

(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 101913889 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 15

(21) 申请号 201010265607. 4

(22) 申请日 2010. 08. 27

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 罗学涛 傅翠梨 许庆水 李锦堂

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C04B 35/66 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法

(57) 摘要

一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,涉及一种耐火材料。提供一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,该方法是一种工艺过程简单,成本低廉,综合利用固体废弃物的方法将铝厂污泥和叶腊石分别送入球磨机中干磨;将铝厂污泥和叶腊石送入球磨机中加水湿磨,得铝厂污泥-叶腊石混合浆料;将铝厂污泥-叶腊石混合浆料,用喷雾器喷入造粒塔进行雾化、干燥,得铝厂污泥-叶腊石团粒;将铝厂污泥-叶腊石团粒送到液压成型机中成型,得铝厂污泥-叶腊石坯体;将铝厂污泥-叶腊石坯体干燥,以减少烧成收缩,防止试样开裂;将铝厂污泥-叶腊石坯体烧结,烧结后冷却至室温,得莫来石耐火材料。

1. 一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,其特征在于包括以下步骤:

- 1) 将铝厂污泥和叶腊石分别送入球磨机中干磨;
- 2) 将步骤1) 所得的铝厂污泥和叶腊石送入球磨机中加水湿磨,得铝厂污泥-叶腊石混合浆料;
- 3) 将步骤2) 所得的铝厂污泥-叶腊石混合浆料,用喷雾器喷入造粒塔进行雾化、干燥,得铝厂污泥-叶腊石团粒;
- 4) 将铝厂污泥-叶腊石团粒送到液压成型机中成型,得铝厂污泥-叶腊石坯体;
- 5) 将铝厂污泥-叶腊石坯体干燥,以减少烧成收缩,防止试样开裂;
- 6) 将步骤5) 所得的铝厂污泥-叶腊石坯体烧结,烧结后冷却至室温,得莫来石耐火材料。

2. 如权利要求1 所述的一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,其特征在于在步骤1) 中,所述铝厂污泥和叶腊石,按质量比,根据铝厂污泥与叶腊石中 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量百分含量,计算出铝厂污泥-叶腊石混合物中 Al_2O_3 与 SiO_2 质量百分含量,控制 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量百分含量之比为 2.35 ~ 2.75。

3. 如权利要求1 所述的一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,其特征在于在步骤1) 中,所述铝厂污泥的入料粒度控制在 1mm 以内,所述叶腊石的入料粒度控制在 10mm 以内。

4. 如权利要求1 所述的一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,其特征在于在步骤1) 中,所述干磨后的铝厂污泥的出料粒度控制在 $3\mu\text{m}$ 以内;干磨后的叶腊石的出料粒度控制在 $5\mu\text{m}$ 以内。

5. 如权利要求1 所述的一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,其特征在于在步骤4) 中,所述成型的压力为 120 ~ 180MPa,最好为 135 ~ 165MPa。

6. 如权利要求1 所述的一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,其特征在于在步骤4) 中,所述成型的坯体尺寸为 $300\text{mm} \times 300\text{mm} \times 100\text{mm}$,加压速度控制为 0 ~ 50MPa 时,2MPa/s;50 ~ 100MPa 时,5MPa/s;100 ~ 180MPa 时,2MPa/s,保压时间为 60s;成型的坯体尺寸为 $5\text{mm} \times 4\text{mm} \times 50\text{mm}$,加压速度控制为 0 ~ 50MPa 时,5MPa/s;50 ~ 100MPa 时,10MPa/s;100 ~ 180MPa 时,5MPa/s,保压时间为 10s。

7. 如权利要求1 所述的一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,其特征在于在步骤5) 中,所述干燥,是将铝厂污泥-叶腊石坯体放入恒温干燥箱中干燥,干燥的温度为 100 ~ 110°C;干燥的时间为 1 ~ 3h。

8. 如权利要求7 所述的一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法,其特

一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐火材料,尤其是涉及一种利用铝厂污泥和叶腊石制备莫来石耐火材料的方法。

背景技术

[0002] 随着铝合金建筑材料的迅速发展,大量铝合金材料投入到生产、生活的各个领域。为满足顾客的需要,铝合金产品一般需要经过表面处理,以提高铝型材的耐腐蚀性、耐磨性,最终达到提高铝型材的表面质量的目的。在进行铝型材表面处理的脱脂、碱洗、中和、阳极氧化等各工序中,均产生大量的老化失效废液,为避免直接排放造成环境污染,厂家将废液絮凝沉淀后过滤,滤液符合环保要求而排放,剩下的滤饼是固体污泥。

