



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104445311 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201410595409.2

C01B 33/32(2006.01)

(22)申请日 2014.10.30

C01B 33/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C01B 33/16(2006.01)

申请公布号 CN 104445311 A

审查员 兰瑾耀

(43)申请公布日 2015.03.25

(73)专利权人 王立久

地址 116024 辽宁省大连市高新技术产业
园区凌工路2号,大连理工大学综合实
验楼1号楼218室

专利权人 王廷哲

(72)发明人 王立久 王廷哲

(74)专利代理机构 大连智慧专利事务所 21215

代理人 周志舰

(51)Int.Cl.

C01F 7/02(2006.01)

权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

高含量二氧化硅质粉煤灰多联产洁净制备
方法

(57)摘要

本发明涉及一种从高二氧化硅含量粉煤灰中提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸化合物和微晶玻璃的新型工艺,包含了粉煤灰预处理、硫酸酸溶、压滤后分别收集滤液和硅渣,硅渣用于制备纳米白炭黑、二氧化硅气凝胶、微晶玻璃,水合铝硅酸化合物;滤液经过联合除铁步骤,得到无铁硫酸铝液,进而制备硫酸铝晶体和纳米氧化铝。本发明制备出性能优良的纳米白炭黑,氧化硅气凝胶,微晶玻璃,纳米氧化铝,充分利用粉煤灰并提高了产品的附加值,实现了制备过程自循环利用且无二次废弃物。

1. 一种利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法，

步骤A. 粉煤灰预处理包括：

A1. 用电选方法除去高硅粉煤灰中未燃烧完全的炭粒；除碳后的粉煤灰采用双辊磁选除铁器进行干法除铁，得到氧化铁粉末和粉煤灰；

A2. 将A1中的粉煤灰在间歇式一次投料球磨机中，同时加入活化剂以及木质素磺酸钙分散剂进行粉磨活化，所述活化剂为碳酸钠、硫酸钠、氟化氢或氟化铵，得到200目至400目经粉磨活化的粉煤灰；

A3. 将A2中经粉磨活化的粉煤灰再次经过双辊干法磁选机进行磁选除铁得到铁粉和粉煤灰；

其特征在于：

步骤B. 将步骤A中最后得到的粉煤灰通过漂白剂漂白、硫酸酸溶或不经漂白直接硫酸酸溶，再经过压滤得到滤液和硅渣，分别收集滤液和硅渣；

步骤C. 将步骤B中得到的滤液除铁，得到无铁硫酸铝液，无铁硫酸铝溶液经过浓缩、结晶形成硫酸铝晶体，硫酸铝晶体进一步煅烧得到氧化铝粉末；

步骤D. 制备纳米氧化铝步骤：把所述步骤C中无铁硫酸铝溶液通过缓慢加入碳酸氢钠得到微球型氢氧化铝，硫酸钠溶液和二氧化碳；分离出其中的硫酸钠经电渗析得到硫酸和氢氧化钠，对得到的硫酸和氢氧化钠进行循环，将硫酸送到步骤B循环使用，氢氧化钠通过加入上述的二氧化碳生成碳酸氢钠回到生成氢氧化铝步骤中循环使用；最终将所述氢氧化铝再在400-500℃喷雾热分解得到纳米氧化铝；

步骤E. 将步骤B压滤所得硅渣加入由石膏，白云石，锌白，硼砂，萤石和三氧化二锑制作的添加剂经过粉磨、1300℃-1500℃熔融、水淬、800℃-1000℃煅烧、退火制备微晶玻璃；或使用氢氧化钠溶剂对硅渣进行碱溶，再次压滤后分别收取滤液和滤渣，滤液为水玻璃溶液，所得滤渣加入引导剂后制备出水合铝硅酸钠化合物；所述水玻璃溶液用于制备出功能硅酸钠；或者所述水玻璃溶液对其调整波美度经过732树脂或者733树脂，得到硅酸；而经离子交换树脂所得到含钠离子的溶液加入少量的硫酸生成硫酸钠经过电渗析得到硫酸和氢氧化钠循环使用；对上述所得硅酸经浓缩蒸发后得到浓缩后的硅酸加入聚乙二醇分散剂，制备纳米白炭黑或氧化硅气凝胶，或者制备硅的衍生物，蒸发水经冷凝回收用于酸溶、碱溶循环使用；

上述氧化硅气凝胶的制备方法包括：调整硅酸的pH介于5~6之间，形成水凝胶，然后用乙醇或正己烷/正庚烷或三甲基氯硅烷或六甲基二硅醚置换得到醇凝胶，再进一步干燥得到500m²/kg至1000m²/kg比表面积的粉状气凝胶。

2. 根据权利要求1所述利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法，其特征在于，所述步骤B包括：

B1. 酸溶前加入漂白剂和去离子水和硫酸，密封；先在温度80℃-100℃漂白1-2h，过滤得到硫酸铁溶液和滤渣，硫酸铁溶液经水处理得到去离子水循环使用；

B2. 对上述滤渣进行酸溶：将滤渣放入反应釜中，加入浓度为40wt%-60wt%硫酸经过升温至160℃-180℃，保温6-8h，搅拌速度为4转/分，再经过压滤得到滤液和硅渣。

3. 根据权利要求2所述利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法,其特征在于,所述漂白剂为连二亚硫酸钠、次氯酸钠、次硫酸氢钠或硼氢化物。

4. 根据权利要求1所述利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法,其特征在于,步骤C对滤液除铁包括:

C1. 将步骤B得到的滤液添加络合沉淀剂与硫酸亚铁作用生成白色络合物,继而氧化成普鲁士蓝沉淀从而除铁,得到硫酸铝溶液;或者加入絮凝剂硫氰酸盐,与三价铁生成负离子型血红色的硫氰化铁,经过萃取/电渗析膜的联合除铁分离出硫酸铝和硫酸铁,得到硫酸铝溶液;

C2. 对C1中得到的硫酸铝溶液调整其pH为1-2,经有机体系萃取,所述有机体系为伯胺、磺化煤油或磷酸三丁酯,得到无铁硫酸铝和含萃取剂的有机相,用NaCl对含萃取剂的有机相反萃取得到含萃取剂有机相循环使用,反萃取得到的含硫酸铁的溶液经过水处理得到去离子水循环使用。

