



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102515279 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201110410815. 3

(22) 申请日 2011. 12. 12

(73) 专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路 253 号

(72) 发明人 夏举佩 张召述 杨荣 晁静霞

(51) Int. Cl.

C01G 49/02 (2006. 01)

C01F 7/02 (2006. 01)

C01D 5/00 (2006. 01)

C01B 17/74 (2006. 01)

C01B 33/12 (2006. 01)

B09B 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3959438 A, 1976. 05. 25, 全文.

US 4031182 A, 1977. 06. 21, 全文.

CN 1037363 A, 1989. 11. 22, 全文.

煤炭科学研究总院.《碳化法生产白炭黑工艺

研究及反应动力学分析》.《煤炭科学研究总院青年优秀科技论文集》.煤炭工业出版社, 2003, (第 1 版), 第 172-181 页.

夏士朋等.《煤矸石制备氢氧化铝和氧化铝新工艺研究》.《四川化工与腐蚀控制》. 2001, 第 4 卷 (第 1 期), 第 25-27 页.

邓建明等.《硫酸钠代替纯碱生产水玻璃》.《无机盐工业》. 1990, (第 1 期), 第 22-24 页.

滕英跃等.《高铝煤矸石制备超细氧化铝和硅酸钠联产工艺》.《化工进展》. 2011, 第 30 卷 (第 2 期), 第 456-462 页.

审查员 高琼

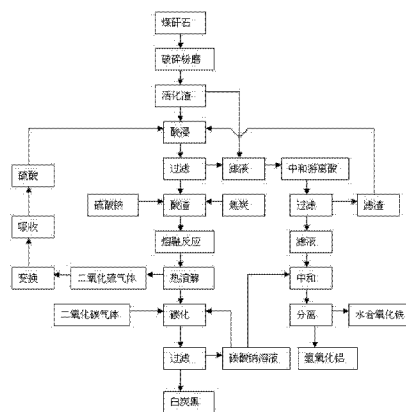
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种综合提取煤矸石中硅铝铁的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种综合提取煤矸石中硅铝铁的方法,以煤矸石为原料,经破碎、粉磨、活化、酸浸、过滤后,用活化渣中和酸浸过滤液中的游离酸,过滤得到中和酸浸液,然后在中和酸浸液中添加纯碱溶液,调节 PH 值分离铁和铝,得到水合氧化铁、氢氧化铝及副产物硫酸钠;在酸浸过滤后的酸浸渣中添加硫酸钠和焦炭,经高温熔融反应回收硅,制得水玻璃,同时回收二氧化硫制得硫酸,硫酸回用于酸浸处理,水玻璃用碳酸钠溶液稀释,经碳化法处理得到白炭黑,碳化液回用于分离铁铝。本方法具有原料煤矸石适应范围宽,综合回收率高,无副产品产出、残渣量少等特点,为煤矸石高效回收硅铝铁提供了新的工艺技术路线,拓展了煤矸石应用途径。



CN 102515279 B

1. 一种综合提取煤矸石中硅铝铁的方法,其特征在于:以煤矸石为原料,经破碎、粉磨、活化、酸浸、过滤,用活化渣中和酸浸过滤液中的游离酸,过滤得到中和酸浸液,在中和酸浸液中添加纯碱溶液,调节 pH 值分离铁和铝,得到水合氧化铁、氢氧化铝及副产物硫酸钠;在酸浸过滤后的酸浸渣中添加硫酸钠和焦炭,经高温熔融反应回收硅,制备水玻璃,同时回收二氧化硫制得硫酸,硫酸用于活化渣酸浸,水玻璃用碳酸钠溶液稀释,经碳化法处理得白炭黑,碳化液用于酸浸中和液分离铁铝;

其中本方法具体操作步骤如下:

- (1) 以煤矸石为原料,经破碎粉磨后,原料为过 60 目筛筛余量 < 5% 的粉体;
- (2) 在 750 ~ 850℃ 对煤矸石进行活化,活化时间 5 ~ 60min,得到活化渣;
- (3) 活化渣用硫酸溶液进行酸浸,活化渣:硫酸溶液的质量比为 1:3 ~ 4,酸浸温度为 90 ~ 95℃,反应时间 4h,过滤分离;
- (4) 在酸浸过滤液中添加活化渣中和游离酸至溶液 pH 值为 1 ~ 2,反应温度为 90 ~ 95℃,过滤得到中和酸浸液;
- (5) 在 90 ~ 95℃ 下向中和酸浸液中添加纯碱溶液,调节 pH 值分离铁和铝,当 pH 值为 3.8 ~ 3.9 时恒温 1h,过滤分离得到水合氧化铁,继续添加纯碱溶液,当 pH 为 6 ~ 8 时恒温 1h,过滤分离得到氢氧化铝,分离铁铝后的溶液经浓缩,结晶后得到硫酸钠,硫酸钠用于硅的回收;
- (6) 在酸浸过滤后的酸浸渣中添加无水硫酸钠和焦炭,酸浸渣中 SiO_2 与无水硫酸钠的摩尔比为 1:1 ~ 3.5,焦炭中固定碳含量与无水硫酸钠摩尔比为 1:2,在 900 ~ 1250℃ 下进行熔融反应,反应时间 20 ~ 40min,熔融物经骤冷和热熔后制得水玻璃,同时回收二氧化硫制得硫酸,硫酸回用于酸浸处理,水玻璃用质量百分比浓度为 3 ~ 5% 的碳酸钠溶液稀释,水玻璃和碳酸钠溶液的质量比为 4:1,低温下经碳化法处理 1.5 ~ 2.5h,得到白炭黑,碳化液回用于分离铁铝;

