



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102424392 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 25

(21) 申请号 201110267968. 7

B82Y 40/00(2011. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 11

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1  
号

申请人 北京科技大学  
内蒙古鄂尔多斯电力冶金股份有限  
公司

(72) 发明人 林荣毅 郭占成 李巨才 白涛  
公旭中

(74) 专利代理机构 北京华谊知识产权代理有限  
公司 11207

代理人 刘月娥

(51) Int. Cl.

C01B 33/12(2006. 01)

C01F 11/18(2006. 01)

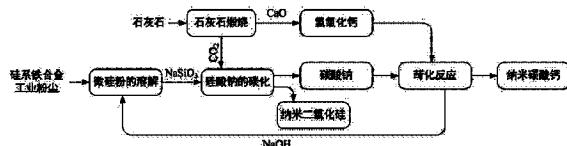
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种综合利用微硅粉制备白炭黑联产纳米碳酸钙的方法

(57) 摘要

一种综合利用微硅粉制备白炭黑联产纳米碳酸钙的方法，属于硅铁合金工业废弃资源与工业窑气二氧化碳综合利用技术领域。工艺步骤包括：氢氧化钠热碱溶解微硅粉制备水玻璃；石灰石煅烧制备石灰，放出二氧化碳原料气；水玻璃碳化法制备沉淀白炭黑；碳化滤液碳酸钠苛化制备氢氧化钠溶液联产纳米碳酸钙；氢氧化钠溶液循环至热碱溶煮釜溶解微硅粉制水玻璃。优点在于，实现了综合利用微硅粉与石灰石制备白炭黑联产纳米碳酸钙的工艺循环，为冶金化工废弃物的资源化、高值化利用提供新的方法。



1. 一种综合利用微硅粉制备白炭黑联产纳米碳酸钙的方法,其特征在于,工艺步骤为:

(1) 微硅粉的热碱溶解:将微硅粉、NaOH 按  $\text{SiO}_2 : \text{NaOH}$  摩尔比为  $0.85 \sim 1.80 : 1$  制成预混料,预热至  $40 \sim 95^\circ\text{C}$ ,用料浆泵送入热碱溶煮釜,加水将料液固含量调为  $15 \sim 45\text{wt\%}$ ,通入水蒸汽加热,压力为  $0.24 \sim 2.36\text{MPa}$ 、温度为  $120 \sim 220^\circ\text{C}$ ,保温保压  $0.5 \sim 6$  小时,过滤制成模数为  $1.70 \sim 3.50$  的水玻璃;

(2) 石灰石的煅烧:将石灰石和焦煤加入石灰窑,窑内温度为  $980 \sim 1200^\circ\text{C}$ ,石灰石煅烧生成石灰,石灰加水消化制得浓度为  $10 \sim 40\text{wt\%}$  的粗石灰乳,经  $120 \sim 200$  目滤网过滤,制得精制石灰乳,二氧化碳含量为  $18 \sim 30\text{ v/v\%}$  的石灰窑气,除去粉尘和硫化物,作为制备白炭黑的二氧化碳原料气;

(3) 碳化法白炭黑的制备:将步骤(1)制成水玻璃溶液中  $\text{SiO}_2$  含量调至  $2.5 \sim 15.0\text{wt\%}$ 、温度调至  $40 \sim 95^\circ\text{C}$ ,加入  $0.01 \sim 0.25\text{wt\%}$  的表面活性剂,通入步骤(2)回收的二氧化碳原料气进行碳化反应,在溶液 pH 降至  $8.5 \sim 10.0$  时停止碳化,经过滤分离,滤液为碳酸钠溶液,其中碳酸钠含量为  $44 \sim 264\text{g/L}$ ,滤渣在酸化槽内打浆配成  $10 \sim 40\text{wt\%}$  的悬浮液,用无机酸、有机酸或其混合物调整 pH 至  $3.5 \sim 8.0$ ,陈化  $0.5 \sim 2.0$  小时,经过滤、洗涤、喷雾干燥,制得沉淀白炭黑;

