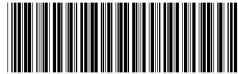


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103159492 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 19

(21) 申请号 201310132274. 1

(22) 申请日 2013. 04. 17

(71) 申请人 成都理工大学

地址 610059 四川省成都市二仙桥东三路 1
号

(72) 发明人 叶巧明 张军 刘菁 王燕
李彦来

(51) Int. Cl.

C04B 35/66 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火
材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种以硫铁尾矿为主要原料制备
半硅质耐火材料的方法。本发明制备半硅质耐火
材料的原料重量百分比为：硫铁尾矿 37~73%，石
英砂 27~63%；同时保证配合料中按重量百分比计
 Al_2O_3 为 15~30%， $\text{SiO}_2 \geq 65\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 3\%$ 。另
加占硫铁尾矿和石英砂总重量 0~2%（重量百分
比）的粘结剂和 5~8%（重量百分比）的水。原料
经过干燥，配料，粉磨，混合，陈腐，成型，干燥后在
1350℃~1410℃氧化气氛下烧制成主晶相为莫来
石的半硅质耐火材料。

1. 一种以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火材料的方法,其特征在于有如下工艺步骤:

- (1) 将硫铁尾矿在 80~120℃ 温度下烘干;
- (2) 将按步骤(1)准备好的硫铁尾矿与石英砂一起进行配料,原料配料重量百分比为: 硫铁尾矿 37~73%, 石英砂 27~63%, 同时保证配合料中按重量百分比计 Al_2O_3 为 15~30%, $\text{SiO}_2 \geq 65\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 3\%$;
- (3) 将按步骤(2)称量配料得到的物料置于球磨机中磨细至过 80 目筛;
- (4) 在经步骤(3)得到的物料中添加占该物料总重量 0~2% (重量百分比) 的粘结剂和 5~8% (重量百分比) 的水,并混合均匀;
- (5) 将按步骤(4)得到的配合料经陈腐、成型、干燥,制备成生坯;
- (6) 将按步骤(5)制备的生坯置于高温炉中缓慢升温至 1350℃~1410℃,在氧化气氛下保温 5~10 小时后烧成,缓慢冷却至常温;

根据权利要求 1 所述的一种以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火材料的方法,其特征在于所说的粘结剂为甲基纤维素或羧甲基纤维素。

2. 根据权利要求 1 所述的一种以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火材料的方法,其特征在于所制备的耐火材料的主要晶相为莫来石及少量方石英和石英。

3. 根据权利要求 1 所述的一种以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火材料的方法,其特征在于所制备的耐火材料产品呈桔黄色,色泽均匀,表面平整。

4. 产品耐火度 1600~1710℃,0.2MPa 荷重软化温度:1350~1440℃,耐火砖耐压强度:45~56MPa,密度:2.02~2.13g/cm³,显气孔率:12.14~15.65%,重烧线变化:0.10~3.31(1500℃,2h)。

一种以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及耐火材料制备领域，是一种以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火材料的方法。

背景技术

[0002] 硫铁尾矿是硫铁矿选矿后排出的废渣。长期以来硫铁尾矿作为废渣被排弃于地面或山沟，严重污染环境。同时从可持续发展的角度来看，硫铁尾矿也是一种潜在的二次资源，合理、有效地综合利用这些废弃资源，对于节约矿产资源和保护生态环境具有重要意义。