[0003] 目前,国内外对污泥通用的处置方法是堆存,包括沟、谷堆存或平地堆存,这将对周围的环境特别是水域造成严重污染。因为这些污泥的外排、堆存将伴随着大量的污染物碱的排放,且附在污泥当中长久堆置。堆存场地的防渗措施和回收措施如何,直接关系到区域地下水的水质状况。

[0004] 据统计,我国 2004 年全国的铝型材产量为 280 ~ 300 万吨,这个数字随国内建筑市场的发展不断增加。2009 年 1 ~ 11 月,其产量增加到 350 万吨。2010 年,在房地产、汽车行业及下游产品的带动下,铝型材继续保持稳步增长。一座年产 1 万吨的氧化着色铝型材厂,每年产生含铝废渣约为 1000 吨,数量庞大,严重影响铝型材厂废液的综合治理和正常生产。全国铝厂污泥的数量更是惊人,大量的废弃物如不及时处理,堆积如山,不仅占用大量的空置土地,造成了二次污染,而且使得许多有用化学成分流失和浪费。如果能够合理地回收利用这部分固体废物,变废为宝,不仅能帮助铝厂解决废弃物处理问题,而且进一步解决了废弃物排放对周边环境的污染破坏问题。因此,铝厂污泥的综合利用事关重大,具有重要的环保和经济意义。

[0005] 目前国内对回收污泥主要的途径有:1. 利用废渣生产硫酸铝;2. 提纯工业氢氧化铝;3. 生产六水氯化铝。但是由于污泥组分复杂,杂质含量高使得它的回收利用有一定的困难,回收程序复杂,产品附加值低,推广价值不大。经分析,过滤得到的含铝污泥主要成分是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 AlOOH , 含有耐高温成分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而且由于其具有粒度细、比表面积大、表面能大、活性高、固相反应和烧结推动力大等特点,不仅可以作为合成莫来石 Al_2O_3 的主要来源,而且可以促进固相反应,有利于莫来石的形成。

[0006] 叶腊石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 是一种三层结构的粘土矿物,其不仅为莫来石制备提供 SiO_2 和 Al_2O_3 成分,而且在高温煅烧时其会膨胀,用以抵消坯体在烧成过程产生的收缩,避免了坯体在烧成过程的收缩而开裂,所以叶腊石是合成莫来石材料的理想原料。据统计,美国和日本用于耐火材料生产的叶腊石矿分别占本国总消费 50% 和 60%。而我国叶腊石矿工业应用与国外相比有相当大的差距,主要表现在两个方面:一是应用领域较窄;二是应用档次较低。我国叶腊石矿产资源丰富,每年都有大量的叶腊石矿出口,且几乎都是原矿产品,大量地消耗我国的资源。因此,积极开展叶腊石矿在耐火材料等领域的应用研究具有

重大意义。

[0007] 我国叶腊石价格低廉,藏量丰富,而铝厂污泥来源广泛,可以降低成本,因此选用铝厂污泥和叶腊石作为原料合成莫来石,其环保意义、社会效益和经济效益都很显著。

[0008] 福州大学的阮玉忠、吴任平、于岩等对铝型材厂工业污泥的综合利用进行了相关研究,取得了不少的成果。中国专利 CN1448367A 公开了一种用铝型材厂工业污泥制造莫来石耐火材料的方法。该方法以铝型材厂污泥、粘土和石英为主原料,控制 Al_2O_3 与 SiO_2 的重量百分数之比为 1.50 ~ 3.5。合成温度为 1200 ~ 1450℃,合成料的莫来石含量为 50% ~ 98%。用该合成料制得的耐火材料和窑具材料,具有优良的热学性能和力学性能。其抗折强度为 15 ~ 20MPa,体积密度为 1.9 ~ 2.0g/cm³,显气孔率为 25% ~ 30%,吸水率为 12% ~ 15%,最高使用温度为 1400℃。

[0009] 中国专利 CN1557762A 公开了一种用铝型材厂工业污泥研制轻质莫来石保温耐火材料的方法。该方法采用掺入可燃性加入物或泡沫剂,生产出来的产品中莫来石含量为 50~95%,体积密度为 0.6 ~ 1.0g/cm³,抗折强度为 0.7 ~ 3.0MPa,耐火度 ≥ 1600℃。

