

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 10 月 8 日 (08.10.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/149703 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01G 49/00 (2006.01) C21C 7/064 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/075680
- (22) 国际申请日: 2015 年 4 月 1 日 (01.04.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410135459.2 2014 年 4 月 4 日 (04.04.2014) CN
- (71) 申请人: 四川大学 (SICHUAN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。
- (72) 发明人: 杨林 (YANG, Lin); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。罗显明 (LUO, Xianming); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。张志业 (ZHANG, Zhiye); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。罗蜀峰 (LUO, Shufeng); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。王辛龙 (WANG, Xin-

long); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。马先林 (MA, Xianlin); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。陈晓东 (CHEN, Xiaodong); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。付全军 (FU, Quanjun); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段 24 号, Sichuan 610065 (CN)。

(74) 代理人: 成都希盛知识产权代理有限公司 (SISUN INTELLECTUAL PROPERTY AGENT CO., LTD.); 中国四川省成都市高新区创业路 16 号火炬大厦 1 栋 9 层 (中国四川省成都市永丰路 6 号衣冠庙邮局 A-37 信箱), Sichuan 610041 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CALCIUM FERRITE

(54) 发明名称: 铁酸钙的制备方法

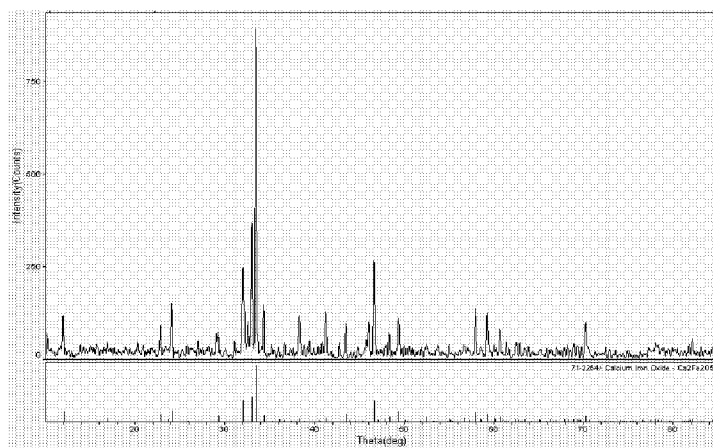


图 1 / FIG.1

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing calcium ferrite, and relates to the technical field of metallurgy. The technical problem to be solved by the present invention is to provide a method for preparing calcium ferrite. The method comprises the following steps: (a) mixing gypsum, pyrite and an iron supplement to obtain a mixed material, wherein the molar ratio of calcium sulphate in gypsum to ferrous disulfide in pyrite to iron elements in the iron supplement is 1:(0.1-2.5):(0-2), the molar ratio of calcium elements to iron elements in the mixed material is 1:(1-2.5), the water content of the gypsum is less than 10wt%, and the water content of the pyrite is 0.1-15wt%; and (b) roasting the mixed material for 0.1-4 hours at a roasting temperature of 900-1500°C under a protective atmosphere, and after the roasting is finished, cooling to obtain calcium ferrite, wherein the protective atmosphere is an inert atmosphere or a reductive atmosphere or a weak oxidative atmosphere with an oxygen content of less than 5wt %.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2015/149703 A1

SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

根据细则 4.17 的声明:

- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明涉及铁酸钙的制备方法, 属于冶金技术领域, 本发明所要解决的技术问题是提供一种铁酸钙的制备方法, 该方法包括如下步骤: (a) 取石膏、硫铁矿和铁补充剂, 混合得到混合物料; 其中, 按摩尔比石膏中硫酸钙: 硫铁矿中二硫化亚铁: 铁补充剂中铁元素 = 1: 0.1~2.5: 0~2, 并且按摩尔比混合物料中钙元素: 铁元素 = 1: 1~2.5, 所述石膏的含水率小于 10wt%, 所述硫铁矿的含水率为 0.1~15wt%; (b) 于保护气氛下将混合物料进行焙烧, 焙烧温度为 900~1500°C, 焙烧时间为 0.1~4h, 焙烧完毕, 冷却得到铁酸钙; 其中, 所述保护气氛为惰性气氛、还原性气氛或氧气含量小于 5wt% 的弱氧化性气氛。

铁酸钙的制备方法

技术领域

本发明涉及铁酸钙的制备方法，属于脱磷剂技术领域。

背景技术

众所周知，磷在钢中通常是有害元素，含量过高会使钢产生冷脆现象而影响钢材机械性能。目前脱磷剂中，铁酸钙具有较为明显的优势，由于其具有较好的流动性，可加速石灰的溶解，因而不须再用萤石助熔。另外，铁酸钙氧化性较强，与氧化物脱磷剂相比，非脱磷途径耗氧量少，且具有良好的脱磷动力学条件，实现无氟炼钢，炉衬侵蚀减少，对环境污染减轻。同时，由于铁酸钙化渣好、冶炼平稳、减少钢水飞溅，从而可以提高钢收率 1% 左右，铁酸钙还能够有效改善转炉冶炼工艺，快速化渣，高效脱磷率，从而实现冶炼时间缩短。

申请号 CN201210226364.2 的中国专利申请公开了一种炼钢脱磷剂及其制备方法，其采用富含氧化钙和氧化铁的工业废弃物作为原料，经破碎、混合、搅拌，并在 1500~1550℃ 下熔炼，熔融出炉后结晶冷却得到铁酸钙脱磷剂。该发明虽然处理了大量含氧化钙和氧化铁的废渣，但经高温反应熔出后依然会得到大量的高温废渣，而废渣不能得到有效的利用，不仅造成资源浪费，还可能造成环境污染；同时该工艺反应温度达到 1500℃，能耗和生产成本较高。