所述硫酸溶液质量百分比浓度为 30 ~ 70%;

所述碳化法生产白炭黑在低温条件下进行,温度为 20 ~ 30℃。

2. 根据权利要求 1 所述的综合提取煤矸石中硅铝铁方法,其特征在于:纯碱溶液质量百分比浓度为 8 ~ 15%。

3. 根据权利要求 1 所述的综合提取煤矸石中硅铝铁方法,其特征在于:碳化法处理过程中通入二氧化碳气体,二氧化碳体积百分比浓度为 20 ~ 50%。

4. 根据权利要求 1 所述的综合提取煤矸石中硅铝铁方法,其特征在于:煤矸石煅烧活化在循环流化床、固定床或马弗炉中进行。

一种综合提取煤矸石中硅铝铁的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种综合提取煤矸石中硅铝铁的方法,属于煤系固体废弃物资源化利用技术领域。

背景技术

[0002] 中国是一个以煤炭为主要能源的发展中国家,在一次能源消耗中,煤炭占 70% 以上,所占比重高出世界平均水平的一倍以上,并且在今后相当长的一段时期内,中国的能源结构仍是以煤炭为主。

[0003] 煤矸石是采煤过程和洗煤过程中排放的固体废物,是一种在成煤过程中与煤层伴生的一种含碳量较低、比煤坚硬的黑灰色岩石。包括巷道掘进过程中的掘进矸石、采掘过程中从顶板、底板及夹层里采出的矸石以及洗煤过程中挑出的洗矸石。其主要成分是 SiO_2 、 Al_2O_3 , 另外还含有数量不等的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 SO_3 和微量稀有元素(镓、钒、钛、钴),根据煤的成因及周边地质结构,含量有较大差异。

[0004] 煤矸石排放量相当于当年煤炭产量的 10% 左右,目前已累计堆存 45 亿吨,占地约 12 万公顷,是目前我国排放量最大的工矿业固体废物之一。煤矸石的大量堆放,不仅压占土地,影响生态环境,矸石淋溶水将污染周围土壤和地下水,而且煤矸石中含有一定的可燃物,在适宜的条件下发生自燃,排放二氧化硫、氮氧化物、碳氧化物和烟尘等有害气体污染大气环境,影响矿区居民的身体健康。随着国家环保执法力度的不断加大,人们对环境质量要求的提高,解决煤矸石污染环境的问题显得越来越突出,自 60 年代起,很多国家开始重视煤矸石的处理和利用,其利用途径概括起来主要有以下几种:(1) 回收煤炭和黄铁矿,残余物用作建筑材料;(2) 用于发电:主要用洗中煤和洗矸混烧发电,混合物发热量约 2000cal/kg,炉渣可生产炉渣砖和炉渣水泥;(3) 制造建筑材料:代替粘土作为制砖原料,利用煤矸石本身的热值,节约煤炭;(4) 代替粘土组分生产普通水泥,烧结轻骨料;(5) 煤矸石还可用于生产低热值煤气,制造陶瓷,制作土壤改良剂,或用于铺路、井下充填、地面充填造地等。通过上述多渠道应用,煤矸石的综合利用水平有了显著提高,但综合利用效果差,没有充分回收煤矸石中的有价元素,为此,不少科学工作者对煤矸石中的有价元素提取做了大量研究工作,提出了独具创新性的方法,如专利 CN101172632 利用煤矸石生产氢氧化铝和硅酸工艺方法。针对现有方法仅利用煤矸石中的氧化铝组分,提取率也仅 65-85%;弃用主要组分二氧化硅;耗能高,成本高;主要组分弃用和多次水洗涤而洗涤液又未加回收造成二次污染的问题,发明运用纯碱和烧碱循环的原理,采用烧碱法工艺,通过纯碱碱融-烧碱碱熔-水解-碳化-苛化,实现同时提取 95% 的氧化铝和 90% 的二氧化硅,生产氢氧化铝和硅酸及碳酸钙。CN1903727 公开了一种煤矸石生态化利用联产氧化铝\白炭黑\低灰碳的方法。该方法是以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主的含量各不相同的煤矸石、采煤高岭石等矿物为原料,经过破碎后用硫酸溶液加热提取、分离,获得硫酸铝酸溶液。在提取、分离时加入少许氟化物为激活剂,再向该溶液中加入硫酸盐作为共结晶剂,经浓缩、结晶等,可以得到优级矾盐晶体,同时酸性母液循环利用进入下次提取,残渣经碱液提取氧化硅得硅酸盐