5. 根据权利要求4所述利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤C1中的络合沉淀剂为亚铁氰化钠、亚铁氰化钾或铁氰化钾;所述絮凝剂为硫氰酸钠、硫氰酸钾、硫氰酸铵或硫氰酸钙;所述萃取/电渗析膜除铁过程中萃取过程采用螯合树脂除铁,并先对螯合树脂预处理:用3倍的树脂体积的7wt%的盐酸浸泡1h,采用去离子水洗涤至pH=5后,再加入5wt%的氯化钠浸泡1h,之后用4wt%的氢氧化钠浸泡1h,去离子水洗涤至pH=9,最后用7wt%的盐酸浸泡1h即可;所述步骤C2中伯胺萃取除铁采用5%-10%的伯胺,70%-75%的磺化煤油,20%的磷酸三丁酯;所述氯化钠浓度为1mol/L-4mol/L。

6. 根据权利要求1所述利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法,其特征在于,步骤C中将所述无铁硫酸铝液在加热115℃~117℃于钢带结晶机上降温结晶得到无铁硫酸铝晶体析出,或者采用热喷雾干燥得到硫酸铝再经过旋风分离而获得不同粒度硫酸铝晶体。

7. 根据权利要求1所述利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤D中氢氧化铝热分解步骤前,对所述硫酸、氢氧化钠、碳酸氢钠循环使用步骤包括:在生成氢氧化铝步骤中分离出硫酸钠溶液,再将该溶液经过电渗析分离出氢氧化钠和硫酸,其中氢氧化钠返回步骤E中碱溶步骤循环使用,或者氢氧化钠加入生产氢氧化铝步骤中产生的二氧化碳气体生成碳酸氢钠,返回产生氢氧化铝步骤循环使用;硫酸返回复合酸盐漂白/酸化工序循环使用。

8. 根据权利要求6所述利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法,其特征在于,在硫酸铝液结晶析出过程中重结晶硫酸铝,硫酸铝溶液保温55℃,以每小时6℃的速度冷却至25℃,析出硫酸铝晶体,然后将含有晶体的溶液加热到45℃,此温度保温1~6h,然

后将溶液冷却,抽滤分离。

9.根据权利要求1所述利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法,其特征在于,所述步骤E碱溶溶剂选用30-50wt%氢氧化钠在90-110℃下保温1-2小时;引导剂为提前合成的晶种,按照摩尔比 $Al_2O_3:SiO_2:Na_2O:H_2O$ 等于1:2:2.6~2.8:130~196合成;离子交换步骤选用732型离子交换树脂。

10.根据权利要求1所述利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸钠化合物和微晶玻璃的制备方法,其特征在于,所述732型树脂经反洗得到硫酸钠,然后硫酸钠通过电渗析技术得到氢氧化钠和硫酸;氢氧化钠返回碱溶工序循环使用,而硫酸回用于本钠离子转换为硫酸钠工序循环使用。

高含量二氧化硅质粉煤灰多联产洁净制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉煤灰的资源化综合利用的技术,特别涉及一种从高二氧化硅含量粉煤灰中提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝、纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、水合铝硅酸化合物和微晶玻璃的新型工艺。

背景技术

[0002] 粉煤灰是燃煤电厂废弃物,是一种颗粒细小且能够在空气中流动的粉状物质,全国每年排放量可达3亿吨,破坏环境,影响生态。长期以来其处置方法主要集中于回填、堆存、建材等领域,缺乏高技术利用。其实粉煤灰是一种优质硅铝资源,将其综合利用不但有利于减轻环境压力而且还有利于节约资源,还能生产出国民经济所需的高价值材料,是一举多得战略性新兴产业。国家新出台的政策也对这一行业给予大力支持。2013年3月由国家发展与改革委员会颁布的文件《粉煤灰综合利用管理办法》第十六条明确的指出鼓励“发展高铝粉煤灰提取氧化铝及相关产品”;第二十条规定“对粉煤灰大掺量、高附加值关键共性技术的自主创新研究,相关部门应给予一定支持”。

[0003] 然而,由于原煤煤质和产地以及燃煤锅炉炉型的不同,所产生的粉煤灰差异很大。大致可分为高含量氧化铝型(Al_2O_3 含量介于40%~50%之间)和高含量氧化硅型(Al_2O_3 含量介于15%~30%之间, SiO_2 含量大于50%)两大类。将煤粉炉燃烧所得粉煤灰称为OF灰,循环硫化床炉燃烧所得粉煤灰称CFB灰。通常粉煤灰结晶相主要有莫来石、赤铁矿、磁铁矿、石英、石墨及少量的硅酸盐、方铅矿、褐铁矿、金红石等。莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)在粉煤灰中不是独立的颗粒组分,常存在空心玻璃珠的表面与玻璃体共生。粉煤灰中 Al_2O_3 含量高时,形成的莫来石增多。原煤中含有一定量的CaO和MgO,它们在燃烧中很容易与 SiO_2 形成硅酸盐,这是粉煤灰的主要晶相。

[0004] 当前,粉煤灰提取氧化铝的工艺路线主要有碱法(碱石灰烧结法、碱溶法等)、酸法(盐酸法、硫酸法等)、酸碱联合法、盐熔法,即主要可划分为酸法、碱法和盐法三种。

[0005] 1)碱法是目前较为常用的方法,典型例子是拜耳法,它是从铝矾土制铝最基本的方法,也是国际通用的方法,但其耗能大且排放大量废弃物(赤泥),污染环境。借鉴拜耳法,国内外也有人采用类似拜耳法用于粉煤灰提取氧化铝。

[0006] 石灰石烧结法是唯一运用于工业化生产的粉煤灰提取氧化铝技术。它是在上个世纪中叶由波兰的克拉科夫矿冶学院格日麦克(J.Grzymek)教授提出的,曾于1960年在波兰获得两项专利,随后又在欧美等多个国家先后取得了专利权。上个世纪70年代,匈牙利的塔塔邦发明获得了格日麦克—塔塔邦法的干法烧结法专利。美国也曾采用Ames法(石灰烧结法),处理粉煤灰30万吨/年,氧化铝提取率达到80%。

[0007] 我国马双忱采用碱石灰烧结法对粉煤灰进行了提取氧化铝的研究。通过将粉煤灰、石灰石、碳酸钠共混,并按照 $n(Na_2O)/m(Al_2O_3)=1.25$, $n(CaO)/m(SiO_2)=2$ 的比例相混合,于1200℃下煅烧2小时,其中粉煤灰中的氧化铝与碳酸钠生成可溶的铝酸钠,而石灰石与氧化硅生成不溶的硅酸二钙。煅烧产物经碳酸钠稀溶液溶出,在液固比为10的条件下,于