[0003] 我国硫铁尾矿废渣堆存量巨大。以全国六大硫铁矿区之一的四川省为例，其硫铁矿储量居全国第一，其中川南地区（宜宾、泸州两市）硫铁矿又占全省的 97%，预测储量达 45.2 亿吨，而尾矿量约占原矿的 60~70%。估算目前川南地区地面堆存的尾矿已达 1000 多万吨。由于各硫铁矿企业的选矿工艺流程、设备条件及技术水平相差较大，因此川南硫铁尾矿的化学成分波动较大。川南硫铁尾矿的化学组成为（重量百分比） SiO_2 30~52%， Al_2O_3 25~40%， CaO 0.2~2.0%， Fe_2O_3 0.6~19%， TiO_2 0.5~7.0%， SO_3 0.5~4.5%，其它杂质组分 1~5%。这种硫铁尾矿的主要矿物成分是高岭石，还含有少量锐钛型、黄铁矿和方解石等矿物杂质。该尾矿中较细的部分是半软质粘土，主要矿物成分为高岭石，含有锐钛矿、有机质、水云母等及未被选出的黄铁矿，黄铁矿含量较少。而较粗的部分则形成尾砂，灰白色颗粒，粒度一般在 1~5 mm，很难水化，属硬质黏土，其间嵌有未裂开的黄铁矿。

[0004] 从以上川南硫铁尾矿的化学组成可见，其最主要的化学成分是 Al_2O_3 和 SiO_2 。 Al_2O_3 - SiO_2 二元相图是硅酸铝质耐火材料中的基础相图，也是该体系耐火材料的基础。硅酸铝质耐火材料的化学组成、相组成和耐火材料性能之间存在着内在联系。当粘土中的 Al_2O_3 含量为 20%~50% 时，可根据下式近似计算其耐火度 t ：

$$t = (360 + \text{Al}_2\text{O}_3 - R) / 0.228 \quad (1-1)$$

式中： Al_2O_3 ——把粘土中的 Al_2O_3 和 SiO_2 总量换算为 100% 时，所 Al_2O_3 占的质量分数；
 R ——其它杂质的质量分数。

[0005] 以上述硫铁尾矿化学组成的平均值为计算依据，根据(1-1)式计算出硫铁尾矿的耐火度为 1690℃。此外实际分析测试了一个硫铁尾矿样品，其化学组成（重量百分比）为： SiO_2 38.41%， Al_2O_3 32.40%， CaO 3.02%， TiO_2 4.01%， MgO 0.76%， Fe_2O_3 1.91%， Na_2O :0.16%， K_2O 0.35%， SO_3 0.92%，烧失量 14.30%，余量为其他微量成分。以此为计算依据计算出该硫铁尾矿的耐火度为 1703℃。因此，从理论上说，可以使用硫铁尾矿制备硅酸铝体系耐火材料。在硅酸铝体系耐火材料中一般可按 Al_2O_3 含量将耐火材料分为半硅质耐火材料 (Al_2O_3 15~30%)、粘土质耐火材料 (Al_2O_3 30~48%)、高铝质耐火材料 (Al_2O_3 >48%) 三类。

[0006] 应该说明的是，资料所提供的化学组成为（重量百分比） SiO_2 30~52%， Al_2O_3 25~40%， CaO 0.2~2.0%， Fe_2O_3 0.6~19%， TiO_2 0.5~7.0%， SO_3 0.5~4.5%，其它杂质组分 1~5% 的硫铁尾矿中 Fe_2O_3 过高的部分是不适宜用来制备耐火材料的，因为原料中的高 Fe_2O_3 含

量会严重影响耐火材料的耐火度等使用性能。但是实际考察表明硫铁尾矿化学组成中 Fe_2O_3 含量高的那部分都是仅采用重选法对硫铁矿原矿进行选矿所产生的尾矿，其中含有相当多未选出的黄铁矿，该尾矿为几十年来产生并堆存下来的老尾矿。目前有些企业对这种尾矿进行再次选矿，既回收了硫，产生经济效益，又使硫铁尾矿中的 Fe_2O_3 含量大大下降。随着选矿技术的更新，现在很多企业都采用重浮联选工艺进行硫铁矿选矿操作，使尾矿中残余的黄铁矿降到了很低的水平，即降低了 Fe_2O_3 含量，为硫铁尾矿综合利用提供了一定的条件。

