



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102275967 A

(43) 申请公布日 2011.12.14

(21) 申请号 201110209483.2

(22) 申请日 2011.07.22

(71) 申请人 陈琳

地址 417009 湖南省娄底市经济开发区建安大厦 403 号转

(72) 发明人 陈琳

(74) 专利代理机构 湖南省娄底市兴娄专利事务所 43106

代理人 郭松生

(51) Int. Cl.

*C01F 11/18* (2006.01)

*B82Y 40/00* (2011.01)

*B09B 3/00* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法,向以烧结干法脱硫产生的灰渣中加入质量浓度 5~35%的硫酸,浸泡 12h,反复用清水洗涤,以经过预处理白度大于等于 85%的脱硫灰渣为原料,向原料中加入为灰渣质量 0.1~5.0%的表面分散剂及 2.05~2.30 倍的碳酸氢铵,搅拌,在室温下于密闭器中研磨 10~60min,再加入为灰渣质量 0.5~5.0%的表面活化剂,升温到 80~120℃继续研磨 20~60min,把冷却后得到的粒径为 0.03~1.0μm 的碳酸钙半成品在桶中用清水洗涤,直到洗液用 BaCl<sub>2</sub>溶液检验无白色沉淀,将滤渣烘干得到纳米级碳酸钙产品。此制备方法利用脱硫灰渣,解决了脱硫灰渣的灰场污染,保护生态环境,节能及减少二氧化碳的排放,有推广与实用价值。

1. 一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法,其特征在于:把以烧结干法脱硫产生的灰渣原料放入容器,向此容器中加入质量浓度为5~35%的硫酸,加入硫酸的质量为脱硫灰渣质量的1~3倍,浸泡12h,对浸泡后的脱硫灰渣反复用清水洗涤1~3次,去除脱硫灰渣中残留的碳酸钙颗粒、氢氧化钙颗粒及铁、锰和镁离子,脱硫灰渣的初始白度大于等于85%,成为预处理脱硫灰渣;

取含质量浓度1~5%水的预处理脱硫灰渣放入容器,向容器中加入预处理脱硫灰渣固体质量0.1~5.0%的表面分散剂,再加入预处理脱硫灰渣固体质量2.05~2.30倍的碳酸氢铵固体或可溶性碳酸盐,搅拌均匀,在室温5~35℃于密闭容器中研磨10~60min,再加入质量为预处理脱硫灰渣固体质量0.5~5.0%的碳酸钙表面活性剂,升温至80~120℃,继续研磨20~60min,冷却后得到粒径为0.03~1.0 $\mu\text{m}$ 的碳酸钙半成品;将此碳酸钙半成品在洗涤桶中用清水搅拌洗涤1~3次,直至洗液用BaCl<sub>2</sub>溶液检验无白色沉淀,将滤渣烘干,得到纳米级碳酸钙产品;所述

表面分散剂选自:失水山梨醇酐单月桂酸酯、失水山梨醇酐单棕榈酸酯、失水山梨醇酐单硬脂酸酯或十二烷基苯磺酸钠;

表面活性剂选自:硬脂酸、钛酸酯、铝酸酯、磷酸酯偶联剂或硅烷偶联剂。

2. 根据权利要求1所述的一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法,其特征在于:在生产纳米碳酸钙产品的同时,从密封容器中逸出的尾气可引入冷凝器中析出亚硫酸铵晶体,或者经空气加压强氧化处理得到硫酸铵产品。

3. 根据权利要求1所述的一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法,其特征在于:若预处理后的烧结脱硫灰渣水含量(wt)大于15%,加入烧结脱硫灰渣固体质量10~20%的工业氧化钙或者氢氧化钙,一起参与纳米碳酸钙的制备工序。

## 一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法,属固体废弃物环保利用领域。

### 背景技术

[0002] 超细轻质碳酸钙是上世纪 80 年代后期发展起来的一种新型超细固体材料,作为无机填料现已广泛应用于橡胶、塑料、造纸、涂料、油墨等工业产品。初步估计我国现有轻质碳酸钙生产企业 400 多家,年生产能力近 300 万吨,并且正以每年 15% 以上的发展速度递增。目前国内超细碳酸钙生产规模最大的企业是广东省恩平市嘉维化工实业有限公司,年产量已达到 35 万吨。而发展最快的是山东盛大科技股份有限公司,公司股票 2006 年在美国成功上市后,开始了总投资达 50 亿元年产 100 万吨纳米碳酸钙工程。

[0003] 目前轻质碳酸钙工业化生产工艺主要有:间歇鼓泡碳化法、连续喷雾碳化法、超重力反应结晶法等。这些工艺的缺点是能耗高、生产出的碳酸钙颗粒大,市场竞争能力较弱,真正盈利的企业较少。