[0010] 中国专利 CN1609040A 公开了一种莫来石材料的合成方法。该方法以铝型材厂污泥和铁合金厂回收的硅灰粉尘为原料合成莫来石材料,其中莫来石含量为 85% ~ 98%。

[0011] 中国专利 CN1609058A 公开了一种新型轻质耐火材料及其制造方法。该方法以铝型材厂污泥、粘土和外加废聚苯乙烯塑料为原料合成轻质保温耐火材料,其中莫来石含量为 30% ~ 80%。密度为 0.79 ~ 1.00g/cm³,抗折强度为 2.1 ~ 5.2MPa,耐火度 ≥ 1600℃。

[0012] 德化县矿物质分析中心的陈瑞文利用铝型材厂污泥和叶腊石制备莫来石材料,并以此为主原料,添加 12% 堇青石做结合剂,制成堇青石 - 莫来石窑具材料(陈瑞文. 堇青石 - 莫来石窑具的研制及性能变化研究 [J]. 陶瓷科学与艺术, 2008, 07.)。但该窑具材料中存在大量的气孔,其气孔率均高于 25%,而国外优质材料的气孔率都控制在 20% 以下。因此该窑具材料的生产工艺还有较大的改进空间。

[0013] 上述各专利所述的莫来石耐火材料的生产工艺中,坯体都是采用可塑成型技术制成的。由于可塑成型采用的溶剂和结合剂较多,坯体在烧成时收缩较大,性能受到影响。因此需要选用其他的坯体成型方法,改进生产工艺,以提高莫来石耐火材料的性能。

发明内容

火材料。

[0022] 在步骤 1) 中, 所述铝厂污泥和叶腊石, 按质量比, 可根据铝厂污泥与叶腊石中 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量百分含量, 计算出铝厂污泥-叶腊石混合物中 Al_2O_3 与 SiO_2 质量百分含量, 控制 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量百分含量之比为 2.35 ~ 2.75; 所述铝厂污泥的入料粒度最好控制在 1mm 以内, 干磨后的铝厂污泥的出料粒度最好控制在 $3\mu\text{m}$ 以内; 所述叶腊石的入料粒度最好控制在 10mm 以内, 干磨后的叶腊石的出料粒度最好控制在 $5\mu\text{m}$ 以内。

[0023] 在步骤 4) 中, 所述成型, 可以采用不同型号的液压成型机及不同的试模, 成型出不同形状大小的坯体; 成型压力可为 120 ~ 180MPa, 最好为 135 ~ 165MPa, 最佳值为 150MPa; 加压速度和保压时间需根据坯体的大小、厚薄和形状来调整。若成型大型坯体, 则开始加压宜慢, 中间可快, 后期宜慢, 并有一定的保压时间; 若成型的坯体尺寸为 $300\text{mm} \times 300\text{mm} \times 100\text{mm}$, 则加压速度控制为 0 ~ 50MPa 时, 2MPa/s; 50 ~ 100MPa 时, 5MPa/s; 100 ~ 180MPa 时, 2MPa/s, 保压时间为 60s。若成型小型坯体, 加压速度可适当加快; 若成型的坯体尺寸为 $5\text{mm} \times 4\text{mm} \times 50\text{mm}$, 则加压速度控制为 0 ~ 50MPa 时, 5MPa/s; 50 ~ 100MPa 时, 10MPa/s; 100 ~ 180MPa 时, 5MPa/s, 保压时间为 10s。

[0024] 在步骤 5) 中, 所述干燥, 可将铝厂污泥-叶腊石坯体放入恒温干燥箱中干燥, 干燥的温度可为 100 ~ 110°C, 最好为 102 ~ 108°C, 最佳值为 105°C; 干燥的时间可为 1 ~ 3h, 最好为 1.5 ~ 2.5h, 最佳值为 2h。

[0025] 在步骤 6) 中, 所述烧结的温度可为 1400 ~ 1600°C, 最好为 1450 ~ 1600°C, 最佳值为 1550°C; 所述烧结过程的升温速率控制为: 室温-900°C 时, 10°C/min; 900 ~ 1200°C 时, 5°C/min; 1200 ~ 1600°C 时, 3°C/min; 所述烧结的时间可为 2 ~ 10h, 最好为 2 ~ 6h, 最佳值为 4h; 所述冷却最好在空气中冷却至室温。