(4) 苛化制备纳米碳酸钙:将步骤(2)中制备的精制石灰乳与步骤(3)生成的碳酸钠溶液用泵送入苛化器进行苛化反应,控制  $n(\text{CaO})/n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  为  $0.8 \sim 1.5$ 、加入  $0.10 \sim 3.00\text{kg/m}^3$  添加剂作为晶型诱导剂,苛化温度为  $40 \sim 90^\circ\text{C}$ 、反应时间  $40 \sim 120\text{min}$ ,澄清过滤得到滤液与滤渣,滤液是浓度为  $30 \sim 190\text{g/L}$  的氢氧化钠溶液;氢氧化钠溶液蒸发提浓至  $150 \sim 450\text{g/L}$ ,送回步骤(1)溶解微硅粉制备水玻璃,滤渣重新打浆配成  $5 \sim 20\text{wt\%}$  的白泥浆料,当温度在  $20 \sim 50^\circ\text{C}$  时通入二氧化碳原料气进行碳化,当 pH 值为  $7.0 \sim 10.0$  时停止反应,通过过滤,洗涤、干燥,制得纳米碳酸钙。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述微硅粉是硅系铁合金或金属硅工业矿热炉产生的烟尘,通过除尘装置收集的含硅粉尘,其中  $\text{SiO}_2$  含量为  $70 \sim 95\text{wt\%}$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,  $\text{SiO}_2$  含量为  $83 \sim 95\text{wt\%}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤(3)中所述的表面活性剂为聚乙二醇、十二烷基苯磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、脂肪醇醚硫酸铵、硬脂酸钠、羧甲基纤维素其中的一种、二种或多种复配的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤(3)中所述的无机酸、有机酸或其混合物为盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、氯酸和甲酸、乙酸、草酸、苯甲酸、丁二酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸、水杨酸其中的一种或多种酸的混合物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤(4)中所述的添加剂为十二烷基磺酸钠、聚丙烯酰胺、硬脂酸钠、硅酸钠、多聚磷酸钠、焦磷酸钠其中的一种或几种的混合物。

## 一种综合利用微硅粉制备白炭黑联产纳米碳酸钙的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于硅铁合金工业废弃资源与工业窑气二氧化碳综合利用技术领域,特别涉及一种综合利用微硅粉制备白炭黑联产纳米碳酸钙的方法。

### 背景技术

[0002] 硅铁合金和工业硅生产过程中,在矿热电炉内产生的大量挥发性很强的 SiO 和 Si 气体被空气迅速氧化并冷凝而成大量含硅工业粉尘,称为微硅粉。微硅粉中非晶态 SiO<sub>2</sub> 含量一般可达 85%~96%,粒径约为 0.3 μm,具有很强的化学活性。微硅粉可以作为水泥原料,还可用作橡胶、树脂和其它有机化合物的填充材料。目前,由于市场容量较小,国内企业回收的微硅粉很难销售出去。大部分企业只能将硅铁炉产生的微硅粉随意堆放,既占用大量的场地、增加成本,还会扬尘造成二次污染。因此微硅粉的资源化综合利用是迫切需要解决的问题。

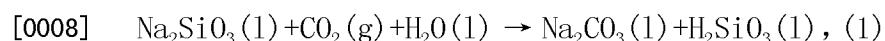
[0003] 白炭黑 (SiO<sub>2</sub> • nH<sub>2</sub>O) 又名水合二氧化硅,具有特殊的絮状结构和准颗粒形态,是一种重要的化工原料,主要作为补强剂用于橡胶行业,此外在塑料、农药、油漆、制药、造纸、日用化学品等各个领域有着广泛应用前景。

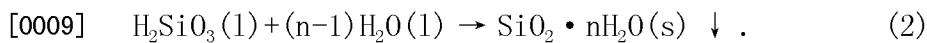
[0004] 白炭黑的生产主要以工业水玻璃为原料,水玻璃原料在白炭黑生产成本占相当大的一部分。近年来,为了降低白炭黑生产成本,国内企业一直寻求理想的制备白炭黑硅源。