[0004] 目前,我国烧结机烟气脱硫主要涉及的脱硫工艺主要有干法、半干法和湿法。干法工艺主要有活性焦吸附法、LJS 烟气循环流化床多组分干法、ENS 干法、密相干塔法、GSCA 双循环流化床 T 法、MEROS 烟道喷射干法、LEC 石灰石排控干法;湿法工艺主要有石灰石-石膏湿法、硫铵湿法、氧化镁湿法、双碱液湿法、离子液湿法;半干法主要有 NID 烟道循环法、SDA 旋转喷雾法。各种工艺都有优缺点,其中硫铵湿法不仅导致设备腐蚀严重,而且操作中有氨泄露的风险;而石灰石-石膏湿法具体运营成本低等优势,但是产生大量的脱硫灰渣,其二次资源化利用是急需解决的难题。

[0005] 冶金行业的脱硫灰渣主要化学成分是  $\text{CaSO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$ ,也含有  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,还含有一定量的单质硫,这就决定了脱硫灰渣具有与天然石膏有着不同的理化性能。当有水的情况下,硫酸钙是一种良好的活性激发剂,脱硫灰渣中的组分将发生复杂的化学反应。由于脱硫灰渣中含有较高的 Ca、S,脱硫原料没有经过水洗,则脱硫灰渣含有少量的  $\text{Cl}^-$ ,而  $\text{CaCl}_2$  对脱硫灰渣来说也是一种良好的活性激发剂,灰渣在这种条件下将发生化学反应,使灰渣颗粒表面被水化蚀,生成部分水化产物,如 C-S-H 凝胶、Aft、AFm 等,使得灰渣无应有的火山灰活性,使其综合利用受到影响。

[0006] 更为重要的是,脱硫灰渣含有过高的亚硫酸钙成分,其直接用于筑路制砖、混凝土掺合料以及建筑石膏成为不可能,导致了脱硫灰渣大量堆积于郊外,形成了无数个严重污染环境的灰场,占用大量良田。据不完全统计,全国 100 多家钢铁企业遗弃的烧结脱硫灰渣逾亿吨,怎样利用这些脱硫灰渣成为了我国钢企的一大难题。

[0007] 曾有企业采用磷石膏与氨水、碳酸氢氨反应生产目标产品硫酸铵,副产品为经济价值较低的大颗粒碳酸钙。该生产工艺生产的碳酸钙颗粒大,与目前市面用通二氧化碳的方法制备碳酸钙的难题相似。安徽工业大学“一种以石膏为原料制备超细轻质碳酸钙的方法”(200710021709. X) 提出了以硫酸钙为原料制备超细碳酸钙的方法,安徽工业大学“一种

同时生产超细碳酸钙和碳酸铵的方法”(201010532199.4)提出了以氢氧化钙为原料制备超细碳酸钙的方法,工艺相似,但是均回避了工业石膏酸不溶、杂质多及白度不够的问题,对实际生产指导意义不强。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种能有效利用烧结脱硫灰渣、解决烧结脱硫灰渣的灰场污染及节省能源、减少二氧化碳排放量的以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:本发明所述的一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法分为烧结脱硫灰渣的预处理及纳米碳酸钙的制备。

[0010] 把以烧结干法脱硫产生的灰渣原料放入容器,向此容器中加入质量浓度为5~35%的硫酸,加入硫酸的质量为烧结脱硫灰渣质量的1~3倍,浸泡12h。对浸泡后的脱硫灰渣反复用清水洗涤1~3次,去除脱硫灰渣中残留的碳酸钙颗粒、氢氧化钙颗粒及部分铁、锰和镁离子等,保证脱硫灰渣的初始白度大于等于85%,成为预处理脱硫灰渣。

[0011] 取含质量浓度1~5%水的预处理脱硫灰渣放入容器,向容器中加入预处理脱硫灰渣固体质量0.1~5.0%的表面分散剂,再加入预处理脱硫灰渣固体质量2.05~2.30倍的碳酸氢铵固体或者可溶性碳酸盐,搅拌均匀,在室温5~35℃于密闭容器中研磨10~60min,再加入质量为预处理脱硫灰渣固体质量0.5~5.0%的碳酸钙表面活性剂,升温至80~120℃,继续研磨20~60min,冷却后得到粒径为0.03~1.0μm的碳酸钙半成品。将此碳酸钙半成品在洗涤桶中用清水搅拌洗涤1~3次,直至洗液用BaCl<sub>2</sub>溶液检验无白色沉淀,将滤渣干烘,得到纳米级碳酸钙产品。

[0012] 表面分散剂选自:失水山梨醇酐单月桂酸酯、失水山梨醇酐单棕榈酸酯、失水山梨醇酐单硬脂酸酯或十二烷基苯磺酸钠(也可选自其中的几种,以相同的重量比计)。

[0013] 表面活性剂选自:硬脂酸、钛酸酯、铝酸酯、磷酸酯偶联剂或硅烷偶联剂(也可选自其中的几种,以相同的重量比计)。

[0014] 采用如上技术方案提供的一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法与现有技术相比,技术效果在于:

[0015] ①能有效利用烧结脱硫灰渣(或烧渣),保护了生态环境;

[0016] ②节省能源;

[0017] ③减少了二氧化碳排放;

