



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105837163 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610158177.3

(22)申请日 2016.03.18

(71)申请人 烟台智本知识产权运营管理有限公司

地址 264000 山东省烟台市招远市盛泰路  
108号1号房屋

(72)发明人 刘琴

(74)专利代理机构 烟台上禾知识产权代理事务  
所(普通合伙) 37234

代理人 齐素立

(51)Int.Cl.

*C04B 33/13*(2006.01)

*C04B 33/132*(2006.01)

*C04B 33/135*(2006.01)

*C04B 33/138*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,通过对于锰方硼石尾矿进行煅烧预处理、石油钻井废液浸渍、再优化制备陶瓷砖的原料组成及其含量,调节陶瓷砖的物化性能,制备出耐压、低密度的锰方硼石尾矿陶瓷砖。

1. 一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,其特征在于,包括如下制备工艺:

(1) 锰方硼石尾矿预处理,包括破碎、细磨、脱水和预烧处理步骤:

(2) 石油钻井废液浸渍;得到石油钻井废液浸渍后浸渍液和石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿;

(3) 混合、陈腐:取如下重量份的物质混合,石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿40-60份,废弃陶瓷砖4-17份,煤矸石4-17份,刚玉4-17份,粉煤灰4-17份,硅灰4-17份,玻化微珠4-17份,硅酸盐水泥4-17份,秸秆废料4-17份,珍珠岩1-3份,有机纤维1-3份,磷石膏1-3份,氧化铝溶胶1-3份,聚丙烯纤维1-2份,硫酸钠1-2份,柠檬酸1-2份,PVA 1-2份,膨润土1-2份,减水剂1-2份,石墨粉1-2份,石油钻井废液浸渍后的浸渍液200-290份,在搅拌机中搅拌1-2.5h,混合均匀后,并陈腐12.5h;

(4) 造粒、成型;

(5) 烧结:烧结步骤为:将成型体放入燃烧室中烧结,烧结温度为1000-1200摄氏度,烧结时间为2-4h,烧结完毕后冷却,即得锰方硼石尾矿陶瓷砖。

2. 一种如权利要求1所述的锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,其特征在于,

所述的锰方硼石尾矿预处理具体为:锰方硼石尾矿主要化学成分包含石英、橄榄石、白云石和锰方硼石,以及少量的滑石、菱沸石、氧化亚铁和利蛇纹石;预处理过程为,首先将锰方硼石尾矿破碎,得到粒度为2-8.5mm的颗粒,随后进一步细磨,使得其粒径小于0.25mm;随后在80-89℃下脱水,并在800-845℃下预烧0.6h;随炉冷却,并再次磨细,使其粒径小于0.07mm。

3. 一种如权利要求1或2所述的锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,其特征在于,所述的石油钻井废液浸渍具体为:将石油钻井浆料进行固液分离,得到石油钻井废液,将预处理的锰方硼石尾矿进行石油钻井废液浸渍,浸渍温度为40-44℃,浸渍时间为12-24h,得到石油钻井废液浸渍后浸渍液和石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿。

4. 一种如权利要求3所述的锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,其特征在于,所述的造粒、成型步骤为:将陈腐料干燥、造粒,随后冷等静压两次成型。

5. 一种如权利要求4所述的锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,其特征在于,所述二次成型中,第一次成型压力为10-30MPa,成型时间为1-2.5h;第二次成型的压力为60-70MPa,成型时间为1-2.5h。

6. 一种如权利要求1或2所述的锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,其特征在于,所述浸渍温度为42℃。

7. 一种如权利要求4所述的锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,其特征在于,取如下重量份的物质混合,石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿53份,废弃陶瓷砖9份,煤矸石9份,刚玉9份,粉煤灰9份,硅灰9份,玻化微珠9份,硅酸盐水泥9份,秸秆废料9份,珍珠岩3份,有机纤维3份,磷石膏3份,氧化铝溶胶3份,聚丙烯纤维1份,硫酸钠1份,柠檬酸1份,PVA 1份,膨润土1份,减水剂1份,石墨粉1份,石油钻井废液浸渍后的浸渍液250份,在搅拌机中搅拌2.5h,混合均匀后,并陈腐12.5h。

## 一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷砖领域,特别涉及一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法。

### 背景技术

[0002] 废物综合回收是一件功在当代,利在后世的事情。建国以来,我国矿山企业堆积了大量的尾矿,由于开采模式单一,开采工艺落后,开采设备陈旧,导致大量尾矿残存,无法有效回收再利用。另外,尾矿自身带有超标污染物或有害组分,在选矿过程中又加入的各种化学药剂残存在尾矿当中,在没有经过处理情况下,直接堆放在地表,不仅占用大量的土地,还严重污染了周围的环境。锰方硼石是一种罕见的锰氯硼酸盐矿物,首次发现于美国,在中国境内,蓟县等地区存在锰方硼石矿床;不过矿物开采过程中,存在大量的锰方硼石尾矿,如何利用该锰方硼石尾矿是一件值得思考的事情。

[0003] 在石油与天然气的开采、钻探以及修井过程中,将产生大量的钻井废液,主要由钻井液、钻屑、以及各种作业产生的废液等组成。钻井废液组成复杂,一般呈碱性,pH值在8.4~12之间,有的可达13以上;固相颗粒粒度一般在0.01~0.3 $\mu\text{m}$ 之间(即94%以上颗粒通过200目筛),外观一般呈粘稠流体或半流体状,具有颗粒细小、级配差不大、粘度大、含水率高不易脱水(含水率约在30%~90%)等特性。且其自然干结过程缓慢,干结物遇水浸湿后易再度形成钻井废液样品,会对排放点及附近地带的土壤物性产生长期的不良影响;废泥浆含油量高,部分钻井废液含油量达10%以上;钻井废液固含量高,主要为膨润土和有机高分子处理剂、煤矸石、加重材料、岩屑以及污水流经地面时携带的泥砂及表层土等;此外由于钻井废液中含有各种有机和无机类化学处理剂,其中的重金属、CODCr值、Oil及表面活性剂等有害物质浓度较高,个别有害物污染指标超出国家允许排放浓度的数百倍。

