



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112939468 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(21) 申请号 202110201891.7

(22) 申请日 2021.02.23

(71) 申请人 伊春鹿鸣矿业有限公司

地址 153000 黑龙江省伊春市伊春区中级人民法院培训中心

(72) 发明人 史福潮 赵丽红 李忠 叶洪艳 范佳志

(74) 专利代理机构 北京天奇智新知识产权代理有限公司 11340

代理人 张常胜

(51) Int. Cl.

C03C 10/00 (2006.01)

C03C 6/00 (2006.01)

C03B 19/06 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,属于微晶石生产技术领域。本发明以选钼尾矿为主要原料,配合少量的石英砂、方解石、氧化铝、纯碱、硝酸钠、氧化锌、碳酸钡、硼砂、氧化锑等为辅料制造微晶石。具体包括如下步骤:1) 将上述配方按照一定比例混合均匀,成为玻璃料原料;2) 将上述玻璃料原料熔化为玻璃液,然后将玻璃液经水淬为玻璃粒料;3) 将玻璃粒料晒干后进行筛分;4) 将筛分后的玻璃料在耐火模具中分层布料;5) 在一定温度制度下在窑内烧结晶化一次烧成;6) 对成品切割抛光检验。本发明利用选钼尾矿生产微晶石,降低了微晶石生产成本,减少了尾矿的安全环保隐患,具有一定的社会、经济、安全环境效益。



1. 一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,其特征在于,具体包括如下步骤:

1) 将配方原料混合均匀,作为玻璃料原料,配方原料包括:钼尾矿、石英砂、方解石、纯碱、硝酸钠、氧化锌、碳酸钡、硼砂和氧化铈;

2) 将上述玻璃料原料熔化为玻璃液,然后将玻璃液经水淬制成玻璃粒料;

3) 将玻璃粒料晒干后进行筛分,使用4目、6目和12目振动筛筛分;

4) 将6-12目颗粒作为制作微晶石的面料,将4-6目玻璃颗粒作为制作微晶石的底料;将混合好的玻璃料底料和面料分别称量加入耐火模具内,在耐火模具中分层布料;

5) 按照升温降温制度进行烧制;

6) 板材烧制成功后将烧制成的板材冷却后进行研磨,抛光至80度以上,将抛光后的板材切割至指定规格。

2. 根据权利要求1所述的一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,其特征在于,其配方原料为:钼尾矿67份,石英砂8份,方解石20份,氧化铝1份,纯碱2份,硝酸钠2份,氧化锌2份,碳酸钡4份,硼砂2份,氧化铈0.5份。

3. 根据权利要求1所述的一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,其特征在于,其配方原料为:钼尾矿90份,石英砂4份,方解石20份,纯碱2份,硝酸钠1份,氧化锌2份,碳酸钡4份,硼砂2份,氧化铈0.5份。

4. 根据权利要求1所述的一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,其特征在于,所述钼尾矿为钼矿浮选尾矿,其细度为-200目,占比55%-65%,其主要成分含量:二氧化硅70%-72%,三氧化二铝11%-13%,氧化钾7%-8%,氧化钙2%-3%,三氧化二铁2%-4%。

5. 根据权利要求1所述的一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,其特征在于,所述步骤4)中底料量比面料量的比例为18:17。

6. 根据权利要求1所述的一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,其特征在于,所述步骤5)中烧制的升温降温制度分别入下:

升温制度:

(1) 点火-200℃,2小时;

(2) 200-500℃,2小时;

(3) 500-800℃,2小时;

(4) 800-1000℃,2.5小时;

(5) 1000-1135℃,2.5小时;

(6) 1135℃保温,1小时;

降温制度:

(1) 1135-1000℃,2.5小时;

(2) 1000-800℃,2.5小时;

(3) 800-600℃,2小时;

(4) 600-300℃,3小时;

(5) 300-100℃,3小时。

7. 根据权利要求6所述的一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,其特征在于,所述升温制度中从室温至800℃升温速度为3-5℃/分钟,从800℃至1135℃升温速度为1-3℃/分钟;降温制度中从1135℃至800℃降温速度为1-3℃/分钟,从800℃至室温降温速度为3-5℃/分钟。