[0005] 采用生物质原料如硅藻 (如专利 CN201010200143.9)、生物质发电厂废弃物 (如专利 CN200710053717.2) 和稻壳灰 (如专利 CN201010162142.X) 为硅源制备二氧化硅气凝胶、白炭黑的技术发展十分迅速;利用粉煤灰 (如专利 CN200610112749.0、CN200610012780.7) 等工业废渣生产氧化铝联产白炭黑已经成为了废弃物资源化利用的重要途径;开展油页岩 (专利 CN200710011972.0)、铝土矿 (专利 CN200610035724.5)、石棉尾矿 (专利 CN200610140458.2) 等非金属矿生产氧化铝、硫酸铝、纳米氢氧化镁联产白炭黑已成为资源综合利用的重要发展方向。

[0006] 近年来,人们对高值化利用微硅粉制备白炭黑作了一些有益的尝试。专利 CN200810115334.8 公开了一种用微硅粉制备复合白炭黑的方法。该方法是将微硅粉活化、除杂、分散、调整表面电荷后在其表面包覆二氧化硅制备具有核 - 壳结构的复合白炭黑的材料。这种白炭黑制备方法工艺复杂、白炭黑表面结构和粒径难以控制,很难获得高性能的白炭黑。专利 CN200710018635.4 也公开了一种从硅灰中提高二氧化硅含量及生产白炭黑的方法。该方法是通过干式磁选将二氧化硅含量低于 85% 的微硅粉进行酸洗处理,对磁性微硅粉酸洗后通过烘干和煅烧,进一步进行漂白处理,即得白炭黑。这种方法生产的白炭黑的比表面积、吸油值、白度都很难保证。目前,利用微硅粉制备高质量白炭黑的技术十分有限。

[0007] 白炭黑的制备一般是水玻璃通过硫酸 (或盐酸、硝酸) 的酸化湿法沉淀工艺进行制备。二氧化碳与水玻璃凝胶化反应可以制备白炭黑:

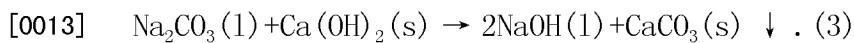




[0010] 二氧化碳是典型的温室气体,冶金、化工、电力行业的工业窑炉燃烧后产生二氧化碳废气几乎全部排入大气,给生态环境带来严重破坏,引发频繁的自然灾害;通过  $\text{CO}_2$  沉淀法制备硅凝胶型白炭黑是二氧化碳资源化利用、减少温室气体排放的有效途径。专利 CN2010101621430.X 公开了稻壳灰通过氢氧化钠溶液加热分解制成硅酸钠,硅酸钠溶液再经碳化析出二氧化硅的方法,专利 CN00132275.3 采用超重力反应器强化碳化反应制备纳米白炭黑的过程,专利 CN200710062197.1、CN200910175259.9 分别公开了一种通过二次碳化反应的,分级调节碳化过程的 pH 值制得白炭黑。

[0011] 但是,从式 (1) 可以看出,碳化法白炭黑产生大量低浓度的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。由于碱液浓度低,通过蒸发方法回收纯碱能耗大、成本高,而碱液直接排放不仅浪费资源,对周围水体环境也会造成严重污染,前期的专利并没有解决碳化法白炭黑残液的资源化利用问题。

[0012] 碳酸钠溶液中加入氢氧化钙,通过苛化反应可制成氢氧化钠同时副产沉淀碳酸钙:



[0014] 专利 CN201010169603.6 公开了一种以联碱废液和电石渣,生产超细轻质碳酸钙和白炭黑联产氯化钠和碳粉的方法;专利 CN98122572.1 公开了一种天然碱母液二次苛化法烧碱联产元明粉工艺;专利 CN20091004123.8 公开了一种用电石渣制造颗粒氢氧化钠和高档碳酸钙的方法,专利 CN200910085908.6 也公开了一种联产超细白炭黑和碳酸钙的新工艺。但是现在的技术只涉及苛化过程  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  苛化率的调节,对氢氧化钠浓度调节与沉淀碳酸钙的粒径与形态缺乏有效的控制方法。

