



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112851165 A

(43) 申请公布日 2021.05.28

(21) 申请号 202110112312.1

(22) 申请日 2021.01.27

(71) 申请人 沈阳有色金属研究院有限公司
地址 110000 辽宁省沈阳市铁西区经济技术开发区七号路7甲6号

(72) 发明人 孙伟兵 赵景富 尹雪

(74) 专利代理机构 沈阳亚泰专利商标代理有限公司 21107

代理人 马维骏

(51) Int. Cl.

C04B 12/00 (2006.01)

C04B 5/00 (2006.01)

C04B 28/00 (2006.01)

G21B 11/10 (2006.01)

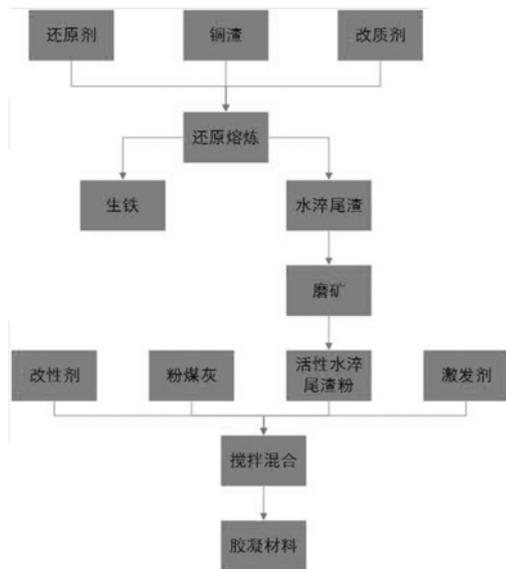
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种转炉铜渣提铁及其尾渣地质聚合物材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于有色金属冶炼固废综合利用领域,涉及一种转炉铜渣还原生铁后尾渣制备的地质聚合物材料及其制备方法,具体涉及一种尾渣配制的地质聚合物材料及其制备方法。所述熔融铜渣改质还原生铁并利用尾渣制备的地质聚合物材料,是以熔融铜渣为原料,采用中频感应炉设备,将铜渣、改质剂、还原剂和辅料加热熔融,达到预设温度及保温时长,使得熔融状态的铜渣中含铁物相转化成铁合金,实现渣、铁分离,进而获得铁合金和尾渣。然后将熔融尾渣水淬急冷,再以水淬尾渣和粉煤灰为原料,采用激发剂将其制备为地质聚合物材料。本发明提供的制备方法实现工业生产中固废综合利用、零排放,从而解决铜渣堆存、污染环境、资源浪费的问题。



1. 一种铜渣还原含铜生铁的配渣,其特征在於,按质量份计,所述配渣是由以下组分组成:铜渣 80~100份、生石灰 7~10份、焦炭10~15份、萤石 0~5份。

2. 如权利要求1所述的铜渣还原含铜生铁的配渣,其特征在於,所述的铜渣为缓冷块状铜渣,需经过烘干后破碎,块状粒径不大于10cm;所述的生石灰中有效氧化钙含量不小于80%;所述的焦炭为冶金焦炭,粒度大于25mm,灰分小于等于13.5%,硫分小于等于0.90%,挥发分小于等于1.8%;所述的萤石中CaF₂含量不小于90%,SiO₂含量不大于9.0%,S含量不大于0.1%,P含量不大于0.06%。

3. 如权利要求1所述的铜渣还原含铜生铁的配渣的制备方法,其特征在於,具体步骤如下:按比例称取铜渣、生石灰、焦炭、萤石,从下至上按照焦炭、生石灰、铜渣、萤石的顺序分层置于中频感应炉坩锅中,对物料加热,待物料全部熔化后测量熔池温度,继续加热至熔池温度为1300~1400℃时开始控制中频感应炉功率进行保温,保温40~60min后出料;出料时分为两个坩锅盛熔融物料,其中一个用来盛尾渣粉,另一个用来盛含铜生铁,然后将熔融状态的尾渣缓慢的倒入水淬池中,待降至常温备用,即得水淬尾渣粉;将降至常温的含铜生铁从坩锅中取出,即得含铜生铁。