60~70℃下浸出1小时,将抽滤后的溶液进行结晶、煅烧等一系列反应后,最终得到氧化铝产品。

[0008] 这一过程是将粉煤灰与石灰石按照一定比例混合,在1400℃左右下进行煅烧,粉煤灰中的莫来石与石英分别与石灰石反应生成七铝十二钙($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)和硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)。由于七铝十二钙可溶于碳酸钠溶液,并且与碳酸钠反应生成铝酸钠,同时生成不可溶的碳酸钙和硅酸二钙。采用碳酸钠溶液作为浸出液,通过一系列反应并进行固液分离,最终达到铝硅分离的目的。

[0009] 2) 盐法典型例子是李来时等人采用硫酸铵烧结法对某电厂的粉煤灰进行粉煤灰提取氧化铝的研究。这一过程先将粉煤灰研磨活化,当粒度 D_{50} 达到 $5\mu\text{m}$ 以下时,与硫酸铵以一定配比相混合,并于400℃下煅烧2.5小时。将得到的煅烧产物于90℃,1mol/L的硫酸溶液中浸出4小时,通过不同的重结晶过程,得到 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 晶体,再经煅烧反应,最终得到冶金级氧化铝。

[0010] 3) 酸法或称酸浸法

[0011] 国外的R.H.Matjie等人采用硫酸浸取方法对Sasol工厂的粉煤灰进行了氧化铝提取研究,提取率达到85%。

[0012] 东北大学的李来时等人也采用硫酸浸取法对粉煤灰进行了提取氧化铝的实验研究。首先对粉煤灰进行细磨活化,在85~90℃下进行40~90分钟的酸浸溶出,将酸浸液在110~120℃温度下浓缩结晶,得到硫酸铝晶体,放置于马弗炉中在810℃下煅烧4~6小时,可以得到活性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 产品。粉煤灰中氧化铝的提取率最高可达93.2%。但为消除产品中过多的铁杂质,又将其经碱溶、碳分,制得氢氧化铝晶体,在1100℃下煅烧制得冶金级氧化铝产品。

[0013] 酸法典型例子是吉林大学魏存弟教授申请的专利200610017139.2,特别适合于高含量氧化铝粉煤灰,他采用盐酸对其酸化,获得氯化铝溶液,除去硅质杂质,浓缩洁净热分解,得到粗制氧化铝,再进一步热碱反应,得到铝酸钠溶液,利用离子交换树脂除铁、钛杂质后,再引入氢氧化铝晶种,氢氧化铝沉淀,再煅烧得到冶金级氧化铝。

[0014] 除此以外,也有人进行了硫酸浸出氧化铝的研究,优化条件是反应温度为180℃,液固比为1.25~1.75:1,酸溶时间为8h,硫酸浓度约为61wt%;在此条件下,氧化铝的溶出率为80~85%。

[0015] 总之,从目前这些提取氧化铝的方法都不能实现粉煤灰物尽其用,无论提取过程还是最终产物都立足于氧化铝的提取而忽略了氧化硅资源并将其作为废弃物第二次被遗弃。即使是提取氧化铝的过程也没能做到中间产物的自循环利用,都是一些无法实现可循环可持续的工艺方式。碱法,能耗较高且产生大量废弃物。盐法,尚在实验室阶段,但其缺陷,如氧化铝提取率以及二次污染亟待解决。酸法尽管实现试投产,且采用了比较先进的离子交换树脂除铁,然而这一制备过程过于复杂,在实际实施过程中存在太多的不确定性,除了有大量废弃物得不到利用外,由于使用盐酸作为溶剂所产生的氯化氢严重腐蚀设备、对环境仍然存在极大地隐性伤害,特别是安全隐患。

[0016] 因此寻求新的风险可控的粉煤灰综合利用工艺路线是本发明的首要目标。提高产品附加值及充分利用粉煤灰,做到自循环利用,特别是零排放零污染是解决问题的关键。要实现自循环利用,多联产技术是必由之路。

[0017] 粉煤灰中 $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三组分占总成分的90wt%以上,尤其 SiO_2 和 Al_2O_3 是粉煤灰玻璃体的组成物质。粉煤灰的资源化在很大程度上取决于这三种氧化物的含量及反应活性。以往的研究多集中在高含量氧化铝的粉煤灰,而高含量氧化硅的粉煤灰知之甚少。立足高含量氧化硅质粉煤灰,基于这类粉煤灰莫来石含量较少为此可采用较温和的硫酸作为溶剂的理念,只要做到将氧化铝、氧化硅赋予高附加值,就会有可观的经济效益和应用前景。

发明内容

[0018] 针对上述现有技术,本发明的申请提供一种利用高二氧化硅含量粉煤灰提取氧化铝、氧化硅并多联产纳米氧化铝,纳米白炭黑、氧化硅气凝胶和水合铝硅酸化合物和微晶玻璃的制备方法,从而实现制备过程自循环利用且无二次废弃物。

[0019] 本发明提供的方法包括以下步骤:

[0020] 步骤A.粉煤灰预处理包括:

[0021] A1.用电选方法除去高硅粉煤灰中未燃烧完全的炭粒;除碳后的粉煤灰采用双辊磁选除铁器进行干法除铁,得到氧化铁粉末和粉煤灰;

[0022] A2.将A1中的粉煤灰在间歇式一次投料球磨机中,同时加入活化剂碳酸钠或硫酸钠或氟化氢或氟化铵以及木质素磺酸钙分散剂进行粉磨活化,得到200目至400目经粉磨活化的粉煤灰;

[0023] A3.将步骤A2中经粉磨活化的粉煤灰再次经过双辊干法磁选机进行磁选除铁得到铁粉和粉煤灰。

[0024] 步骤B.将步骤A中最后得到的粉煤灰通过漂白剂漂白、硫酸酸溶,或不经漂白直接硫酸酸溶,压滤后得到滤液和硅渣,分别收集滤液和硅渣,将滤液定容,采用EDTA滴定铝离子的含量,计算出铝离子的溶出率。

[0025] 步骤C.将步骤B中得到的滤液除铁,得到无铁硫酸铝液,无铁硫酸铝溶液经过浓缩、结晶形成硫酸铝晶体,硫酸铝晶体进一步煅烧得到氧化铝粉末。

[0026] 步骤D.制备纳米氧化铝步骤:把步骤C中无铁硫酸铝溶液通过缓慢加入碳酸氢钠得到微球型氢氧化铝,硫酸钠溶液和二氧化碳;分离出其中的硫酸钠,经电渗析得到硫酸和氢氧化钠,对得到的硫酸和氢氧化钠进行循环,包括将硫酸送到步骤B循环使用,氢氧化钠通过加入上述的二氧化碳生成碳酸氢钠回到生成氢氧化铝步骤中循环使用;最终将所述氢氧化铝在400-500℃喷雾热分解得到纳米氧化铝。