因此，如何降低能耗和生产成本，同时避免资源浪费和环境污染的炼钢脱磷剂制备方法成为本领域迫切需要解决的技术难题。

俄罗斯、巴西、加拿大、澳大利亚、印度、美国和中国等国的硫铁矿资源丰富，占世界大部分的总储量。硫铁矿的主要成分为二硫化亚铁，长期以来硫铁矿都主要是生产硫酸的主要原料，尤其作为有色金属行业中的副产尾矿，其中铁资源利用率非常低，造成大量的有效资源浪费。因此，开发硫铁矿应用的新工艺就显得尤为重要。

石膏中主要成分为硫酸钙，随着各国工业的发展，各种工业副产石膏产量也迅速增加，包括燃煤火力发电产生的脱硫石膏，湿法磷酸生产排放的磷石膏及盐石膏、柠檬酸石膏、氟石膏、芒硝石膏和钛石膏等，尤其是脱硫石膏和磷石膏的排放量最为巨大。工业副产石膏由于含有各种有害杂质，其大量堆存严重影响和威胁各地区的生态环境。因此工业副产石膏规模化处理不仅可为实现工业的可持续发展做出贡献，还能避免占用宝贵的土地资源 and 环境污

染，意义十分重大。

与本发明具有典型对比的技术文件如下：

其中，申请号为 201210226364.2 的中国专利提出了一种炼钢脱磷剂及其制备方法，其采用富含氧化钙和氧化铁的工业废弃物作为原料，经破碎、混合、搅拌，并在 1500~1550℃ 温度下熔炼，熔融出炉后结晶冷却得到铁酸钙脱磷剂。该发明虽然处理了大量含氧化钙和氧化铁的废渣，经高温反应熔出后依然会得到大量的高温废渣，该废渣不能得到有效的利用，造成资源浪费，还可能造成环境污染；同时该工艺反应温度达到 1500℃，能耗较高，增加生产成本。

申请号为 201210042150.X 的中国专利是采用硫铁矿还原分解石膏制硫酸，烟气用于制硫酸，该专利申请作为本发明申请人的前期工作，其目的是提供一种制备硫酸的方法，而利用该方法得到的残渣中氧化钙比例非常大，铁含量非常低，不符合 YBT4266-2011 标准，即该申请得到的固体渣不是预熔型铁酸钙，不能作为炼钢用脱磷造渣剂，而只能用作水泥原料，利用率和附加值都较低。

申请号为 EP0004568A1 的欧洲专利提出了一种采用天然石膏或者磷石膏制硫酸方法，其反应条件是在 700~1100℃ 得到的产物为二氧化硫和水泥熟料，其中水泥熟料主要物质为硅酸三钙、硅酸二钙和硅酸四钙等硅酸钙盐。对比上述申请号为 201210226364.2 的中国专利，氧化钙和氧化铁在 1500~1550℃ 温度下熔炼可以得到铁酸钙。该发明主要是采用硫铁矿与石膏反应制备硫酸，同时得到水泥熟料，其中硫元素得到了充分的利用，但是铁和钙作为水泥熟料，利用价值较低，浪费大量有价值的资源。

公开号为(CN1227190A)的专利申请公开了一种制备用于氯化氢净化剂的钙-铁氧化物复合颗粒；即该申请提供的钙-铁氧化物是复合颗粒，其中主要成分是氧化钙、三氧化二铁、铁酸钙，并且是作为氯化氢净化剂使用，那么其必须满足 BET 比表面积为 0.1-100m²/g、且以包含在钙-铁氧化物复合颗粒中的铁原子全部数量计不低于 50%的铁原子与钙原子结合在一起形成铁酸钙铁相。

发明内容

本发明解决的技术问题是提供一种铁酸钙的新的制备方法。

本发明铁酸钙的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

(a) 取石膏、硫铁矿和铁补充剂，混合得到混合物料；

其中，按摩尔比石膏中硫酸钙:硫铁矿中二硫化亚铁:铁补充剂中铁元素=1:0.1~2.5:0~2，

并且按摩尔比混合物料中钙元素:铁元素=1:1~2.5, 所述石膏的含水率小于 10wt%, 所述硫铁矿的含水率为 0.1~15wt%;

(b) 于保护气氛下将混合物料进行焙烧, 焙烧温度为 900~1500℃, 焙烧时间为 0.1~4h, 焙烧完毕, 冷却得到铁酸钙;

其中, 所述保护气氛为惰性气氛、还原性气氛或氧气含量小于 5wt%的氧化性气氛。

本发明中所述铁补充剂即为能够提供铁元素的物质。

本发明步骤(a)中硫铁矿中铁元素与石膏中钙元素的含量达到了制备铁酸钙的要求, 即按摩尔比混合物料中钙元素:铁元素=1:1~2.5, 则可以不加入铁补充剂; 若硫铁矿中铁元素与石膏中钙元素的含量未达到制备硫铁矿的要求, 即铁元素的量较少时, 即按摩尔比混合物料中钙元素:铁元素小于 1:1, 则需要加入铁补充剂, 补充铁元素, 以达到制备铁酸钙的要求, 即按摩尔比混合物料中钙元素:铁元素=1:1~2.5。

为了充分利用各种副产品石膏, 优选本发明步骤(a)中的所述石膏优选为无水石膏、半水石膏、磷石膏、脱硫石膏、氟石膏、柠檬酸石膏、镍石膏、钛白粉副产石膏、天然石膏和硬石膏中的至少一种。

