



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106587098 B

(45)授权公告日 2018. 11. 20

(21)申请号 201611091098.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.12.01

C01B 39/22(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C01B 39/40(2006.01)

申请公布号 CN 106587098 A

C01B 39/38(2006.01)

C01F 7/02(2006.01)

(43)申请公布日 2017.04.26

审查员 张耀文

(73)专利权人 神华集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区安外西滨河路
22号神华大厦

专利权人 北京低碳清洁能源研究所

(72)发明人 刘汇东 孙琦 王宝冬 徐文强

张中华 肖永丰 李歌

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 严政 刘依云

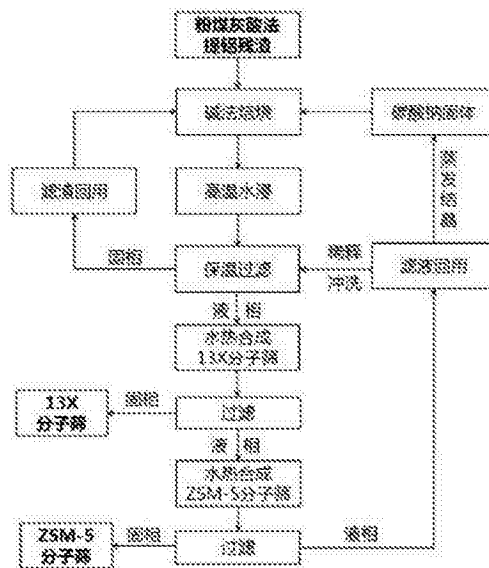
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

粉煤灰酸法提铝残渣制备13X型分子筛和ZSM-5型分子筛的方法及粉煤灰的利用方法

(57)摘要

本发明涉及粉煤灰酸法提铝残渣和粉煤灰的利用领域,公开了一种粉煤灰酸法提铝残渣制备13X型分子筛和ZSM-5型分子筛的方法及粉煤灰的利用方法。该方法包括:(1)将粉煤灰酸法提铝残渣进行碱法焙烧,得到焙烧渣料;所述焙烧渣料依次进行高温水浸和保温过滤,得到第一滤液;(2)将所述第一滤液进行13X型分子筛水热晶化,得到13X型分子筛和分子筛滤液;(3)将所述分子筛滤液进行ZSM-5型分子筛水热晶化,得到ZSM-5型分子筛和第二滤液。实现消纳粉煤灰酸法提铝残渣,提高粉煤灰酸法提铝残渣的利用率,以及粉煤灰的利用。



1. 一种粉煤灰酸法提铝残渣制备13X型分子筛和ZSM-5型分子筛的方法,包括:

(1) 将粉煤灰酸法提铝残渣进行碱法焙烧,得到焙烧渣料;所述焙烧渣料依次进行高温水浸和保温过滤,得到第一滤液;

其中,所述高温水浸的过程包括:将所述焙烧渣料除去铁后与水混合进行水浸,得到水浸产物;相对于100g的所述焙烧渣料,水的用量为150~200mL;

所述保温过滤的过程包括:将所述水浸产物以部分的所述第二滤液进行稀释、过滤和冲洗,得到第一滤渣和所述第一滤液;所述第二滤液中主要成分为碳酸钠;

(2) 将所述第一滤液进行13X型分子筛水热晶化,得到13X型分子筛和分子筛滤液;所述第一滤液的化学组成的摩尔质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=(10\sim 25):1:(13\sim 20):(3.5\sim 11):(340\sim 430)$;

(3) 将所述分子筛滤液进行ZSM-5型分子筛水热晶化,得到ZSM-5型分子筛和第二滤液;所述分子筛滤液的化学组成的摩尔质量比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=(35\sim 45):1:(65\sim 90):(60\sim 85):(1900\sim 2300)$;

该方法不需要额外添加硅源或铝源。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤(1)中,所述碱法焙烧的过程包括:将100重量份的所述粉煤灰酸法提铝残渣与100~130重量份的含碳酸钠物料进行混合研磨,得到的研磨产物在830℃~890℃下焙烧60min~120min后再粉碎至200目以下,得到所述焙烧渣料。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述高温水浸的过程中,水浸温度为95℃~105℃,水浸时间为15min~20min。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述保温过滤的过程中,过滤温度保持在60℃~80℃。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述保温过滤的过程中,相对于100g的所述焙烧渣料,所述第二滤液的用量为250~350mL。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一滤液中 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比为(10~25):1。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,该方法进一步包括:将所述第一滤渣经过干燥后回用步骤(1)加入所述粉煤灰酸法提铝残渣中。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤(2)中,所述13X型分子筛水热晶化的过程包括:

a) 将所述第一滤液加水进行水解,得到水解产物;水的加入量满足相对于100g的所述焙烧渣料,所述水解产物的总体积为850~1000mL;

b) 向所述水解产物中通入 CO_2 进行碳分,使所述水解产物的pH为13~15;

c) 向步骤b)得到的产物中加入或不加入13X型分子筛晶种,然后在90℃~110℃下进行水热晶化15~30h,得到13X型分子筛水热晶化产物;所述13X型分子筛晶种的用量为所述焙烧渣料的0~10重量%;

d) 将所述13X型分子筛水热晶化产物进行过滤,得到第二滤渣和所述分子筛滤液;所述第二滤渣进行干燥得到所述13X型分子筛。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述分子筛滤液中 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比为(35~

45):1。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,在步骤(3)中,所述ZSM-5型分子筛水热晶化的过程包括:

i) 向所述分子筛滤液中加入有机模板剂和/或ZSM-5型分子筛晶种,得到合成液;

ii) 向所述合成液中通入CO₂进行碳分,使所述合成液的pH为9~12;

iii) 将步骤ii)得到的产物在150℃~190℃下进行水热晶化15~48h,得到ZSM-5型分子筛水热晶化产物;

iv) 将所述ZSM-5型分子筛水热晶化产物进行过滤,得到第三滤渣和所述第二滤液;所述第三滤渣进行洗涤、烘干和焙烧得到所述ZSM-5型分子筛。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述有机模板的加入量为所述合成液中SiO₂的3~10mol%;所述有机模板选自四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、正丙胺和正丁胺中的至少一种。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述ZSM-5型分子筛晶种的加入量为所述合成液中SiO₂的3~15mol%,所述ZSM-5型分子筛晶种的Si与Al的摩尔比为(50~400):1。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,该方法进一步包括:

将所述第二滤液的一部分回用至步骤(1)的所述保温过滤的过程中;将所述第二滤液的另一部分进行蒸发结晶得到碳酸钠后,回用至步骤(1)的所述碱法焙烧的过程中。

14. 一种粉煤灰的利用方法,该方法包括:将粉煤灰进行酸法提铝得到粉煤灰酸法提铝残渣和氧化铝;将粉煤灰酸法提铝残渣通过权利要求1-13中任意一项所述的方法制备得到13X型分子筛和ZSM-5型分子筛。

粉煤灰酸法提铝残渣制备13X型分子筛和ZSM-5型分子筛的方法及粉煤灰的利用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及粉煤灰酸法提铝残渣和粉煤灰的利用领域,具体地,涉及一种粉煤灰酸法提铝残渣制备13X型分子筛和ZSM-5型分子筛的方法及粉煤灰的利用方法。

背景技术

[0002] 高铝粉煤灰是我国所特有的一种新型铝资源,其远景资源量约100亿吨氧化铝。而我国现已查明的铝土矿资源储量仅有32亿吨,按目前的开采规模估算,资源保障年限仅约20年,铝资源当前的对外依存度高达55%。因此,高铝粉煤灰的开发利用对于缓解我国铝土矿资源短缺、保障我国铝产业安全和增强铝产业可持续发展能力具有现实意义。

[0003] 现已开发的粉煤灰提铝工艺大致可分为酸法、碱法和酸碱联合法三个大类,均可生产出合格的氧化铝产品,但都不同程度面临着提铝残渣排放量大、不能有效消纳的问题。以神华集团“联合除杂一步酸溶法”提取氧化铝工艺为例,每生产100吨 Al_2O_3 将排放约130吨的提铝残渣。碱法提铝工艺的残渣排放比率则更高。而根据工信部2013年颁布的《铝行业准入条件》相关规定,新建利用高铝粉煤灰生产氧化铝系统的固体废弃物综合利用率须达到96%以上。因而,亟待开发粉煤灰提铝残渣的高值、高效消纳技术。