[0027] 步骤E.将步骤B压滤所得硅渣中加入由石膏,白云石,锌白,硼砂,萤石和三氧化二锑制作的添加剂,经过粉磨、1300℃-1500℃熔融、水淬、800℃-1000℃煅烧、退火制备微晶玻璃;或使用氢氧化钠溶剂对硅渣进行碱溶,再次压滤后分别收取滤液和滤渣,滤液为水玻璃溶液,所得滤渣加入引导剂后可制备出水合铝硅酸钠化合物,而水合铝硅酸钠化合物可用于化工催化使用或生产饲料。

[0028] 得到的水玻璃滤液可以制备功能硅酸钠;或者水玻璃滤液对其调整波美度经过732树脂或者733树脂,得到硅酸;而在经离子交换树脂所得到的含钠离子的溶液中加入少量的硫酸生成硫酸钠,硫酸钠经过电渗析得到硫酸和氢氧化钠,从而循环使用。

[0029] 对所得硅酸经浓缩蒸发后得到浓缩后的硅酸加入聚乙二醇分散剂制备纳米白炭黑、氧化硅气凝胶,或者制备硅的衍生物,蒸发水经冷凝回收用于酸溶、碱溶循环使用;

[0030] 其中,氧化硅气凝胶的制备方法包括:调整硅酸的pH介于5~6之间,形成水凝胶,然后用乙醇或正己烷/正庚烷或三甲基氯硅烷或六甲基二硅醚置换得到醇凝胶,再进一步干燥得到 $500\text{m}^2/\text{kg}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{kg}$ 比表面积的粉状气凝胶。

[0031] 为了减轻后续除铁的负担,同时更好地提高氧化铝的溶出率,并实现循环,本发明中步骤B包括:B1.酸溶前加入漂白剂和去离子水和硫酸,密封,先在温度 80°C ~ 100°C 漂白1-2h,过滤得到硫酸铁溶液和滤渣,硫酸铁溶液经水处理得到去离子水循环使用;B2.将硅渣放入反应釜中,加入40wt%~60wt%硫酸经过升温至 160°C ~ 180°C ,保温6-8h,搅拌速度为4转/分,再经过压滤得到滤液和硅渣。另外,本发明步骤B还包括经过漂白后不经过滤直接进行酸溶,酸溶后压滤,分离的过程;也包括不经漂白直接酸溶后压滤,分离的过程。

[0032] 步骤B1中的漂白剂优选为连二亚硫酸钠、次氯酸钠、次硫酸氢钠或硼氢化物。

[0033] 为了有效去除步骤B所得滤液中的铁,本发明中步骤C中对滤液除铁包括:精细除铁(步骤C1)和伯胺除铁(步骤C2)。C1.将步骤B得到的滤液添加络合沉淀剂与硫酸亚铁作用生成白色络合物,继而氧化成普鲁士蓝沉淀从而除铁,得到硫酸铝溶液;或者加入絮凝剂硫氰酸盐,与三价铁生成负离子型血红色的硫氰化铁,经过萃取/电渗析膜的联合除铁分离出硫酸铝和硫酸铁,得到硫酸铝溶液;C2.将C1中得到的硫酸铝溶液调整其pH为1-2,经有机体系(伯胺、磺化煤油、磷酸三丁酯)萃取,得到无铁硫酸铝和含萃取剂的有机相。为了实现循环利用,使用NaCl对含萃取剂的有机相反萃取得到含萃取剂有机相,同时反萃取得到的含硫酸铁的溶液经过水处理得到去离子水可以循环使用。

[0034] 此外,步骤C1中的络合沉淀剂优选为亚铁氰化钠、亚铁氰化钾或铁氰化钾;絮凝剂采用硫氰酸盐,包括硫氰酸钠、硫氰酸钾、硫氰酸铵、硫氰酸钙、三聚磷酸钠、焦磷酸钠或聚磷酸二氢钠,其中优选硫氰酸钠、硫氰酸钾;萃取/电渗析膜除铁过程中萃取过程优选采用螯合树脂除铁,并先对螯合树脂预处理:用3倍的树脂体积的7wt%的盐酸浸泡1h,采用去离子水洗涤至pH=5后,再加入5wt%的氯化钠浸泡1h,之后用4wt%的氢氧化钠浸泡1h,去离子水洗涤至pH=9,最后用7wt%的盐酸浸泡1h即可;

[0035] 步骤C2中伯胺萃取除铁采用有机体系为5%~10%伯胺,70%~75%磺化煤油,20%磷酸三丁酯,氯化钠浓度为 1mol/L ~ 4mol/L 。

[0036] 作为本发明方法的进一步改进,步骤C中硫酸铝晶体的制备方法为:将无铁硫酸铝液在加热 115°C ~ 117°C 于钢带结晶机上降温结晶得到无铁硫酸铝晶体析出,或者采用热喷雾干燥得到硫酸铝再经过旋风分离而获得不同粒度硫酸铝晶体。另外,可以在硫酸铝溶液结晶析出过程中重结晶硫酸铝,硫酸铝溶液保温 55°C ,以每小时 6°C 的速度冷却至 25°C ,析出硫酸铝晶体,然后将含有晶体的溶液加热到 45°C ,此温度保温1~6h,然后将溶液冷却,抽滤分离。

[0037] 为了更好地实现步骤D的循环,在氢氧化铝热分解步骤前,对硫酸、氢氧化钠、碳酸氢钠循环使用步骤包括:

[0038] 在生成氢氧化铝步骤中分离出硫酸钠溶液,再将该溶液经过电渗析分离出氢氧化钠和硫酸,其中氢氧化钠可以返回步骤E中碱溶步骤循环使用,或者将氢氧化钠加入生产氢氧化铝步骤中产生的二氧化碳气体生成碳酸氢钠,返回产生氢氧化铝步骤循环使用,硫酸返回复合酸盐漂白/酸化工序循环使用。

[0039] 为了进一步提高步骤E中碱溶液的碱溶效果,碱溶溶剂选用30wt%~50wt%的氢氧

化钠在90℃-110℃保温1-2h。

[0040] 另外,步骤E中引导剂为提前合成的品种,按照摩尔比 $Al_2O_3:SiO_2:Na_2O:H_2O$ 等于1:2:2.6~2.8:130~196合成;离子交换步骤中所用树脂优选732型离子交换树脂。

[0041] 步骤E中所述的水合铝硅酸化合物有两种形态,其一是水合铝硅酸钠,其二是水合铝硅酸钙;所述732型树脂经反洗得到硫酸钠,然后硫酸钠通过电渗析技术得到氢氧化钠和硫酸;其中氢氧化钠返回碱溶工序循环使用,而硫酸可回用于本钠离子转换为硫酸钠工序循环使用。

