察不到悬浮物
15	3.5-6.5分钟后出现较多小块絮凝物	67.66-92.56%	70.15-88.02%	澄清, 观察不到悬浮物
8	4.0-10.0分钟后出现一些小块絮凝物	56.68-87.65%	65.69-79.84%	澄清, 观察不到悬浮物

[0071]

[0072] 与现有技术相比,本发明的有益之处在于:

[0073] 1、大大简化了生产流程,工艺十分简单、易操作,同时原料成本低,产品具有絮体大、沉降速率快等优势。

[0074] 2、相对于现有的粉煤灰高温煅烧工艺、粉煤灰酸溶+碱溶工艺、化学品调配合成工艺、本发明具有原料消耗少、能耗低、原料易得的优点。

[0075] 3、同时将工业上的高浓度废硫酸和拜耳法生产氧化铝产生的废渣两种废料进行综合利用,生产出用于水处理的絮凝剂,变废为宝,具有巨大的经济效益。

[0076] 4、解决化工企业废硫酸中和处理排放或直接排放、赤泥陆地堆存带来的已有和潜在环保问题,从而减少了废硫酸和赤泥对环境的污染。

[0077] 5、节省了废硫酸的委托处理费和赤泥堆存的相关费用,大大降低了废物处理成本,每消耗一吨废硫酸,即节省废硫酸处理费2700元以上,每消耗1吨赤泥节省赤泥处理费用 200元以上,对于一个赤泥年排放量在40万吨以上的铝厂,可节省年维护费1000万以上。

[0078] 本发明将工业过程中高浓度废硫酸与拜耳法生产氧化铝产生的废渣赤泥混合,利用拜耳法生产过程中强碱对铝矿石中Si-Al键的开键作用和对铝矿石的改性作用,直接用高浓度强酸浸取铝矿石残渣赤泥中的硅、铝、铁和钙,制成聚硅酸硫酸铝钙铁絮凝剂。与利用粉煤灰制取聚硅酸硫酸铝铁相比,首先,省去了加入碱金属助溶剂高温熔融粉煤灰的过程和碱浸提取粉煤灰中硅元素的过程。其次,利用工业废硫酸取代硫酸和盐酸,具有明显的原料优势和环保价值,不但制备方法简单,成本低,而且制备得的产品是聚硅酸硫酸铝钙铁溶液,当用作絮凝剂时,具有絮体大、沉降速率快等优势,并经反复测试,均取得了良好的效果。

[0079] 以上实施案例仅用于说明本发明的优选实施方式,但本发明并不限于上述实施方

式,在所述领域普通技术人员所具备的知识范围内,本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替代及改进等,均应视为本申请的保护范围。