和回收碳,工艺过程中的液、气、渣的均可循环利用。CN101254951 公开了一种从粉煤灰和煤矸石中回收氧化铁的方法,该方法采取对粉煤灰或煤矸石进行研磨、焙烧工艺,水浸、碳分离氧化铝工艺,酸化分离二氧化硅工艺以及氢氧化物沉淀法获得氧化铁工艺等工艺环节,粉煤灰和煤矸石中氧化铁的提取率到 86% 以上,整个工艺过程均在常压条件下进行,整个工艺过程实现了资源的循环利用,不会对周边环境造成新的污染。CN101913632A 公开了一种煤矸石燃烧灰渣提取氧化铝、氧化硅和氧化铁的方法,煤矸石经预处理后根据发热量情况配煤,在煅烧发电的同时实现煤矸石活化,所产生的电力和蒸汽供系统使用;灰渣用酸法提取氧化铝,碱法提取氧化硅,并通过副产物的综合利用提取氧化铁;各工艺环节所需要的酸、碱、石灰、萃取剂和 CO_2 在系统内循环。本发明实施煤矸石资源化,煤矸石中的能源和化学组成都得到了充分利用,大幅度减少了温室气体和废渣的排放量,提高了系统的经济效益,是一种新型的煤矸石绿色化和高附加值利用技术,竞争优势明显。CN101759209A 公开了一种从煤矸石中提取氧化铝与硅胶的生产方法,该方法采取焙烧活化、浸取过滤分离、碳分、碳酸钠及水回收、硅铝分离、热解、盐酸回收等步骤,获得高纯度氧化铝和硅胶,整个工艺过程中所产生的 CO_2 以及提取过程中所使用的碱、酸和水均可回收并实现循环利用。CN101850998A 公开了一种用煤矸石生产氧化铝联产碳酸钠的方法,是将煤矸石煅烧活化后酸溶,制备成氯化铝酸浸液,浓缩结晶制备结晶氯化铝,经煅烧分解制成粗氧化铝,经碱溶生成偏铝酸钠,铁、钛不溶物和其他杂质,经固液分离、洗涤得偏铝酸钠溶液,加入氢氧化铝晶种,生成氢氧化铝沉淀,同时生成碳酸钠溶液,经固液分离得氢氧化铝晶体和碳酸钠溶液,经浓缩结晶后制成碳酸钠,氢氧化铝经煅烧制得冶金级氧化铝。

[0005] 在粉煤灰的综合利用方面,也有不少学者提出了一些切实可行的方法,如专利 CN101049935 公开了一种从粉煤灰中提取二氧化硅和氧化铝的方法,是对粉煤灰进行活化处理后,以质量浓度大于 40% 的 NaOH 溶液浸取,将其中的硅以硅酸钠的形式溶出,通入 CO_2 气体制备二氧化硅,碱浸渣中配入 CaO 或 CaCO_3 煅烧成熟料,以拜尔法制备氧化铝,废渣用于生产水泥。CN101284668 公开了一种从高铝粉煤灰中提取二氧化硅、氧化铝及氧化镓的方法,本发明的主要步骤为:高铝粉煤灰与氢氧化钠溶液反应后过滤;向滤液中通入 CO_2 至滤液充分凝胶;对凝胶过滤后的硅胶进行清洗除杂以及烘干、磨碎、煅烧得成品白炭黑;向高铝粉煤灰与氢氧化钠溶液反应过滤后的滤饼中加入石灰石和碳酸钠溶液,将混合体球磨制成生料浆;将生料浆焙烧生成的熟料用水溶出,对滤液深度脱硅得到铝酸钠精化液;将铝酸钠精化液碳分后过滤,滤饼洗涤后的氢氧化铝经焙烧形成氧化铝产品;从碳分母液和脱硅母液中提取氧化镓。CN101759210A 公开了一种从粉煤灰中提取氧化铝与硅胶的方法,该方法采用循环活化、浸取、碳分、碳酸钠及水回收、硅铝分离、热解、盐酸回收等步骤,实现了从粉煤灰中获得高纯度氧化铝与硅胶。整个工艺过程中所产生的 CO_2 以及提取过程中所使用的碱、酸和水均可回收并实现循环利用。CN101993084A 公开了一种制备二氧化硅和氧化铝的方法,是以粉煤灰、碳酸钠、氧化钙为原料,碳酸钠经氧化钙原位苛化,在高温高压反应体系中碱溶得硅酸钠液、碳酸钙和脱硅粉煤灰固体,其中硅酸钠液经 CO_2 碳分得二氧化硅,碳酸钙和脱硅粉煤灰固体即可以碱石灰烧结法制备得氧化铝,又可制备发泡混凝土。制备氧化铝后的废渣可用于制备水泥、化工厂和燃煤锅炉尾气净化吸收剂、发泡混凝土的原料。