[0042] 本发明全部过程中所用的硫酸、硫酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、水以及钙质等材料均实现自循环再利用。

[0043] 本发明采用的多联产工艺,可使高含量二氧化硅质粉煤灰百分之百地得到高附加值利用,且做到零排放零污染。这一技术也同样适用于高含量氧化铝质粉煤灰。

[0044] 本发明相关技术不但针对粉煤灰,对于煤矸石、高岭土等硅铝资源同样适用。

附图说明

[0045] 图1粉煤灰多联产技术流程图。

具体实施方式

[0046] 本发明用以下实施例说明,但本发明并不限于下述实施例,在不脱离前后所述宗旨的范围内,变化实施都包含在本发明的技术范围内。

[0047] 实施例1

[0048] 1.对粉煤灰进行预处理包括:

[0049] A1.用电选方法除去高硅粉煤灰中未燃烧完全的炭粒;除碳后的粉煤灰采用双辊磁选除铁器进行干法除铁,得到氧化铁粉末和粉煤灰;

[0050] A2.将A1中的粉煤灰在间歇式一次投料球磨机中,同时加入活化剂碳酸钠或硫酸钠或氟化氢或氟化铵以及木质素磺酸钙分散剂进行粉磨活化,得到200目至400目经粉磨活化的粉煤灰;

[0051] A3.将A2中经粉磨活化的粉煤灰再次经过双辊干法磁选机进行磁选除铁得到铁粉和含铁量更低的粉煤灰。

[0052] 2.称取经过预处理的高硅粉煤灰100.0g,加入漂白剂和去离子水和硫酸,密封。先低温80℃漂白1h,过滤得到硫酸铁溶液和滤渣,硫酸铁溶液经水处理得到的去离子水循环使用。将滤渣放入反应釜中,加入40wt%硫酸,密封升温至160℃,保温6h搅拌速度为4转/分。

[0053] 3.将2中得到的固液混合物中加入热水,经抽滤分别收集滤液和硅渣,把滤液定容,采用EDTA滴定铝离子的含量,计算出铝离子的溶出率。

[0054] 4.向3所述硫酸铝溶液中添加络合沉淀剂,与硫酸亚铁作用生成白色络合物,继而氧化成普鲁士蓝沉淀从而除铁。得到精细除铁后的硫酸铝溶液。

[0055] 5.对4中得到的硫酸铝溶液调整其pH为1,经有机体系(伯胺、磺化煤油、磷酸三丁酯)萃取,得到无铁硫酸铝和含萃取剂的有机相,用NaCl对含萃取剂的有机相反萃取得到含萃取剂有机相可以循环使用,含硫酸铁的溶液经过水处理得到去离子水可以循环使用。

[0056] 所述5中有机体系为5%伯胺,75%磺化煤油,20%磷酸三丁酯;所述5中氯化钠浓度为1mol/L。

[0057] 6.所述5中得到的无铁硫酸铝溶液,一部分硫酸铝溶液经过浓缩、结晶、煅烧得到氧化铝粉末;另一部分硫酸铝溶液中加入碳酸氢钠得到氢氧化铝和硫酸钠。

[0058] 7.对6中得到的硫酸钠电渗析得到硫酸和氢氧化钠,可以循环使用,硫酸用于酸溶,氢氧化钠用于碱溶。

[0059] 8.6中得到的氢氧化铝在400℃喷雾热分解得到纳米氧化铝。

[0060] 9.对3中压滤所得硅渣加入反应釜中,另加入30%氢氧化钠,去离子水,密封,搅拌加温至90℃保温1h。

[0061] 10.对9中的所得固液混合物进行压滤分别收取滤液和滤渣。

[0062] 11.对10中所得滤渣加入引导剂制备水合铝硅酸化合物,用于化工催化使用或生产饲料。引导剂为提前合成的晶种,按照摩尔比 $Al_2O_3:SiO_2:Na_2O:H_2O$ 等于1:2:2.6:130合成。

[0063] 12.对10中所得滤液调整波美度经过大孔强酸性型阳离子交换树脂732树脂可以制备硅酸,所得含钠离子的溶液加入少量的硫酸经过电渗析可以得到硫酸和氢氧化钠循环使用。氢氧化钠返回碱溶工序循环使用,而硫酸可回用于本钠离子转换为硫酸钠工序循环使用。

[0064] 13.对12中所得硅酸经浓缩蒸发得到浓缩后的硅酸加入分散剂聚乙二醇制备纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、硅的衍生物,蒸发水经冷凝回收循环使用。

[0065] 14.所述步骤13中氧化硅气凝胶的制备方法包括调整硅酸的pH为5,形成水凝胶,然后采用乙醇置换得到醇凝胶,再进一步采取适当的干燥方式,如喷雾干燥,就可得到较高比表面积粉状气凝胶。

[0066] 此外,还可以向步骤3中压滤所得硅渣中加入添加剂经过粉磨、1300℃熔融、水淬、800℃煅烧、退火制备微晶玻璃。步骤7中得到的氢氧化钠还可以通过加入产生氢氧化铝步骤中产生的二氧化碳生成碳酸氢钠,返回产生氢氧化铝步骤循环使用;步骤10中所得滤液还可以得到功能硅酸钠。

[0067] 所述以上步骤中,酸溶粉煤灰氧化铝提取率达到75%以上,碱溶硅渣氧化硅提取率达到50%以上,制备出性能优良的纳米白炭黑,氧化硅气凝胶,纳米氧化铝,微晶玻璃,实现了粉煤灰资源全利用,所需原料硫酸、氢氧化钠循环利用,水资源循环利用。

[0068] 实施例2

[0069] 1.对粉煤灰的预处理过程和实施例1相同。

[0070] 2.称取经过预处理的高硅粉煤灰100.0g,加入漂白剂和去离子水和硫酸,密封。先低温90℃漂白1.5h,过滤得到硫酸铁溶液和滤渣,硫酸铁溶液经水处理得到的去离子水循环使用。将滤渣放入反应釜中,加入50%硫酸,密封升温至170℃,保温7h搅拌速度为4转/分。

[0071] 3.将2中得到的固液混合物经压滤分别收集滤液和硅渣,把滤液定容,采用EDTA滴定铝离子的含量,计算出铝离子的溶出率。

[0072] 4.滤液加入絮凝剂硫氰酸盐,与三价铁生成负离子型血红色的硫氰化铁,经过萃取/电渗析膜的联合除铁分离出硫酸铝和硫酸铁,得到精细除铁后的硫酸铝溶液。

[0073] 5.对4中得到的硫酸铝溶液调整其pH为1.5,经有机体系(伯胺、磺化煤油、磷酸三

丁酯)萃取,得到无铁硫酸铝和含萃取剂的有机相,用NaCl对含萃取剂的有机相反萃取得到含萃取剂有机相可以循环使用,含硫酸铁的溶液经过水处理得到去离子水可以循环使用。

