



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113788623 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 27

(21) 申请号 202111124425.X

(22) 申请日 2021.09.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113788623 A

(43) 申请公布日 2021.12.14

(73) 专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

专利权人 北京科技大学顺德研究生院

(72) 发明人 张俊杰 张深根 刘波

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

责任公司 11237

专利代理师 张仲波

(51) Int. Cl.

C03C 11/00 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

C03C 6/10 (2006.01)

C03C 6/02 (2006.01)

C03C 1/00 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

C03B 19/08 (2006.01)

C03B 19/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110436787 A, 2019.11.12

CN 108423997 A, 2018.08.21

CN 101274819 A, 2008.10.01

CN 1805783 A, 2006.07.19

审查员 高梦娇

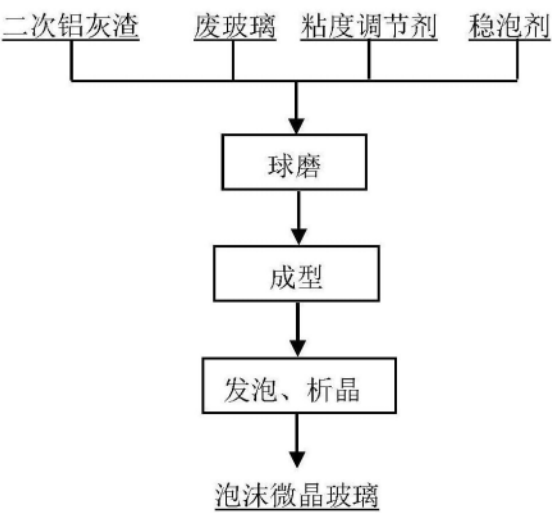
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法,属于固废综合利用领域。将二次铝灰渣、废玻璃、粘度调节剂以及稳泡剂球磨后,经成型、同步发泡析晶获得泡沫微晶玻璃。废玻璃及二次铝灰渣中的氧化铝为泡沫微晶玻璃提供玻璃网络的硅源和铝源,粘度调节剂提供钙源。所述稳泡剂可改变所述泡沫微晶玻璃熔体性能,稳定气泡结构。本发明利用二次铝灰渣中的氧化铝为泡沫微晶玻璃提供玻璃网络体,无需除氮、除盐预处理,以二次铝灰渣中的氯化铝作为发泡剂,将其中的钾盐和钠盐转化为玻璃相,氟化物作为助熔剂,不仅节能降耗、经济效益高、减少了环境污染,而且实现了二次铝灰渣的无害化处置、高值化利用,具有流程短、易于产业化的优点。



1. 一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法,其特征在于,将二次铝灰渣、废玻璃、粘度调节剂以及稳泡剂球磨后,经成型、同步发泡析晶获得泡沫微晶玻璃;以所述废玻璃及二次铝灰渣中的氧化铝为泡沫微晶玻璃提供玻璃网络的硅源和铝源,所述二次铝灰渣为制备所述泡沫微晶玻璃提供发泡剂、形核剂和助熔剂,所述粘度调节剂为所述泡沫微晶玻璃提供钙源,所述稳泡剂可改变所述泡沫微晶玻璃熔体性能,稳定气泡结构;所述球磨工艺参数为球磨转速100~500rpm球磨1-4h,所述同步发泡析晶的热处理制度为在1000~1350℃,保温20~60min;

原料配比为二次铝灰渣25~40wt.%,废玻璃30~40wt.%,粘度调节剂15~30wt.%,稳泡剂5~10wt.%;所述稳泡剂为磷酸三钠。

2. 如权利要求1所述的一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法,其特征在于,所述粘度调节剂为生石灰、碳酸钙、硼砂的一种或一种以上。

3. 如权利要求1所述的一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法,其特征在于,具体步骤包括:

S1、球磨:将二次铝灰渣、废玻璃、粘度调节剂以及稳泡剂球磨得到均匀的混合料;

S2、成型:将混合料倒入模具中,利用压机将混合料压制成型;

S3、同步发泡析晶:压制成型的原料经热处理得到泡沫微晶玻璃。

4. 如权利要求3所述的一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法,其特征在于,所述球磨后令混合料过100目筛。

5. 如权利要求3所述的一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法,其特征在于,所述成型参数为压力20~30MPa,保持20~60s。

一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法

技术领域

[0001] 本发明属于固废综合利用领域,具体涉及一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法。

背景技术

[0002] 铝灰渣是在铝熔炼过程中熔融铝与空气反应形成的危险固体废物,保守估计年排出量在300万吨以上。铝灰渣分为原生铝灰渣和二次铝灰渣,原生铝灰渣中含有30~70%的铝,一般会经过再次熔炼回收金属铝,此过程产生的渣叫二次铝灰渣。二次铝灰渣中含有溶于水的氯盐(如NaCl和KCl)、微量重金属以及有毒离子(F^- , CN^-)等易进入生态环境中,同时二次铝灰渣暴露在外界环境中时会产生有毒、易燃性气体,对人体健康和环境造成了严重影响,因此二次铝灰渣的无害化处理亟需解决。

