



从煤矸石制取结晶氯化铝、聚合氯化铝、水玻璃及白炭黑

辽宁省煤炭研究所
抚顺有机化工厂
南票矿务局

一九五八年二月十三日,伟大领袖毛主席亲临抚顺煤矿视察,给全矿职工以极大的鼓舞。毛主席最关心工人,工人和毛主席最亲。当毛主席逝世的噩耗传来,整个矿区沉浸在极大的悲痛之中。面对《毛主席视察煤都抚顺》的巨幅油画,沉痛悼念最敬爱的伟大领袖毛主席。毛主席啊,毛主席!是您老人家拯救我们出苦海,您是我们矿工的大救星!把所有的煤都化作墨,也写不完您的恩情,用千万辆矿车也载不尽您给我们的幸福!

当年我们怀着对伟大领袖毛主席的深厚无产阶级感情,光荣地接受了省、市革委会交给我们的抚顺废矸石进行定性、定量鉴定及提出利用途径的研究任务。

我们坚持**独立自主、自力更生**的方针,高举**鞍钢宪法**,坚持“两服务,一结合”,参加试验的广大工人、干部、技术人员坚持以阶级斗争为纲,坚持党的基本路线,于一九七四年四月完成了中间试验,拿出了合格的结晶氯化铝、聚合氯化铝、水玻璃、白炭黑等四种产品。目前,南票矿务局已建成生产结晶氯化铝的厂房,并已部分投产。抚顺有机化工厂扩建了结晶氯化铝车间,不久即将投产。从此,采煤过程中被弃的矸石得到了利用,化工生

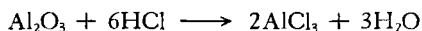
产中的副产品盐酸也找到了出路,做到了变“废”为宝,化害为利。

一、结晶氯化铝

结晶氯化铝是一种净水剂,性能比硫酸铝好,用量为硫酸铝的三分之二。也可代替硫酸铝作造纸施胶剂;在铸造中代替氯化铵,不但改善劳动条件,而且解决了与农争肥的问题。

(一) 反应原理

煤矸石经焙烧后,其中氧化铝与盐酸进行反应生成三氯化铝。经蒸发即得固体结晶氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)产品,反应式如下:



(二) 原料

1. 煤矸石 抚顺废矸石(泥质页岩),化学成份见表1。

表1 抚顺废矸石成份

化学成份	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe	Ga
含量(%)	35.7	51.6	8.0	1.8	0.00678

注:表中数据为700℃焙烧后的结果,烘减量17.6%。

2. 盐酸 抚顺有机化工厂农药车间副产。浓度>20%。

(三) 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。

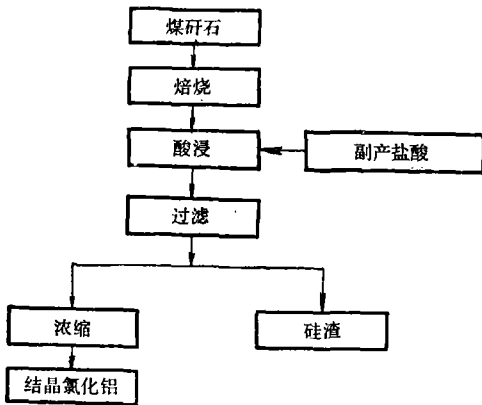


图 1

(四) 试验方法及结果讨论

1. 试验方法 将原料煤矸石，粉碎至要求粒度 ~ 60 目，然后在 700°C 焙烧 1 小时，以备酸浸。

盐酸浓度调整为 20%，将 $\text{HCl}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.9 - 1.15$ 配比的焙烧过的矸石粉送入酸浸釜，搅拌，然后加热，保持物料在 $95-110^{\circ}\text{C}$ ，反应 1 小时。投入聚丙烯酰胺 (0.1%)，真空抽滤，水洗渣 (至 $\text{pH}5-6$)，渣以备生产水玻璃。母液在减压下进行浓缩 (500—650 毫米汞柱)，离心分离，即得结晶氯化铝。滤液返回蒸发浓缩，洗渣水留待下次酸浸时配酸或直接送蒸发浓缩。

2. 讨论

(1) 原料粒度的影响 一般说，原料粒度愈细，氧化铝浸出率愈高。小试验时，原料均过 100 目筛分。中试时，由于条件限制，采用 60—80 目，氧化铝浸出率一般都在 80% 以上。