[0006] 综合上述现有煤矸石、粉煤灰回收有价元素的方法,主要有两种途径,碱煅烧和酸浸出法。碱煅烧法与烧结法氧化铝生产工艺类似,稀释了原料中有价成份含量,主要能源

由外界提供；酸浸法有硫酸法和盐酸法，热源利用合理，有价元素回收率有较大差异，不同的发明采用了不同的处理工艺，都注重实现过程副产物在系统内部循环使用，但存在有价元素总回收率低或产品杂质含量高等问题，且未涉及同时回收硅铝铁，经文献检索，关于高效回收煤矸石中硅铝铁的方法未见有相同的公开报道。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种综合提取煤矸石中硅铝铁的方法。

[0008] 本发明通过如下技术方案实现：以煤矸石为原料，经破碎、粉磨、活化、酸浸、过滤，用活化渣中和酸浸过滤液中的游离酸，过滤得到中和酸浸液，在中和酸浸液中添加纯碱溶液，调节 PH 值分离铁和铝，得到水合氧化铁、氢氧化铝及副产物硫酸钠；在酸浸过滤后的酸浸渣中添加硫酸钠和焦炭，经高温熔融反应回收硅，制备水玻璃，同时回收二氧化硫制得硫酸，硫酸用于活化渣酸浸，水玻璃用碳酸钠溶液稀释，经碳化法处理得白炭黑，碳化液用于酸浸中和液分离铁铝。

[0009] 本发明方法的具体操作步骤如下：

[0010] (1) 原料煤矸石中矿物组成无特殊要求，优选发热量 $\geq 2000\text{cal/kg}$ 的煤矸石为原料，经破碎、粉磨成粒度过 60 目筛筛余量 $< 5\%$ 的粉体，不足热量由外部供给；发热量小的煤矸石也可以使用，但大部分热量需要外部供给。

[0011] (2) 在 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 对煤矸石进行煅烧活化，活化时间 5-60min，得到活化渣，不足热源由外部供给；

[0012] (3) 活化渣用硫酸进行酸浸，活化渣与硫酸用量比为质量比 1:3 ~ 4，反应温度为 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ ，反应 4h，过滤分离；

[0013] (4) 在酸浸过滤液中添加活化渣中和游离酸，调节反应液 PH 值至 1 ~ 2，反应温度为 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ ，过滤得到中和酸浸液，中和渣则返回酸浸过程循环处理；

[0014] (5) 在 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 下向中和酸浸液中添加纯碱溶液，调 PH 值分离铁和铝，在 PH 值调至 3.8 ~ 3.9 时恒温 1h，过滤分离得到水合氧化铁，继续添加纯碱溶液分离铝，当 PH 为 6 ~ 8 时恒温 1h，过滤分离得到氢氧化铝，分离铁铝后的溶液经浓缩，结晶后得到硫酸钠，硫酸钠用于硅的回收；

[0015] (6) 在酸浸过滤后的酸浸渣中添加无水硫酸钠和焦炭，酸浸渣中 SiO_2 与无水硫酸钠的摩尔比为 1:1 ~ 3.5，焦炭中固定碳含量与无水硫酸钠摩尔比为 1:2，在 $900 \sim 1250^\circ\text{C}$ 下进行熔融反应，反应时间 20 ~ 40min，熔融物经骤冷和热熔后制得水玻璃，同时回收二氧化硫制得硫酸，硫酸回用于酸浸处理，水玻璃用质量百分比浓度为 3 ~ 5% 的碳酸钠溶液稀释，水玻璃和碳酸钠溶液的质量比为 4:1，低温下经碳化法处理 1.5 ~ 2.5h，得到白炭黑，碳化液回用于分离铁铝。

[0016] 本发明中所述硫酸溶液质量百分比浓度为 30 ~ 70%。

[0017] 本发明中所述纯碱溶液质量百分比浓度为 8 ~ 15%。

[0018] 本发明中所述碳化法处理过程中通入二氧化碳气体，二氧化碳体积百分比浓度为 20 ~ 50%。

[0019] 本发明中所述碳化法生产白炭黑在低温条件下进行，温度为 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 。

[0020] 本发明中所述煤矸石煅烧活化设备为循环流化床、固定床或马弗炉。

[0021] 本发明对综合提取煤矸石中硅铝铁的方法,从理论上进行了深入研究:煤矸石采用 750 ~ 850℃ 的煅烧温度,回收煤矸石的热量用于系统使用,同时达到活化煤矸石矿物组成的目的,煤矸石经活化后,以粘土质形式存在的氧化铝转变为无定型结构的氧化铝,具有良好的反应性能,回收热量后用酸浸法提取活化渣中的铝和铁,在酸反应过程中以硫酸铝、硫酸铁(亚铁)形式溶出;在酸浸过滤液中加入活化渣,残余游离酸与活化渣中的活性物质进行反应,随着反应的进行,游离酸逐渐减少,当反应液的 PH 值至 1 ~ 2 时,过滤得硫酸铝铁的混合溶液,在混合液中加入纯碱溶液,根据铁铝氢氧化物不同的水解 PH,进行铁铝的分离,得到的产品纯度高,可满足冶金级氧化铝和铁红颜料的质量要求,分离铁铝后得到的硫酸钠用于硅的回收;富含于酸浸渣中的硅配入硫酸钠、焦炭,采用熔融反应生产水玻璃并回收二氧化硫制酸,熔融渣经骤冷、热溶并添加适量电解质碳酸钠,通过碳化法促进碳化产生的硅凝胶水解,得到白炭黑,并确保白炭黑产品质量,同时碳化液回用于分离铁铝。这种方法综合提取率可达 90% 以上,本发明为煤矸石高效回收硅铝铁提供了新的工艺技术路线,拓展了煤矸石应用途径,同时为硅铝铁产品的生产提供了新的原料资源。