[0003] 目前二次铝灰渣中的无害化处理和资源化利用主要集中在使用湿法冶金和热处理的方法。如水洗、酸浸和碱浸,实现铝灰渣中有价值元素的回收。水洗通常作为提高铝回收率的预处理过程,可以回收铝灰渣中盐,同时也可以水解氮化铝,降低杂质对浸出过程的影响。碱浸和酸浸主要促使铝以离子的形式进入浸出液中,之后通过共沉淀、提纯和焙烧等工艺获得有价值的产品如活性氧化铝和 $\eta-Al_2O_3$ 等,从而实现回收铝的目的。也有研究了利用二次铝灰渣制作水泥填充料、地质聚合物以及混凝土砌块。但是二次铝灰渣中存在的氯盐对水泥的水化反应有干扰作用,导致建材的力学性能下降;氮化铝也会随着时间推移分解出氨气。虽然可以采用水洗预处理去除氯盐,但是氮化铝不能完全水解会依然存在于建筑材料中从而释放出氨气,没有达到安全处置的要求。

[0004] 中国发明专利(CN 112794353 A)公开了一种铝灰渣资源化利用制备聚合氯化铝的方法及装置,其通过水解、烘干、酸溶、碱溶以及过滤离心后获得聚合氯化铝,但耗水量大且产生大量废碱废酸。

[0005] 中国发明专利(CN 112553470 A)公开了一种利用钛白废酸和二次铝灰回收氢氧化铝粉的方法,利用水浸脱除氮和盐,以钛白废酸和部分浓硫酸为浸出液对二次铝灰渣进行酸浸,但耗酸量大,工艺复杂。

[0006] 中国发明专利(CN 108275708 B)公开了一种二次铝灰资源利用方法,将二次铝灰磨粉后在高压条件下与水蒸气对冲,回收氮气和氟化氢,并将高浓度铝灰浆进行抽滤蒸发结晶,回收氯盐,过滤后的固相经1300-1500℃焙烧回收氟化物,再加入碱熔剂在800-1100℃进行除杂熔炼,之后还需加入液体进行固液分离,最后对浸出液在大于1000℃进行煅烧得到氧化铝,可见该方法需要多次高温煅烧能耗高且氨气没有得到吸收,易对空气造成污染。

[0007] 中国发明专利(CN 108383142 B)公开了一种再生铝铝灰渣资源化生产氧化铝的方法,通过磨碎、清洗、低温碱性熔炼、水浸、浸出液除杂、沉淀氢氧化铝以及高温焙烧得到氧化铝,但会产生大量含F、Cl和氨氮的废水。

[0008] 中国发明专利(CN 106478020 A)公开了一种用废弃铝灰渣制备免烧砖的方法,其

将废弃铝灰渣与水淬矿渣、硅灰粉、无水硫酸钙等原料通过粉碎混料、成型、养护获得免烧砖,但铝灰渣中存在的氮化铝在有水存在的条件下会发生水解,产生氨气的问题没有得到解决。

[0009] 中国发明专利(CN 110563336A)公开了一种铝灰渣无需除盐除氮制备微晶玻璃的方法,其对铝酸钙提铝后产生的二次铝灰渣与生石灰、废玻璃等混合制备微晶玻璃,在1200~1500℃条件下将铝灰渣转变为玻璃后再经过核化-晶化热处理获得微晶玻璃,但是该方法需要两次热处理且温度最高达1500℃,能耗高,热处理工艺复杂,且铝灰渣中氮化铝产生的气体未得到有效利用。

发明内容

[0010] 本发明目的在于充分利用二次铝灰渣的本征特性,提供一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法,以存在的氮化铝作为发泡组元,氧化铝作为玻璃网络体,氟化物作为助熔剂,实现二次铝灰渣的无害化和增值化。

[0011] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0012] 一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法,将二次铝灰渣、废玻璃、粘度调节剂以及稳泡剂球磨后,经成型、同步发泡析晶获得泡沫微晶玻璃;以所述废玻璃及二次铝灰渣中的氧化铝为泡沫微晶玻璃提供玻璃网络的硅源和铝源,所述二次铝灰渣中为制备所述泡沫微晶玻璃提供发泡剂、形核剂和助熔剂,所述粘度调节剂为所述泡沫微晶玻璃提供钙源,所述稳泡剂可改变所述泡沫微晶玻璃熔体性能,稳定气泡结构。