(2) 焙烧温度的影响 矸石粉焙烧的好坏，对氧化铝浸出率影响很大，其主要影响因

表 2 煤矸石焙烧温度的影响

焙烧温度 $^{\circ}\text{C}$	500	600	700	800	900
Al_2O_3 浸出率 %	88.69	91.26	96.23	90.58	62.19

注：原料粒度 ~ 100 目，焙烧 1 小时。

素是焙烧温度，小试结果见表 2。

(3) 焙烧时间的影响 试验时，曾作过不同焙烧时间的对比，发现焙烧 1 小时，可获得较好氧化铝浸出率。结果见表 3。

表 3 焙烧时间的影响

焙烧时间(小时)	0.5	1	2	3
Al_2O_3 浸出率 (%)	95.73	98.60	98.80	92.5

(4) 不同原料的适应性问题 从表 4 看出，原料虽然不尽相同，都能达到较高的氧化铝浸出率。

表 4 不同来源煤矸石对比试验

项目 批号	煤矸石来源	原料中 Al_2O_3 含量 (%)	原料中 Fe 含量 (%)	Al_2O_3 浸出率 (%)
7—3	抚顺西露天 矿西北郊	35.7	1.8	83.2
7—4	抚顺西露天 矿西北郊	35.7	1.8	83.6
7—7	抚顺西露天 矿选煤厂	30.21	8	86.9
7—8	抚顺西露天 矿选煤厂	30.21	8	84.2

另外，该方法亦适用于不同产地，不同成分的多种煤矸石进行结晶氯化铝的生产。

(5) 酸浸及反应的温度控制 氧化铝与盐酸作用，生成三氯化铝的反应是放热反应。进行中，温度急剧上升，直至沸腾。试验中发现，温升速度最高可达每分钟 $8-10^{\circ}\text{C}$ ，因此，温度控制不好，就会因料浆激烈沸腾而造成喷料事故。所以，在反应过程中，控制好温升速度是必要的。

(6) 结晶氯化铝中铁含量的控制 铁是结晶氯化铝中的主要杂质，需用离心分离。为了保证产品质量，就必须控制饱和溶液中铁在一定范围内。在我们试验条件下，离心时饱和溶液中铁在 60 毫克/毫升以下，产品结晶氯化铝中铁少于 0.3%。

在试验生产中，离出液是循环使用的，在循环过程中，铁含量逐渐增高，当铁含量高出一一定范围时，就不再继续循环了。此部分高

铁离出液可单独浓缩,其产品可用做净水剂。在运输方便情况下,此部分离出液可直接用于净水。

生产中,产品质量直接受原料中铁含量的影响,故不宜应用高铁原料。为提高产品质量,提高对高铁原料的适应性,在今后生产中,增加除铁工序是必要的,并为溶液中稀有金属镓的回收创造了条件。

二、聚合氯化铝

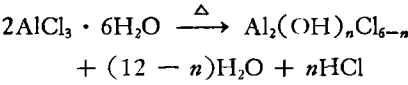
聚合氯化铝是一种新型的无机高分子混凝剂,它同一般的铝盐,如硫酸铝、氯化铝等相比,具有用量少,效能高,适应能力强等一系列优点,是一种很有前途的混凝剂,广泛用于生活饮用水、污水处理,还可代替硅酸乙酯应用于陶瓷型精密铸造中。这些产品,多数是液体。对包装、运输和管理方面都较困难。个别有固体的产品,也是由液体经过浓缩、干燥等过程制成的。原料多数是铝灰和铝矾土等。用煤矸石为原料生产固体聚合氯化铝,还属首次尝试。因此,试验研究简便的方法直接生产固体聚合氯化铝,以适应我国社会主义建设的需要,是有重大的现实意义的。

我们以结晶氯化铝为原料,经过热解、聚合等工艺过程即得到固体产品,工艺简单、操作方便、原料来源充足,从而为固体聚合氯化铝的大规模工业化生产开辟了新的途径。

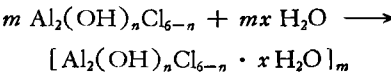
(一) 生产原理

当结晶氯化铝(AlCl₃·6H₂O),经过一定温度加热后,便解析出一定量的氯化氢气体和水份,而变成粉末状的产物(为便于与聚合物区别起见,可称为聚合氯化铝单体,简称熟料)。这些熟料是由不同碱化度的熟料混合组成,能溶解于水,但溶解的时间比较长。将熟料先用一定量的水搅拌,溶解并在较短时间内固化,形成树脂状的产物,即固体聚合氯化铝。这种聚合氯化铝易溶解于水中,发挥混凝效果,其反应机理,目前还不十分清楚,我们初步认为其反应式是:

热解过程



聚合过程



(二) 工艺条件探讨

1. 热解温度和时间关系 取一定量结晶氯化铝,经过一定温度和一定时间加热分解,其结果见表 5。

表 5 热解温度和时间关系

编 号	加热温度 (℃)	加热时间 (分)	减 重 (%)	溶于水 状况	碱化度 B(%)
1	175	45	28.0	溶	20.0
2	200	60	50.0	溶	62.5
3	200	45	45.0	溶	53.6
4	225	60	68.5	不溶	86.6
5	225	45	67.5	不溶	85.4
6	225	45	60.5	溶	78.7
7	225	20	27.0	溶	29.8
8	250	30	62.5	溶	81.5
9	250	25	67.0	不溶	85.1
10	250	20	39.0	溶	50.5
11	250	10	22.5	溶	29.2
12	275	15	36.5	溶	44.0

从表中看出,加热温度和时间对结晶氯化铝的分解关系很大,温度低则分解时间长,反之,则短。但加热过程中,不断搅拌可加快分解速度。如表中第 5、6 号,加热温度和时间相同,由于搅拌速度不同,结果差别大;第 8、9 号只是搅拌情况不同,加热时间短的减量反而多。

2. 不同碱化度熟料的溶解速度和温度关系 一般来说,常温下熟料在水中的溶解速度是不理想的,但加热可加速溶解。尤其是碱化度低时,溶解更快,见表 6。

3. 加热分解与碱化度、视比容的关系 结晶氯化铝加热分解后,由于放出氯化氢气体和水份而显著减重,但其体积改变很少,相应地视比容却明显地改变了。因此,测定熟料的视比容,就可以大致确定其碱化度的范

表 6 不同碱化度的溶解速度

编号	碱化度 B(%)	在下列温度下的溶解时间			
		常温	50℃	80℃	100℃
1	58.51	2 小时	45 分	20 分	加热过程中溶
2	65.00	3 小时	47 分	25 分	加热过程中溶
3	68.84	3.5 小时	67 分	35 分	5 分
4	72.22	4.5 小时	75 分	40 分	5 分
5	76.00	6 小时	3 小时	80 分	30 分
6	77.44	14 小时	3 小时以上	2 小时	30 分

围，这是工业生产中炉前快速控制产品质量的极好指标。

4. 熟料聚合时碱化度、视比容与加水量的关系 熟料溶于水的速度很缓慢，使用时不方便。然而事先聚合后的固体聚合氯化铝却很易溶于水，使用方便。从混凝效果来看，也是先聚合的较直接溶于水的效果好。聚合时的加水量与碱化度、视比容之间的关系见图 2。

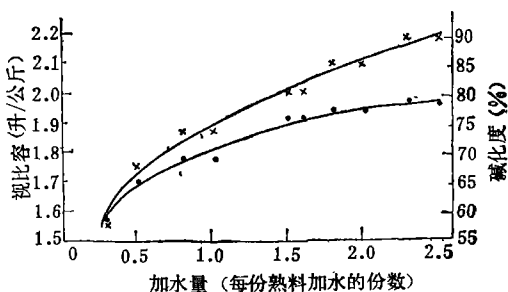


图 2 聚合时加水量与碱化度、视比容的关系

表 7 加热分解与碱化度、视比容的关系

编号	减重 (%)	熟料情况		$\frac{Al}{Cl}$	视比容 (毫升/克)	碱化度 (%)	以 1:5 溶 于水后 (pH)
		Al_2O_3 (%)	Cl (%)				
1	41.40	41.71	31.98	2.72	1.40	63.4	—
2	50.26	42.52	29.48	3.01	1.45	66.7	3.25
3	52.89	44.34	28.77	3.21	1.48	69.0	3.32
4	54.21	45.25	28.14	3.35	1.50	70.1	3.38
5	56.32	46.82	27.87	3.50	1.56	71.2	3.32
6	57.11	48.77	26.71	3.82	1.67	73.8	3.41
7	60.79	52.81	24.66	4.45	1.78	77.4	3.51
8	63.15	56.98	21.44	5.54	1.85	82.0	难溶于水