[0026] 本发明以铝厂污泥和叶腊石为原料, 通过固相反应烧结合成一种新型材料。该材料经 XRD 分析, 其莫来石含量为 85-95%, 因此该发明制得的材料是一种莫来石耐火材料。其突出优点是: 由于采用叶腊石为主要原料, 因此不仅为莫来石制备提供 SiO_2 和 Al_2O_3 成分, 而且在高温煅烧时其会膨胀, 用以抵消坯体在烧成过程产生的收缩, 避免了坯体在烧成过程的收缩而开裂。由于采用喷雾造粒和模压成型技术, 因此不仅制成的坯体密度大、尺寸精确、收缩小, 而且该成型工艺简单、操作方便、周期短、效率高、便于实现自动化生产。由于精确控制 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量百分含量之比, 因此使所得材料的莫来石含量大大提高。

[0027] 本发明工艺过程简单, 成本低廉, 属于固体废弃物的综合利用, 具有重大的环境保护意义。所得产品莫来石含量高, 性能优良, 是一种很有发展前景的莫来石耐火材料。经 XRD 分析, 制得的莫来石耐火材料中莫来石含量为 85% ~ 95%, 抗折强度为 20 ~ 25MPa, 一次热震保持率为 75 ~ 90%, 耐火度 $\geq 1600^\circ\text{C}$, 体积密度为 2.00 ~ 2.15g/cm³, 显气孔率为 15 ~ 20%, 达到国外优质材料的水平。产品具有竞争力, 便于产业化推广, 具有很可观的市场前景。

附图说明

[0028] 图 1 为本发明实施例 1 所制得的莫来石耐火材料的 XRD 图谱。

[0029] 图 2 为本发明实施例 2 所制得的莫来石耐火材料的 XRD 图谱。

[0030] 图 3 为本发明实施例 3 所制得的莫来石耐火材料的 XRD 图谱。

[0031] 图 4 为本发明实施例 4 所制得的莫来石耐火材料的 XRD 图谱。

[0032] 图 5 为本发明实施例 5 所制得的莫来石耐火材料的 XRD 图谱。

[0033] 在图 1 ~ 5 中,横坐标为衍射角 $2\text{-Theta} (^{\circ})$,纵坐标为衍射强度 Intensity(Counts);M 为莫来石,A 为氧化铝,S 为石英。

具体实施方式

[0034] 本发明采用铝厂污泥和叶腊石作为原料,铝厂污泥是铝型材表面处理过程中产生的废液,经凝聚沉淀而得到的。其中 Al_2O_3 含量为 60%~62%, SiO_2 含量为 2%~4%,烧失量为 34%~35%。叶腊石为硅质叶腊石, Al_2O_3 含量为 16%~18%, SiO_2 含量为 77%~79%,主要矿物组成为叶腊石以及少量的石英和高岭石。

[0035] 实施例 1

[0036] 1. 以福建省南平铝厂提供的干污泥和福州闽侯的叶腊石为例。铝厂污泥中 Al_2O_3 含量为 61.16%, SiO_2 含量为 2.34%,烧失量为 34.26%,叶腊石中 Al_2O_3 含量为 16.93%, SiO_2 含量为 78.41%,主要矿物组成为叶腊石以及少量的石英和高岭石。

[0037] 2. 将铝厂污泥和叶腊石分别送入球磨机中干磨。铝厂污泥的入料粒度控制在 1mm 以内,出料粒度控制在 $3\mu\text{m}$ 以内;叶腊石的入料粒度控制在 10mm 以内,出料粒度控制在 $5\mu\text{m}$ 以内。

[0038] 3. 将干磨后的铝厂污泥和叶腊石送入球磨机中,加水湿磨,得到铝厂污泥-叶腊石混合浆料。按质量比,铝厂污泥:叶腊石为 3:1。此时, Al_2O_3 与 SiO_2 的质量百分含量之比为 2.35。

[0039] 4. 铝厂污泥-叶腊石混合浆料,用喷雾器喷入造粒塔进行雾化、干燥,得到铝厂污泥-叶腊石团粒。

[0040] 5. 将铝厂污泥-叶腊石团粒送到液压成型机中成型,压制成 $5\text{mm}\times 4\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的条状坯体。成型压力为 150MPa;加压速度控制为:0~50MPa 时,5MPa/s;50~100MPa 时,10MPa/s;100~150MPa 时,5MPa/s;保压时间为 10s。