[0004] 粉煤灰提铝残渣的一个显著特征是富硅(钙)贫铝。目前粉煤灰提铝残渣的利用主要集中在硅系产品(水玻璃、白炭黑、硅微粉等)制备、基础建材(水泥、瓷砖、蒸压砖等)制造,以及用于生产保温、耐火材料等领域。以上应用方向都不同程度存在产品经济附加值、市场容量以及残渣利用率的矛盾,导致目前粉煤灰提铝残渣整体利用率偏低,进而直接限制了高铝粉煤灰提铝技术的应用和推广。

[0005] 分子筛是一类具备均匀微孔结构的材料。由于具有吸附能力高,热稳定性强等其它吸附剂所没有的优点,分子筛在催化、吸附分离、离子交换等诸多应用场合获得了重要而广泛的应用。

[0006] 13X型是一种常用的分子筛,孔径1.0nm,可吸附0.364nm~1.0nm的任何分子,可用于催化剂协载体、水和二氧化碳共吸附、水和硫化氢气体共吸附,主要应用于医药和空气压缩系统的干燥,市场价格在1万元/吨以上。ZSM-5分子筛是一类具有特殊交叉孔道结构的高硅型分子筛,孔道直径约0.5nm,具有良好的热稳定性、水热稳定性和择形催化效能,目前已广泛应用于石油化工等领域。ZSM-5型分子筛根据硅铝比不同其价格为30-50万元/吨不等。工业上合成沸石分子筛通常采用水玻璃、铝酸钠或氢氧化铝等化工原料,成本也相对较高。很多学者开展了以同类型原材料(包括粉煤灰、煤矸石、高岭土等)水热合成分子筛的研究。

[0007] CN101734683A公开了一种由高铝粉煤灰脱硅液作为硅源制备13X分子筛的方法:向脱硅液中配入硫酸铝或氯化铝等铝源,在 $SiO_2/Al_2O_3=3\sim 5$, $Na_2O/SiO_2=1.0\sim 1.5$, $H_2O/Na_2O=35\sim 60$ 的体系下经老化、晶化合成了高结晶度的13X分子筛。该方法需要额外加入铝源,并不是完全的高效消纳粉煤灰。

[0008] 《利用粉煤灰合成13X沸石分子筛的实验研究》(章西焕等,中国非金属矿工业导

刊,2003年第2期,13X.23-35)采用粉煤灰为原料,经加碱焙烧后配入一定比例的硅酸钠调节硅铝比、加入预制的非晶态13X晶种、再加入一定量氢氧化钠和水进行水热晶化合成出了包含部分非晶质的13X分子筛。该方法利用粉煤灰为原料,并不是完全的高效消纳粉煤灰,

[0009] 《由粉煤灰提钙铁后的尾渣制备13X型沸石分子筛的研究》(王明华等,材料与冶金学报,第14卷第1期,2015年3月,13X.58-61)利用粉煤灰酸法除去铁钙的酸渣为原料,首先加碱焙烧、水浸溶出,再向料浆中加入导向剂和模板剂(CTAB),100℃水热晶化20h合成了13X分子筛,其中存在明显的非晶质硅铝。该方法利用粉煤灰酸法除去铁钙的酸渣为原料,只能生产13X型分子筛,且会产生废料,不能完全利用粉煤灰酸法除去铁钙的酸渣中的硅和铝。

[0010] CN103435064A公开了一种利用粉煤灰制备纳米级ZSM-5分子筛的方法,包括:粉煤灰预处理;利用粉煤灰制备氢氧化铝和硅酸钠;将氢氧化铝和硅酸钠与水、模板剂四丙基氢氧化铵混合,微波加热进行水热合成ZSM-5分子筛。此方法的工艺路线是先从粉煤灰制备得到氢氧化铝和硅酸钠,然后再合成分子筛,步骤复杂,且只能由粉煤灰生产得到ZSM-5型分子筛。

[0011] 现有技术的方法将造成粉煤灰酸法提铝残渣中的铝或硅的一方过剩,需要通过外加硅源或铝源予以调配,但此方式不利于粉煤灰酸法提铝残渣的高效消纳。

[0012] 因此,已有通过利用粉煤灰酸法提铝残渣制备分子筛以实现粉煤灰酸法提铝残渣消纳的技术不能满足要求对粉煤灰酸法提铝残渣中硅铝的充分利用,需要更有效的利用粉煤灰酸法提铝残渣制备分子筛且实现粉煤灰酸法提铝残渣高效消纳的方法。

发明内容

[0013] 本发明的目的是为了解决如何通过制备分子筛提高粉煤灰酸化提铝残渣的消纳效率,联产高硅型和低硅型分子筛,以及如何利用粉煤灰的问题,提供了一种粉煤灰酸法提铝残渣制备13X型分子筛和ZSM-5型分子筛的方法以及粉煤灰的利用方法。

[0014] 本发明的发明人在研究中发现,粉煤灰酸法提铝残渣的物质组成与粉煤灰相比有其特殊性:硅含量较普通粉煤灰更加富集,铝含量显著降低,Fe、Mg等酸溶性元素在酸法提铝过程中被大量去除,其中SiO₂与Al₂O₃摩尔比(以下可以表示为硅铝比,或SiO₂/Al₂O₃)约为10:1。粉煤灰酸法提铝残渣中硅铝摩尔比与高硅型分子筛、低硅型分子筛均不能完全匹配,如果粉煤灰酸法提铝残渣直接用于合成低硅分子筛(如13X型分子筛,硅铝比约为2~3)时,Si显著过量,需外加铝源;而用于合成高硅型分子筛(硅铝比约为>30,如ZSM-5型分子筛)时,Al元素过量,又需外加硅源。显然引入外部铝源或硅源,需要额外消耗其他资源,并不能有效提高粉煤灰酸化提铝残渣的利用率。另一方面,粉煤灰酸化提铝残渣中,莫来石、石英、锐钛矿等低活性组分较原粉煤灰进一步富集,制约粉煤灰酸化提铝残渣的利用率提高。因此如何合理且更好地利用粉煤灰酸化提铝残渣中的硅、铝资源,无需外加硅或铝,需要综合考虑上述因素。就此发明人提出本发明以提高粉煤灰酸化提铝残渣的消纳效率,实现粉煤灰酸化提铝残渣的高效消纳,并且实现联产13X型分子筛和ZSM-5型分子筛。

[0015] 为了实现上述目的,本发明提供一种粉煤灰酸法提铝残渣制备13X型分子筛和ZSM-5型分子筛的方法,包括:

[0016] (1)将粉煤灰酸法提铝残渣进行碱法焙烧,得到焙烧渣料;所述焙烧渣料依次进行

高温水浸和保温过滤,得到第一滤液;

[0017] (2) 将所述第一滤液进行13X型分子筛水热晶化,得到13X型分子筛和分子筛滤液;

[0018] (3) 将所述分子筛滤液进行ZSM-5型分子筛水热晶化,得到ZSM-5型分子筛和第二滤液。

[0019] 本发明还提供了一种粉煤灰的利用方法,该方法包括:将粉煤灰进行酸法提铝得到粉煤灰酸法提铝残渣和氧化铝;将粉煤灰酸法提铝残渣通过本发明的方法制备得到13X型分子筛和ZSM-5型分子筛。

[0020] 通过上述技术方案,本发明的方法能够实现对粉煤灰酸法提铝残渣中的硅、铝资源的更好利用,实现对粉煤灰酸法提铝残渣的有效消纳,产生可观的环境效益;同时实现粉煤灰酸法提铝残渣的高值、高效资源化利用。

[0021] 本发明提供的对粉煤灰酸法提铝残渣的利用方法,不需要分离提取部分硅即可利用其中的硅和铝生产分子筛产品,可以省略提取分离的操作。另外,本发明提供的方法可以无需额外引入外部的铝源,即可利用粉煤灰酸法提铝残渣的充分且高效消纳。

[0022] 本发明的方法为实现粉煤灰酸法提铝残渣的更好利用,特别限定先采用低硅铝比分子筛的合成,既可以获得13X型分子筛,又可以调整经合成13X型分子筛产生的滤液中的硅、铝比,从而适合进行再合成高硅铝比的ZSM-5型分子筛,使粉煤灰酸法提铝残渣中的硅、铝资源得到充分利用。本发明巧妙地利用将粉煤灰酸法提铝残渣进行多次分子筛的合成,并限定先合成低硅铝比分子筛,再合成高硅铝比分子筛,实现了高效消纳粉煤灰酸法提铝残渣且又生产高附加值产品的目的。