一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,属于微晶石生产技术领域。

背景技术

[0002] 国内钼矿山多为大型矿山,多数品位低,产率小,钼矿石经过选别后产生大量尾矿排入尾矿库,企业每年花费大量资金用于尾矿库运营管理,即便如此尾矿堆存仍存在安全环保等方面的风险隐患。我国已将资源合理利用及保护列为基本国策,倡导固体废弃物综合利用,近年来尾矿综合利用日益受到重视。微晶石是一种高档建筑装饰材料,产品性能,强度、硬度、耐磨、耐酸碱超过天然石材及建筑陶瓷性能指标。近年来国内逐渐出现对各类尾矿制备微晶玻璃、微晶石的研究,利用选钼尾矿生产微晶石,不仅能拓宽了钼矿山选钼尾矿综合利用的途径,变废为宝,降低矿山尾矿库运行管理成本及安全环保风险隐患,也能够大幅度降低微晶石生产成本,增加微晶石市场产品种类,具有显著的经济、社会、安全环保效益。

[0003] 中国专利CN100383072C提供了一种含钼尾矿制造微晶玻璃的方法,利用钼品位0.010%-0.020%的钼尾矿制造微晶玻璃,尾矿加入配比为40.5-74.4%。但该没有给出装模布料、晶化烧制的具体条件,对其他品位范围的钼尾矿应用不明确。并且随着生产技术的发展进步,当前钼矿山选钼尾矿品位普遍较低,尤其是大型钼矿山,选钼尾矿钼品位可低至0.006%-0.015%,目前尚无使用较低品位范围的钼尾矿制造微晶石的研究或具体的应用。

[0004] 中国专利CN 110655326 A公布了一种运用陶瓷废料制作微晶石的方法和微晶石,该方法以陶瓷废料为主要原料经粉碎后与其他化工原料混合制造微晶石,生产的微晶石白度高,平面度高。但该方法使用的陶瓷废料多为块状,需要进一步粉碎,破碎过程需要消耗较大能耗并易产生粉尘污染,并且该方法的实施例中最多只用80g陶瓷废料进行小型试验,所生产的微晶石产品数量上难以满足多数实验室按照《JC/T 872-200建筑装饰用微晶玻璃》进行检测的要求,故该例中仅有给出了所生产的微晶石的光泽度、平面度和直线度等常规外观指标,对于该方法生产的微晶石作为建筑材料在放射性、强度、硬度、耐腐蚀等重要指标尚不能确定。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决上述现有技术存在的问题,进而提供一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,尤其是利用钼品位较低的选钼尾矿生产出优质的微晶石产品,并能够在一定程度上有效消耗利用矿山尾矿,不仅提高资源的综合利用率,同时能够大幅降低微晶石生产成本,该方法生产工艺简单,产品质量稳定,易于工业化,且具有显著的经济、社会、安全环保效益。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,具体包括如下步骤:

[0008] 主要材料及配方的质量份数,如下:

[0009] 配方A: 钼尾矿67份, 石英砂8份, 方解石20份, 氧化铝1份, 纯碱2份, 硝酸钠2份, 氧化锌2份, 碳酸钡4份, 硼砂2份, 氧化锑0.5份。该配方中尾矿添加量为61%。

[0010] 配方B: 钼尾矿90份, 石英砂4份, 方解石20份, 纯碱2份, 硝酸钠1份, 氧化锌2份, 碳酸钡4份, 硼砂2份, 氧化锑0.5份。该配方中尾矿添加量为71%。

[0011] 上述钼尾矿细度为-200目占55%-65%, 水分含量0-13%。上述配方中尾矿含量均以干量计。

[0012] 步骤一: 将上述配方原料按照指定配方比例混合均匀, 成为玻璃料原料, 将上述玻璃料熔化为玻璃液, 然后将玻璃液经水淬为玻璃粒料;