[0015] 针对上述综合利用硅铁合金烟尘与二氧化碳工业窑气制备白炭黑副产纳米碳酸钙存在的问题。本专利提出以硅铁合金烟尘捕集回收的微硅粉为原料,通过氢氧化钠热碱法制成水玻璃;以含二氧化碳的工业窑气进行碳化反应,通过结晶调控合成纳米白炭黑;在碳化过滤后的碳酸钠残液中加入氢氧化钙进行苛化反应,合成液体烧碱并副产纳米碳酸钙;液体氢氧化钠回到微硅粉热碱溶煮工序制备水玻璃。通过综合利用微硅粉与二氧化碳窑气制备白炭黑联产纳米碳酸钙,为冶金化工废弃物的资源化、高值化利用提供新的方法。

## 发明内容

[0016] 本发明提供一种综合利用微硅粉制备白炭黑联产纳米碳酸钙的方法。即一种综合利用铁合金工业粉尘与石灰石制备白炭黑联产纳米碳酸钙的方法,主要是对硅铁炉形成的微硅粉和石灰窑煅烧生成的二氧化碳和石灰进行综合处理一种方法。

[0017] 具体工艺步骤如下:

[0018] 1、微硅粉的热碱溶解:将微硅粉、 $\text{NaOH}$  按  $\text{SiO}_2 : \text{NaOH}$  摩尔比为  $0.85 \sim 1.80 : 1$  制成预混料,预热至  $40 \sim 95^\circ\text{C}$ ,用料浆泵送入热碱溶煮釜;加水控制料液固含量为  $15 \sim 45\% (\text{wt})$ ,通入水蒸汽直接加热,压力控制在  $0.24 \sim 2.36\text{MPa}$ 、温度控制在  $120 \sim 220^\circ\text{C}$ ,保温保压  $1 \sim 6$  小时;经过滤可制成模数为  $1.70 \sim 3.50$  的水玻璃。

[0019] 2、石灰石的煅烧:将石灰石和焦煤加入石灰窑,窑内温度控制在  $980 \sim 1200^\circ\text{C}$ ,石灰石煅烧生成石灰;石灰加水消化制得浓度为  $10 \sim 40\% (\text{wt})$  的粗石灰乳;经  $120 \sim 200$  目滤网过滤,制得精制石灰乳待用。二氧化碳含量为  $18 \sim 30\% (\text{v/v})$  的石灰窑气,经除尘

与洗涤，除去其中的粉尘和硫化物，作为制备白炭黑的二氧化碳原料气。

[0020] 3、碳化法白炭黑的制备：将步骤1制成的水玻璃溶液中 $\text{SiO}_2$ 含量调至2.5～15.0% (wt)、温度调至40～95℃，加入0.01～0.25% (wt)的表面活性剂，通入步骤2回收的二氧化碳原料气进行碳化反应，溶液pH降至8.5～10.0时停止碳化。经过滤分离，滤液为碳酸钠溶液，其中碳酸钠含量为44～264g/L；滤渣在酸化槽内打浆配成10～40% (wt)的悬浮液，用无机酸、有机酸或其混合物调整pH至3.5～8.0，陈化0.5～2.0小时；经过滤、洗涤、喷雾干燥，制得沉淀白炭黑。

[0021] 4、苛化制备纳米碳酸钙：将步骤2中制备的精制石灰乳与步骤3生成的碳酸钠溶液用泵送入苛化器进行苛化反应，控制 $n(\text{CaO})/n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为0.8～1.5、加入0.10～3.00kg/m<sup>3</sup>添加剂作为晶型诱导剂；苛化温度为40～90℃、反应时间40～120min，澄清过滤得到滤液与滤渣，滤液是浓度为30～190g/L的氢氧化钠溶液。氢氧化钠溶液蒸发提浓至150～450g/L，送回步骤1溶解微硅粉制备水玻璃，滤渣重新打浆配成5～20% (wt)的白泥浆料，控制温度在20～50℃时通入步骤2制成的二氧化碳原料气进行碳化，当pH值为7.0～10.0时停止反应，经过滤、洗涤、干燥，制得纳米碳酸钙。