[0007] 本发明制备半硅质耐火材料的主要原料是硫铁尾矿及石英砂。为了保证所制备的耐火材料具有良好的性能，要求制品中 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 3\%$ 。从目前硫铁矿选矿技术水平来说，这个要求是完全可以达到的。而对于长期堆存下来的老尾矿则可以通过再次选矿达到这个要求。因此以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火材料是完全可行。

[0008] 从检索到的文献看，有一些以尾矿为主要原料制备各种耐火材料的相关报导，但未见以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火材料的相关技术。

发明内容

[0009] 本发明的目的是利用硫铁尾矿制备出性能良好的耐火材料，使硫铁尾矿得到综合利用，既能解决硫铁尾矿带来的环境污染，又能创造出经济价值。

[0010] 本发明的以硫铁尾矿为主要原料制备半硅质耐火材料的方法，有如下工艺步骤：

(1) 原料准备：将硫铁尾矿在 80~120℃ 温度下烘干。

[0011] (2) 配料：将按步骤(1)准备好的硫铁尾矿与石英砂一起进行配料，原料配料重量百分比为：硫铁尾矿 37~73%，石英砂 27~63%；同时保证配合料中按重量百分比计 Al_2O_3 为 15~30%， $\text{SiO}_2 \geq 65\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 3\%$ 。此外要求所使用石英砂中 SiO_2 含量按重量百分比计大于 90%。

[0012] (3) 粉磨：将按步骤(2)称量配料得到的物料置于球磨机中磨细至过 80 目筛。

[0013] (4) 混合：在经步骤(3)得到的物料中添加占该物料总重量 0~2% (重量百分比) 的粘结剂和 5~8% (重量百分比) 的水，并混合均匀。所述的粘结剂为甲基纤维素或羧甲基纤维素。

[0014]

(5) 陈腐：将经步骤(4)混合均匀的混合料陈腐 24 小时以上，以增加其可塑性。

[0015] (6) 成型：将陈腐后的物料置于模具中通过压砖机压制成型，制成生坯。

[0016] (7) 干燥：将生坯放于通风处阴干或在 80~150℃ 温度下干燥至含水率为 1~2%。

[0017] (8) 烧成：将按步骤(7)制备的砖坯于高温炉中缓慢升温至 1350℃ ~ 1410℃，在氧化气氛下保温 5~10 小时后烧成，缓慢冷却至常温。

[0018] 由于硫铁尾矿中含有少量未选出硫铁矿，高温烧成时会有硫排放出来，为了防止环境污染，一方面要提高选矿工艺技术，减少尾矿中的硫含量；另一方面在硫铁尾矿熟料煅烧与耐火材料烧成过程中应进行烟气脱硫。

[0019] 按上述配料方案和工艺步骤制备的半硅质耐火材料制品呈桔黄色，表面平整、色泽均匀，主晶相为莫来石及少量方石英和石英。产品的主要性能为：产品耐火度 1600~1710 ℃，0.2MPa 荷重软化温度：1350~1440 ℃，耐压强度：45~56MPa，密度：2.02~2.13g/cm³，显气孔率：12.14~15.65%，重烧线变化：0.10~3.31(1500℃, 2h)。