[0022] 本发明所用的设备均为现有的公知设备。

[0023] 本发明与现有技术相比,具有如下优点和积极效果:

[0024] 1、煅烧煤矸石温度选择为 800 ± 50℃,满足沸腾循环流化床的操作条件,热量用于发电和生产蒸汽,供给系统自用,同时煤矸石烧渣活性好,无欠烧和过烧现象。

[0025] 2、活化时不加助剂,减少了反应耗热,有利于回收煤矸石热量和有价元素提取。

[0026] 3、本发明对煤矸石中矿物含量组成无特殊要求,原料选择范围宽。

[0027] 4、工艺选择合理,原料中硅铝铁元素能得到充分利用,综合收率高。

[0028] 5、活化煤矸石经酸浸提铝铁后,硅得以富集,有利于酸浸干法生产水玻璃回收硅。

[0029] 6、系统中的副产品硫酸钠、碳酸钠均用于内部循环,避免了煤矸石提硅铝铁过程中大量副产品产生而影响煤矸石综合利用产品的市场销售。

附图说明

[0030] 图 1 是本发明方法的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0031] 下面通过附图和实施例对本发明作进一步详细说明,但本发明保护范围不限于所述内容。

[0032] 实施例 1:本综合提取煤矸石中硅铝铁的方法,具体操作如下:

[0033] 取煤矸石 10kg,用 $\Phi 500 \times 600$ 的球磨机粉磨,其粒度要求为过 60 目筛筛余量 < 5%,粉磨料置于循环流化床中,850℃ 下活化 5min,活化后经分析,煤矸石灰份中 SiO₂、Al₂O₃、TFe 含量分别为 56.20%、38.57% 和 2.35%,取活化煤矸石渣 1000g 放入 5L 的三口烧瓶内,搅拌状态下加入 4000g 质量百分比浓度为 30% 的硫酸溶液,反应温度为 90℃,反应时间 4h,过滤得酸浸过滤液。

[0034] 在上述酸浸过滤液中添加活化渣中和游离酸,反应温度为 90℃,当溶液 PH 值为 2 时,趁热过滤,过滤液升温至 90℃ 时,缓慢加入质量百分比浓度为 8% 的纯碱溶液,当 PH 为

3.8 时,在操作温度下保温 1h,过滤分离得水合氧化铁,产品折氧化铁 20.9g,收率为 89.4%;然后将分离液升温至 90℃,继续加纯碱溶液,当 PH 值为 6.0 时,停止加碱液,维持操作温度陈化 1h,过滤分离得氢氧化铝,以氧化铝计得产品 368.5g,收率为 95.5%,分离铁铝后的溶液经浓缩,结晶后得到硫酸钠,硫酸钠用于硅的回收。

[0035] 酸浸过滤后得到的酸浸渣干基量为 615g,经分析氧化硅含量为 91.3%,取酸浸渣 50g、过 180 目筛筛余量 \leq 5%的焦炭 5.5g、无水硫酸钠 106g 混合后转入 250ml 的石墨钎锅内,于马沸炉中升温至 900℃并保温 40min,降温至 700℃时趁热取出,快速风冷,取出后置于热水中溶解,得模数为 1.02 的水玻璃 250g,同时回收二氧化硫制硫酸,硫酸回用于酸浸处理;水玻璃中固体含量 35.7%,其中氧化硅含量为 44.8g,收率为 98.1%,水玻璃及残渣总硫量折 SO_3 为 0.80g,硫分解率为 98.7%。

[0036] 取 100g 上述水玻璃溶液,加入质量百分比浓度为 3% 的碳酸钠溶液 25g,于 20℃ 搅拌状态通入流量为 20ml/min、含二氧化碳浓度为 20% (v/v) 的混合气,操作处理 2.5h,结束后陈化 0.5h,过滤得到白炭黑,碳化液回用于分离铁铝,按氧化硅计 16.7g,收的率为 93.2%。以最终产品白炭黑计,煤矸石中氧化硅的提取率为 91.4%。(见图 1)

[0037] 实施例 2:本综合提取煤矸石中硅铝铁的方法,具体操作如下:

[0038] 取煤矸石 10kg,用 $\Phi 500 \times 600$ 的球磨机粉磨,其粒度要求为过 60 目筛筛余量 $<$ 5%,粉磨料置于马弗炉中,800℃下活化 60min,活化后经分析,煤矸石灰份中 SiO_2 、 Al_2O_3 、TFe 含量分别为 54.27%、32.42% 和 6.17%,取活化煤矸石烧渣 1000g 入 5L 的三口烧瓶内,搅拌状态下加入 3500g 质量百分比浓度为 50% 的硫酸溶液,反应温度为 92℃,反应时间 4h,过滤得酸浸过滤液。

[0039] 在上述酸浸过滤液中添加活化渣中和游离酸,反应温度为 93℃,当溶液 PH 值为 1.5 时,趁热过滤,过滤液升温至 90℃时,缓慢加入质量百分比浓度为 10% 的纯碱溶液,当 PH 为 3.9 时,在操作温度下保温 1h,过滤分离得水合氧化铁,产品折氧化铁 56.3g,收率为 91.2%;将分离液继续升温至 95℃,继续加纯碱溶液,当 PH 值为 7.0 时,停止加碱,维持操作温度陈化 1h,过滤分离得氢氧化铝,以氧化铝计得产品 302.2g,收率为 93.2%,分离铁铝后的溶液经浓缩,结晶后得到硫酸钠,硫酸钠用于硅的回收。

[0040] 酸浸过滤后得到的酸浸渣干基量为 652g,经分析氧化硅含量为 83.1%,取酸浸渣 50g、过 180 目筛筛余量 \leq 5%的焦炭 4.5g、硫酸钠折无水物 98g 混合后转入 250ml 的石墨钎锅内,于马沸炉中升温至 950℃并保温 20min,降温至 700℃时趁热取出,快速风冷,取出于热水中溶解,得模数为 1.0 的水玻璃溶液 272g,同时回收二氧化硫制得硫酸,硫酸回用于酸浸处理;水玻璃溶液中固体含量 32.3%,其中氧化硅含量为 40.6g,收率为 97.6%,水玻璃及残渣总硫量折 SO_3 为 0.72g,硫分解率为 98.7%。

[0041] 取 100g 上述水玻璃溶液,加入质量百分比浓度为 4% 的稀碳酸钠溶液 25g,于 27℃ 搅拌状态通入流量为 20ml/min、含二氧化碳浓度为 35% (v/v) 的混合气,维持操作时间 2h,结束后陈化 0.5h,过滤得白炭黑,碳化液回用于分离铁铝,按氧化硅计 14.1g,收的率为 94.3%。以最终产品白炭黑计,煤矸石中氧化硅的提取率为 92.0%。

[0042] 实施例 3:本综合提取煤矸石中硅铝铁的方法,具体操作如下:

[0043] 取煤矸石 10kg,用 $\Phi 500 \times 600$ 的球磨机粉磨,其粒度要求为过 60 目筛筛余量 $<$ 5%,粉磨料置于循环流化床中,750℃下活化 20min,活化后经分析,煤矸石灰份中 SiO_2 、

Al_2O_3 、TFe 含量分别为 50.50%、27.51% 和 8.43%，取活化煤矸石烧渣 1000g 入 5L 的三口烧瓶内，搅拌状态下加入 3000g 质量百分比浓度为 70% 的硫酸溶液，反应温度为 95℃，反应时间 4h，过滤得酸浸过滤液。

[0044] 在上述酸浸过滤液中添加活化渣中和游离酸，反应温度为 95℃，当溶液 PH 值为 1.0 时，趁热过滤，过滤液升温至 95℃ 时，缓慢加入质量百分比浓度为 15% 的纯碱溶液，当 PH 为 3.8 时，在操作温度下保温 1h，过滤分离得水合氧化铁，产品折氧化铁 75.2g，收率为 89.2%；将分离液继续升温至 95℃，继续加纯碱溶液，当 PH 值为 8 时，停止加碱液，维持操作温度陈化 1h，过滤分离得氢氧化铝，以氧化铝计得产品 248.1g，收率为 90.2%，分离铁铝后的溶液经浓缩，结晶后得到硫酸钠，硫酸钠用于硅的回收。

[0045] 酸浸过滤后得到的酸浸渣干基量为 686g，经分析氧化硅含量为 73.6%，取酸浸渣 50g、过 180 目筛筛余量 ≤ 5% 的焦炭 2g、硫酸钠折无水物 44g 混合后转入 250ml 的石墨钳锅内，于马沸炉中升温至 1100℃ 并保温 30min，降温至 700℃ 时趁热取出，快速风冷，取出于热水中溶解，得模数为 2 的水玻璃溶液 106g，同时回收二氧化硫制得硫酸，硫酸回用于酸浸处理；水玻璃溶液中固体含量 36.0%，其中氧化硅含量为 35.2g，收率为 95.7%，水玻璃及残渣总硫量折 SO_3 为 1.80g，硫分解率为 96.3%。