4. 一种转炉铜渣提铁后尾渣制备的地质聚合物材料,按质量份数计,所述地质聚合物材料是由以下组分组成:水淬尾渣粉 200~250份、粉煤灰 650~750份、碱激发剂 12~20份、纤维 20~30份、减水剂2~6份。

5. 如权利要求4所述的一种转炉铜渣提铁后尾渣制备的地质聚合物材料,其特征在於,所述的碱激发剂包括碱类、硅酸盐类、有机碱类物质中的一种或多种。

6. 如权利要求4所述的一种转炉铜渣提铁后尾渣制备的地质聚合物材料,其特征在於,所述的纤维包括聚丙烯纤维、石棉纤维或氟橡胶纤维中的至少一种或多种。

7. 如权利要求4所述的一种转炉铜渣提铁后尾渣制备的地质聚合物材料,其特征在於,所述减水剂为萘系减水剂或聚羧酸减水剂中的一种。

8. 如权利要求4所述的一种转炉铜渣提铁后尾渣制备的地质聚合物材料的制备方法,其特征在於,包括如下步骤:

步骤1、按比例称重 :铜渣 80~100份、生石灰 7~10份、焦炭10~15份、萤石 0~5份,从下至上按照焦炭、生石灰、铜渣、萤石的顺序分层置于中频感应炉坩锅中,按照特定升温制度对物料加热,待物料全部熔化后测量熔池温度,继续加热至熔池温度为1300~1400℃时开始控制中频感应炉功率进行保温,保温40~60min后出料;出料时分为两个坩锅盛熔融物料,其中一个用来盛尾渣,另一个用来盛生铁,然后将熔融状态的尾渣缓慢的倒入水淬池中,待降至常温备用,即得水淬尾渣;

步骤2、水淬尾渣活化:将步骤1制得的水淬尾渣取出烘干、磨细得到水淬尾渣粉,作为制备地质聚合物材料的原料;

步骤3、地质聚合物材料制备:将水淬尾渣粉、粉煤灰混合搅拌均匀,用NaOH、水玻璃和水配制碱激发剂,然后将碱激发剂倒入混合粉料中,搅拌3min至混合均匀后即得到地质聚合物浆体;将其倒入试模振捣成型得到试块,将其置于相对湿度50~60%,温度20±1℃的环境中养护28h后脱模得到试件,将试件置于相对湿度80~95%,温度20±1℃的环境中养护25~28d,得到铜渣还原生铁后水淬尾渣制备的地质聚合物材料。

9. 如权利要求8所述的一种转炉铜渣提铁后尾渣制备地质聚合物材料,其特征在於,步

骤1中所述的特定升温制度如下表所示：

序号	时间 (min)	功率 (kw)	说明
1	0	1	加料
2	10	5	
3	20	10	
4	30	15	
5	40	20	
6	50	30	
7	60	40	
8		40	直至熔融
9			达到预设温度 1300~1400℃
10			通过调整功率，保温 40~60min
11			出料

10. 如权利要求8所述的一种转炉铜渣提铁后尾渣制备地质聚合物材料,其特征在于,所述步骤2的具体制备方法为将步骤1制得的水淬尾渣烘干后倒入球磨机进行初步球磨40min,过100目筛后的较小颗粒水淬尾渣粉在球磨机中进行精磨60min之后过325目筛,其中所述的水淬尾渣粉的表观密度为 $3.5\sim 3.7\text{g}/\text{m}^3$,所述的水淬尾渣粉的比表面积大于 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 。

一种转炉铜渣提铁及其尾渣地质聚合物材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有色金属冶炼固废综合利用领域,涉及一种转炉铜渣提铁后尾渣制备地质聚合物材料的方法,具体涉及一种尾渣制备地质聚合物材料的方法。