更进一步地, 优选所述石膏为含水率为 0.1~10wt%的半水石膏或为无水石膏。

为了充分利用石膏中的钙元素, 所述铁补充剂优选为铁元素的含量大于 25wt%的物质。

更进一步地, 铁补充剂优选含氧化亚铁、四氧化三铁、氧化铁、碳酸铁、硫酸亚铁、硫酸铁和铁中的至少一种。

为了充分利用铁元素和钙元素, 按摩尔比所述混合物料中优选钙元素:铁元素=1:0.3~1:0.5~1。

为了节约能源, 所述焙烧温度优选为 1000~1200℃; 焙烧温度更优选为 1100℃。所述焙烧时间优选为 1~2h。

考虑到保护气氛的来源, 优选易得的气体, 故所述保护气氛优选为氮气、二氧化碳和二氧化硫中的至少一种。

所述保护气氛更优选为氮气、一氧化碳和二氧化硫的混合气氛; 或为二氧化碳、一氧化碳和二氧化硫的混合气氛; 或为氮气、二氧化碳、一氧化碳和二氧化硫的混合气氛。

所述保护气氛还优选为气体 A、氧气和二氧化硫的混合气氛, 其中, 所述气体 A 为氮气、二氧化碳和一氧化碳中的至少一种, 所述氧气的含量小于 5wt%。

本发明铁酸钙的制备方法中, 焙烧后除了得到铁酸钙, 还得到尾气二氧化硫, 二氧化硫

用于制硫酸或硫磺。

本发明铁酸钙的制备方法具有以下优点：

1、本发明采用的是硫铁矿还原分解石膏制备铁酸钙，其反应转化率高，得到铁酸钙纯度高，磷硫氟杂质含量低。

2、本发明采用的是硫铁矿还原分解石膏制备铁酸钙，所采用的石膏可以为工业副产品石膏，如磷石膏、脱硫石膏等，有效利用了大量的副产工业石膏，充分的利用了工业废渣，而且本发明原料的转化率高。

3、本发明采用的是硫铁矿还原分解石膏制备铁酸钙，其反应温度相比目前工艺较低，同时工艺简单，对环境友好。

4、本发明工艺适合于大规模的生产，它具有操作简单，易于控制，资源循环利用，便于推广等特点。

5、本发明得到的产品为铁酸钙、硫酸或硫磺，其不仅能有效利用原料中的硫元素，还充分利用了原料中的钙和铁两种元素，充分利用原料中的各种元素，气相富含 SO_2 用于制硫酸或硫磺，固相组分为铁酸钙产品，其中含有少量的硅、铝等杂质不仅不会影响铁酸钙性能，还能提高其脱磷造渣性能，得到的铁酸钙附加值较高，实现的原料的充分利用，同时又能够提供一条硫铁矿利用的新途径，有利于该工艺的推广应用。

本发明申请人长期致力于磷化工、冶金领域的研究，创造性地将磷化工领域的废渣——石膏，同时采用铁资源利用率非常低的硫铁矿（有色金属行业中副产尾矿）为原料首次成功地制备了冶金领域急需的低成本脱磷剂——铁酸钙（利用本发明方法制得的铁酸钙较现市售铁酸钙的成本降低了 80%），可见，本发明不仅回收利用了磷石膏和铁资源利用率非常低的硫铁矿，而且解决了钢铁企业一直渴望解决的提供低成本铁酸钙的技术难题。

附图说明

图 1 为实施例 1 所得铁酸钙产品的 XRD 谱图。

图 2 为利用申请号 CN201210042150.X 的中国专利申请公开的方法所得残渣的 XRD 谱图。

图 3 为实施例 3 所得铁酸钙产品的 XRD 谱图。

具体实施方式

本发明铁酸钙的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

（a）取石膏、硫铁矿和铁补充剂，混合得到混合物料；

其中,按摩尔比石膏中硫酸钙:硫铁矿中二硫化亚铁:铁补充剂中铁元素=1:0.1~2.5:0~2,并且按摩尔比混合物料中钙元素:铁元素=1:1~2.5,所述石膏的含水率小于 10wt%,所述硫铁矿的含水率为 0.1~15wt%;

(b) 于保护气氛下将混合物料进行焙烧,焙烧温度为 900~1500℃,焙烧时间为 0.1~4h,焙烧完毕,冷却得到铁酸钙;

其中,所述保护气氛为惰性气氛、还原性气氛或氧气含量小于 5wt%的氧化性气氛。

本发明中所述铁补充剂即为能够提供铁元素的物质。

本发明步骤(a)中硫铁矿中铁元素与石膏中钙元素的含量达到了制备铁酸钙的要求,即按摩尔比混合物料中钙元素:铁元素=1:1~2.5,则可以不加入铁补充剂;若硫铁矿中铁元素与石膏中钙元素的含量未达到制备硫铁矿的要求,即铁元素的量较少时,即按摩尔比混合物料中钙元素:铁元素小于 1:1,则需要加入铁补充剂,补充铁元素,以达到制备铁酸钙的要求,即按摩尔比混合物料中钙元素:铁元素=1:1~2.5。

为了充分利用各种副产品石膏,优选本发明步骤(a)中的所述石膏优选含无水石膏、半水石膏、磷石膏、脱硫石膏、氟石膏、柠檬酸石膏、镍石膏、钛白粉副产石膏、天然石膏和硬石膏中的至少一种。

更进一步地,优选所述石膏为含水率为 0.1~10wt%的半水石膏或为无水石膏。

为了充分利用石膏中的钙元素,所述铁补充剂优选为铁元素的含量大于 25wt%的物质;