[0046] 取 100g 上述水玻璃溶液，加入质量百分比浓度为 5% 碳酸钠溶液 25g，于 30℃ 搅拌状态通入流量为 20ml/min、含二氧化碳浓度为 50% (v/v) 的混合气，维持操作时间 1.5h，结束后陈化 0.5h，过滤得白炭黑，碳化液回用于分离铁铝，按氧化硅计 15.8g，收的率为 92.4%。以最终产品白炭黑计，煤矸石中氧化硅的提取率为 88.4%。

[0047] 实施例 4：本综合提取煤矸石中硅铝铁的方法，具体操作如下：

[0048] 取煤矸石 10kg，用 $\Phi 500 \times 600$ 的球磨机粉磨，其粒度要求为过 60 目筛筛余量 < 5%，粉磨料置于循环流化床中，在 750℃ 下活化 10min，活化后经分析，煤矸石灰份中 SiO_2 、 Al_2O_3 、TFe 含量分别为 48.75%、25.00% 和 12.00%，取活化煤矸石烧渣 1000g 入 5L 的三口烧瓶内，搅拌状态下加入 3000g 质量百分比浓度为 60% 的硫酸溶液，反应温度为 95℃，反应时间 4h，过滤得酸浸过滤液。

[0049] 在上述酸浸过滤液加活化渣中和游离酸，反应温度为 95℃，当溶液 PH 值为 1.5 时，趁热过滤，过滤液升温至 93℃ 时，缓慢加入质量百分比浓度为 9% 的纯碱溶液，当 PH 为 3.8 时，在操作温度下保温 1h，过滤分离得水合氧化铁，产品折氧化铁 102.2g，收率为 85.2%；然后将分离液继续升温至 93℃，继续添加碱液，当 PH 值为 6.0 时，停止加碱液，维持操作温度陈化 1h，过滤分离得氢氧化铝，以氧化铝计得产品 219.2g，收率为 87.7%，分离铁铝后的溶液经浓缩，结晶后得到硫酸钠，硫酸钠用于硅的回收。

[0050] 酸浸过滤后得到的酸浸渣干基量为 702g，经分析氧化硅含量为 69.4%，取酸浸渣 50g、过 180 目筛筛余量 ≤ 5% 的焦炭 3.9g、硫酸钠折无水物 82g 混合后转入 250ml 的石墨钳锅内，于马沸炉中升温至 1100℃ 并保温 30min，降温至 700℃ 时趁热取出，快速风冷，取出于热水中溶解，得模数为 1.0 的水玻璃溶液 202g，同时回收二氧化硫制得硫酸，硫酸回用于酸浸处理；水玻璃溶液中固体含量 32.5%，其中氧化硅含量为 32.8g，收率为 94.5%，水玻璃及残渣总硫量折 SO_3 为 1.35g，硫分解率为 97.1%。

[0051] 取 100g 上述水玻璃溶液，加入质量百分比浓度为 5% 的碳酸钠溶液 25g，于 25℃ 搅拌状态通入流量为 20ml/min、含二氧化碳浓度为 20% (v/v) 的混合气，维持操作时间

2.5h, 结束后陈化 0.5h, 过滤得白炭黑, 碳化液回用于分离铁铝, 按氧化硅计 15.1g, 收的率为 93.2%。以最终产品白炭黑计, 煤矸石中氧化硅的提取率为 88.1%。

[0052] 实施例 5: 本综合提取煤矸石中硅铝铁的方法, 具体操作如下:

[0053] 取煤矸石 10kg, 用 $\Phi 500 \times 600$ 的球磨机粉磨, 其粒度要求为过 60 目筛筛余量 $< 5\%$, 粉磨料置于循环流化床中, 在 850°C 下活化 5min, 活化后经分析, 煤矸石灰份中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe 含量分别为 56.20%、38.57% 和 2.35%, 取活化煤矸石烧渣 1000g 放入 5L 的三口烧瓶内, 搅拌状态下加入 3000g 质量百分比浓度为 33.3% 的硫酸溶液, 反应温度为 90°C , 反应时间 4h, 过滤得酸浸过滤液。

[0054] 在上述酸浸过滤液中添加活化渣中和游离酸, 反应温度为 90°C , 当溶液 PH 值为 2 时, 趁热过滤, 过滤液升温至 92°C 时, 缓慢加入质量百分比浓度为 10% 的纯碱溶液, 当 PH 为 3.9 时, 在操作温度下保温 1h, 过滤分离得水合氧化铁, 产品折氧化铁 20.9g, 收率为 89.4%; 然后将分离液升温至 92°C , 继续加纯碱溶液, 当 PH 值为 6.0 时, 停止加碱液, 维持操作温度陈化 1h, 过滤分离得氢氧化铝, 以氧化铝计得产品 368.5g, 收率为 95.5%, 分离铁铝后的溶液经浓缩, 结晶后得到硫酸钠, 硫酸钠用于硅的回收。