[0013] 进一步地,原料配比为二次铝灰渣25~40wt.%,废玻璃30~40wt.%,粘度调节剂15~30wt.%,稳泡剂5~10wt.%。

[0014] 进一步地,所述粘度调节剂为生石灰、碳酸钙、硼砂的一种或一种以上;所述稳泡剂为磷酸三钠(Na_3PO_4)。

[0015] 一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法,具体步骤如下:

[0016] S1、球磨:将二次铝灰渣、废玻璃、粘度调节剂以及稳泡剂球磨得到均匀的混合料;

[0017] S2、成型:将混合料倒入模具中,利用压机将混合料压制成型;

[0018] S3、同步发泡析晶:压制成型的原料经热处理得到泡沫微晶玻璃。

[0019] 进一步地,所述球磨工艺参数为球磨转速100~500rpm球磨1-4h,令混合料过100目筛。

[0020] 进一步地,所述成型参数为压力20~30MPa,保持20~60s。

[0021] 进一步地,所述同步发泡析晶热处理制度为在1000~1350℃,保温20~60min。

[0022] 本发明的原理如下:

[0023] (1) 机械球磨过程,导致冲击摩擦点温度和压力上升,引起混合料晶体缺陷扩散和原子局部重排,降低氧、氮、硅、铝的结合能,提高原料颗粒比表面积,促使二次铝灰渣中的发泡组元易于发生氧化及水解等化学反应,同时球磨过程促使混合料粒度降低,颗粒堆积密度增大,发泡组元、粘度调节剂以及稳泡剂等均匀分布,利于形成熔体后气体均匀扩散。

[0024] (2) 利用废玻璃在高温下首先形成熔体,同时利用二次铝灰渣中的钾盐、钠盐以及氟化物降低物料熔点,令二次铝灰渣、粘度调节剂形成熔体区,促使稳泡剂形成 $[\text{PO}_4]$ 四面体,补充玻璃网络结构,保留熔体内部气泡。

[0025] (3) 以二次铝灰渣中存在的微量重金属作为玻璃体的形核剂,促使原料中晶相析出,增强产品力学性能。

[0026] (4) 利用发泡组元产生气体温度(800-1100℃)高于废玻璃的软化温度(大于500℃),从而利于气相被熔体包裹,形成固-液-气三相平衡状态。

[0027] 本发明的有益技术效果:

[0028] (1) 本发明所述方法采用二次铝灰渣、废玻璃作为硅铝源,以其中存在的氮化铝作为发泡组分,减少了发泡剂的消耗,且实现了二次铝灰渣氮去除的难题;

[0029] (2) 本发明所述方法实现了二次铝灰渣全组分绿色高效循环;

[0030] (3) 本发明具有工艺简单、成本低、无污染、适用性广的优点,易于工业化。

附图说明

[0031] 图1为本发明实施例中一种二次铝灰渣无需预处理制备泡沫微晶玻璃的方法流程示意图。

具体实施方式

[0032] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细描述。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明,并不用于限定本发明。

[0033] 相反,本发明涵盖任何由权利要求定义的在本发明的精髓和范围上做的替代、修改、等效方法以及方案。进一步,为了使公众对本发明有更好的了解,在下文对本发明的细节描述中,详尽描述了一些特定的细节部分。对本领域技术人员来说没有这些细节部分的描述也可以完全理解本发明。

[0034] 实施例1

[0035] 将40wt.%二次铝灰渣、30wt.%废玻璃、20wt.%粘度调节剂以及10wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨2h,球磨转速设置400rpm,将混合料在压力为20MPa保持40s,之后将压制样品在1100℃,保温25min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为65%,抗压强度为8.23MPa。

[0036] 实施例2

[0037] 将38wt.%二次铝灰渣、32wt.%废玻璃、25wt.%粘度调节剂以及5wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨3h,球磨转速设置400rpm,将混合料在压力为22MPa保持30s,之后将压制样品在1150℃,保温30min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为71%,抗压强度为7.40MPa。

[0038] 实施例3

[0039] 将34wt.%二次铝灰渣、35wt.%废玻璃、22wt.%粘度调节剂以及9wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨1h,球磨转速设置500rpm,将混合料在压力为23MPa保持32s,之后将压制样品在1180℃,保温35min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为74.2%,抗压强度为7.12MPa。

[0040] 实施例4

[0041] 将33wt.%二次铝灰渣、39wt.%废玻璃、19wt.%粘度调节剂以及9wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨1.5h,球磨转速设置450rpm,将混合料在压力为24MPa保持37s,之后将压制样品在1050℃,保温40min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为61.23%,抗压强度为14.33MPa。

[0042] 实施例5

[0043] 将28wt.%二次铝灰渣、40wt.%废玻璃、24wt.%粘度调节剂以及8wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨2.5h,球磨转速设置480rpm,将混合料在压力为25MPa保持34s,之后将压制样品在1080℃,保温45min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为62.35%,抗压强度为12.53MPa。