[0013] 步骤二: 将玻璃料晒干, 使用振动筛进行筛分, 6-12目颗粒作为制作微晶石的面料, 4-6目玻璃颗粒作为制作微晶石的底料。

[0014] 步骤三: 将混合好的玻璃料底料和面料分别称量加入耐火模具内, 在耐火模具中分层布料。

[0015] 步骤四: 最高晶化摊平温度设定在1135℃, 按照以下升温制度、降温制度进行烧制。

[0016] 升温制度:

[0017] (1) 点火-200℃, 2小时;

[0018] (2) 200-500℃, 2小时;

[0019] (3) 500-800℃, 2小时;

[0020] (4) 800-1000℃, 2.5小时;

[0021] (5) 1000-1135℃, 2.5小时;

[0022] (6) 1135℃保温, 1小时;

[0023] 降温制度:

[0024] (1) 1135-1000℃, 2.5小时;

[0025] (2) 1000-800℃, 2.5小时;

[0026] (3) 800-600℃, 2小时;

[0027] (4) 600-300℃, 3小时;

[0028] (5) 300-100℃, 3小时。

[0029] 步骤五: 板材烧制成功后将烧制成的板材进行研磨切割, 将板材抛光至80度以上, 将抛光后的板材切割至指定规格。

[0030] 本发明的有益效果为:

[0031] 本发明方法生产出的微晶石产品, 其产品性能, 强度、硬度、耐磨、耐酸碱超过天然石材及建筑陶瓷性能指标规, 属于绿色建材。并且选钼的尾矿粒度较细, 在制造微晶石配制玻璃料时可以直接进行配料, 相比于用类似废石为原料制造微晶石减少了碎磨流程。该方法使用选钼尾矿的添加量可达到原料总质量的75%, 属于较先进的水平。利用选钼尾矿生产微晶石属于对尾矿的综合利用, 不仅降低微晶石生产成本, 同时减少了尾矿的安全环保隐患, 无论是从绿色建材的提倡使用还是尾矿的废物利用都是当前政策所鼓励的, 具有一定的社会、经济、安全环境效益。

[0032] 本发明中因钼尾矿与微晶玻璃制品成分较为接近, 因此将钼尾矿作为制造微晶石材的主要原料, 部分取代化工材料, 不仅能降低微晶石生产成本, 并且能消耗尾矿。制造微

晶石各种原料需要一定的比例配合,使用钼尾矿为主要原料以后,计算钼尾矿中各成分含量之后,其他配料可按照相应比例使用化工原料进行配比添加。故得到两种较适宜的配方比例,两种配方效果相同。

[0033] 本发明中由于底料和面料细腻度略不同,分层布料有利于最大程度发挥玻璃粒料的粒度优势,使用稍细粒度的作为面料,较粗粒的作为底料。玻璃料采用分层布料工艺,分层布料生产的微晶石较不分层布料生产的微晶石表面更加美观、光滑细腻。

[0034] 本发明为了寻求综合利用钼尾矿的有效途径,为钼尾矿综合利用开辟了新的途径,有利于降低钼矿山尾矿排放、堆存的运行维护成本,避免安全环保、生态环境方面的隐患,同时降低微晶石的生产成本,并且制造工艺成熟,可以应用于工业化生产。

[0035] 本发明方法使用的尾矿细度较细,相比于现有技术陶瓷废料没有原料破碎的步骤,既节约大量能耗,也减少粉尘污染源,并且现有技术中的实施规模较小,所生产微晶石的一些重要指标没有给出,只有几项外观指标。本发明的产品能够达到平面度小于1.0mm,长、宽度误差小于1.0mm,均达到了《JC/T872-2000建筑装饰用微晶玻璃》优等品的标准。

[0036] 本发明使用尾矿制造的微晶石按照GB6566-2010进行放射性检验,检验结果内照射指数(IRa)为0.1,外照射指数(Ir)为0.1,符合A类装饰装修材料要求的 $IRa \leq 1.0$, $Ir \leq 1.3$ 。

[0037] 本发明使用该尾矿制造的微晶石按照JC/T872—2000标准进检验,检验结果光泽度不低于85,莫氏硬度5-6级,弯曲强度不小于30MPa,耐酸性(1% H_2SO_4)不大于0.2%,耐碱性(1%NaOH)不大于0.2%。检验结果符合标准技术要求。