[0055] 酸浸过滤后得到的酸浸渣干基量为 615g, 经分析氧化硅含量为 91.3%, 取酸浸渣 50g、过 180 目筛筛余量 $\leq 5\%$ 的焦炭 1.8g、无水硫酸钠 31g 混合后转入 250ml 的石墨钳锅内, 于马沸炉中升温至 1250°C 并保温 40min, 降温至 700°C 时趁热取出, 快速风冷, 取出后置于热水中溶解, 得模数为 3.5 的水玻璃溶液 1620g, 同时回收二氧化硫制硫酸, 硫酸回用于酸浸处理; 水玻璃溶液中固体含量 30.5%, 其中氧化硅含量为 38.8g, 收率为 85.0%, 水玻璃及残渣总硫量折 SO_3 为 1.50g, 硫分解率为 97.4%。

[0056] 取 100g 上述水玻璃溶液, 加入质量百分比浓度为 3% 的稀碳酸钠溶液 25g, 于 20°C 搅拌状态通入流量为 20ml/min、含二氧化碳浓度为 20% (v/v) 的混合气, 操作处理 2.5h, 结束后陈化 0.5h, 过滤得到白炭黑, 碳化液回用于分离铁铝, 按氧化硅计 29.0g, 收的率为 95.1%。以最终产品白炭黑计, 煤矸石中氧化硅的提取率为 80.8%。

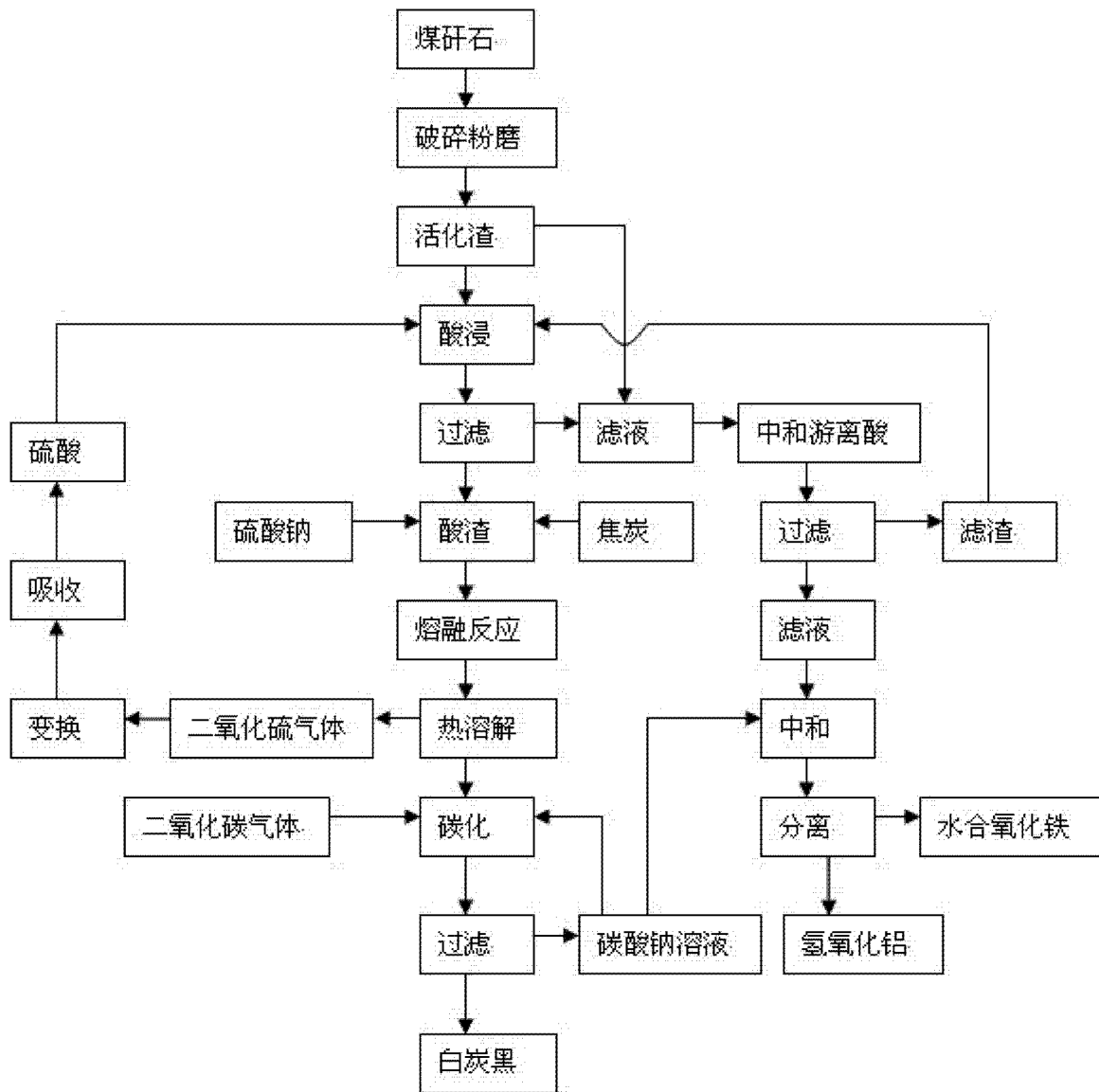


图 1