[0023] 本发明提供的方法还可以将粉煤灰进行利用生产氧化铝、13X型分子筛和ZSM-5型分子筛,使粉煤灰得到充分利用,不再有废渣排放。

[0024] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0025] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0026] 图1为本发明提供的方法的流程图;

[0027] 图2为本发明制备的13X型分子筛的XRD谱图;

[0028] 图3为本发明制备的ZSM-5型分子筛的XRD谱图。

具体实施方式

[0029] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0030] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0031] 本发明的第一目的,提供一种粉煤灰酸法提铝残渣制备13X型分子筛和ZSM-5型分子筛的方法,包括:

[0032] (1) 将粉煤灰酸法提铝残渣进行碱法焙烧,得到焙烧渣料;所述焙烧渣料依次进行高温水浸和保温过滤,得到第一滤液;

[0033] (2) 将所述第一滤液进行13X型分子筛水热晶化,得到13X型分子筛和分子筛滤液;

[0034] (3) 将所述分子筛滤液进行ZSM-5型分子筛水热晶化,得到ZSM-5型分子筛和第二滤液。

[0035] 本发明中,粉煤灰酸法提铝残渣主要含有:SiO₂、Al₂O₃和TiO₂,SiO₂的含量约为70~80重量%,Al₂O₃的含量约为10~15重量%和TiO₂的含量约为3~8重量%。例如神华内蒙古准格尔粉煤灰酸法提铝残渣,其中,SiO₂的含量约为78.7重量%,Al₂O₃的含量约为13.4重量%和TiO₂的含量约为5.2重量%。而且,进一步地将粉煤灰酸法提铝残渣进行XRD分析显示,Al₂O₃基本以莫来石(3Al₂O₃·SiO₂)的形式存在,TiO₂载体为锐钛矿和金红石;约有85%的Si以非晶态形式存在,剩余Si赋存于莫来石和石英中。莫来石、石英、锐钛矿等低活性组分较原粉煤灰进一步富集,硅、铝元素的活性差,不利于粉煤灰酸化提铝残渣的利用生产分子筛。

[0036] 根据本发明,步骤(1)用于将所述粉煤灰酸法提铝残渣进行处理,使所述粉煤灰酸法提铝残渣中的硅、铝元素可以活化,能够更有效地参与分子筛的合成利用,又可以合理调整使得到的所述第一滤液中硅、铝元素的含量满足合成低硅铝比分子筛的反应原料要求。步骤(1)中,所述碱法焙烧目的在于将莫来石、石英等具有稳定晶体结构的矿物组分在较低的焙烧温度下充分分解,使其中Si、Al元素得到充分活化。通过向粉煤灰酸化提铝残渣中加入碱性物质一起进行焙烧,可以实现Si、Al元素的活化。优选情况下,在步骤(1)中,所述碱法焙烧的过程包括:将100重量份的所述粉煤灰酸法提铝残渣与100~130重量份的含碳酸钠物料进行混合研磨,得到的研磨产物在830℃~890℃下焙烧60min~120min后再粉碎至200目以下,得到所述焙烧渣料。

[0037] 本发明中,在步骤(1)中,完成所述焙烧后,可以以空气进行快速冷却焙烧的产物,冷却得到所述焙烧渣料。

[0038] 本发明中,所述含碳酸钠物料可以是直接使用碳酸钠固体粉末,也可以是将步骤(3)得到的所述第二滤液的部分回用。所述第二滤液中主要成分为碳酸钠,将部分所述第二滤液经蒸发结晶后得到的碳酸钠固体可以进行利用。所述粉煤灰酸法提铝残渣也可以混有从所述保温过滤得到而回用的第一滤液。

[0039] 根据本发明,步骤(1)中,所述高温水浸可以进一步浸取所述焙烧渣料中的硅、铝元素,具体可以以水溶出所述焙烧渣料中的Na₂SiO₃和NaAlSiO₄。优选情况下,在步骤(1)中,所述高温水浸的过程包括:将所述焙烧渣料除去铁后与水混合进行水浸,得到水浸产物;水浸温度为95℃~105℃,水浸时间为15min~20min;相对于100g的所述焙烧渣料,水的用量为150~200ml。其中将所述焙烧渣料除去铁可以通过采用干法磁选的方式实现。所述高温水浸过程可以在常压或自生压力下进行。所述水浸产物为固液混合物,固体为所述焙烧渣料被水浸溶出Na₂SiO₃和NaAlSiO₄后的剩余产物,该产物的矿物相组成为非晶态硅铝酸盐和少量结晶态NaAlSiO₄;液体为含有Na₂SiO₃和NaAlSiO₄的溶液。

[0040] 根据本发明,步骤(1)中进一步通过所述保温过滤将所述水浸产物进行固液分离,并得到所述第一滤液。优选情况下,在步骤(1)中,所述保温过滤的过程包括:将所述水浸产物以部分的所述第二滤液进行稀释、过滤和冲洗,得到的浆液进行过滤得到第一滤渣和所

述第一滤液;过滤温度保持在60℃~80℃。

[0041] 根据本发明,优选情况下,相对于100g的所述焙烧渣料,所述第二滤液的用量为250~350ml;

[0042] 本发明的一种优选的实施方式中,所述碱法焙烧、高温水浸及保温稀释过滤的三个过程中,涉及的条件参数同时位于上述所限定的范围之内时,可以获得的所述第一滤渣具有最小的产率(即第一滤渣干燥基质量与所用粉煤灰酸法提铝残渣干燥基质量之比)。如此可以在不引入外部硅铝源时,粉煤灰酸法提铝残渣将具有最高的一次消纳效率 μ 。粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率 μ 可以通过下式计算:

[0043] $\mu = [(M - M_1) / (M + M_{out})] \times 100\%$;

[0044] 其中, μ 为粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率;

[0045] M 为步骤(1)中用于碱法焙烧的粉煤灰酸法提铝残渣的干燥基质量;

[0046] M_1 为步骤(1)中所得第一滤渣的干燥基质量;

[0047] M_{out} 为全部反应体系中引入的外部硅铝源的干燥基质量。

[0048] 本发明中无外部硅铝源的引入,故而 $M_{out} = 0$ 。

[0049] 所述一次消纳效率 μ 与第一滤渣 M_1 质量和外部硅铝源 M_{out} 质量均成反比例关系,与粉煤灰酸法提铝残渣最终消纳效率成正比例关系。

[0050] 本发明中,经过上述的碱法焙烧、高温水浸和保温过滤,可以使粉煤灰酸法提铝残渣中的硅、铝元素转为活性组分,并以 Na_2SiO_3 和 $NaAlSiO_4$ 的形式溶出进入所述第一滤液。所述第一滤液中 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比为(10~25):1。优选所述第一滤液中 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比为(12~20):1;更优选为(12~15):1。

[0051] 本发明中,可以控制所述第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $SiO_2:Al_2O_3:Na_2O:CO_3^{2-}:H_2O = (10 \sim 25):1:(13 \sim 20):(3.5 \sim 11):(340 \sim 430)$ 。

[0052] 现有常规技术在合成低硅类分子筛13X时,通常将水热晶化母液中的硅铝比调配限定在(3~5):1左右;而在合成高硅类分子筛ZSM-5时,通常将水热晶化母液中的硅铝比调配限定在30:1以上。在上述母液的硅铝比条件下更易于合成纯净的13X型或ZSM-5型分子筛。

[0053] 但是本发明提供的方法用于提高粉煤灰酸法提铝残渣的消纳效率。针对粉煤灰酸法提铝残渣的物料性质,如按照常规技术生产13X型或ZSM-5型分子筛则需要分别加入外部铝源以调低硅铝比至(3~5):1,或加入外部硅源以调高硅铝比至30:1以上。而外部硅、铝源(即 M_{out})的引入将直接导致粉煤灰酸法提铝残渣一次消纳效率 μ 的降低进而影响粉煤灰酸法提铝残渣整体的消纳效率,即制备单位质量产品所消纳的粉煤灰酸法提铝残渣质量将降低。