[0018] ④经济效益与社会效益明显。

### 具体实施方式

[0019] 下面结合实施例对本发明的具体实施方式作进一步的详细描述。

[0020] 所述的一种以烧结脱硫灰渣为原料制备纳米碳酸钙的方法包括烧结脱硫灰渣的预处理及纳米碳酸钙的制备。

[0021] 所述烧结脱硫灰渣为烧结干法脱硫产生的废渣,以烧结脱硫灰渣为原料,把此原料放入容器,向此容器中加入质量浓度为5~35%的硫酸,加入的硫酸质量为烧结脱硫灰渣质量(重量)的1~3倍,浸泡12h。对浸泡后的脱硫灰渣反复用清水洗涤1~3次,去除脱硫灰渣中残留的碳酸钙颗粒、氢氧化钙颗粒及铁、锰、镁离子,保证脱硫灰渣的初始白

度大于等于 85%，成为预处理脱硫灰渣。

[0022] 取含水量 (wt) 1 ~ 5% 经预处理的脱硫灰渣放入容器，向容器中加入预处理脱硫灰渣固体质量 0.1 ~ 5.0% 的表面分散剂，分散剂的作用是使生成的碳酸钙颗粒不团聚，粒度分布均匀。再加入预处理脱硫灰渣固体质量 2.05 ~ 2.30 倍的碳酸氢铵固体或者可溶性碳酸盐，搅拌均匀，在室温 5 ~ 35℃ 于密闭容器中研磨 10 ~ 60min，再加入质量为预处理脱硫灰渣固体质量 0.5 ~ 5.0% 的碳酸钙表面活性剂，升温至 80 ~ 120℃，继续研磨 20 ~ 60min，冷却后得到粒径为 0.03-1.0 μm 的碳酸钙半成品，将此粒径为 0.03 ~ 1.0 μm (微米) 的碳酸钙半成品用清水在洗涤桶中搅拌洗涤 1 ~ 3 次，直至滤液用 BaCl<sub>2</sub> 溶液检验无白色沉淀，将滤渣烘干 (最佳为低温烘干)，得到纳米 (nm) 级碳酸钙产品。

[0023] 在上述反应进行的同时，把密闭容器中逸出的尾气引入冷凝器中析出亚硫酸铵晶体，或者经空气加强氧化处理可得到硫酸铵产品。

[0024] 表面分散剂选自：失水山梨醇酐单月桂酸酯、失水山梨醇酐单棕榈酸酯、失水山梨醇酐单硬脂酸酯或十二烷基苯磺酸钠。

[0025] 表面活性剂选自：硬脂酸、钛酸酯、铝酸酯、磷酸酯偶联剂或硅烷偶联剂。

[0026] 实施例 1：称取湖北某钢企的烧结脱硫灰渣粉 1000g，用 5% 的硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 2000ml 浸泡 12h，加水搅拌，每次取上层 80% 的料浆洗涤，过滤，重复 3 次，滤渣，加入十二烷基苯磺酸钠 1g，加工业碳酸氢氨固体 600g，搅拌后用实验小磨研磨 60min 后加水洗涤过滤 3 次，洗涤至滤液用 BaCl<sub>2</sub> 溶液检验无白色沉淀，干燥，得到纳米级轻质碳酸钙，产品粒径约 0.10 μm，收集滤液加稀硫酸调节 PH 为中性后蒸干得到亚硫酸铵。

[0027] 实施例 2：称取湖南华菱集团某钢企的烧结脱硫灰渣粉 1000g，用 5% 的硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 3000ml 浸泡 12h，加水搅拌，每次取上层 80% 的料浆洗涤，过滤，重复 3 次，再向滤渣加入 200g 工业氧化钙，并加入 1g 失水山梨醇酐单月桂酸酯和 600g 工业碳酸氢氨固体，加 20% 氨水 50ml 将上述物料搅拌均匀后，用实验小磨研磨 30min 后加 5g 硅烷偶联剂再研磨 20min。加水洗涤过滤 3 次，洗涤至滤液用 BaCl<sub>2</sub> 溶液检验无白色沉淀，干燥，得到超细轻质碳酸钙，产品粒径约 0.03 μm。在上述反应的同时，将反应产生的尾气用加强氧化的办法氧化后再蒸干得到硫酸铵产品。

[0028] 实施例 3：称取湖南华菱集团某钢企生产的干燥后的烧结脱硫灰渣 100g 和工业氢氧化钙 100g，加水 300ml 和十二烷基苯磺酸钠 1.0g 搅拌，再加入碳酸氢钠固体 210g，搅拌 90min 后过滤，收集滤液加稀硫酸调节 PH 为中性后并加强强制氧化的情况下，蒸干回收亚硫酸钠。滤料用水反复洗涤至滤液用 BaCl<sub>2</sub> 溶液检验无白色沉淀，干燥，得到超细轻质碳酸钙，粒度 1 μm。

[0029] 本发明所述的方法同样适合于电厂脱硫石膏、磷石膏、氟石膏、柠檬酸石膏等各种化学石膏。