[0041] 6. 将坯体放入恒温干燥箱中烘干,恒温干燥箱的温度设为 105°C ,干燥时间为 2h。

[0042] 7. 将烘干后的坯体放入高温炉中,反应烧结。烧结温度为 1500°C ;烧结过程的升温速率控制为:室温~ 900°C 时, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 时, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $1200\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 时, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$;烧结时间为 4h。烧结后将其取出,在空气中冷却至室温。

[0043] 8. 经 XRD 分析表明:试样形成 3 个晶相,分别为莫来石、 Al_2O_3 、 SiO_2 。其中莫来石含量为 87.3%, Al_2O_3 含量为 9.8%, SiO_2 含量为 2.9%。试样的抗折强度为 22.28MPa,一次热震保持率为 87.2%,耐火度为 1600°C ,体积密度为 $2.05\text{g}/\text{cm}^3$,显气孔率为 18.7%。

[0044] 实施例 2

[0045] 原料及工艺过程同实施例 1。铝厂污泥:叶腊石为 3:1,此时 Al_2O_3 与 SiO_2 的质量百分含量之比为 2.35。压制成的坯体的尺寸为 $5\text{mm}\times 4\text{mm}\times 50\text{mm}$,成型压力为 135MPa;加压速度控制为:0~50MPa 时,5MPa/s;50~100MPa 时,10MPa/s;100~135MPa 时,5MPa/s;保压时间为 10s。烧结温度为 1550°C ;烧结过程的升温速率控制为:室温~ 900°C 时, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 时, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $1200\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 时, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$;烧结时间为 4h。所得试样形成 3 个晶相,分别为莫来石、 Al_2O_3 、 SiO_2 。其中莫来石含量为 93.3%, Al_2O_3 含量为 6.1%, SiO_2

含量为 0.6%。试样的抗折强度为 22.17MPa,一次热震保持率为 77.9%,耐火度为 1650℃,体积密度为 2.12g/cm³,显气孔率为 16.9%。

[0046] 实施例 3

[0047] 原料及工艺过程同实施例 1。铝厂污泥：叶腊石为 3.55 : 1,此时 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的质量百分含量之比为 2.70。压制成的坯体的尺寸为 300mm×300mm×30mm,成型压力为 150MPa;加压速度控制为:0~50MPa 时,3MPa/s;50~100MPa 时,5MPa/s;100~150MPa 时,3MPa/s;保压时间为 45s。烧结温度为 1500℃;烧结过程的升温速率控制为:室温~900℃ 时,10℃/min;900~1200℃ 时,5℃/min;1200~1500℃ 时,3℃/min;烧结时间为 6h。所得试样形成 3 个晶相,分别为莫来石、Al₂O₃、SiO₂。其中莫来石含量为 94.2%,Al₂O₃ 含量为 5.2%,SiO₂ 含量为 0.6%。试样的抗折强度为 21.53MPa,一次热震保持率为 82.6%,耐火度为 1600℃,体积密度为 2.08g/cm³,显气孔率为 17.2%。

[0048] 实施例 4

[0049] 原料及工艺过程同实施例 1。铝厂污泥：叶腊石为 3.76 : 1,此时 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的质量百分含量之比为 2.73。压制成的坯体的尺寸为 300mm×300mm×50mm,成型压力为 165MPa;加压速度控制为:0~50MPa 时,3MPa/s;50~100MPa 时,5MPa/s;100~165MPa 时,2MPa/s;保压时间为 50s。烧结温度为 1550℃;烧结过程的升温速率控制为:室温~900℃ 时,10℃/min;900~1200℃ 时,5℃/min;1200~1550℃ 时,3℃/min;烧结时间为 4h。所得试样形成 3 个晶相,分别为莫来石、Al₂O₃、SiO₂。其中莫来石含量为 92.9%,Al₂O₃ 含量为 6.3%,SiO₂ 含量为 0.8%。试样的抗折强度为 24.12MPa,一次热震保持率为 86.3%,耐火度为 1650℃,体积密度为 2.15g/cm³,显气孔率为 15.7%。