[0074] 所述5中有机体系为7.5%伯胺,72.5%磺化煤油,20%磷酸三丁酯;所述5中氯化钠浓度为2.5mol/L。

[0075] 6.所述5中得到的无铁硫酸铝溶液,一部分硫酸铝经过浓缩、结晶、煅烧得到氧化铝粉末;另一部分硫酸铝溶液中加入碳酸氢钠得到氢氧化铝和硫酸钠。

[0076] 7.对6中得到的硫酸钠电渗析得到硫酸和氢氧化钠,硫酸用于酸溶循环使用,氢氧化钠一部分用于碱溶循环使用。

[0077] 8.6中得到的氢氧化铝在450℃喷雾热分解得到纳米氧化铝。

[0078] 9.对3中压滤所得硅渣加入反应釜中,另加入40%氢氧化钠,去离子水,密封,搅拌加温至100℃保温1.5h。

[0079] 10.对9中的所得固液混合物进行压滤分别收取滤液和滤渣。

[0080] 11.对10中所得滤渣加入引导剂制备水合铝硅酸化合物,用于化工催化使用或生产饲料。引导剂为提前合成的晶种,按照摩尔比 $Al_2O_3:SiO_2:Na_2O:H_2O$ 等于1:2:2.65:140合成。

[0081] 12.对10中所得滤液调整波美度经过大孔强酸性型阳离子交换树脂733树脂可以制备硅酸,所得含钠离子的溶液加入少量的硫酸经过电渗析可以得到硫酸和氢氧化钠循环使用。氢氧化钠返回碱溶工序循环使用,而硫酸可回用于本钠离子转换为硫酸钠工序循环使用。

[0082] 13.对12中所得硅酸经浓缩蒸发得到浓缩后的硅酸加入分散剂聚乙二醇制备纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、硅的衍生物,蒸发水经冷凝回收循环使用。

[0083] 14.所述步骤13中氧化硅气凝胶的制备方法包括调整硅酸的pH5.5,形成水凝胶,然后采用乙醇置换得到醇凝胶,再进一步采取适当的干燥方式,如喷雾干燥,就可得到较高比表面积的粉状气凝胶。

[0084] 此外,还可以向步骤3中压滤所得硅渣中加入添加剂经过粉磨、1400℃熔融、水淬、900℃煅烧、退火制备微晶玻璃。步骤7中得到的氢氧化钠还可以通过加入产生氢氧化铝步骤中产生的二氧化碳生成碳酸氢钠,返回产生氢氧化铝步骤循环使用;步骤10中所得滤液还可以得到功能硅酸钠。

[0085] 所述以上步骤中,酸溶粉煤灰氧化铝提取率达到80%以上,碱溶硅渣氧化硅提取率达到55%以上,制备出性能优良的纳米白炭黑,氧化硅气凝胶,微晶玻璃,纳米氧化铝,实现了粉煤灰资源全利用,所需原料硫酸、氢氧化钠循环利用,水资源循环利用。

[0086] 实施例3

[0087] 1.对粉煤灰的预处理过程和实施例1相同。

[0088] 2.称取经过预处理的高硅粉煤灰100.0g,加入漂白剂和去离子水和硫酸,密封。先低温100℃漂白2h,过滤得到硫酸铁溶液和滤渣,硫酸铁溶液经水处理得到的去离子水循环使用。将滤渣放入反应釜中,加入60%硫酸,密封升温至180℃,保温8h搅拌速度为4转/分。

[0089] 3.将2中得到的固液混合物经压滤分别收集滤液和硅渣,把滤液定容,采用EDTA滴定铝离子的含量,计算出铝离子的溶出率。

[0090] 4.滤液加入絮凝剂硫氰酸盐,与三价铁生成负离子型血红色的硫氰化铁,经过萃

取/电渗析膜的联合除铁分离出硫酸铝和硫酸铁,得到精细除铁后的硫酸铝溶液。

[0091] 5.对4中得到的硫酸铝溶液调整其pH为2,经有机体系(伯胺、磺化煤油、磷酸三丁酯)萃取,得到无铁硫酸铝和含萃取剂的有机相,用NaCl对含萃取剂的有机相反萃取得到含萃取剂有机相可以循环使用,含硫酸铁的溶液经过水处理得到去离子水可以循环使用。

[0092] 所述5中有机体系为10%伯胺,70%磺化煤油,20%磷酸三丁酯;所述5中氯化钠浓度为4mol/L。

[0093] 6.所述5中得到的无铁硫酸铝溶液,一部分硫酸铝经过浓缩、结晶、煅烧得到氧化铝粉末;另一部分硫酸铝溶液中加入碳酸氢钠得到氢氧化铝和硫酸钠。

[0094] 7.对6中得到的硫酸钠电渗析得到硫酸和氢氧化钠,硫酸用于酸溶循环使用,氢氧化钠可用于碱溶循环使用。

[0095] 8.6中得到的氢氧化铝再在500℃喷雾热分解得到纳米氧化铝。

[0096] 9.对3中压滤所得硅渣加入反应釜中,另加入50%氢氧化钠,去离子水,密封,搅拌加温至110℃保温2h。

[0097] 10.对9中的所得固液混合物进行压滤分别收取滤液和滤渣。

[0098] 11.对10中所得滤渣加入引导剂制备水合铝硅酸化合物,用于化工催化使用或生产饲料。引导剂为提前合成的晶种,按照摩尔比 $Al_2O_3:SiO_2:Na_2O:H_2O$ 等于1:2:2.7:150合成。

[0099] 12.对10中所得滤液调整波美度经过大孔强酸性型阳离子交换树脂732树脂可以制备硅酸,所得含钠离子的溶液加入少量的硫酸经过电渗析可以得到硫酸和氢氧化钠循环使用。氢氧化钠返回碱溶工序循环使用,而硫酸可回用于本钠离子转换为硫酸钠工序循环使用。

[0100] 13.对12中所得硅酸经浓缩蒸发得到浓缩后的硅酸加入分散剂聚乙二醇制备纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、硅的衍生物,蒸发水经冷凝回收循环使用。

[0101] 14.所述步骤13中氧化硅气凝胶的制备方法包括调整硅酸的pH为6,形成水凝胶,然后采用乙醇置换得到醇凝胶,再进一步采取适当的干燥方式,如喷雾干燥,就可得到较高比表面积粉状气凝胶。