更进一步地,铁补充剂优选含氧化亚铁、四氧化三铁、氧化铁、碳酸铁、硫酸亚铁、硫酸铁和铁中的至少一种。

为了充分利用铁元素和钙元素,按摩尔比所述混合物料中优选钙元素:铁元素=1:0.3~1:0.5~1。

为了节约能源,所述焙烧温度优选为 1000~1200℃;焙烧温度更优选为 1100℃。所述焙烧时间优选为 1~2h。

考虑到保护气氛的来源,优选易得的气体,故所述保护气氛优选为氮气、二氧化碳和二氧化硫中的至少一种。

所述保护气氛更优选为氮气、一氧化碳和二氧化硫的混合气氛;或为二氧化碳、一氧化碳和二氧化硫的混合气氛;或为氮气、二氧化碳、一氧化碳和二氧化硫的混合气氛。

所述保护气氛还优选为气体 A、氧气和二氧化硫的混合气氛,其中,所述气体 A 为氮气、二氧化碳和一氧化碳中的至少一种,所述氧气的含量小于 5wt%。

本发明铁酸钙的制备方法中，焙烧后除了得到铁酸钙，还得到尾气二氧化硫，二氧化硫用于制硫酸或硫磺。

本发明实际上解决了人们一直渴望解决但始终未能获得成功的技术难题——即提供一种成本低廉的铁酸钙的制备方法；本领域技术人员公知，相对于其他脱磷剂而言，铁酸钙作为脱磷剂使用具有较为明显的优势(参见本发明背景技术部分)，钢铁企业为了冶炼优质钢必须选用高品质脱磷剂铁酸钙，目前关于本发明生产脱磷造渣剂铁酸钙的制备方法的报道几乎没有，而铁酸钙的售价较高，这给钢铁企业造成了很大的经济压力，因此钢铁企业一直渴望出现成本低廉的预熔型铁酸钙(符合 YBT4266-2011 标准的铁酸钙产品)。本发明申请人长期致力于磷化工、冶金领域的研究，创造性地将磷化工领域的废渣——石膏，同时采用铁资源利用率非常低的硫铁矿(有色金属行业中副产尾矿)为原料首次成功地制备了冶金领域急需的低成本脱磷剂——铁酸钙(利用本发明方法制得的铁酸钙较现市售铁酸钙的成本降低了 80%)，可见，本发明不仅回收利用了磷石膏和铁资源利用率非常低的硫铁矿，而且解决了钢铁企业一直渴望解决的提供低成本铁酸钙的技术难题。

下面结合实施例对本发明的具体实施方式做进一步的描述，并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之内。

实施例 1 铁酸钙的制备

(a) 将含水率为 3wt% 的半水磷石膏与含水率为 15wt% 的硫铁矿研磨均匀，硫铁矿中的有效成分二硫化亚铁和磷石膏中的有效成分硫酸钙的摩尔比为 0.4:1，添加铁补充剂为四氧化三铁，四氧化三铁与石膏中硫酸钙摩尔比为 0.5:1，得到混合物料；

(b) 将该混合物料加入温度 950℃ 的反应器中，在保护气氛(氮气、一氧化碳和二氧化硫)下，焙烧 4h，固相经冷却得到铁酸钙，产生的二氧化硫尾气制硫酸或硫磺。

经测定，实施例 1 中硫铁矿分解率为 95%，磷石膏的分解率为 90%，制得的铁酸钙中按摩尔比铁元素:钙元素=2.1:1。

此外，本发明得到的产品中有的块状的，有的是粉末状的，即其对粒径和比表面积均没有特别的要求。而背景技术中提及的公开号为 CN1227190A 的专利申请，其目的在于制备一种用于氯化氢净化剂的钙-铁氧化物复合颗粒，主要成分是氧化钙、三氧化二铁、铁酸钙，并且是作为氯化氢净化剂使用，那么其必须满足 BET 比表面积为 0.1-100m²/g、且以包含在钙-铁氧化物复合颗粒中的铁原子全部数量计不低于 50% 的铁原子与钙原子结合在一起形成铁酸钙铁相；即该申请中钙-铁氧化物对粒径及比表面积有一定的要求且是由多种物质组成的复合物。

图 1 为实施例 1 所得铁酸钙产品的 XRD 谱图, 由图 1 可知, 本发明制备的铁酸钙属于单独铁酸钙组分 (与图中铁酸钙标准图谱对比, 所有峰型吻合), 即本发明所得铁酸钙中不存在氧化钙和三氧化二铁等其他混合组分。可见, 本发明所制备的铁酸钙与公开号为 CN1227190A 的专利申请中公开的钙-铁氧化物复合颗粒是不同的物质, 其作用完全不同, 应用领域也完全不同。

申请号 CN201210042150.X 的中国专利申请公开了一种采用硫铁矿还原分解石膏制硫酸的方法, 其烟气用于制硫酸, 该专利申请作为本发明申请人的前期工作, 其目的是提供一种制备硫酸的方法, 图 2 为该申请所得残渣的 XRD 谱图, 可见利用该方法得到的残渣中氧化钙比例非常大, 铁含量非常低, 不符合 YBT4266-2011 标准, 即该申请得到的固体渣不是预熔型铁酸钙, 不能作为炼钢用脱磷造渣剂, 而只能用作水泥原料。

实施例 2 铁酸钙的制备

(a) 将含水率为 0.1wt% 的无水磷石膏与含水率为 10wt% 的硫铁矿研磨均匀, 硫铁矿中的有效成分二硫化亚铁和磷石膏中的有效成分硫酸钙的摩尔比为 0.1:1, 添加铁补充剂为氧化亚铁, 氧化亚铁与石膏中硫酸钙摩尔比为 2:1, 得到混合物料;