(三) 工艺流程

工艺流程如图 3。

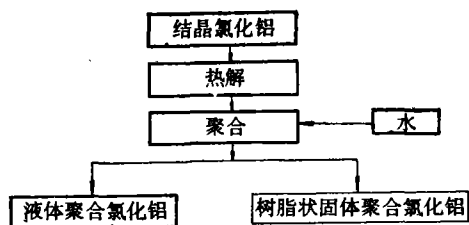


图 3

(四) 操作方法

首先在沸腾炉内加一层干燥的结晶氯化铝作底料，于热风炉点火同时 ($380 \pm 20^\circ C$)，开动鼓风机 ($500 \text{ m}^3/\text{时}$)，待沸腾床温度达到要求后 ($170 \pm 10^\circ C$)，陆续将 8.5 公斤结晶氯化铝通过振荡进料器向沸腾炉内加入 (炉顶温度 $85 \pm 5^\circ C$)，分解后的熟料，经溢流口流出至料桶 (~ 35 公斤/时)，桶内料满后，刮平，称重。视比容合格的即为熟料。

热解出的氯化氢气体和水蒸汽，经沸腾炉顶部引至吸收塔内，循环水从塔顶喷下，将气体洗涤吸收后，由塔底流入贮酸槽 (液温 $< 60^\circ C$)，再由循环泵打至塔顶，如此循环至酸度达到要求后，可作为酸浸用。

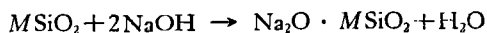
根据熟料的视比容，向聚合罐内先加水，再加熟料搅拌，至稠状时，放入铺有塑料布的池中，固化、干燥后，即为固体聚合氯化铝。

三、湿法水玻璃

(一) 生产原理

现行水玻璃生产主要有两种方法。一种是干法，以纯碱、石英砂为原料，经高温熔融制得。另一种是湿法，以烧碱和石英砂为原料，在 8 公斤/厘米^2 压力下，经六小时反应后制得。

我们试验方法属于湿法，其特点是基于煤矸石经盐酸处理后，渣中二氧化硅提高了活性，在较低压力 (或常压) 下，与液体烧碱反应生成水玻璃。反应式如下：



(二) 工艺流程

工艺流程如图 4。

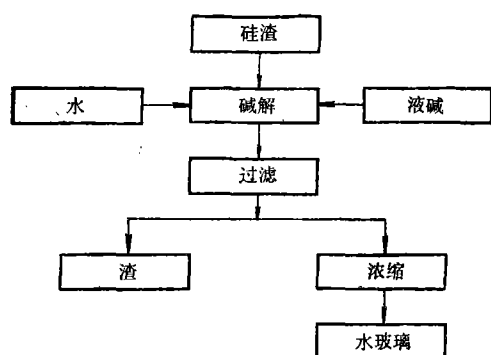


图 4

(三) 试验方法

将液体烧碱(42%)、水(或稀水玻璃)、酸浸后矸石渣($\sim 70\% \text{SiO}_2$)按一定配比($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.53$)打浆,然后进行碱解。蒸汽间接加热物料,当反应达到预定压力(2—2.5公斤/厘米²)和时间(1小时)后,放入沉降槽自然沉降,沉降后的清液真空抽滤,其渣用适量水进行洗涤,并通入直接蒸汽加温,促其沉降,经1—2次洗涤后,将渣放入水玻璃抽滤槽,抽滤水洗,然后将渣清除。所得湿法水玻璃广泛用于纸制品、铸造、电焊条、建筑部门。也是进一步生产白炭黑的原料。

(四) 试验结果及讨论

1. 不同配比的影响见表 8。

表 8 不同对比对转化率的影响

批 号	74—3	6—3	74—4	74—1
配 比	2.386	2.675	3.53	4.62
模 数	2.178	2.205	3.04	3.76
SiO_2 转化率(%)	85.9	82.4	86.1	81.5

从表中看出,选取不同配比,均可达到差不多相同的 SiO_2 转化率。因而,在生产中可

根据实际需要选择不同配比,制得所需要模数的水玻璃。该法主要特点是,可以直接在低压力下生产高模数水玻璃。

2. 反应压力的影响见表 9。

从表 9 看出,压力对 SiO_2 转化率影响甚微,因经酸浸后,矸石渣中 SiO_2 主要是活性的,所以在低压甚至常压中就可以进行反应。

表 9 反应压力对转化率的影响

批 号	74—5	74—7	74—3	6—1
反应压力 (公斤/厘米 ²)	0.9	1.8	2.1	2.5
反应时间(小时)	1	1	1	1
SiO_2 转化率(%) 以模数计算	83.3	89.0	85.9	84.3