[0022] 本发明制备水玻璃的微硅粉原料是硅系铁合金（如金属硅、硅铁合金、硅锰合金等）工业电炉产生的烟尘，经除尘装置收集的含硅粉尘。其中 $\text{SiO}_2$ 含量为70～95% (wt)，优化区域为83～95% (wt)。本发明制备水玻璃的硅源还适用于硅藻土、蛋白石等含有非晶态二氧化硅的非金属矿、工业废渣。

[0023] 本发明步骤3中加入的表面活性剂为聚乙二醇(PEG)、十二烷基苯磺酸钠(LAS)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、脂肪醇醚硫酸铵(AESA)、硬脂酸钠、羧甲基纤维素等表面活性剂其中的一种、二种或多种复配的混合物。

[0024] 本发明步骤3中采用的无机酸、有机酸或其混合物为盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、氯酸等无机酸和甲酸、乙酸、草酸、苯甲酸、丁二酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸、水杨酸等有机酸其中的一种或多种酸的混合物。

[0025] 本发明步骤4中加入0.10～3.00kg/m<sup>3</sup>添加剂作为晶型诱导剂，添加剂为十二烷基磺酸钠、聚丙烯酰胺、硬脂酸钠、硅酸钠、多聚磷酸钠、焦磷酸钠其中的一种或几种的混合物。

[0026] 本发明的优点在于：

[0027] (1) 以硅铁烟气捕集回收的微硅粉为原料，经氢氧化钠热碱溶解制成水玻璃。但不局限于微硅粉，含非晶态二氧化硅的非金属矿、工业废渣如硅藻土、蛋白石等适用于本发明的方法制备水玻璃，为工业废弃物的资料化利用，降低白炭黑的生产成本提供一条新途径。

[0028] (2) 以石灰窑气排放的二氧化碳温室气体为原料，通过水玻璃碳化法合成高性能白炭黑，实现工业窑炉气体如石灰窑气、电厂烟道气、合成氨(尿素)弛放气、生物发酵气等含二氧化碳的捕集与资源化利用一体化过程，为减少温室气排放、保护地球生态环境提供有效的方法。

[0029] (3) 采用石灰乳与碳酸钠的苛化反应、白泥渣二次碳化合成纳米碳酸钙，通过二步法实现氢氧化钠浓度调度和纳米碳酸钙的合成，为碳化残液碳酸钠的资源化利用提供新的方法。

[0030] (4) 碳化残液中碳酸钠与氢氧化钙苛化反应制成氢氧化钠溶液，经进一步浓缩后

送至热碱溶煮釜作为溶煮微硅粉制水玻璃的原料,实现综合利用微硅粉与石灰石制备白炭黑联产纳米碳酸钙的工艺循环。

## 附图说明

[0031] 图 1 是微硅粉制备白炭黑联产纳米碳酸钙工艺流程图。

## 具体实施方式

[0032] 实施例 1

[0033] 1) 微硅粉的热碱溶解:称取 140kg 的微硅粉,将微硅粉、NaOH 按  $\text{SiO}_2 : \text{NaOH}$  摩尔比为 1.20 : 1 制成预混料;料液预热至 75℃,用料浆泵送入热碱溶煮釜;加水控制料液固含量为 25% (wt),通入水热蒸汽直接加热,压力控制在 0.60MPa、温度控制在 159℃,保温保压 2.0 小时;料液经过滤制成模数为 2.35 的水玻璃。

[0034] 2) 石灰石的煅烧:石灰窑加入石灰石和焦煤,窑内温度控制在 1100℃左右,石灰石煅烧生成石灰;石灰消化制得粗石灰乳,经 200 目滤网过滤,制得精制石灰乳待用,石灰乳中有效氧化钙含量在为 30% (wt) 左右。石灰窑气二氧化碳含量为 25% (v/v),经除尘与洗涤,除去其中的粉尘和硫化物,作为制备白炭黑的二氧化碳原料气。