(b) 将该混合物料加入温度 1100℃ 的反应器中, 在保护气氛 (氮气、二氧化碳和二氧化硫) 下, 焙烧 2.0h, 固相经冷却得到铁酸钙, 产生的二氧化硫尾气制硫酸或硫磺。

经测定, 实施例 2 中硫铁矿分解率为 99%, 磷石膏的分解率为 95%, 制得的铁酸钙中按摩尔比铁元素:钙元素=2.21:1。

实施例 3 铁酸钙的制备

(a) 将含水率为 5wt% 的柠檬酸石膏与含水率为 5wt% 的硫铁矿研磨均匀, 硫铁矿中的有效成分二硫化亚铁和石膏中的有效成分硫酸钙的摩尔比为 1.5:1, 添加铁补充剂为硫酸铁, 硫酸铁与石膏中硫酸钙摩尔比为 0.1:1, 得到混合物料;

将该混合物料加入温度 1300℃ 的反应器中, 在保护气氛 (氮气、4wt% 氧气和二氧化硫) 下, 焙烧 1.5h, 固相经冷却得到铁酸钙, 产生的二氧化硫尾气制硫酸或硫磺。

经测定, 实施例 3 中硫铁矿分解率为 90%, 柠檬酸石膏的分解率为 97%, 制得的铁酸钙中按摩尔比铁元素:钙元素=1.45:1。

图 3 为实施例 3 所得铁酸钙产品的 XRD 谱图, 由图 3 可知, 本发明制备的铁酸钙属于单独铁酸钙组分 (与图中铁酸钙标准图谱对比, 所有峰型吻合)。

实施例 4 铁酸钙的制备

(a) 将含水率为 8wt% 的钛白粉副产石膏与含水率为 1wt% 的硫铁矿研磨均匀, 硫铁矿中的有效成分二硫化亚铁和石膏中的有效成分硫酸钙的摩尔比为 2:1, 得到混合物料;

(b) 将该混合物料加入温度 1400℃ 的反应器中, 在保护气氛 (氮气、4wt% 氧气和二氧化硫) 下, 焙烧 1.0h, 固相经冷却得到铁酸钙, 产生的二氧化硫尾气制硫酸或硫磺。

经测定, 实施例 4 中硫铁矿分解率为 90%, 钛白粉副产石膏的分解率为 99.5%, 制得的铁酸钙中按摩尔比铁元素:钙元素=1.79:1。

实施例 5 铁酸钙的制备

(a) 将含水率为 0.1wt% 的硬石膏与含水率为 1wt% 的硫铁矿研磨均匀, 硫铁矿中的有效成分二硫化亚铁和石膏中的有效成分硫酸钙的摩尔比为 0.3:1, 添加铁补充剂为氧化铁, 氧化铁与石膏中硫酸钙摩尔比为 0.4:1, 得到混合物料;

(b) 将该混合物料加入温度 1100℃ 的反应器中, 在保护气氛 (氮气、二氧化碳和二氧化硫) 下, 焙烧 4h, 固相经冷却得到铁酸钙, 产生的二氧化硫尾气制硫酸或硫磺。

经测定, 实施例 5 中硫铁矿分解率为 98%, 硬石膏的分解率为 97%, 制得的铁酸钙中按摩尔比铁元素:钙元素=1.12:1。

实施例 6 铁酸钙的制备

(a) 将含水率为 10wt% 的镍石膏与含水率为 0.2wt% 的硫铁矿研磨均匀, 硫铁矿中的有效成分二硫化亚铁和石膏中的有效成分硫酸钙的摩尔比为 2.5:1, 得到混合物料;

(b) 将该混合物料加入温度 1500℃ 的反应器中, 在保护气氛 (氮气、2wt% 氧气、二氧化碳和二氧化硫) 下, 焙烧 2h, 固相经冷却得到铁酸钙, 产生的二氧化硫尾气制硫酸或硫磺。

经测定, 实施例 6 中硫铁矿分解率为 90%, 镍石膏的分解率为 98%, 制得的铁酸钙中按摩尔比铁元素:钙元素=2.3:1。

实施例 7 铁酸钙的制备

(a) 将含水率为 0.5wt% 的氟石膏与含水率为 3wt% 的硫铁矿研磨均匀, 硫铁矿中的有效成分二硫化亚铁和氟石膏中的有效成分硫酸钙的摩尔比为 0.8:1, 添加铁补充剂为硫酸亚铁, 硫酸亚铁与石膏中硫酸钙摩尔比为 0.8:1, 得到混合物料;

(b) 将该混合物料加入温度 1100℃ 的反应器中, 在保护气氛 (氮气、一氧化碳和二氧化硫) 下, 焙烧 2h, 固相经冷却得到铁酸钙, 产生的二氧化硫尾气制硫酸或硫磺。

经测定, 实施例 7 中硫铁矿分解率为 96%, 氟石膏的分解率为 99%, 制得的铁酸钙中按摩尔比铁元素:钙元素=1.68:1。

实施例 8 铁酸钙的制备

(a) 将含水率为 0.5wt% 的磷石膏与含水率为 3wt% 的硫铁矿研磨均匀，硫铁矿中的有效成分二硫化亚铁和磷石膏中的有效成分硫酸钙的摩尔比为 1:1，添加铁补充剂为硫酸亚铁，硫酸亚铁与石膏中硫酸钙摩尔比为 0.5:1，得到混合物料；

(b) 将该混合物料加入温度 1200℃ 的反应器中，在保护气氛（氮气、一氧化碳和二氧化硫）下，焙烧 1h，固相经冷却得到铁酸钙，产生的二氧化硫尾气制硫酸或硫磺。