[0054] 本发明得到的所述第二滤液中,碳酸钠的浓度可以为15~25重量%。将所述第二滤液用于稀释和过滤冲洗所述水浸产物,可以降低过滤体系浓度同时抑制所述水浸产物中偏硅酸钠的水解,可以提高过滤效率、减少过滤损失、降低第一滤渣产率,有助于提高粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率。与此同时,实现了碳酸钠在系统中的循环利用。所述过滤可以采用抽滤或压滤方式。

[0055] 根据本发明,优选情况下,该方法进一步包括:将所述第一滤渣经过干燥后回用步骤(1)加入所述碱法焙烧中的所述粉煤灰酸法提铝残渣中。

[0056] 根据本发明,步骤(2)利用步骤(1)得到的所述第一滤液合成13X型分子筛。并且合成的条件使合成后得到的所述分子筛滤液中,硅、铝元素的组成适合进一步地合成ZSM-5型分子筛。优选情况下,在步骤(2)中,所述13X型分子筛水热晶化的过程包括:a)将所述滤液加水进行水解,得到水解产物;水的加入量满足相对于100g的所述焙烧渣料,所述水解产物的总体积为850~1000ml;b)向所述水解产物中通入CO₂进行碳分,使所述水解产物的pH为13~15;c)向步骤b)得到的产物中加入或不加入13X型分子筛晶种,然后在90℃~110℃下进行水热晶化15~30h,得到13X型分子筛水热晶化产物;所述13X型分子筛晶种的用量为所述焙烧渣料的0~10重量%;d)将所述13X型分子筛水热晶化产物进行过滤,得到第二滤渣和所述分子筛滤液;所述第二滤渣进行干燥得到所述13X型分子筛。上述合成过程中,所述13X型分子筛晶种为已知物质,可以由实验室依照常规方法合成,合成的方法为已知不再赘述,其SiO₂与Al₂O₃的摩尔比为(2~3):1。可以通过XRD(X射线衍射)方法测定最终得到的固体产物的XRD谱图,并与标准谱图对比,确定得到13X型分子筛。

[0057] 根据本发明,通过步骤(2)中对13X型分子筛水热晶化条件的限定,可以获得纯净的13X型分子筛和化学组成适合于步骤(3)中ZSM-5型分子筛水热晶化的分子筛滤液。步骤(2)产生的所述分子筛滤液中,硅、铝的含量较所述第一滤液中的发生显著变化,优选所述分子筛滤液中SiO₂与Al₂O₃的摩尔比为(35~45):1,更优选为(40~45):1。所述分子筛滤液中的化学组成(摩尔质量比)可以为SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:CO₃²⁻:H₂O=(35~45):1:(65~90):(60~85):(1900~2300)。

[0058] 根据本发明,优选情况下,在步骤(3)中,所述ZSM-5型分子筛水热晶化的过程包括:i)向所述分子筛滤液中加入有机模板剂和/或ZSM-5型分子筛晶种,得到合成液;ii)向所述合成液中通入CO₂进行碳分,使所述合成液的pH为9~12;iii)将步骤ii)得到的产物在150℃~190℃下进行水热晶化15~48h,得到ZSM-5型分子筛水热晶化产物;iv)将所述ZSM-5型分子筛水热晶化产物进行过滤,得到第三滤渣和所述第二滤液;所述第三滤渣进行洗涤、烘干和焙烧得到所述ZSM-5型分子筛。可以通过XRD(X射线衍射)方法确定所述第二滤渣干燥得到的物质为ZSM-5型分子筛。

[0059] 根据本发明,优选情况下,所述有机模板的加入量为所述合成液中SiO₂的3~10mol%;所述有机模板选自四丙基氢氧化铵(TPAOH)、四丙基溴化铵(TPABr)、正丙胺和正丁胺中的至少一种。本发明中,加入所述有机模板时步骤(iii)中水热晶化的过程可以是先在120℃~150℃进行水热晶化2~12h,然后升温至150℃~190℃进行水热晶化5~48h。

[0060] 根据本发明,优选情况下,所述ZSM-5型分子筛晶种的加入量为所述合成液中SiO₂的3~15mol%,所述ZSM-5型分子筛晶种的SiO₂与Al₂O₃摩尔比=(50~400):1。所述ZSM-5型分子筛晶种可以为已知物质,由于晶种中氧化铝含量最高仅3%,对晶种的分子量计算影响甚微,可近似认为晶种的分子量即为二氧化硅的分子量为60,以此计算确定所述ZSM-5型分子筛晶种的加入量为所述合成液中SiO₂的3~15mol%。所述ZSM-5型分子筛晶种可以商购自南开大学催化剂厂生产的牌号为NKF-5的ZSM-5型分子筛为晶种。

[0061] 根据本发明,所述第二滤液可以进步进行利用,优选情况下,将所述第二滤液的一部分回用至步骤(1)的所述保温过滤的过程中;将所述第二滤液的另一部分进行蒸发结晶得到碳酸钠后,回用至步骤(1)的所述碱法焙烧的过程中。从而粉煤灰酸法提铝残渣可以全部得到利用,没有废物产生。

[0062] 本发明的第二目的,提供一种粉煤灰的利用方法,该方法包括:将粉煤灰进行酸法提铝得到粉煤灰酸法提铝残渣和氧化铝;将粉煤灰酸法提铝残渣通过本发明的方法制备得到13X型分子筛和ZSM-5型分子筛。

[0063] 其中,粉煤灰可以是来自燃煤电厂排出的煤燃烧后的烟气中收捕下来的细灰。可以是主要含有SiO₂、Al₂O₃和TiO₂。SiO₂的含量约为20~40重量%,Al₂O₃的含量约为45~60重量%和TiO₂的含量约为1.5~4.5重量%。例如神华内蒙古国华电厂排出的粉煤灰,其中, SiO₂的含量约为32.43重量%,Al₂O₃的含量约为50.42重量%和TiO₂的含量约为2.14重量%。

[0064] 本发明中所述酸法提铝可以采用本领域公知的方法,在此不再赘述。

[0065] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0066] 以下实施例中,通过XRD(X射线衍射)方法,采用德国Bruker公司D8 ADVANCE型X射线衍射仪,在40Kv-40mA条件下扫描(2θ)4°~75°,扫描结果通过与38-0284号标准卡片(PDF2004版)比对,确定得到的物质为13X型分子筛;

[0067] 通过XRD(X射线衍射)方法,采用德国Bruker公司D8 ADVANCE型X射线衍射仪,在40Kv-40mA条件下扫描(2θ)4°~75°,扫描结果通过与44-0003号标准卡片(PDF2004版)比对,确定得到的物质为ZSM-5型分子筛。

[0068] 粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率μ的计算方法如前所述。

[0069] 粉煤灰来自神华内蒙古国华电厂,具体组成含量如表1所示,

[0070] 表1

[0071]

组成	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
含量,重量%	50.42	32.43	0.19	4.0	0.37	3.03	2.14	1.71	0.18	0.03

[0072] 粉煤灰酸法提铝残渣来自准格尔能源有限责任公司氧化铝厂,具体组成含量如表2所示。

[0073] 表2

[0074]

组成	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Na ₂ O
含量,重量%	13.4	78.7	0.14	0.35	0.16	0.37	5.2	0.45	0.29	-

[0075] 制备例1

[0076] 本制备例说明粉煤灰制备得到粉煤灰酸法提铝残渣。

[0077] 取粉煤灰100g,加入5mol/L盐酸溶液,在150℃下搅拌反应30min,过滤、冲洗后得富铝溶液和粉煤灰酸法提铝残渣。

[0078] 粉煤灰酸法提铝残渣化学成分如表2所示。

[0079] 制备例2

[0080] 本制备例说明13X型分子筛晶种的制备。

[0081] 以硅酸钠为硅源、铝酸钠为铝源,加水配置13X型分子筛水热晶化母液.水热晶化母液的组成(摩尔质量比)为SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O=5:1:1.5:50。

[0082] 将上述母液转入水热反应釜中,在95℃下静置水热反应20h。

[0083] 反应结束后的产物经过滤、洗涤、干燥,得到纯净的13X型分子筛固体粉末,用作

本发明中的13X型分子筛品种。

[0084] 13X型分子筛品种的平均粒径为1~3 μm ,硅铝比为3。

[0085] 实施例1

[0086] (1) 将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入 Na_2CO_3 固体粉末60g,混合研磨后在860 $^\circ\text{C}$ 焙烧90min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约200目以下,得到焙烧渣料;