附图说明

[0038] 图1为本发明一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0039] 下面将结合附图对本发明做进一步的详细说明:本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式,但本发明的保护范围不限于下述实施例。

[0040] 如图1所示,本实施例所涉及的一种利用选钼尾矿制造微晶石的方法,包括:

[0041] 实施例一

[0042] 1. 主要材料及配方:

[0043] 配方A:钼尾矿67份,石英砂8份,方解石20份,氧化铝1份,纯碱2份,硝酸钠2份,氧化锌2份,碳酸钡4份,硼砂2份,氧化锶0.5份。该配方中尾矿添加量为61%。

[0044] 配方B:钼尾矿90份,石英砂4份,方解石20份,纯碱2份,硝酸钠1份,氧化锌2份,碳酸钡4份,硼砂2份,氧化锶0.5份。该配方中尾矿添加量为71%。

[0045] 上述钼尾矿细度为-200目占55%-65%,水分含量0-13%。上述配方中尾矿含量均以干量计。

[0046] 上述两个配方制造的成品均为尾矿纯色。配方A也可以根据需求添加着色剂,配料加入少量氧化钴着色剂后成品呈浅灰色,加入少量二氧化锰着色剂后成品呈棕色,加入少量氧化钴、四氧化三铁着色剂后成品呈黑,使产品种类选择更加多样化,更加适应市场需求。

[0047] 2.生产工艺步骤:

[0048] 步骤一:将上述配方原料按照指定配方比例混合均匀,成为玻璃料原料,将上述玻璃料熔化为玻璃液,然后将玻璃液经水淬为玻璃粒料;

[0049] 步骤二:将玻璃料晒干,使用振动筛进行筛分,6-12目颗粒作为制作微晶石的面料,4-6目玻璃颗粒作为制作微晶石的底料。

[0050] 步骤三:将混合好的玻璃料底料和面料分别称量加入耐火模具内,在耐火模具中分层布料。

[0051] 步骤四:最高晶化摊平温度设定在1135℃,按照以下升温制度、降温制度进行烧制。

[0052] 升温制度:

[0053] (1) 点火-200℃,2小时;

[0054] (2) 200-500℃,2小时;

[0055] (3) 500-800℃,2小时;

[0056] (4) 800-1000℃,2.5小时;

[0057] (5) 1000-1135℃,2.5小时;

[0058] (6) 1135℃保温,1小时;

[0059] 降温制度:

[0060] (1) 1135-1000℃,2.5小时;

[0061] (2) 1000-800℃,2.5小时;

[0062] (3) 800-600℃,2小时;

[0063] (4) 600-300℃,3小时;

[0064] (5) 300-100℃,3小时。

[0065] 步骤五:板材烧制成功后将烧制成的板材进行研磨切割,将板材抛光至80度以上,将抛光后的板材切割至指定规格。

[0066] 3.产品的质量指标:

[0067] 3.1使用该尾矿制造的微晶石按照GB6566-2010进行放射性检验,检验结果内照射指数(I_{Ra})为0.1,外照射指数(I_r)为0.1,符合A类装饰装修材料要求的 $I_{Ra} \leq 1.0$, $I_r \leq 1.3$ 。

[0068] 3.2使用该尾矿制造的微晶石按照JC/T872—2000标准进检验,检验结果光泽度不低于85,莫氏硬度5-6级,弯曲强度不小于30MPa,耐酸性(1% H_2SO_4)不大于0.2%,耐碱性(1%NaOH)不大于0.2%。检验结果符合标准技术要求。

[0069] 实施例二

[0070] 步骤一:熔制粒料

[0071] 按照钼尾矿77kg(含水分13%),石英砂8kg,方解石20kg,氧化铝1kg,纯碱2kg,硝酸钠2kg,氧化锌2kg,碳酸钡4kg,硼砂2kg,氧化锑0.5kg进行称重配料。将配好的玻璃料原料在1600℃电熔化炉中熔制,每次加入配合料3kg,约3-4小时后玻璃液从电熔化炉底部的孔流到水中水淬为玻璃粒料。