经测定，实施例 8 中硫铁矿分解率为 97%，磷石膏的分解率为 98%，制得的铁酸钙中按摩尔比铁元素:钙元素=1.48:1。

实施例 9 铁酸钙的制备

(a) 将含水率为 0.5wt% 的氟石膏与含水率为 3wt% 的硫铁矿研磨均匀，硫铁矿中的有效成分二硫化亚铁和氟石膏中的有效成分硫酸钙的摩尔比为 0.3:1，添加铁补充剂为氧化亚铁，氧化亚铁与石膏中硫酸钙摩尔比为 1:1，得到混合物料；

(b) 将该混合物料加入温度 1000℃ 的反应器中，在保护气氛（氮气、一氧化碳和二氧化硫）下，焙烧 2h，固相经冷却得到铁酸钙，产生的二氧化硫尾气制硫酸或硫磺。

经测定，实施例 9 中硫铁矿分解率为 98%，氟石膏的分解率为 98%，制得的铁酸钙中按摩尔比铁元素:钙元素=1.3:1。

权利要求书

1、铁酸钙的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

(a) 取石膏、硫铁矿和铁补充剂，混合得到混合物料；

其中，按摩尔比石膏中硫酸钙:硫铁矿中二硫化亚铁:铁补充剂中铁元素=1:0.1~2.5:0~2，并且按摩尔比混合物料中钙元素:铁元素=1:1~2.5，所述石膏的含水率小于 10wt%，所述硫铁矿的含水率为 0.1~15wt%；

(b) 于保护气氛下将混合物料进行焙烧，焙烧温度为 900~1500℃，焙烧时间为 0.1~4h，焙烧完毕，冷却得到铁酸钙；

其中，所述保护气氛为惰性气氛、还原性气氛或氧气含量小于 5wt%的氧化性气氛。

2、根据权利要求 1 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：所述石膏为无水石膏、半水石膏、磷石膏、脱硫石膏、氟石膏、柠檬酸石膏、镍石膏、钛白粉副产石膏、天然石膏和硬石膏中的至少一种。

3、根据权利要求 2 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：所述石膏为含水率为 0.1~10wt%的半水石膏或为无水石膏。

4、根据权利要求 1 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：所述铁补充剂为铁元素的含量大于 25wt%的物质。

5、根据权利要求 4 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：所述铁补充剂为氧化亚铁、四氧化三铁、氧化铁、碳酸铁、硫酸亚铁、硫酸铁和铁中的至少一种。

6、据权利要求 1 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：按摩尔比石膏中硫酸钙:硫铁矿中二硫化亚铁:铁补充剂中铁元素=1:0.3~1:0.5~1。

7、据权利要求 2 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：按摩尔比石膏中硫酸钙:硫铁矿中二硫化亚铁:铁补充剂中铁元素=1:0.3~1:0.5~1。

8、据权利要求 3 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：按摩尔比石膏中硫酸钙:硫铁矿中二硫化亚铁:铁补充剂中铁元素=1:0.3~1:0.5~1。

9、据权利要求 4 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：按摩尔比石膏中硫酸钙:硫铁矿中二硫化亚铁:铁补充剂中铁元素=1:0.3~1:0.5~1。

10、据权利要求 5 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：按摩尔比石膏中硫酸钙:硫铁矿中二硫化亚铁:铁补充剂中铁元素=1:0.3~1:0.5~1。

11、根据权利要求 1 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：所述焙烧温度为 1000~

1200℃。

12、根据权利要求 1 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：所述焙烧时间为 1~2h。

13、根据权利要求 1 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：所述保护气氛为氮气、二氧化碳和二氧化硫中的至少一种。

14、根据权利要求 1 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：所述保护气氛为氮气、一氧化碳和二氧化硫的混合气氛；或为二氧化碳、一氧化碳和二氧化硫的混合气氛；或为氮气、二氧化碳、一氧化碳和二氧化硫的混合气氛。

15、根据权利要求 1 所述的铁酸钙的制备方法，其特征在于：所述保护气氛为气体 A、氧气和二氧化硫的混合气氛，其中，所述气体 A 为氮气、二氧化碳和一氧化碳中的至少一种，所述氧气的含量小于 5wt%。