[0020] 本发明的主要特点与优势在于：

(1) 使用工业废渣——硫铁尾矿为主要原料,添加石英砂制备半硅质耐火材料,降低了产品成本,并可实现变废为宝,有效地缓解因硫铁尾矿长期堆放和氧化带来的环境危害。

[0021] (2) 由于硫铁尾矿中含有少量 Fe_2O_3 、 FeO 、 CaO , 不需要另外加入矿化剂。

具体实施方式

[0022] 以下结合具体实例对本发明进行进一步阐述,但并不限制本发明。

[0023] 实施例 1

所使用硫铁尾矿取自川南地区某企业小型重浮联选的浮选槽内,其化学成分重量百分比为: SiO_2 38.41%, Al_2O_3 32.40%, CaO 3.02%, TiO_2 4.01%, MgO 0.76%, Fe_2O_3 1.91%, Na_2O :0.16%, K_2O 0.35%, SO_3 0.92%, 烧失量 14.30%, 余量为其他微量组成。所用石英砂品位较低,其化学成分重量百分比为: SiO_2 90.93%, Al_2O_3 4.98%, CaO 0.07%, TiO_2 0.57%, MgO 0.18%, Fe_2O_3 0.60%, K_2O 0.71%, SO_3 0.16%, 烧失量 3.8%。使用该硫铁尾矿制备半硅质耐火材料的工艺步骤如下:

(1) 分别将硫铁尾矿和石英砂在 80~120℃温度下烘干 4 小时。

[0024] (2) 按重量百分比为:硫铁尾矿 40%, 石英砂 60% 称量原料,并置于球磨机中磨细至过 80 目筛。

[0025] (3) 在按步骤(2)配制的物料中添加占该物料总重量 8% (重量百分比)的水,混合搅拌均匀,陈腐 24 小时。

[0026] (4) 将陈腐后的物料置于模具中用压砖机压制成生坯,成型压力为 140MPa。

[0027] (5) 在 80~150℃温度下将砖坯干燥至含水率为 1~2%。

[0028] (6) 将干燥好的生坯于窑炉中缓慢升温至 1400±5℃,在氧化气氛下保温 6 小时后烧成,缓慢冷却至常温即为本发明的产品。

[0029] 所制备的产品呈桔黄色,表面平整、色泽均匀。产品的主要性能如下:耐火度 1650℃,0.2MPa 荷重软化温度 1360℃,耐压强度 52Mpa,密度 2.043g/cm³,显气孔率 14.14%,重烧线变化 2.07%(1500℃,2h)。X 射线粉晶衍射物相分析表明该产品的主要晶相是莫来石和方石英。

[0030] 实施例 2

所使用硫铁尾矿取自川南地区某企业小型重浮联选的浮选槽内,其化学成分重量百分比为: SiO_2 38.41%, Al_2O_3 32.40%, CaO 3.02%, TiO_2 4.01%, MgO 0.76%, Fe_2O_3 1.91%, Na_2O :0.16%, K_2O 0.35%, SO_3 0.92%, 烧失量 14.30%, 余量为其他微量组成。所用石英砂为普通石英砂,化学成分重量百分比为: SiO_2 97.62%, Al_2O_3 1.30%, CaO 0.05%, TiO_2 0.09%, MgO 0.07%, Fe_2O_3 0.12%, K_2O 0.37%, Na_2O 0.35%。使用该硫铁尾矿制备半硅质耐火材料的工艺步骤如下:

(1) 分别将硫铁尾矿和石英砂在 80~120℃温度下烘干 4 小时。

[0031] (2) 按重量百分比为:硫铁尾矿 55%, 石英砂 45% 称量原料,并置于球磨机中磨细至过 80 目筛。

[0032] (3) 在按步骤(2)配制的物料中添加占该物料总重量 8% (重量百分比)的水,混合搅拌均匀,陈腐 24 小时。

[0033] (4) 将陈腐后的物料置于模具中压砖机压制成生坯,成型压力为 140MPa。

[0034] (5) 在 80~150℃温度下将砖坯干燥至含水率为 1~2%。

[0035] (6) 将干燥好的生坯于窑炉中缓慢升温至 1400±5℃,在氧化气氛下保温 6 小时后烧成,缓慢冷却至常温即为本发明的产品。

[0036] 所制备的产品呈桔黄色,表面平整、色泽均匀。产品的主要性能如下:耐火度 1670℃,0.2MPa 荷重软化温度 1380℃,耐火砖耐压强度 48Mpa,密度 2.039g/cm³,显气孔率 15.3%,重烧线变化 1.99% (1500℃,2h)。X 射线粉晶衍射物相分析表明该产品的主要晶相是莫来石和方石英。