背景技术

[0002] 随着我国经济建设的迅速发展,工业生产伴随着大量的副产品甚至是废弃物产生,而有色冶炼渣就是其中之一,如果没有被利用只能大量堆弃。铜渣是有色冶金行业中的一种主要固体废弃物,其组成复杂,由多种氧化物构成,并伴有硫化物、氟化物等物质。渣中除含有铜、铁、锌、金、银等,也含有砷、铅等剧毒元素物质。大量堆存的铜冶炼渣不仅占用土地资源,而且严重污染大气和水源,因此消纳堆存铜渣问题急需解决。

[0003] 铜渣中含有大量的铁和硅,铁含量约40%,相当于我国铁矿石的平均品位,具有一定的回收价值。铁主要分布在橄榄石相和少量磁性氧化铁相中,难于提取和富集,虽然文献报道相关回收理论与技术,但因回收成本过高而无法推广应用。

[0004] 铜冶炼炉渣中FeO和SiO₂的含量之和接近80%,而CaO含量却偏低,与硅酸盐水泥建材的成分差异较大,在建材应用方面,不像炼铁产生的高炉矿渣可直接大量用于水泥和建材领域,而铜渣仅作为水泥生产中的铁质校正原料,用量很小。另据报道,铜渣作为砂的替代品用于水泥和建材,然后,铜渣中的氧化铁等碱性物质同大气中的水分和CO₂发生化学反应而风化和溶解,碱性环境下会引起膨胀,造成对结构的破坏限制了其在建材领域的应用。

[0005] 为解决现有技术存在的问题,将铜渣作为资源进行综合利用,特提出此发明。

发明内容

[0006] 鉴于现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供了一种转炉铜渣提铁及其尾渣地质聚合物材料及其制备方法,所述转炉铜渣改质还原生铁并利用尾渣制备的地质聚合物材料,以转炉铜渣为原料,采用中频感应炉设备,将铜渣、改质剂、还原剂和辅料加热熔融,达到预设温度及保温时长,使得熔融状态的铜渣中含铁物相转化成铁合金(主要为含铜生铁),实现渣、铁分离,进而获得铁合金和尾渣。然后将熔融尾渣水淬急冷,再以水淬尾渣和粉煤灰为原料,采用激发剂将其制备为地质聚合物材料。实现固废综合利用、零排放,从而解决铜渣堆存、污染环境、资源浪费的问题。所述的地质聚合物材料的制备方法包括:1)选择合适的火法冶炼配渣渣型,渣型要求既要保证生铁的顺利提取,又要保证尾渣成分满足制备地质聚合物材料的要求;2)选用合适的激发剂和配料对水淬尾渣进行胶凝材料制备。本发明提供的转炉铜渣提铁及其尾渣地质聚合物材料制备方法实现了固废综合利用、零排放,从而解决铜渣堆存、污染环境、资源浪费的问题。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案。

[0008] 一种转炉铜渣还原生铁的配渣,按质量份计,所述配渣是由以下组分组成:铜渣80~100份、生石灰7~10份、焦炭10~15份、萤石0~5份。

[0009] 进一步地,所述的铜渣为缓冷块状铜渣,需经过烘干后破碎,块状粒径不大于10cm。

[0010] 进一步地,所述的生石灰中有效氧化钙含量不小于80%。

[0011] 进一步地,所述的焦炭为冶金焦炭,粒度大于25mm,灰分小于等于13.5%,硫分小于等于0.90%,挥发分小于等于1.8%。

[0012] 进一步地,所述的萤石中 CaF_2 含量不小于90%, SiO_2 含量不大于9.0%,S含量不大于0.1%,P含量不大于0.06%。

[0013] 所述转炉铜渣还原生铁的配渣的制备方法具体步骤如下:按比例称重铜渣、生石灰、焦炭、萤石,从下至上按照焦炭、生石灰、铜渣、萤石的顺序分层置于中频感应炉坩锅中,对物料加热,待物料全部熔化后测量熔池温度,继续加热至熔池温度为1300~1400℃时开始控制中频感应炉功率进行保温,保温40~60min后出料。出料时分为两个坩锅盛熔融物料,其中一个用来盛尾渣,另一个用来盛生铁,然后将熔融状态的尾渣缓慢的倒入水淬池中,待降至常温备用,即得水淬尾渣。将降至常温的生铁从坩锅中取出,即得生铁。