[0035] 3) 碳化法白炭黑的制备:步骤 1) 制成的硅酸钠溶液  $\text{SiO}_2$  含量调至 10.5% (wt)、温度调至 85℃,加入 0.075% (wt) 的聚乙二醇 (PEG) 和羧甲基纤维素的混合物为添加剂,通入步骤 2) 产生的二氧化碳窑气进行碳化反应,在溶液 pH 降至 9.0 时停止碳化。经过滤分离,得碳酸钠含量为 180g/L 的滤液,滤渣在酸化槽内打浆配成 30% (wt) 的悬浮液,用硫酸和硝酸混合酸调整 pH 至 7.0,陈化 1.5 小时;经过滤、洗涤、喷雾干燥,制得沉淀白炭黑比表面积  $163\text{m}^2/\text{g}$ ,DBP 吸收值为 3.0mL/g。

[0036] 4) 苛化制备纳米碳酸钙将步骤 2) 精制的石灰乳与步骤 3) 生成的碳酸钠含量 180g/L 的清碱液用泵送入苛化器进行苛化反应,控制  $n(\text{CaO})/n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  为 1.05、加入 0.75kg/ $\text{m}^3$  十二烷基苯磺酸钠为添加剂,苛化温度为 40℃、反应时间 120min,澄清过滤制得 130g/L 的氢氧化钠溶液,蒸发提浓至 350g/L,送回步骤 1) 溶解微硅粉制备水玻璃。滤渣重新打浆配成 15% (wt) 的白泥浆料,在温度在 25℃时通入二氧化碳气体进行碳化,终点 pH 值为 7.4. 过滤,洗涤、干燥,制得碳酸钙的粒径 63nm。

[0037] 实施例 2

[0038] 1) 微硅粉的热碱溶解:称取微硅粉 80kg,将微硅粉、NaOH 按  $\text{SiO}_2 : \text{NaOH}$  摩尔比为 1.50 : 1 制成预混料;料液预热至 50℃,用料浆泵送入热碱溶煮釜;加水控制料液固含量为 35% (wt),通入水热蒸汽直接加热,压力控制在 0.48MPa、温度控制 150℃,保温保压 3.0 小时;料液经过滤可制成模数为 2.95 的水玻璃。

[0039] 2) 石灰石的煅烧:石灰窑加入石灰石和焦煤,窑内温度控制在 980℃之间,石灰石煅烧生成石灰;石灰消化制得粗石灰乳,再经 120 目滤网过滤,制得精制石灰乳待用,石灰乳中有效氧化钙含量在 20% (wt) 左右。石灰窑气中二氧化碳含量为 30% (v/v),经除尘与洗涤,除去其中的粉尘和硫化物,作为制备白炭黑的二氧化碳原料气。

[0040] 3) 碳化法白炭黑的制备:步骤 1) 制成的硅酸钠溶液  $\text{SiO}_2$  含量调至 3.5% (wt)、温度调至 70℃,加入 0.12% (wt) 的十二烷基苯磺酸钠为添加剂,通入步骤 2) 回收的二氧

化碳进行碳化反应,在溶液 pH 降至 8.5 时停止碳化。经过滤分离,得含碳酸钠含量为 60g/L 的滤液,滤渣在酸化槽内打浆配成 20% (wt) 的悬浮液,用盐酸、乙酸混合液调整 pH 至 4.5,陈化 0.5 小时;经过滤、洗涤、喷雾干燥,制得沉淀白炭黑比表积 318m<sup>2</sup>/g,DBP 吸收值为 2.07mL/g。

[0041] 4) 苛化制备纳米碳酸钙将步骤 2) 精制的石灰乳与步骤 3) 生成的碳酸钠含量 60g/L 的清碱液用泵送入苛化器进行苛化反应,控制 n(CaO)/n(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 为 0.95、加入 1.2kg/m<sup>3</sup> 聚丙烯酰胺为添加剂,苛化温度为 80℃、反应时间 60min,澄清过滤制得 44g/L 的氢氧化钠溶液,蒸发提浓至 150g/L,送回步骤 1) 溶解微硅粉制备水玻璃。滤渣重新打浆配成 20% (wt) 的白泥浆料,在温度在 40℃时通入二氧化碳气体进行碳化,终点 pH 值为 6.5. 过滤,洗涤、干燥,制得碳酸钙的粒径 63nm。