从另一方面看,反应压力低时,水玻璃沉降速度很慢,压力提高,有利于水玻璃沉降分离。通过试验,我们认为选取反应压力为2—2.5 公斤/厘米²为好。

3. 煤矸石在酸浸时,氧化铝浸出率对 SiO_2 转化率的影响,见表 10。

表 10 氧化铝浸出率对 SiO_2 转化的影响

序 号	1	2	3	4	5	6	7
矸石中 Al_2O_3 浸出率(%)	0	32.2	39.8	52.5	63.5	76.5	90.4
SiO_2 转化率 (%)	17.8	38.8	45.1	51.5	65.7	74.2	85.5

注:表内数据系小试结果。在搅拌下常压煮沸一小时

4. 碱解后得到的反应清液(稀水玻璃),经浓缩后可制得成品水玻璃,共进行了二次试验,结果见表 11。

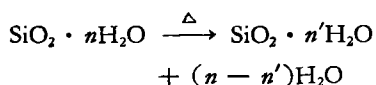
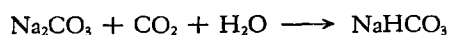
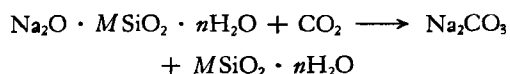
表 11 浓缩制成品水玻璃

项 目 批 号	投 料		设 备	条 件	产 品				
	体积(V)	比重(d)			重量(公斤)	模数(M)	波美度(Bé)	$\text{Na}_2\text{O}(\%)$	$\text{SiO}_2(\%)$
1	100	1.30	蒸汽夹套罐	常 压	100	3.13	1.40	8.663	26.19
2	330	1.25	"	"	310	2.90	1.43	10.04	28.22
	150	1.23							

四、沉淀法白炭黑

(一) 生产原理

我们根据吉林化工研究院合成橡胶研究室“关于沉淀法制白炭黑”的研究结果进行的,其反应原理如下:



(二) 原料

1. 水玻璃 采用以煤矸石为原料生产的湿法水玻璃。M:2.5—3.0; $d > 1.095$ 。

2. 二氧化碳 采用钢瓶液体二氧化碳。

3. 浓硫酸 98% (或盐酸 2N)。

(三) 工艺流程

工艺流程如图 5。

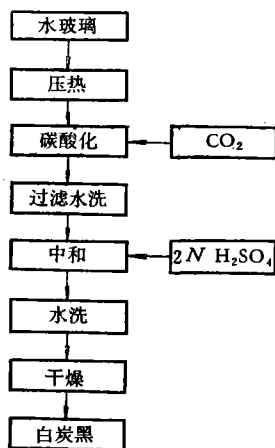


图 5

(四) 试验方法

根据吉林化工研究院所确定的沉淀法白

炭黑工艺条件,进行了十次试验,得到合格的白炭黑产品,主要用途可作橡胶补强剂。

将水玻璃调整比重后($d = 1.09—1.10$),蒸汽直接通入压热釜,待釜内表压达到要求时(2.5—2.8 公斤/厘米²),保持 35 分钟,然后放入保温沉降罐,沉降 12 小时,澄清后合格的水玻璃抽入碳酸化釜,搅拌并间接加热,控制温度($84 \pm 1^\circ\text{C}$),在 6 小时内均匀通入所需二氧化碳气体(35% V/V)。取样分析合格后,对碳酸化后的悬浊液进行离心分离,对固体进行水洗,水洗后的固体打浆,用 $2\text{NH}_4\text{SO}_4$ (或 2NHCl) 中和,以除去过量的碱 ($\text{pH}2—3$),离心分离、水洗、干燥,即为成品。

1976 年第二期更正

第 3 页倒数第 6 行“深揭猛批刘少奇、林彪、反革命修正主义……”,应为“深揭猛批刘少奇、林彪反革命修正主义……”。

第 15 页第 9 行“公共位宅”,应为“公共住宅”。

第 15 页倒数第 8 行至第 3 行“城镇”,应为“城镇”。

第 16 页“中国科学院沈阳林业土壤研究所”,应为“辽宁省林业土壤研究所”。

第 41 页表 1 下左第 5 行“绿藻门中丝状藻门中丝状藻类……”,应为“绿藻门中的一种丝状藻类……”。

第 41 页表 1 下右第 4—6 行“水温一般在 11—28℃,照度 1500—2000 流明,循环装置水温 11—28℃,照度 1500—2000 流明”,应为“水温一般在 11—24℃,照度 3000—5000 勒克斯,循环装置 11—28℃,照度 1500—2000 勒克斯”。