[0014] 一种转炉铜渣提铁后尾渣制备的地质聚合物材料,按质量份数计,所述地质聚合物材料是由以下组分组成:水淬尾渣粉200~250份、粉煤灰650~750份、碱激发剂12~20份、纤维20~30份、减水剂2~6份。

[0015] 进一步地,所述的碱激发剂包括碱类、硅酸盐类、有机碱类物质中的一种或多种。

[0016] 进一步地,所述的纤维包括聚丙烯纤维、石棉纤维或氟橡胶纤维中的至少一种或多种。

[0017] 进一步地,所述减水剂为萘系减水剂或聚羧酸减水剂中的一种。

[0018] 所述转炉铜渣提铁后尾渣制备的地质聚合物材料的制备方法包括如下步骤。

[0019] 步骤1、按比例称重:铜渣80~100份、生石灰7~10份、焦炭10~15份、萤石0~5份,从下至上按照焦炭、生石灰、铜渣、萤石的顺序分层置于中频感应炉坩锅中,按照表1中特定的升温制度对物料加热,待物料全部熔化后测量熔池温度,继续加热至熔池温度为1300~1400℃时开始控制中频感应炉功率进行保温,保温40~60min后出料。出料时分为两个坩锅盛熔融物料,其中一个用来盛尾渣,另一个用来盛生铁,然后将熔融状态的尾渣缓慢的倒入水淬池中,待降至常温备用,即得水淬尾渣。

[0020] 步骤2、水淬尾渣活化:将步骤1制得的水淬尾渣取出烘干、磨细得到水淬尾渣粉,作为制备地质聚合物材料的原料。

[0021] 步骤3、地质聚合物材料的制备:将水淬尾渣粉、粉煤灰混合搅拌均匀,用NaOH、水玻璃和水配制碱激发剂,然后将碱激发剂倒入混合粉料中,搅拌3min至混合均匀后即得到地质聚合物浆体。将其倒入试模振捣成型得到试块,将其置于相对湿度50~60%,温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的环境中养护28h后脱模得到试件,将试件置于相对湿度80~95%,温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 的环境中养护25~28d,得到铜渣还原生铁后水淬尾渣制备的地质聚合物材料。

[0022] 进一步地,步骤1中所述的特定的升温制度见表1。

[0023] 表1.特定的升温制度。

序号	时间 (min)	功率 (kw)	说明
1	0	1	加料
2	10	5	

3	20	10	
4	30	15	
5	40	20	
6	50	30	
7	60	40	
8		40	直至熔融
9			达到预设温度1300~1400℃
10			通过调整功率,保温40~60min
11			出料

[0024] 进一步地,所述步骤2的具体制备方法为将步骤1制得的水淬尾渣烘干后倒入球磨机进行初步球磨40min,过100目筛后的较小颗粒水淬尾渣粉在球磨机中进行精磨60min之后过325目筛。其中所述的水淬尾渣粉的表观密度为 $3.5\sim 3.7\text{g}/\text{m}^3$,所述的水淬尾渣粉的比表面积大于 $450\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0025] 本发明提出的铜渣还原生铁后水淬尾渣制备地质聚合物材料的方法,其制备机理为:以单纯的铜渣提铁为目标进行配渣相对容易,但该种渣型还原生铁后的尾渣属于低铝、高硅型,与地质聚合物材料的成分差异较大,因此,在铜渣提铁选择渣型时考虑适当减小碱度,既要控制渣的黏度保证顺利提铁,又要控制尾渣中的硅、铝含量,以此得到的尾渣成分满足制备地质聚合物材料的要求。将水淬尾渣粉配一定数量的粉煤灰提高铝含量。将二者混合均匀后加入碱激发剂,两种物质在强碱环境下,溶解后水淬尾渣粉和粉煤灰中的硅铝相发生反应,硅氧四面体和铝氧四面体重构形成新的凝胶体N(C)-A-S-H,然后进一步聚合脱水后形成空间网络,最终地质聚合物体系硬化。