[0044] 实施例6

[0045] 将39wt.%二次铝灰渣、38wt.%废玻璃、15wt.%粘度调节剂以及7wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨3.5h,球磨转速设置200rpm,将混合料在压力为30MPa保持20s,之后将压制样品在1120℃,保温28min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为72.25%,抗压强度为14.14MPa。

[0046] 实施例7

[0047] 将28wt.%二次铝灰渣、37wt.%废玻璃、29wt.%粘度调节剂以及6wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨4h,球磨转速设置100rpm,将混合料在压力为28MPa保持40s,之后将压制样品在1000℃,保温60min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为55.12%,抗压强度为15MPa。

[0048] 实施例8

[0049] 将37wt.%二次铝灰渣、36wt.%废玻璃、17wt.%粘度调节剂以及10wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨2h,球磨转速设置500rpm,将混合料在压力为21MPa保持42s,之后将压制样品在1080℃,保温55min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为58.02%,抗压强度为13.45MPa。

[0050] 实施例9

[0051] 将36wt.%二次铝灰渣、34wt.%废玻璃、20wt.%粘度调节剂以及10wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨3h,球磨转速设置480rpm,将混合料在压力为29MPa保持55s,之后将压制样品在1040℃,保温57min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为57.12%,抗压强度为11.20MPa。

[0052] 实施例10

[0053] 将35wt.%二次铝灰渣、31wt.%废玻璃、26wt.%粘度调节剂以及8wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨2.8h,球磨转速设置250rpm,将混合料在压力为27MPa保持50s,之后将压制样品在1020℃,保温59min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为60.12%,抗压强度为13.02MPa。

[0054] 实施例11

[0055] 将25wt.%二次铝灰渣、35wt.%废玻璃、30wt.%粘度调节剂以及10wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨1.8h,球磨转速设置200rpm,将混合料在压力为28MPa保持20s,之后将压制样品在1060℃,保温32min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为65.21%,抗压强度为14.02MPa。

[0056] 实施例12

[0057] 将26wt.%二次铝灰渣、36wt.%废玻璃、28wt.%粘度调节剂以及10wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨4h,球磨转速设置300rpm,将混合料在压力为24MPa保持38s,之后将压制样品在1140℃,保温28min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为67.12%,抗压强度为9.45MPa。

[0058] 实施例13

[0059] 将27wt.%二次铝灰渣、33wt.%废玻璃、30wt.%粘度调节剂以及10wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨4h,球磨转速设置380rpm,将混合料在压力为25MPa保持40s,之后将压制样品在1160℃,保温50min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为50%,抗压强度为14.12MPa。

[0060] 实施例14

[0061] 将29wt.%二次铝灰渣、34wt.%废玻璃、30wt.%粘度调节剂以及7wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨3h,球磨转速设置450rpm,将混合料在压力为22MPa保持23s,之后将压制

样品在1200℃,保温25min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为72.1%,抗压强度为7.25MPa。

[0062] 实施例15

[0063] 将36wt.%二次铝灰渣、40wt.%废玻璃、18wt.%粘度调节剂以及6wt.%稳泡剂在机械球磨机中球磨2.7h,球磨转速设置420rpm,将混合料在压力为21MPa保持36s,之后将压制样品在1210℃,保温25min,得到泡沫微晶玻璃孔隙率为73%,抗压强度为7.11MPa。

[0064] 本文虽然给出了本发明的几个实施例,但是本领域的技术人员应当理解,在不脱离本发明精神的情况下,可以对本文的实施例进行改变。上述实施例只是示例性的,不应以本文的实施例作为本发明权利范围的限定。

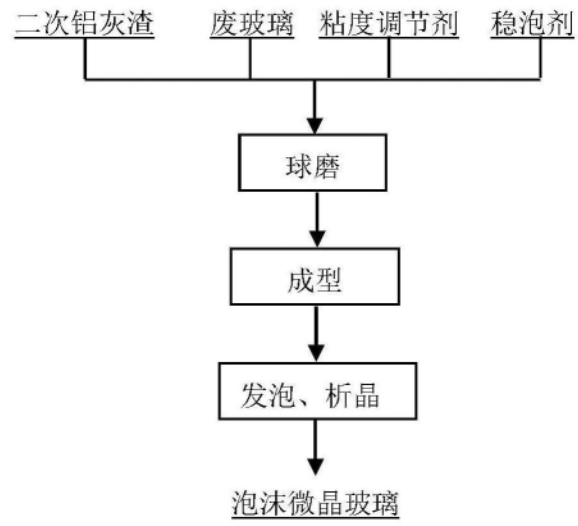


图1