[0042] 实施例 3

[0043] 1) 微硅粉的热碱溶解:将微硅粉、NaOH 按 SiO<sub>2</sub> : NaOH 摩尔比为 0.85 : 1 制成预混料;料液预热至 95℃,用料浆泵送入热碱溶煮釜;加水控制料液固含量为 20% (wt),通入水热蒸汽直接加热,压力控制在 0.80MPa、温度控制在 170℃,保温保压 1.0 小时;料液经过滤可制成模数为 1.70 水玻璃。

[0044] 2) 石灰石的煅烧:石灰窑加入石灰石和焦煤,窑内温度控制在 1200℃之间,石灰石煅烧生成石灰;石灰消化制得粗石灰乳,经 200 目滤网过滤,制得精制石灰乳待用,石灰乳中有效氧化钙含量为 40% (wt) 左右。石灰窑气中二氧化碳含量为 20% (v/v),经除尘与洗涤,除去其中的粉尘和硫化物,作为制备白炭黑的二氧化碳原料气。

[0045] 3) 碳化法白炭黑的制备:步骤 1) 制成的硅酸钠溶液 SiO<sub>2</sub> 含量调至 8.5% (wt)、温度调至 65℃,加入 0.08% (wt) 的硬脂酸钠、脂肪醇醚硫酸铵 (AES) 混合物为添加剂,通入步骤 2) 回收的二氧化碳进行碳化反应,在溶液 pH 降至 9.5 时停止碳化。经过滤分离,得碳酸钠含量为 150g/L 的滤液,滤渣在酸化槽内打浆配成 30% (wt) 的悬浮液,用磷酸、甲酸和草酸混合液调整 pH 至 6.5,陈化 2.0 小时;经过滤、洗涤、喷雾干燥,制得沉淀白炭黑 128m<sup>2</sup>/g,DBP 吸收值为 2.08mL/g。

[0046] 4) 苛化制备纳米碳酸钙将步骤 2) 精制的石灰乳与步骤 3) 生成的碳酸钠含量 150g/L 的清碱液用泵送入苛化器进行苛化反应,控制 n(CaO)/n(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 为 1.15、加入 0.25kg/m<sup>3</sup> 硬脂酸钠为添加剂,苛化温度为 70℃、反应时间 90min,澄清过滤制得 108g/L 的氢氧化钠溶液,蒸发提浓至 300g/L,送回步骤 1) 溶解微硅粉制备水玻璃。滤渣重新打浆配成 10% (wt) 的白泥浆料,在温度在 30℃时通入二氧化碳气体进行碳化,终点 pH 值为 8.5,过滤,洗涤、干燥,制得纳米碳酸钙粒径 86nm。

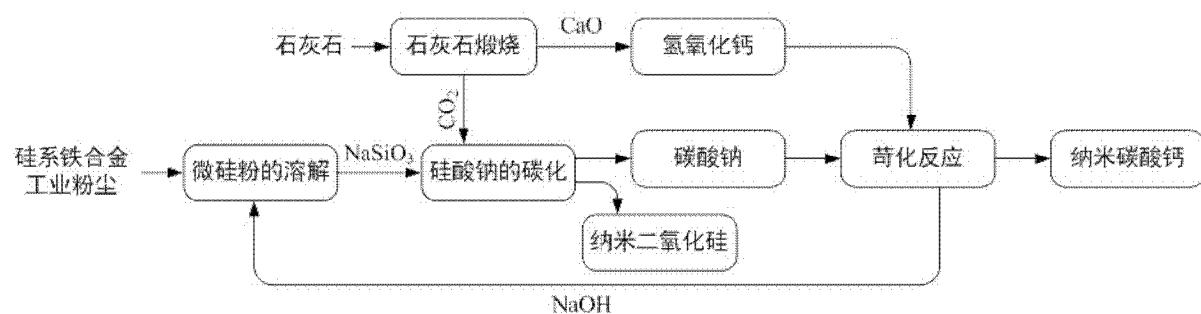


图 1