[0102] 此外,还可以向步骤3中压滤所得硅渣中加入添加剂经过粉磨、1500℃熔融、水淬、1000℃煅烧、退火制备微晶玻璃。步骤7中得到的氢氧化钠还可以通过加入产生氢氧化铝步骤中产生的二氧化碳生成碳酸氢钠,返回产生氢氧化铝步骤循环使用。步骤10中所得滤液还可以得到功能硅酸钠。

[0103] 所述以上步骤中,酸溶粉煤灰氧化铝提取率达到83%以上,碱溶硅渣氧化硅提取率达到57%以上,制备出性能优良的纳米白炭黑,氧化硅气凝胶,微晶玻璃,纳米氧化铝,实现了粉煤灰资源全利用,所需原料硫酸、氢氧化钠循环利用,水资源循环利用。

[0104] 实施例4

[0105] 1.对粉煤灰的预处理过程和实施例1相同。

[0106] 2.称取经过预处理的高硅粉煤灰100.0g。按照传统方法未预先漂白,直接将预处理后的粉煤灰放入反应釜中,加入60%硫酸,密封升温至180℃,保温8h搅拌速度为4转/分。

[0107] 3.将1中得到的固液混合物经压滤分别收集滤液和硅渣,把滤液定容,采用EDTA滴定铝离子的含量,计算出铝离子的溶出率。

[0108] 4.滤液加入絮凝剂硫氰酸盐,与三价铁生成负离子型血红色的硫氰化铁,经过萃

取/电渗析膜的联合除铁分离出硫酸铝和硫酸铁,得到精细除铁后的硫酸铝溶液。

[0109] 5.对4中得到的硫酸铝溶液调整其pH为2,经有机体系(伯胺、磺化煤油、磷酸三丁酯)萃取,得到无铁硫酸铝和含萃取剂的有机相,用NaCl对含萃取剂的有机相反萃取得到含萃取剂有机相可以循环使用,含硫酸铁的溶液经过水处理得到去离子水可以循环使用。

[0110] 所述5中有机体系为10%伯胺,70%磺化煤油,20%磷酸三丁酯;所述5中氯化钠浓度为4mol/L。

[0111] 6.所述5中得到的无铁硫酸铝溶液,一部分硫酸铝经过浓缩、结晶、煅烧得到氧化铝粉末;一部分硫酸铝溶液中加入碳酸氢钠得到氢氧化铝和硫酸钠。

[0112] 7.对6中得到的硫酸钠电渗析得到硫酸和氢氧化钠,硫酸用于酸溶循环使用,氢氧化钠可用于碱溶循环使用。

[0113] 8.6中得到的氢氧化铝再在500℃喷雾热分解得到纳米氧化铝。

[0114] 9.对3中压滤所得硅渣加入反应釜中,另加入50%氢氧化钠,去离子水,密封,搅拌加温至110℃保温2h。

[0115] 10.对8中的所得固液混合物进行压滤分别收取滤液和滤渣。

[0116] 11.对10中所得滤渣加入引导剂制备水合铝硅酸化合物,用于化工催化使用或生产饲料。引导剂为提前合成的晶种,按照摩尔比 $Al_2O_3:SiO_2:Na_2O:H_2O$ 等于1:2:2.75:180合成。

[0117] 12.对10中所得滤液调整波美度经过大孔强酸性型阳离子交换树脂732树脂可以制备硅酸,所得含钠离子的溶液加入少量的硫酸经过电渗析可以得到硫酸和氢氧化钠循环使用。氢氧化钠返回碱溶工序循环使用,而硫酸可回用于本钠离子转换为硫酸钠工序循环使用。

[0118] 13.对12中所得硅酸经浓缩蒸发得到浓缩后的硅酸加入分散剂聚乙二醇制备纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、硅的衍生物,蒸发水经冷凝回收循环使用。

[0119] 14.所述步骤13中氧化硅气凝胶的制备方法包括调整硅酸的pH为6,形成水凝胶,然后采用乙醇置换得到醇凝胶,再进一步采取适当的干燥方式,如喷雾干燥,就可得到较高比表面积的粉状气凝胶。

[0120] 此外,还可以向步骤3中压滤所得硅渣中加入添加剂经过粉磨、1500℃熔融、水淬、1000℃煅烧、退火制备微晶玻璃。步骤7中得到的氢氧化钠还可以通过加入产生氢氧化铝步骤中产生的二氧化碳生成碳酸氢钠,返回产生氢氧化铝步骤循环使用。步骤10中所得滤液还可以得到功能硅酸钠。

[0121] 所述以上步骤中,酸溶粉煤灰氧化铝提取率达到83%以上,碱溶硅渣氧化硅提取率达到57%以上,制备出性能优良的纳米白炭黑,氧化硅气凝胶,微晶玻璃,纳米氧化铝,实现了粉煤灰资源全利用,所需原料硫酸、氢氧化钠循环利用,水资源循环利用,但未预先漂白除铁,加重后续伯胺萃取除铁负担。

[0122] 实施例5

[0123] 1.对粉煤灰的预处理过程和实施例1相同。

[0124] 2.称取经过预处理的高硅粉煤灰100.0g,加入漂白剂和去离子水和硫酸,密封。先低温100℃漂白2h,过滤得到硫酸铁溶液和滤渣,硫酸铁溶液经水处理得到的去离子水循环使用。将滤渣放入反应釜中,加入60%硫酸,密封升温至180℃,保温8h搅拌速度为4转/分。

[0125] 3.将2中得到的固液混合物经压滤分别收集滤液和硅渣,把滤液定容,采用EDTA滴定铝离子的含量,计算出铝离子的溶出率。

[0126] 4.滤液加入絮凝剂硫氰酸盐,与三价铁生成负离子型血红色的硫氰化铁,经过萃取/除铁分离出硫酸铝和硫酸铁,得到精细除铁后的硫酸铝溶液。

[0127] 5.对4中得到的硫酸铝溶液调整其pH为2,经有机体系(伯胺、磺化煤油、磷酸三丁酯)萃取,得到无铁硫酸铝和含萃取剂的有机相,用NaCl对含萃取剂的有机相反萃取得到含萃取剂有机相可以循环使用,含硫酸铁的溶液经过水处理得到去离子水可以循环使用。