[0072] 步骤二:将玻璃粒料晒干,使用三元不锈钢振动筛(4目、6目、12目)将晒干后的玻璃粒料筛分,6-12目颗粒作为微晶石面料,4-6颗粒作为微晶石底料。

[0073] 步骤三:在窑车台面上用支柱砖、碳化硅横梁、空心棚板、陶瓷纤维纸组成模具,将

混合好的玻璃料称量加入模具内,在耐火模具中分层布料,先进行底料布料再进行面料布料,人工刮平。将装好玻璃料的模具摆四层推入梭式窑内烧制,可一窑次烧制了四块板材。

[0074] 步骤四:在 2.25m^3 燃气梭式窑内晶化板材,板材规格为 $960\times 660\times 19\text{mm}$,每块板材用料 35kg ,其中面料 17kg ,底料 18kg 。最高晶化摊平温度设定在 1135°C 。按照以下升温制度、降温制度进行烧制。

[0075] 升温制度:

[0076] (1) 点火- 200°C ,2小时;

[0077] (2) $200-500^\circ\text{C}$,2小时;

[0078] (3) $500-800^\circ\text{C}$,2小时;

[0079] (4) $800-1000^\circ\text{C}$,2.5小时;

[0080] (5) $1000-1135^\circ\text{C}$,2.5小时;

[0081] (6) 1135°C 保温,1小时;

[0082] 降温制度:

[0083] (1) $1135-1000^\circ\text{C}$,2.5小时;

[0084] (2) $1000-800^\circ\text{C}$,2.5小时;

[0085] (3) $800-600^\circ\text{C}$,2小时;

[0086] (4) $600-300^\circ\text{C}$,3小时;

[0087] (5) $300-100^\circ\text{C}$,3小时。

[0088] 出窑观察,板材摊平,烧制成功。

[0089] 步骤五:板材烧制成功后将烧制成的板材进行研磨切割,用手扶磨机将板材抛光至80度以上,将抛光后的板材切割至指定规格。

[0090] 由于 Al_2O_3 能够提高玻璃的化学稳定性、热稳定性等,钼尾矿中含有一部分 Al_2O_3 。其含量不能太高否则会造成玻璃熔化的困难,抑制玻璃的分相与析晶;但含量太少会造成制品结晶不均匀,晶粒较粗,不能获得良好的结晶制品。同时, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ 的总量减少,会大大降低制品的化学稳定性,故原料中 Al_2O_3 含量占10%左右为宜,本实施例配方中使用钼尾矿占原料总量较少,其中的氧化铝含量也不足10%,因此需要进行一定的补充。

[0091] 对上述实施例成品进行检验。按照GB6566-2010进行放射性检验,检验结果均为内照射指数(I_{Ra})为0.1,外照射指数(I_{r})为0.1,符合A类装饰装修材料要求的 $I_{\text{Ra}}\leq 1.0$, $I_{\text{r}}\leq 1.3$ 。按照JC/T872—2000标准进行了光泽度、莫氏硬度、弯曲强度、耐酸性、耐碱性五项检验,检验结果均能够达到光泽度不低于85,最小值92,莫氏硬度6级,弯曲强度不小于30MPa,平均值为45MPa,耐酸性(1% H_2SO_4)不大于0.2%,耐碱性(1% NaOH)不大于0.2%。检验结果符合标准技术要求。

[0092] 实施例三

[0093] 步骤一:熔制粒料

[0094] 按照钼尾矿 103kg (水分13%),石英砂 4kg ,方解石 20kg ,纯碱 2kg ,硝酸钠 1kg ,氧化锌 2kg ,碳酸钡 4kg ,硼砂 2kg ,氧化铈 0.5kg 进行称重配料。将配好的玻璃料原料在 1600°C 电熔化炉中熔制,每次加入配合料 3kg ,约3-4小时后玻璃液从电熔化炉底部的孔流到水中水淬为玻璃粒料。