[0087] (2) 将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入140ml去离子水(相对于100g的焙烧渣料,水的用量为200ml),在100 $^\circ\text{C}$ 和常压下进行水浸20min,浸取溶出焙烧渣料中的 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 ,得到固液混合的水浸产物;其中固体为溶出 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 后的剩余产物;液体为含有 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 的溶液;

[0088] (3) 在高速搅拌状态下,取全部水浸产物100g(折合含焙烧渣料70g),向其中加入碳酸钠溶液(回用自步骤(6)的第二滤液,浓度15重量%)100ml进行稀释,并保温在60 $^\circ\text{C}$ 下进行抽滤;再加入上述第二滤液100ml进行冲洗(相当于相对于100g的焙烧渣料,上述第二滤液的总用量为286ml);再加入一定量热水(约80 $^\circ\text{C}$)进行冲洗,得到体积为400ml的第一滤液,用于合成13X型分子筛;同时将得到的第一滤渣烘干重6.30g,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中;

[0089] 第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=12:1:18:9.5:430$ 。

[0090] (4) 取第一滤液120ml(折合含焙烧渣料21.0g)加入50ml去离子水进行水解(相对于100g的焙烧渣料,水解产物的总体积为714ml);在搅拌状态下向得到的水解产物中通入二氧化碳进行碳分至 $\text{pH}=13.455$;然后将碳分后的水解产物在95 $^\circ\text{C}$ 下进行水热晶化15.5h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第二滤渣和分子筛滤液;进一步将第二滤渣冲洗、烘干,得到的产物经XRD析,得到如图2所示谱图,与标准卡片对比,确定为13X型分子筛;

[0091] 分子筛滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=37.2:1:72.7:68.2:1910$;

[0092] (5) 向得到的分子筛滤液100ml加入0.7g的ZSM-5晶种(南开大学催化剂厂,NKF-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$,分子量约为60),得到合成液(ZSM-5晶种的加入量为合成液中 SiO_2 的10mol%);

[0093] 在搅拌状态下向合成液中通入 CO_2 进行碳分至 $\text{pH}=10.447$;然后在180 $^\circ\text{C}$ 温度下进行水热晶化21h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第三滤渣和第二滤液;进一步将第三滤渣洗涤、烘干、焙烧,得到的产物经XRD分析,得到如图3所示谱图,与标准卡片对比,确定为ZSM-5型分子筛;

[0094] (6) 将第二滤液(主要成分是 Na_2CO_3 ,含少量Si、Al)部分回用为加入步骤(3)的碳酸钠溶液,用于水浸产物的稀释和过滤冲洗;第二滤液的剩余部分经蒸发结晶后得到 Na_2CO_3 固体,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中。

[0095] 粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率 μ 为87.4%;第一滤渣经循环利用后,可认为粉煤灰酸法提铝残渣的整体消纳效率近似为100%。

[0096] 实施例2

[0097] (1) 将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入 Na_2CO_3 固体粉末65g,混合研磨后在890 $^\circ\text{C}$ 焙烧60min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约180目以下,得到焙烧渣料;

[0098] (2) 将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入105ml去离子水(相对于100g的焙烧渣料,水的用量为150ml),在95℃和常压下进行水浸18min,浸取溶出焙烧渣料中的 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 ,得到固液混合的水浸产物;其中,固体为溶出 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 后的剩余产物;液体为含有 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 的溶液。

[0099] (3) 在高速搅拌状态下,取全部水浸产物100g(折合含焙烧渣料70g),向其中加入碳酸钠溶液(回用自步骤(6)的第二滤液,浓度20重量%)100ml进行稀释,并保温在80℃下进行抽滤;再加入上述第二滤液100ml进行冲洗(相当于相对于100g的焙烧渣料,上述第二滤液的总用量为286ml)再加入一定量热水(约90℃)进行冲洗,得到体积为400ml的第一滤液,用于合成13X型分子筛;同时将得到的第一滤渣烘干重6.63g,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中;

[0100] 第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=13.4:1:18:9.5:420$ 。

[0101] (4) 将第一滤液120ml(折合含焙烧渣料21.0g)加入50ml去离子水水进行水解(相对于100g的焙烧渣料,水解产物的总体积为857ml);在搅拌状态下向得到的水解产物中通入 CO_2 进行碳分至 $\text{pH}=13.59$;然后将碳分后的水解产物加入0.2g的13X型分子筛晶种(制备例2),再在110℃下进行水热晶化20h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第二滤渣和分子筛滤液;进一步将第二滤渣冲洗、烘干,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为13X型分子筛;

[0102] 分子筛滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=38.1:1:1:77.5:66:1960$;

[0103] (5) 向得到的分子筛滤液100ml加入0.43g的ZSM-5晶种(南开大学催化剂厂,NKF-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=400$,分子量约为60),得到合成液(ZSM-5晶种的加入量为合成液中 SiO_2 的6mol%);

[0104] 在搅拌状态下向合成液中通入 CO_2 进行碳分至 $\text{pH}=10.447$;然后在150℃温度下进行水热晶化48h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第三滤渣和第二滤液;进一步将第三滤渣洗涤、烘干、焙烧,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为ZSM-5型分子筛;

[0105] (6) 将第二滤液(主要成分是 Na_2CO_3 ,含少量Si、Al)部分回用为加入步骤(3)的碳酸钠溶液,用于水浸产物的稀释和过滤冲洗;第二滤液的剩余部分经蒸发结晶后得到 Na_2CO_3 固体,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中。

[0106] 粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率 μ 为84.74%;第一滤渣经循环利用后,可认为粉煤灰酸法提铝残渣的整体消纳效率近似为100%。

[0107] 实施例3

[0108] (1) 将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入 Na_2CO_3 固体粉末50g,混合研磨后在830℃焙烧120min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约150目以下,得到焙烧渣料;

[0109] (2) 将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入130ml去离子水(相对于100g的焙烧渣料,水的用量为186ml)在105℃和常压下进行水浸15min,浸取溶出焙烧渣料中的 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 ,得到固液混合的水浸产物;其中固体为溶出 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 后的剩余产物;液体为含有 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 的溶液;

[0110] (3) 在高速搅拌状态下,向100g的水浸产物(折合含焙烧渣料70g),向其中加入碳酸钠溶液(回用自步骤(6)的第二滤液,浓度25重量%)100ml进行稀释,并保温在70℃下进行抽滤;再加入上述第二滤液100ml进行冲洗(相当于相对于100g的焙烧渣料,上述第二滤液的总用量为286ml),再加入一定量热水(约70℃)进行冲洗,得到体积为400ml的第一滤液,用于合成13X型分子筛;同时将得到的第一滤渣烘干重6.50g,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中;

[0111] 第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=14.6:1:21.4:11.3:361$ 。

[0112] (4) 将第一滤液120ml(折合含焙烧渣料18.0g)加入50ml去离子水进行水解(相对于100g的焙烧渣料,水解产物的总体积为960ml);在搅拌状态下向得到的水解产物中通入 CO_2 进行碳分至 $\text{pH}=12.96$;然后将碳分后的水解产物加入0.45g的13X型分子筛晶种(制备例2),再在95℃下进行水热晶化18h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第二滤渣和分子筛滤液;进一步将第二滤渣冲洗、烘干,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为13X型分子筛;

[0113] 分子筛滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=43.3:1:66:83:2035$;

[0114] (5) 向得到的分子筛滤液100ml加入0.7g的ZSM-5晶种(南开大学催化剂厂,NKF-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$,分子量约为60),得到合成液(ZSM-5晶种的加入量为合成液中 SiO_2 的10mol%);

[0115] 在搅拌状态下向合成液中通入 CO_2 进行碳分至 $\text{pH}=9.5$;然后在190℃温度下进行水热晶化15h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第三滤渣和第二滤液;进一步将第三滤渣洗涤、烘干、焙烧,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为ZSM-5型分子筛;

[0116] (6) 将第二滤液(主要成分是 Na_2CO_3 ,含少量Si、Al)部分回用为加入步骤(3)的碳酸钠溶液,用于水浸产物的稀释和过滤冲洗;第二滤液的剩余部分经蒸发结晶后得到 Na_2CO_3 固体,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中。