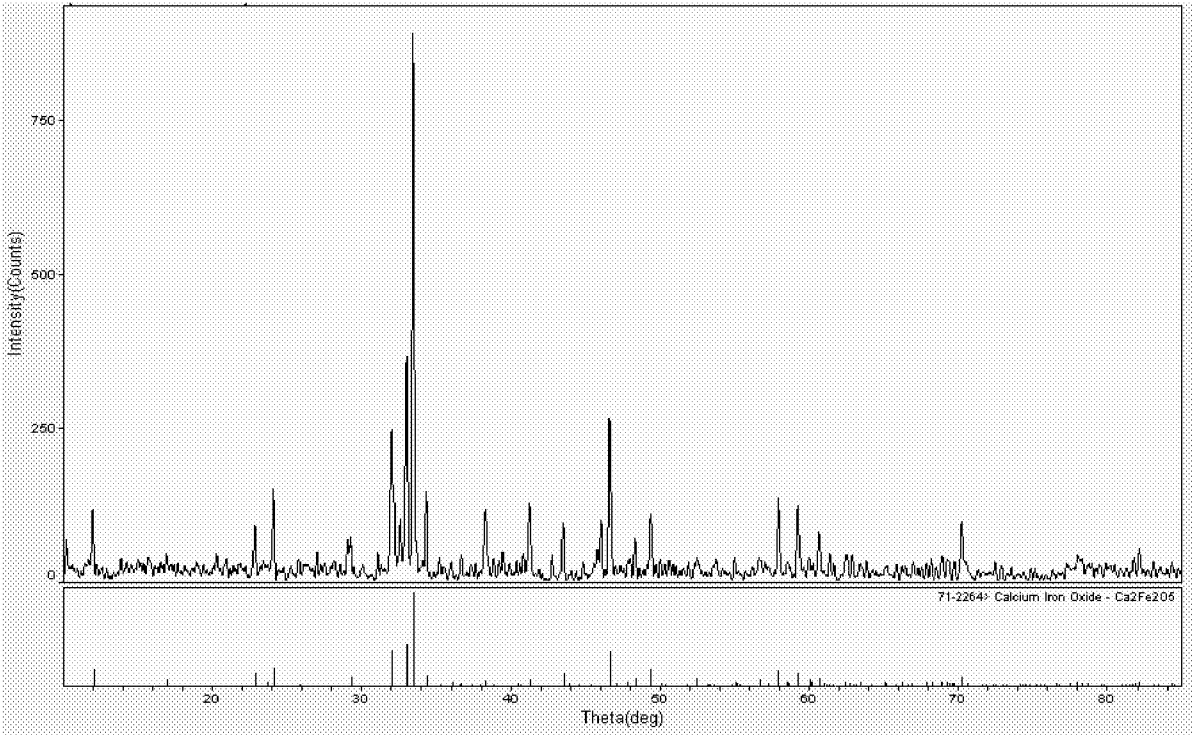


图 1

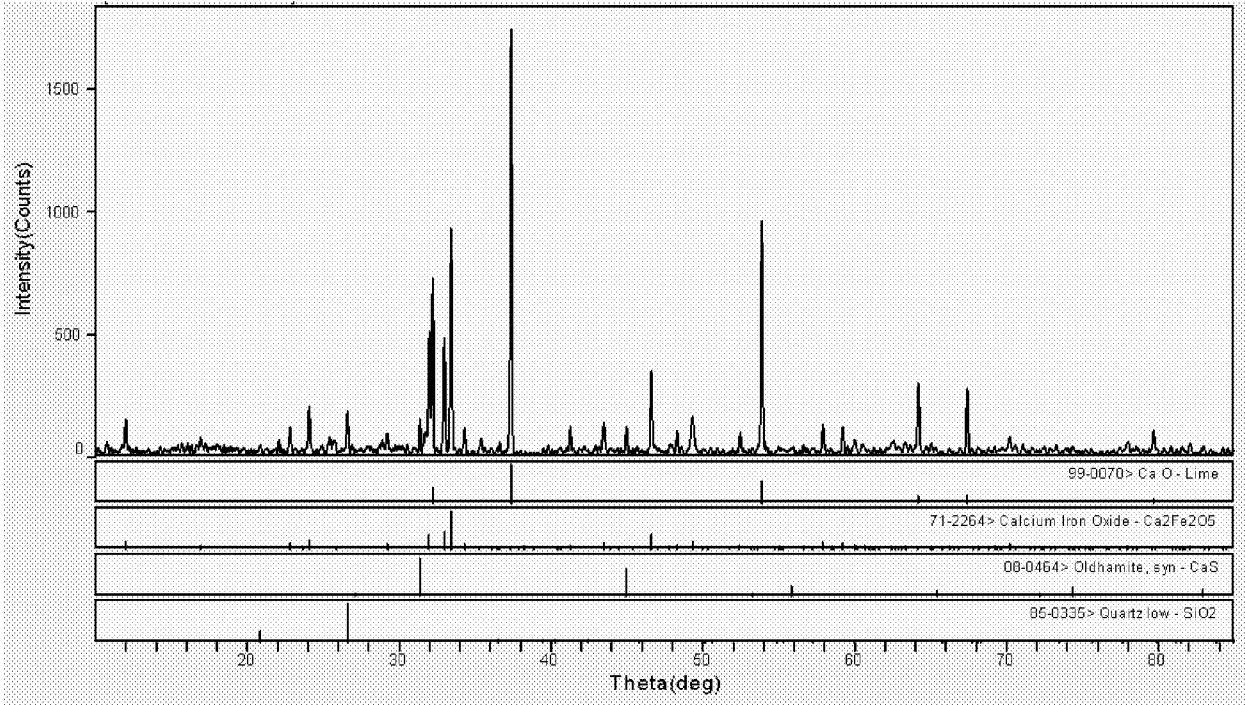


图 2

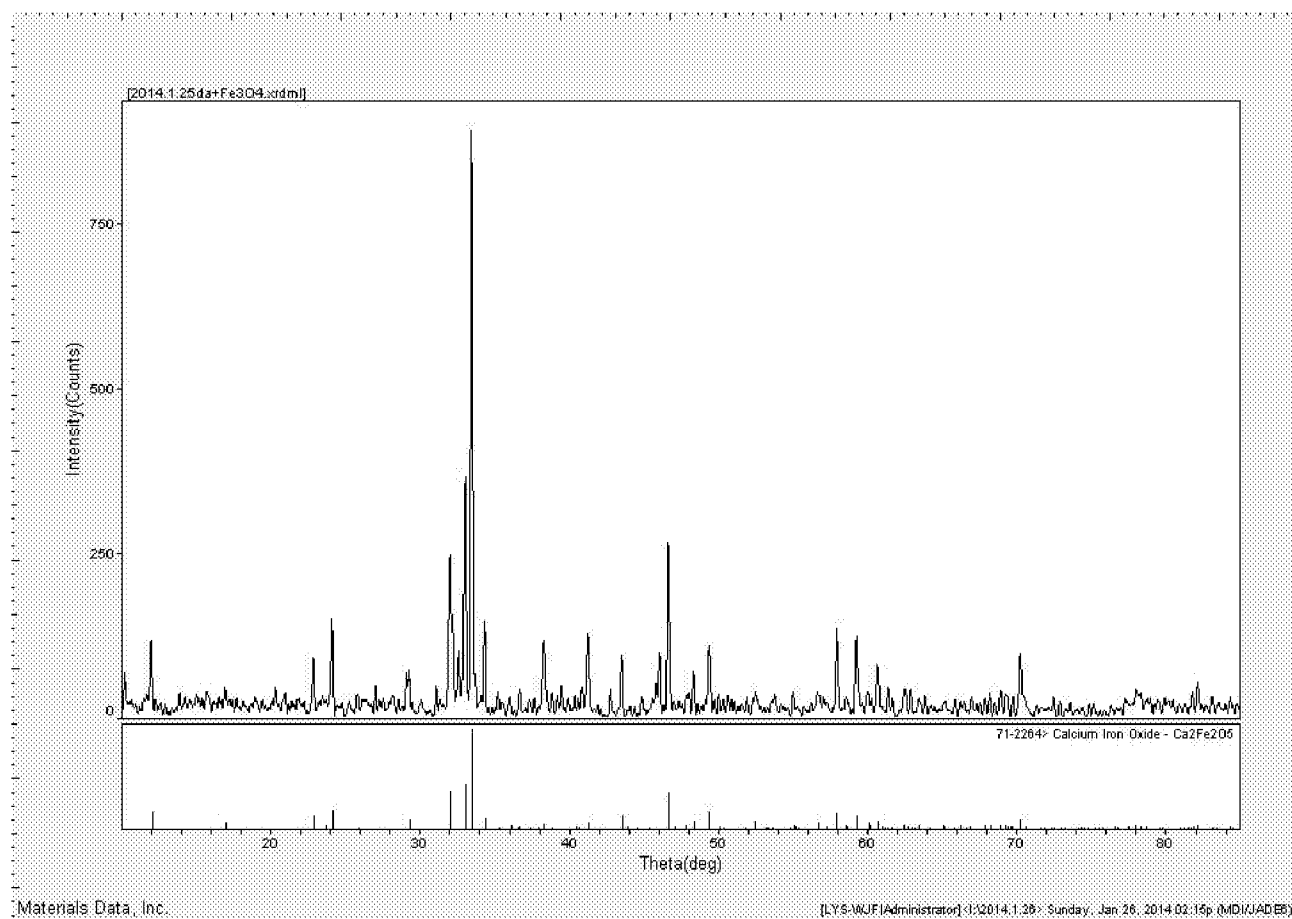


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/075680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 49/00 (2006.01) i; C21C 7/064 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01G 49/-; C21C 7/-; C21C 1/-; C21C 5/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNTXT, CNKI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: CALCIUM FERRITE?, GYPSUM?, PYRITE?, FERROUS SULFIDE?, CALCIUM SULFATE?, DEPHOSPHO+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103864150 A (UNIV SICHUAN et al.) 18 June 2014 (18.06.2014) see claims 1 to 10	1-15
A	JP 2000248309 A (NIPPON KOKAN KK) 12 September 2000 (12.09.2000) see the whole document	1-15
A	JP 2000256731 A (NIPPON KOKAN KK) 19 September 2000 (19.09.2000) see the whole document	1-15
A	CN 102876843 A (LIAONING TIANHE TECHNOLOGY CO LTD) 16 January 2013 (16.01.2013) see the whole document	1-15
A	CN 102787212 A (LIAONING ZHONGHUI ENVIRONMENTAL PROT TECHNOLOGY CO LTD) 21 November 2012 (21.11.2012) see the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 June 2015	Date of mailing of the international search report 25 June 2015
---	--

Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHOU, Quan Telephone No. (86-10) 62084698
---	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/075680

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103864150 A	18 June 2014	None	