[0026] 本发明的有益效果如下。

[0027] (1) 本发明提出的铜渣还原生铁后水淬尾渣制备地质聚合物材料的方法采用有价金属回收和碱激发工业固废活化的耦合技术,既回收了铜渣中的铁,又利用水淬尾渣、粉煤灰等工业固废制备新型胶凝材料,实现了固废零排放,彻底解决铜渣堆存、污染环境、资源浪费的问题。

[0028] (2) 本发明提出的铜渣还原生铁后水淬尾渣制备地质聚合物材料的方法得到的新型地质聚合物材料各项性能指标良好,较硅酸盐水泥制品具有抗侵蚀性能优良的特点。

附图说明

[0029] 图1为本发明实施例转炉铜渣还原生铁后水淬尾渣制备地质聚合物材料的制备方法的实施流程总体示意图。

具体实施方式

[0030] 本实施例以本技术方案为前提,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围并不限于本实施例。

[0029] 实施例1。

[0030] 一种转炉铜渣提铁后尾渣制备地质聚合物材料的制备方法,包括如下步骤。

[0031] 步骤1、铜渣还原生铁:称取铜渣100份,生石灰10份,焦炭13份,将每种物料均分为

两份,分两次自下而上按照焦炭、铜渣、生石灰的顺序依次平铺于中频感应炉坩埚内。按照表1中特定的升温制度加热至全部物料熔融,测量熔池温度达到1300℃后保温60min出料,出料时分为两个坩埚盛熔融物料,其中一个用来盛尾渣,另一个用来盛生铁。

[0032] 步骤2、水淬尾渣活化:将熔融状态的尾渣缓慢的倒入水淬池中,待降至常温后置入烘干箱烘干4h,将烘干的水淬尾渣倒入球磨机进行初步球磨40min,过100目筛后的较小颗粒水淬尾渣粉在球磨机中进行精磨60min之后过325目筛达到D80。此时制得的水淬尾渣粉的比表面积大于450m²/kg。

[0033] 步骤3、地质聚合物材料制备:称取水淬尾渣粉220份,粉煤灰700份,NaOH 1份,水玻璃6份,水150份,纤维20份,减水剂5份,先将水淬尾渣粉和粉煤灰混合均匀,然后用NaOH、水玻璃和水配制碱激发剂,将碱激发剂倒入混合粉料中,搅拌3min至混合均匀后即得到地质聚合物浆体。

[0034] 实施例2。

[0035] 一种转炉铜渣提铁后尾渣制备地质聚合物材料的制备方法,包括如下步骤。

[0036] 步骤1、铜渣还原生铁:称取铜渣90份,生石灰8份,焦炭15份,萤石2份,将每种物料均分为两份,分两次自下而上按照焦炭、铜渣、生石灰的顺序依次平铺于中频感应炉坩埚内。按照表1中特定的升温制度加热至全部物料熔融,测量熔池温度达到1400℃后保温60min出料,出料时分为两个坩埚盛熔融物料,其中一个用来盛尾渣,另一个用来盛生铁。