[0117] 粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率 μ 为87.0%;第一滤渣经循环利用后,可认为粉煤灰酸法提铝残渣的整体消纳效率近似为100%。

[0118] 实施例4

[0119] (1) 将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入 Na_2CO_3 固体粉末65g,混合研磨后在890℃焙烧60min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约180目以下,得到焙烧渣料;

[0120] (2) 将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入105ml去离子水在95℃和常压下进行水浸18min,浸取溶出焙烧渣料中的 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 ,得到固液混合的水浸产物;其中固体为溶出 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 后的剩余产物;液体为含有 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 的溶液;

[0121] (3) 在高速搅拌状态下,取全部水浸产物100g(折合含焙烧渣料70g),向其中加入碳酸钠溶液(回用自步骤(6)的第二滤液,浓度20重量%)100ml进行稀释,并保温在80℃下进行抽滤;再加入上述第二滤液100ml进行冲洗;相对于100g的焙烧渣料,第二滤液的总用量为286ml;再加入一定量热水(约90℃)进行冲洗,得到体积为400ml的第一滤液,用于合成13X型分子筛;同时将得到的第一滤渣烘干重6.84g,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣

的碱法焙烧中；

[0122] 第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=13.6:1:17.8:9.75:426$ 。

[0123] (4)取第一滤液120ml(含焙烧渣料21.0g)加入80ml去离子水进行水解(相对于100g的焙烧渣料,水解产物的总体积为952ml);在搅拌状态下向得到的水解产物中通入 CO_2 进行碳分至 $\text{pH}=13.59$;然后将碳分后的水解产物加入0.2g的13X型分子筛晶种(制备例2),再在 110°C 下进行水热晶化20h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第二滤渣和分子筛滤液;进一步将第二滤渣冲洗、烘干,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为13X型分子筛;

[0124] 分子筛滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=40.4:1:89.7:72:2235$;

[0125] (5)向得到的分子筛滤液100ml加入10.0g的TPAOH(25重量%水溶液)模板剂(国药集团试剂)和0.2g的ZSM-5晶种(南开大学催化剂厂,NKF-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$,分子量约为60)得到合成液(TPAOH的加入量为合成液中 SiO_2 的2.5mol%,ZSM-5晶种的加入量为合成液中 SiO_2 的3mol%);

[0126] 在搅拌状态下向合成液中通入 CO_2 进行碳分至 $\text{pH}=10.10$;然后在 140°C 温度下进行水热晶化2h再升温至 180°C 进行水热晶化16h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第三滤渣和第二滤液;进一步将第三滤渣洗涤、烘干、焙烧,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为ZSM-5型分子筛;

[0127] (6)将第二滤液(主要成分是 Na_2CO_3 ,含少量Si、Al)部分回用为加入步骤(3)的碳酸钠溶液,用于水浸产物的稀释和过滤冲洗;第二滤液的剩余部分经蒸发结晶后得到 Na_2CO_3 固体,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中。

[0128] 粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率 μ 为86.32%;第一滤渣经循环利用后,可认为粉煤灰酸法提铝残渣的整体消纳效率近似为100%。

[0129] 实施例5

[0130] (1)将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入 Na_2CO_3 固体粉末60g,混合研磨后在 860°C 焙烧90min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约200目以下,得到焙烧渣料;

[0131] (2)将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入140ml去离子水在 100°C 和常压下进行水浸20min,浸取溶出焙烧渣料中的 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 ,得到固液混合的水浸产物;其中固体为溶出 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 后的剩余产物;液体为含有 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 的溶液;

[0132] (3)在高速搅拌状态下,取全部水浸产物100g(折合含焙烧渣料70g),向其中加入碳酸钠溶液(回用自步骤(6)的第二滤液,浓度25重量%)100ml进行稀释,并保温在 60°C 下进行抽滤;再加入上述第二滤液100ml进行冲洗(相当于相对于100g的焙烧渣料,上述第二滤液的总用量为286ml);再加入一定量热水(约 80°C)进行冲洗,得到体积为400ml的第一滤液,用于合成13X型分子筛;同时将得到的第一滤渣烘干重6.44g,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中;

[0133] 第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=12.5:1:17.5:9.2:428$ 。

[0134] (4)将第一滤液120ml(折合含焙烧渣料21.0g)加入60ml去离子水进行水解(相对

于100g的焙烧渣料,水解产物的总体积为857ml);在搅拌状态下向得到的水解产物中通入二氧化碳进行碳分至pH=13.455;然后将碳分后的水解产物在95℃下进行水热晶化15.5h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第二滤渣和分子筛滤液;进一步将第二滤渣冲洗、烘干,得到的产物经XRD析,得到谱图与标准卡片对比,确定为13X型分子筛;

[0135] 分子筛滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=35:1:86:71:2140$ 。

[0136] (5)向得到的分子筛滤液100ml加入1.05g的ZSM-5晶种(南开大学催化剂厂,NKF-5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=200$,分子量约为60),得到合成液(ZSM-5晶种的加入量为合成液中 SiO_2 的15mol%);

[0137] 在搅拌状态下向合成液中通入 CO_2 进行碳分至pH=11.03;然后在180℃温度下进行水热晶化20h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第三滤渣和第二滤液;进一步将第三滤渣洗涤、烘干、焙烧,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为ZSM-5型分子筛;

[0138] (6)将第二滤液(主要成分是 Na_2CO_3 ,含少量Si、Al)部分回用为加入步骤(3)的碳酸钠溶液,用于水浸产物的稀释和过滤冲洗;第二滤液的剩余部分经蒸发结晶后得到 Na_2CO_3 固体,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中。

[0139] 粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率 μ 为87.12%;第一滤渣经循环利用后,可认为粉煤灰酸法提铝残渣的整体消纳效率近似为100%。

[0140] 实施例6

[0141] (1)将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入 Na_2CO_3 固体粉末65g,混合研磨后在890℃焙烧60min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约200目以下,得到焙烧渣料;

[0142] (2)将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入105ml去离子水在95℃和常压下进行水浸20min,溶出焙烧渣料中的 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 ,得到固液混合的水浸产物;其中固体为溶出 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 后的剩余产物;液体为含有 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 的溶液;

[0143] (3)在高速搅拌状态下,取全部水浸产物93g(折合含焙烧渣料70g),向其中加入碳酸钠溶液(回用自步骤(6)的第二滤液,浓度20重量%)100ml进行稀释,并保温在80℃下进行抽滤;再加入上述第二滤液100ml进行冲洗(相当于相对于100g的焙烧渣料,上述第二滤液的总用量为286ml);再加入一定量热水(约90℃)进行冲洗,得到体积为400ml的第一滤液,用于合成13X型分子筛;同时将得到的第一滤渣烘干重6.90g,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中;

[0144] 第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=13.6:1:18.6:10.5:441$ 。

[0145] (4)取第一滤液120ml(折合含焙烧渣料21.0g)加入60ml去离子水进行水解(相对于100g的焙烧渣料,水解产物的总体积为857ml);在搅拌状态下向得到的水解产物中通入 CO_2 进行碳分至pH=13.59;然后将碳分后的水解产物加入0.2g的13X型分子筛晶种(制备例2),再在110℃下进行水热晶化20h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第二滤渣和分子筛滤液;进一步将第二滤渣冲洗、烘干,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为13X型分子筛;

[0146] 分子筛滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=37.7:1:$

86.5:63:1970;

[0147] (5) 向得到的分子筛滤液100ml加入1.0g的十六烷基三甲基溴化铵(25重量%水溶液)模板剂(国药集团试剂)得到合成液(十六烷基三甲基溴化铵的加入量为合成液中SiO₂的2.8mol%);

[0148] 在搅拌状态下向合成液中通入CO₂进行碳分至pH=10.565;然后在120℃温度下进行水热晶化76h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第三滤渣和第二滤液;进一步将第三滤渣洗涤、烘干、焙烧,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为ZSM-5型分子筛;

[0149] (6) 将第二滤液(主要成分是Na₂CO₃,含少量Si、Al)部分回用为加入步骤(3)的碳酸钠溶液,用于水浸产物的稀释和过滤冲洗;第二滤液的剩余部分经蒸发结晶后得到Na₂CO₃固体,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中。