JP 2000248309 A	12 September 2000	None	
JP 2000256731 A	19 September 2000	None	
CN 102876843 A	16 January 2013	None	
CN 102787212 A	21 November 2012	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/075680

A. 主题的分类

C01G 49/00(2006.01)i; C21C 7/064(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01G 49/-; C21C 7/-; C21C 1/-; C21C 5/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

VEN、CNABS, CNTXT, CNKI, ISI WEB OF KNOWLEDGE: 铁酸钙, 铁钙, 石膏, 硫铁矿, 黄铁矿, 硫化亚铁, 硫酸钙, 脱磷, CALCIUM FERRITE?, GYPSUM?, PYRITE?, FERROUS SULFIDE?, CALCIUM SULFATE?, DEPHOSPHO+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103864150 A (四川大学等) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 见权利要求1-10	1-15
A	JP 2000248309 A (NIPPON KOKAN KK) 2000年 9月 12日 (2000 - 09 - 12) 见全文	1-15
A	JP 2000256731 A (NIPPON KOKAN KK) 2000年 9月 19日 (2000 - 09 - 19) 见全文	1-15
A	CN 102876843 A (辽宁天和科技股份有限公司) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 见全文	1-15
A	CN 102787212 A (辽宁中汇环保科技有限公司) 2012年 11月 21日 (2012 - 11 - 21) 见全文	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 6月 15日

国际检索报告邮寄日期

2015年 6月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

周荃

电话号码 (86-10)62084698

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/075680

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103864150	A	2014年 6月 18日	无	
JP	2000248309	A	2000年 9月 12日	无	
JP	2000256731	A	2000年 9月 19日	无	
CN	102876843	A	2013年 1月 16日	无	
CN	102787212	A	2012年 11月 21日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)