[0037] 步骤2、水淬尾渣活化:将熔融状态的尾渣缓慢的倒入水淬池中,待降至常温后置入烘干箱烘干4h,将烘干的水淬尾渣倒入球磨机进行初步球磨40min,过100目筛后的较小颗粒水淬尾渣粉在球磨机中进行精磨60min之后过325目筛达到D80。此时制得的水淬尾渣粉的比表面积大于450m²/kg。

[0038] 步骤3、地质聚合物材料制备:称取水淬尾渣粉200份,粉煤灰720份,NaOH 2份,水玻璃6份,水180份,纤维18份,减水剂5份,先将水淬尾渣粉和粉煤灰混合均匀,然后用NaOH、水玻璃和水配制碱激发剂,将碱激发剂倒入混合粉料中,搅拌3min至混合均匀后即得到地质聚合物浆体。

[0039] 实施例3。

[0040] 一种转炉铜渣提铁后尾渣制备地质聚合物材料的制备方法,包括如下步骤。

[0041] 步骤1、铜渣还原生铁:称取铜渣100份,生石灰8份,焦炭12份,萤石5份,将每种物料均分为两份,分两次自下而上按照焦炭、铜渣、生石灰的顺序依次平铺于中频感应炉坩埚内。按照表1中特定的升温制度加热至全部物料熔融,测量熔池温度达到1300℃后保温60min出料,出料时分为两个坩埚盛熔融物料,其中一个用来盛尾渣,另一个用来盛生铁。

[0042] 步骤2、水淬尾渣活化:将熔融状态的尾渣缓慢的倒入水淬池中,待降至常温后置入烘干箱烘干4h,将烘干的水淬尾渣倒入球磨机进行初步球磨40min,过100目筛后的较小颗粒水淬尾渣粉在球磨机中进行精磨60min之后过325目筛达到D80。此时制得的水淬尾渣粉的比表面积大于450m²/kg。

[0043] 步骤3、地质聚合物材料制备:称取水淬尾渣粉240份,粉煤灰680份,NaOH 1.5份,水玻璃7份,水165份,纤维15份,减水剂5份,先将水淬尾渣粉和粉煤灰混合均匀,然后用NaOH、水玻璃和水配制碱激发剂,将碱激发剂倒入混合粉料中,搅拌3min至混合均匀后即得到地质聚合物浆体。

[0044] 实施例4地质聚合物材料性能测试。

[0045] 通过如下检测方法对实施例1~3制得的地质聚合物材料进行性能测试。

[0046] (1) 力学性能测试。

[0047] 参照GB/T17671-1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》进行7d、28d抗压、抗折强度测试,要求试件尺寸:40mm×40mm×160mm;试件按标准养护制度进行养护。

[0048] (2) 流动性能测试。

[0049] 参照GB/T50119-2013《混凝土外加剂应用技术标准》进行流动度测试,采用上口直径70mm,下口直径100mm,高60mm的截面锥形筒进行砂浆流动度测试。

[0050] (3) 抗渗性能测试。

[0051] 参照JGJ70-90《建筑砂浆基本性能试验方法》进行抗渗性能测试,试模尺寸:上口直径70mm,下口直径80mm,高30mm的截头圆锥带金属底座试模。

[0052] (4) 抗硫酸盐侵蚀性能测试。

[0053] 参考GBT749-2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》进行。

[0054] 测试结果如表1所示。

[0055] 表1. 实施例1~3制得的胶凝材料性能测试结果。

实施例	7d 强度(MPa)		28d 强度(MPa)		流动度 (mm)	抗渗压力 (MPa)	抗硫酸盐 侵蚀系数
	抗压	抗折	抗压	抗折			
1	24.1	4.8	32.3	5.2	200	4.1	0.98
2	24.6	5.1	33.6	6.1	202	3.9	0.99
3	27.2	5.4	35.2	6.2	198	4.2	1.01

[0056] 由表1可知,实施例1~3制备的地质聚合物材料性能指标较好,不仅提取了有价金属铁,而且利用其尾渣和其他工业固废制备的地质聚合物材料,实现固废零排放。



图1