[0150] 粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率 μ 为86.2%;第一滤渣经循环利用后,可认为粉煤灰酸法提铝残渣的整体消纳效率近似为100%。

[0151] 对比例1

[0152] (1) 将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入Na₂CO₃固体粉末60g,混合研磨后在860℃焙烧90min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约200目以下,得到焙烧渣料;

[0153] (2) 将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入700ml去离子水(相对于100g的焙烧渣料,水的用量为1000ml),在100℃和常压下进行水浸40min,浸取溶出焙烧渣料中的Na₂SiO₃和NaAlSiO₄,得到固液混合的水浸产物;其中固体为溶出部分Na₂SiO₃和NaAlSiO₄后的剩余产物;液体为含有Na₂SiO₃和NaAlSiO₄的溶液;

[0154] (3) 在高速搅拌状态下,取全部水浸产物650g(折合含焙烧渣料70g),保温在60℃下进行抽滤,再加入15重量%的碳酸钠溶液100ml进行冲洗(相当于相对于100g的焙烧渣料,上述碳酸钠溶液的总用量为286ml);再加入一定量热水(约80℃)进行冲洗,得到的第一滤渣烘干重21.62g,经计算,粉煤灰酸法提铝残渣一次消纳效率 μ 仅为56.76%。

[0155] 对比例1的高温水浸过程中加入水的用量过多,超过了本发明限定的相对于100g的所述焙烧渣料,水的用量为150~200ml的液固比范围,造成水浸产物的碱度降低,硅、铝的溶出率严重偏低,第一滤渣产率偏高,未能实现粉煤灰酸法提铝残渣高效消纳的目标。

[0156] 对比例2

[0157] (1) 将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入Na₂CO₃固体粉末60g,混合研磨后在860℃焙烧90min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约200目以下,得到焙烧渣料;

[0158] (2) 将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入140ml去离子水(相对于100g的焙烧渣料,水的用量为200ml),在100℃和常压下进行水浸20min,浸取溶出焙烧渣料中的Na₂SiO₃和NaAlSiO₄,得到固液混合的水浸产物;其中固体为溶出Na₂SiO₃和NaAlSiO₄后的剩余产物;液体为含有Na₂SiO₃和NaAlSiO₄的溶液;

[0159] (3) 在高速搅拌状态下,取全部水浸产物100g(折合含焙烧渣料70g),向其中加入沸水100ml进行稀释,并保温在60℃下进行抽滤,再加入沸水100ml进行冲洗(相当于相对于100g的焙烧渣料,沸水的加入总量为286ml);再加入一定量热水(约80℃)进行冲洗,得到体积为400ml的第一滤液,用于合成13X型分子筛;同时将得到的第一滤渣烘干重16.53g,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中;

[0160] 第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=8.2:1:12.5:7.8:450$ 。

[0161] (4) 利用所述第一滤液直接合成13X型分子筛,在95℃下水热晶化15.5h,并将得到的水热晶化产物过滤得到固体产物。

[0162] 所得固体产物经XRD检测其组成为无定形硅铝酸盐和多种类型分子筛的混合物,即无法获得纯净的13X型分子筛。

[0163] 对比例2中使用沸水对水浸产物进行稀释和过滤冲洗,而未采用碳酸钠溶液,导致水浸产物液相中Si元素在稀释和过滤过程中发生高度水解生成固相的水合二氧化硅,从而产生严重的过滤损失,造成第一滤渣产率大幅升高,粉煤灰酸法提铝残渣一次消纳效率降低至66.94%。同时,利用第一滤液依照常规水热晶化条件直接进行水热晶化,未能获得纯净的13X型分子筛。

[0164] 另外,步骤(1)-(3)也无法获得适合于合成ZSM-5型分子筛的合成母液,得不到纯净的ZSM-5型分子筛。合成13X型分子筛之后的尾液或称分子筛滤液主要成分为碳酸钠,仅含有微量的Si、Al,也不能用作硅源或铝源进一步合成任何其他类型分子筛。

[0165] 对比例3

[0166] (1) 将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入 Na_2CO_3 固体粉末60g,混合研磨后在860℃焙烧90min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约200目以下,得到焙烧渣料;

[0167] (2) 将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入140ml去离子水(相对于100g的焙烧渣料,水的用量为200ml),在100℃和常压下进行水浸20min,浸取溶出焙烧渣料中的 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 ,得到固液混合的水浸产物;其中固体为溶出 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 后的剩余产物;液体为含有 Na_2SiO_3 和 NaAlSiO_4 的溶液;

[0168] (3) 在高速搅拌状态下,取全部水浸产物100g(折合含焙烧渣料70g),向其中加入碳酸钠溶液(回用自步骤(5)的第二滤液,浓度15重量%)100ml进行稀释,并保温在60℃下进行抽滤,再加入上述第二滤液100ml进行冲洗(相当于相对于100g的焙烧渣料,上述第二滤液的总用量为286ml);再加入一定量热水(约80℃)进行冲洗,得到体积为400ml的第一滤液,用于合成13X型分子筛;同时将得到的第一滤渣烘干重6.52g,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中;

[0169] 第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=14.5:1:21.2:11.5:366$ 。

[0170] (4) 取第一滤液全部400ml(折合含焙烧渣料70.0g)加入200ml去离子水进行水解(相对于100g的焙烧渣料,水解产物的总体积为857ml);又加入偏铝酸钠(NaAlO_2)固体31.44g,配制成13X型分子筛合成母液,其化学组成(摩尔质量比)为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{CO}_3^{2-}:\text{H}_2\text{O}=12:4:115.5:46:487$ 。

[0171] 在搅拌状态下向得到的水解产物中通入 CO_2 进行碳分至 $\text{pH}=13.455$;然后将碳分后的水解产物在95℃下进行水热晶化15.5h,并将得到的水热晶化产物经过滤得到第二滤渣和第二滤液;进一步将第二滤渣冲洗、烘干,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为13X型分子筛;

[0172] (5) 第二滤液(主要成分是 Na_2CO_3 ,仅含有少量Si、Al)部分回用为加入步骤(3)的碳酸钠溶液,用于水浸产物的稀释和过滤冲洗;第二滤液的剩余部分经蒸发结晶后得到 Na_2CO_3

固体,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中。

[0173] 对比例3中按照常规配制了13X型分子筛合成母液,但需要外加铝源偏铝酸钠($M_{out}=31.44g$)调整硅铝比,结果粉煤灰酸法提铝残渣一次的消纳效率 μ 仅为53.39%;而且得到的第二滤液也无法继续制备ZSM-5型分子筛,仅有产品13X型分子筛。

[0174] 对比例4

[0175] (1)将粉煤灰酸法提铝残渣50g加入 Na_2CO_3 固体粉末65g,混合研磨后在890℃焙烧60min,焙烧结束后快速空气冷却,并粉碎至约200目以下,得到焙烧渣料;

[0176] (2)将焙烧渣料进行干法磁选除铁后,取70g加入140ml去离子水(相对于100g的焙烧渣料,水的用量为200ml),在100℃和常压下进行水浸20min,浸取溶出焙烧渣料中的 Na_2SiO_3 和 $NaAlSiO_4$,得到固液混合的水浸产物;其中固体为溶出 Na_2SiO_3 和 $NaAlSiO_4$ 后的剩余产物;液体为含有 Na_2SiO_3 和 $NaAlSiO_4$ 的溶液;

[0177] (3)在高速搅拌状态下,取全部水浸产物100g(折合含焙烧渣料70g),向其中加入碳酸钠溶液(回用自步骤(6)的第二滤液,浓度15重量%)100ml进行稀释,并保温在60℃下进行抽滤,再加入上述第二滤液100ml进行冲洗(相当于相对于100g的焙烧渣料,上述第二滤液的总用量为286ml);再加入一定量热水(约80℃)进行冲洗,得到体积为400ml的第一滤液,用于合成13X型分子筛;同时将得到的第一滤渣烘干重6.79g,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中;

[0178] 第一滤液的化学组成(摩尔质量比)为 $SiO_2:Al_2O_3:Na_2O:CO_3^{2-}:H_2O=13.5:1:17.6:9.7:425$ 。

[0179] (4)取第一滤液全部400ml(折合含焙烧渣料70.0g)加入1500ml去离子水进行水解(相对于100g的焙烧渣料,水解产物的总体积为2143ml);又加入偏硅酸钠(Na_2SiO_3)固体161.65g,完全溶解后作为ZSM-5型分子筛的水热晶化母液,其化学组成(摩尔质量比)为 $SiO_2:Al_2O_3:Na_2O:CO_3^{2-}:H_2O=40:1:44.1:9.7:2092$ 。