[0050] 实施例 5

[0051] 原料及工艺过程同实施例 1。铝厂污泥：叶腊石为 3.35 : 1,此时 Al₂O₃ 与 SiO₂ 的质量百分含量之比为 2.58。压制成的坯体的尺寸为 300mm×300mm×100mm,成型压力为 180MPa;加压速度控制为:0~50MPa 时,2MPa/s;50~100MPa 时,5MPa/s;100~180MPa 时,2MPa/s;保压时间为 60s。烧结温度为 1550℃;烧结过程的升温速率控制为:室温~900℃ 时,10℃/min;900~1200℃ 时,5℃/min;1200~1550℃ 时,3℃/min;烧结时间为 4h。所得试样形成 3 个晶相,分别为莫来石、Al₂O₃、SiO₂。其中莫来石含量为 91.8%,Al₂O₃ 含量为 7.2%,SiO₂ 含量为 1.0%。试样的抗折强度为 21.35MPa,一次热震保持率为 81.8%,耐火度为 1600℃,体积密度为 2.02g/cm³,显气孔率为 19.1%。

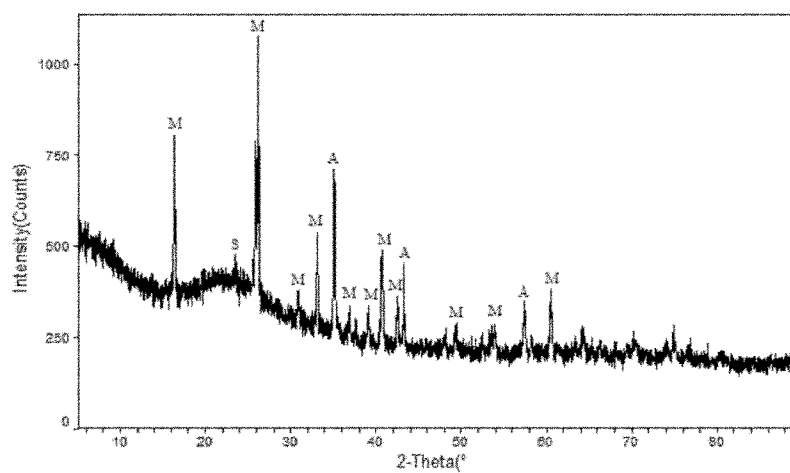


图 1

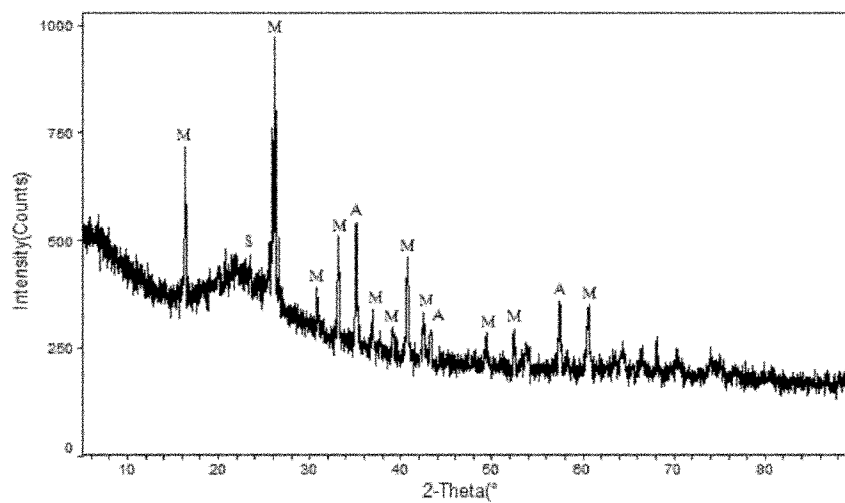


图 2

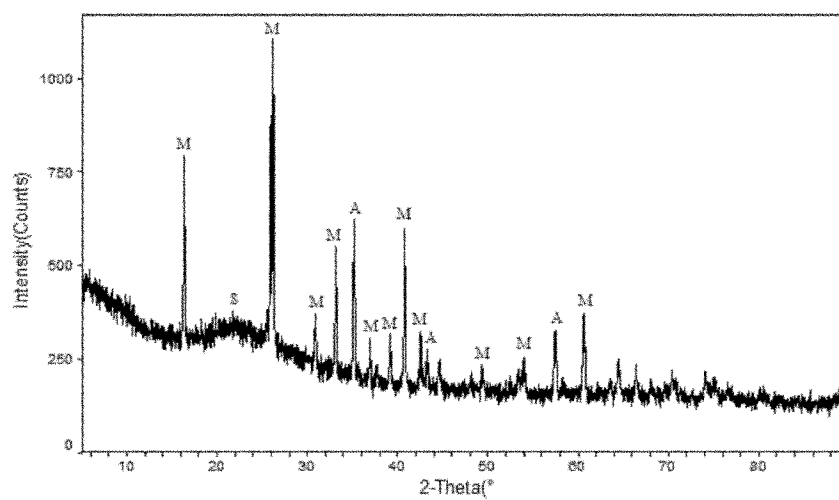


图 3

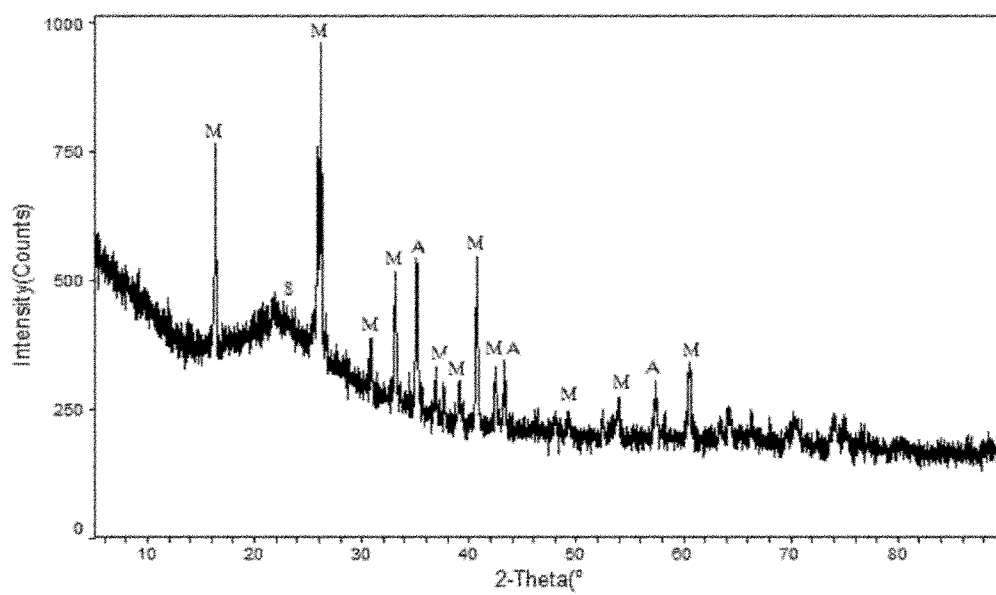


图 4

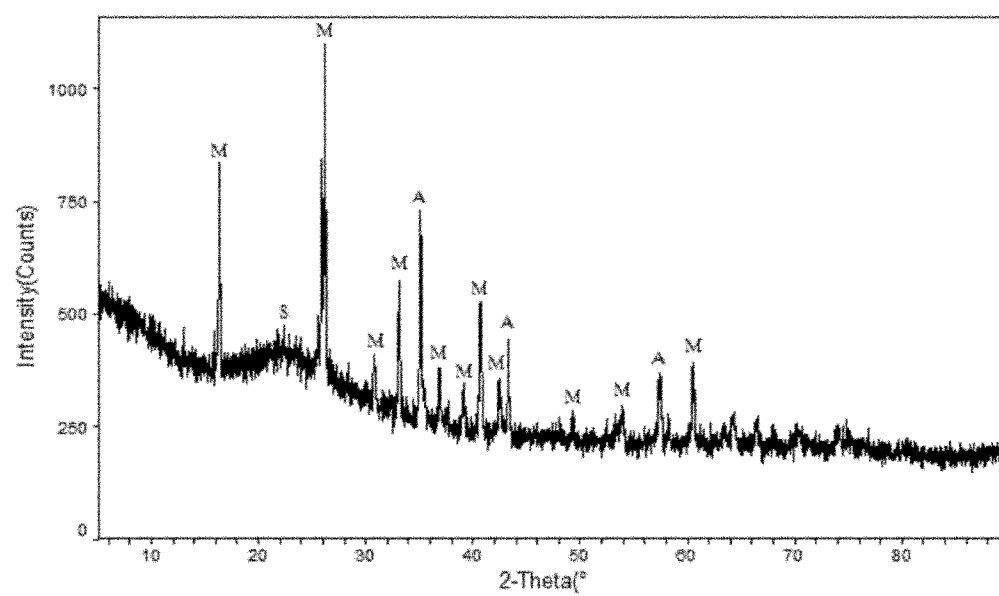


图 5