[0095] 步骤二:将玻璃粒料晒干,使用三元不锈钢振动筛(4目、6目、12目)将晒干后的玻

璃粒料筛分,6-12目颗粒作为微晶石面料,4-6目颗粒作为微晶石底料。

[0096] 步骤三:在窑车台面上用支柱砖、碳化硅横梁、空心棚板、陶瓷纤维纸组成模具,将混合好的玻璃料称量加入模具内,在耐火模具中分层布料,先进行底料布料再进行面料布料,人工刮平。将装好玻璃料的模具摆四层推入梭式窑内烧制,可一窑次烧制了四块板材。

[0097] 步骤四:在 2.25m^3 燃气梭式窑内晶化板材,板材规格为 $960\times 660\times 19\text{mm}$,每块板材用料 35kg ,其中面料 17kg ,底料 18kg 。最高晶化摊平温度设定在 1135°C 。按照以下升温制度、降温制度进行烧制。

[0098] 升温制度:

[0099] (1) 点火- 200°C ,2小时;

[0100] (2) $200-500^\circ\text{C}$,2小时;

[0101] (3) $500-800^\circ\text{C}$,2小时;

[0102] (4) $800-1000^\circ\text{C}$,2.5小时;

[0103] (5) $1000-1135^\circ\text{C}$,2.5小时;

[0104] (6) 1135°C 保温,1小时;

[0105] 降温制度:

[0106] (1) $1135-1000^\circ\text{C}$,2.5小时;

[0107] (2) $1000-800^\circ\text{C}$,2.5小时;

[0108] (3) $800-600^\circ\text{C}$,2小时;

[0109] (4) $600-300^\circ\text{C}$,3小时;

[0110] (5) $300-100^\circ\text{C}$,3小时。

[0111] 出窑观察,板材摊平,烧制成功。

[0112] 步骤五:板材烧制成功后将烧制成的板材进行研磨切割,用手扶磨机将板材抛光至80度以上,将抛光后的板材切割至指定规格。

[0113] 本实施例配方中没有加氧化铝是因为选钼尾矿中自带的氧化铝含量已经满足要求。

[0114] 对上述实施例成品进行检验。按照GB6566-2010进行放射性检验,检验结果均为内照射指数(I_{Ra})为0.1,外照射指数(I_{r})为0.1,符合A类装饰装修材料要求的 $I_{\text{Ra}}\leq 1.0$, $I_{\text{r}}\leq 1.3$ 。按照JC/T872—2000标准进行了光泽度、莫氏硬度、弯曲强度、耐酸性、耐碱性五项检验,检验结果均能够达到光泽度不低于85,最小值92,莫氏硬度6级,弯曲强度不小于 30MPa ,平均值为 45MPa ,耐酸性($1\%\text{H}_2\text{SO}_4$)不大于0.2%,耐碱性($1\%\text{NaOH}$)不大于0.2%。检验结果符合标准技术要求。

[0115] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,这些具体实施方式都是基于本发明整体构思下的不同实现方式,而且本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

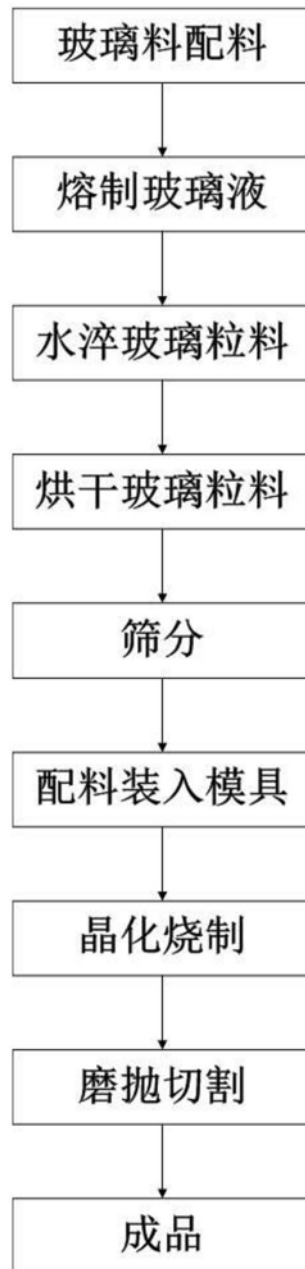


图1