[0180] (5)向得到的分子筛滤液100ml加入10.0g的TPAOH(25重量%水溶液)模板剂(国药集团试剂)和0.2g的ZSM-5晶种(南开大学催化剂厂,NKF-5, $SiO_2/Al_2O_3=50$,分子量约为60)得到合成液(TPAOH的加入量为合成液中 SiO_2 的2.5mol%,ZSM-5晶种的加入量为合成液中 SiO_2 的3mol%);

[0181] 在搅拌状态下向合成液中通入 CO_2 进行碳分至 $pH=10.10$;然后在140℃温度下进行水热晶化2h再升温至180℃进行水热晶化16h,并将得到的水热合成产物经过滤得到第三滤渣和第二滤液;进一步将第三滤渣洗涤、烘干、焙烧,得到的产物经XRD分析,得到谱图与标准卡片对比,确定为ZSM-5型分子筛;

[0182] (6)将第二滤液(主要成分是 Na_2CO_3 ,仅含有少量Si、Al)部分回用为加入步骤(3)的碳酸钠溶液,用于水浸产物的稀释和过滤冲洗;第二滤液的剩余部分经蒸发结晶后得到 Na_2CO_3 固体,回用至步骤(1)粉煤灰酸法提铝残渣的碱法焙烧中。

[0183] 对比例4中调整第一滤液的组成用于合成ZSM-5型分子筛,需要外加硅源偏硅酸钠($M_{out}=161.65g$),结果只能生产ZSM-5型分子筛,而且导致粉煤灰酸法提铝残渣的一次消纳效率 μ 仅为20.42%。而且得到的第二滤液也无法作为硅源或铝源进一步制备13X型或其他任何类型分子筛;即所得产品仅有ZSM-5型分子筛一种。

[0184] 从上述实施例可以看出,本发明提供的方法可以在不需要额外添加硅源或铝源的

条件下,实现粉煤灰酸法提铝残渣的充分利用。在高效消纳粉煤灰酸法提铝残渣的同时,可以同时生产获得高附加值的13X型分子筛和ZSM-5型分子筛。

[0185] 此外,本发明提供的方法还可以实现粉煤灰的充分利用,无需额外添加硅源或铝源实现粉煤灰转化生产氧化铝、13X型分子筛和ZSM-5型分子筛。

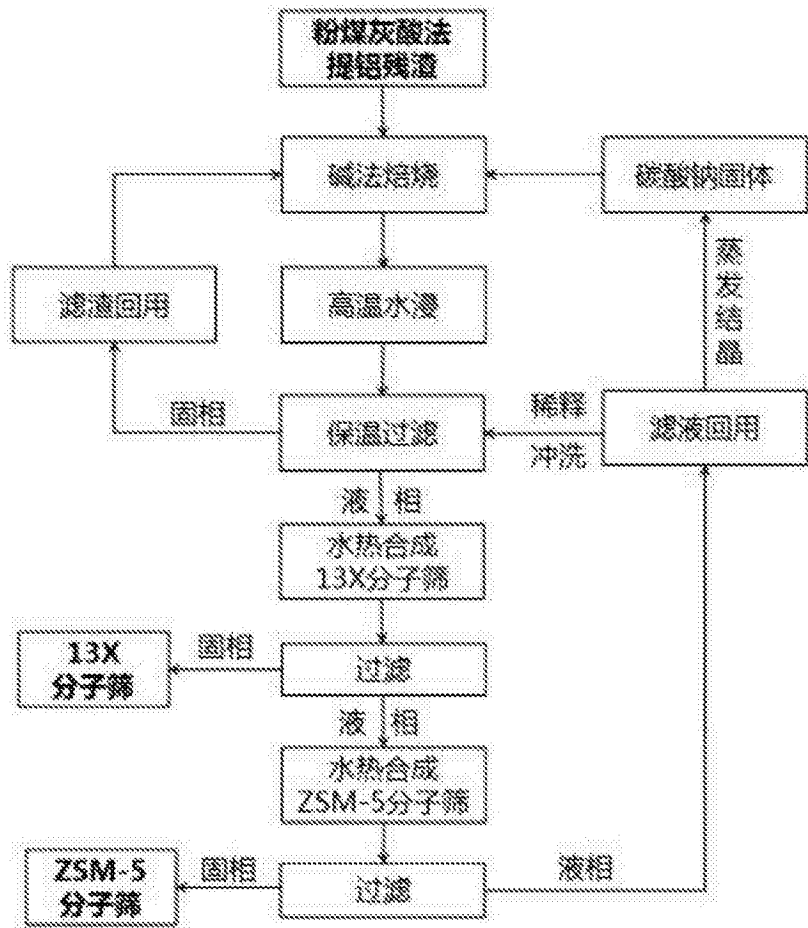


图1

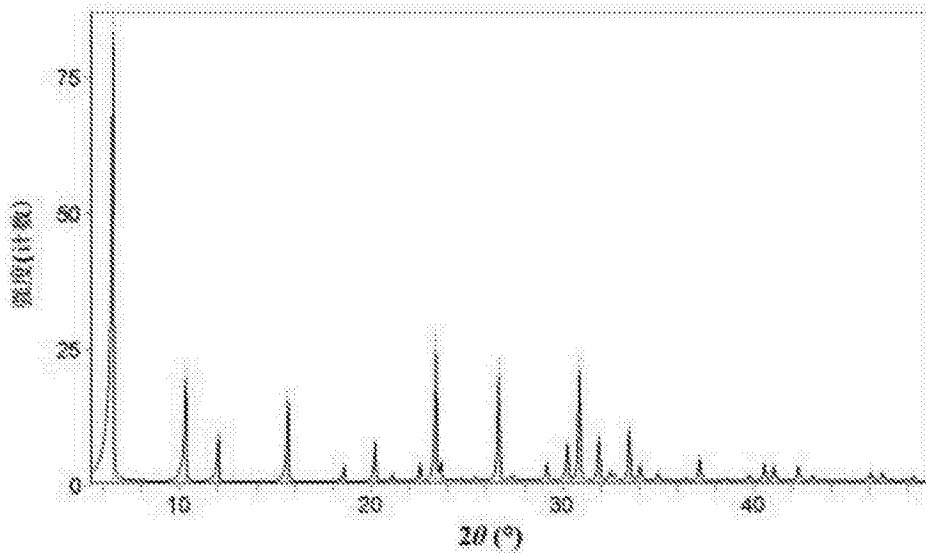


图2

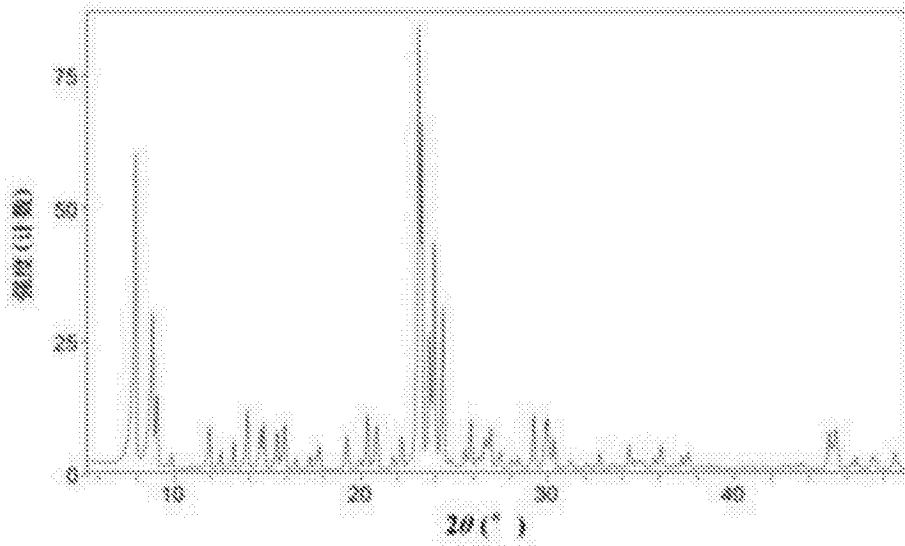


图3