[0128] 所述5中有机体系为10%伯胺,70%磺化煤油,20%磷酸三丁酯;所述5中氯化钠浓度为4mol/L。

[0129] 6.所述5中得到的无铁硫酸铝溶液,一部分硫酸铝经过浓缩、结晶、煅烧得到氧化铝粉末;一部分硫酸铝溶液中加入碳酸氢钠得到氢氧化铝和硫酸钠。

[0130] 7.对6中得到的硫酸钠电渗析得到硫酸和氢氧化钠,硫酸用于酸溶循环使用,氢氧化钠可用于碱溶循环使用。

[0131] 8.6中得到的氢氧化铝在500℃喷雾热分解得到纳米氧化铝。

[0132] 9.对3中压滤所得硅渣加入反应釜中,另加入50%氢氧化钠,去离子水,密封,搅拌加温至110℃保温2h。

[0133] 10.对8中的所得固液混合物进行压滤分别收取滤液和滤渣。

[0134] 11.对10中所得滤渣加入引导剂制备水合铝硅酸化合物,用于化工催化使用或生产饲料。引导剂为提前合成的晶种,按照摩尔比 $Al_2O_3:SiO_2:Na_2O:H_2O$ 等于1:2:2.8:196合成。

[0135] 12.对10中所得滤液可调整波美度经过大孔强酸性型阳离子交换树脂732树脂可以制备硅酸,所得含钠离子的溶液加入少量的硫酸经过电渗析可以得到硫酸和氢氧化钠循环使用。氢氧化钠返回碱溶工序循环使用,而硫酸可回用于本钠离子转换为硫酸钠工序循环使用。

[0136] 13.对12中所得硅酸经浓缩蒸发得到浓缩后的硅酸加入分散剂聚乙二醇制备纳米白炭黑、氧化硅气凝胶、硅的衍生物,蒸发水经冷凝回收循环使用。

[0137] 14.所述步骤13中氧化硅气凝胶的制备方法包括调整硅酸的pH为6,形成水凝胶,然后采用乙醇置换得到醇凝胶,再进一步采取适当的干燥方式,如喷雾干燥,就可得到较高比表面积的粉状气凝胶。

[0138] 此外,还可以向步骤3中压滤所得硅渣中加入添加剂经过粉磨、1500℃熔融、水淬、1000℃煅烧、退火制备微晶玻璃。步骤7中得到的氢氧化钠还可以通过加入产生氢氧化铝步骤中产生的二氧化碳生成碳酸氢钠,返回产生氢氧化铝步骤循环使用。步骤10中所得滤液还可以得到功能硅酸钠。

[0139] 所述以上步骤中,酸溶粉煤灰氧化铝提取率达到83%以上,碱溶硅渣氧化硅提取率达到57%以上,制备出性能优良的纳米白炭黑,氧化硅气凝胶,微晶玻璃,纳米氧化铝,实现了粉煤灰资源全利用,所需原料硫酸、氢氧化钠循环利用,水资源循环利用。在传统基础上加入低温漂白这一工序,解决了目前存在后续除铁负担过重的问题,实现经济、环保循环双重效益。

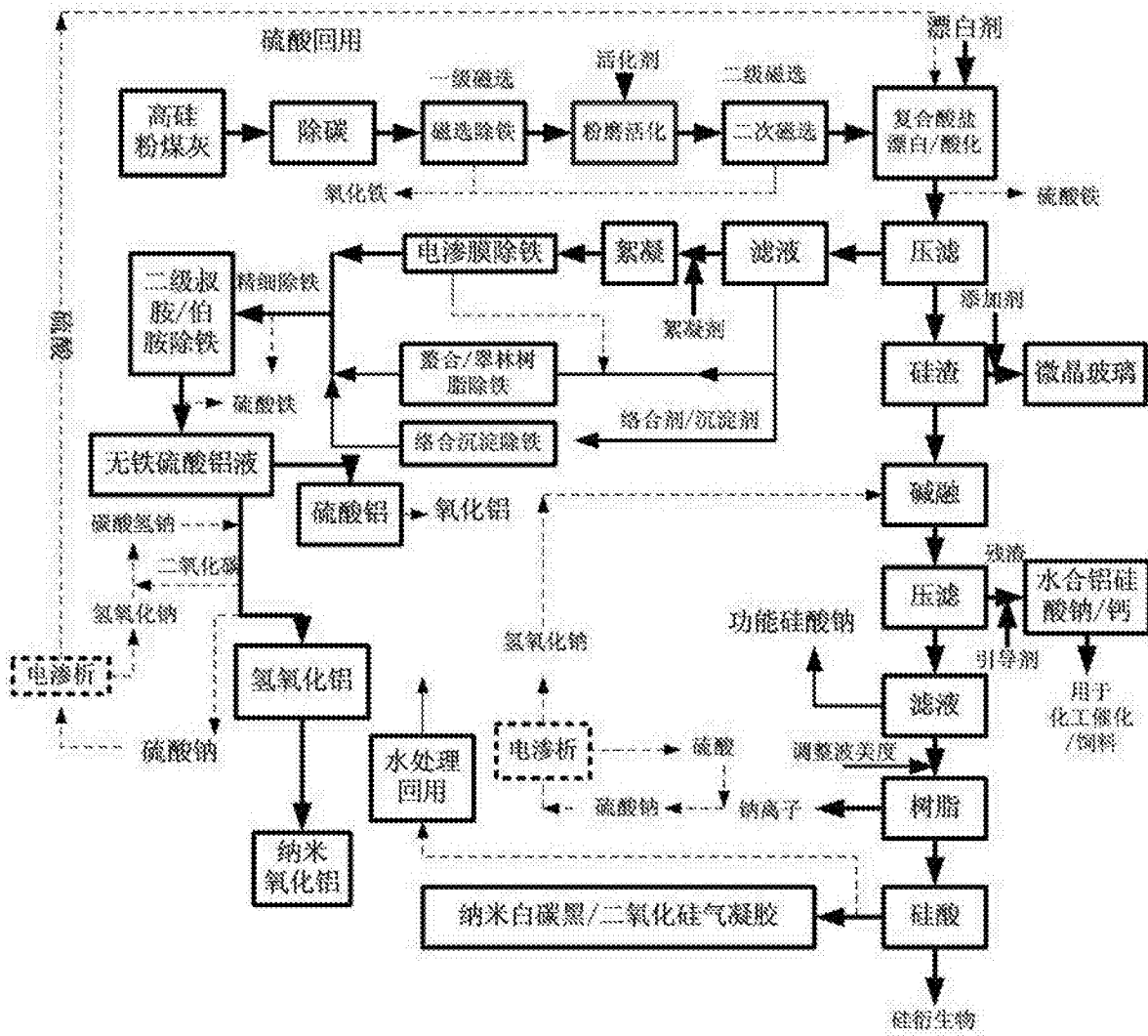


图1