[0004] 陶瓷砖是由粘土和其他无机非金属原料,经成型、烧结等工艺生产的板状或块状陶瓷制品,用于装饰与保护建筑物、构筑物的墙面和地面。通常在室温下通过干压、挤压或其他成型方法成型,然后干燥,在一定温度下烧成。

[0005] 使用尾矿来制备陶瓷砖也有不少的研究,如CN102795837A公开了一种石墨矿尾渣复合陶瓷砖及烧结工艺,由石墨矿尾渣、膨润土、叶蜡石、石英等烧结而成;而专门针对于石油钻井废液和锰方硼石尾矿来制备陶瓷砖的研究还未看到。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是针对上述问题,本发明研制出一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,同时,对于锰方硼石尾矿进行煅烧预处理、石油钻井废液浸渍、再优化制备陶瓷砖的原料组成及其含量,调节陶瓷砖的物化性能,制备出锰方硼石尾矿陶瓷砖。

[0007] 一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,包括如下制备工艺:

[0008] (1)锰方硼石尾矿预处理,包括破碎、细磨、脱水和预烧处理步骤:

[0009] (2)石油钻井废液浸渍;

[0010] (3)混合、陈腐;

[0011] (4)造粒、成型；

[0012] (5)烧结。

[0013] 具体来说,一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,

[0014] 包括如下制备工艺:

[0015] (1)锰方硼石尾矿预处理:锰方硼石尾矿主要化学成分包含石英、橄榄石、白云石和锰方硼石,以及少量的滑石、菱沸石、氧化亚铁和利蛇纹石;

[0016] 预处理过程为,首先将锰方硼石尾矿破碎,得到粒度为2-8.5mm的颗粒,随后进一步细磨,使得其粒径小于0.25mm;随后在80-89℃下脱水,并在800-845℃下预烧0.6h;随炉冷却,并再次磨细,使其粒径小于0.07mm;

[0017] (2)石油钻井废液浸渍:将石油钻井浆料进行固液分离,得到石油钻井废液,将预处理的锰方硼石尾矿进行石油钻井废液浸渍,浸渍温度为40-44℃,浸渍时间为12-24h,得到石油钻井废液浸渍后浸渍液和石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿;

[0018] (3)混合、陈腐:取如下重量份的物质混合,石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿40-60份,废弃陶瓷砖4-17份,煤矸石4-17份,刚玉4-17份,粉煤灰4-17份,硅灰4-17份,玻化微珠4-17份,硅酸盐水泥4-17份,秸秆废料4-17份,珍珠岩1-3份,有机纤维1-3份,磷石膏1-3份,氧化铝溶胶1-3份,聚丙烯纤维1-2份,硫酸钠1-2份,柠檬酸1-2份,PVA 1-2份,膨润土1-2份,减水剂1-2份,石墨粉1-2份,石油钻井废液浸渍后的浸渍液200-290份,在搅拌机中搅拌1-2.5h,混合均匀后,并陈腐12.5h;

[0019] (4)造粒、成型:将陈腐料干燥、造粒,随后冷等静压两次成型;

[0020] (5)烧结:将成型体放入燃烧室中烧结,烧结温度为1000-1200摄氏度,烧结时间为2-4h,烧结完毕后冷却,即得锰方硼石尾矿陶瓷砖。

[0021] 作为优选,所述二次成型中,第一次成型压力为10-30MPa,成型时间为1-2.5h;第二次成型的压力为60-70MPa,成型时间为1-2.5h。

[0022] 作为优选,所述浸渍温度为42℃。

[0023] 作为优选,取如下重量份的物质混合,石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿53份,废弃陶瓷砖9份,煤矸石9份,刚玉9份,粉煤灰9份,硅灰9份,玻化微珠9份,硅酸盐水泥9份,秸秆废料9份,珍珠岩3份,有机纤维3份,磷石膏3份,氧化铝溶胶3份,聚丙烯纤维1份,硫酸钠1份,柠檬酸1份,PVA 1份,膨润土1份,减水剂1份,石墨粉1份,石油钻井废液浸渍后的浸渍液250份,在搅拌机中搅拌2.5h,混合均匀后,并陈腐12.5h。

[0024] 一种上述的锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法所制备的锰方硼石尾矿陶瓷砖,该陶瓷砖的强度大于37MPa,比重小于1.4g/cm<sup>3</sup>。

[0025] 本发明的有益效果:

[0026] (1)本发明通过对于锰方硼石尾矿进行废物利用,制备出适合支撑剂使用的陶瓷砖,同时,在制备陶瓷砖过程中,还选择了石油钻井废液、废弃陶瓷砖和秸秆废料等废物作为主要成分,所制备的陶瓷砖具有强度高、比重小;

[0027] (2)本发明采用石油钻井废液浸渍锰方硼石尾矿,对于其中的金属离子进行碱性条件下的沉淀,同时,废液中的石油在坯体烧结过程中,可以使得该陶瓷砖存在多孔结构,使得该陶瓷砖轻质。

[0028] (3)具体来说,本发明的通过对锰方硼石尾矿进行预处理、浸渍处理,得到石油钻

井废液浸渍后浸渍液和石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿,其中的浸渍液含有大量石油;而为了提高陶瓷砖各原料的粘结性,本发明选择同为废料的废弃陶瓷砖和煤矸石,同时为了优化粘结效果,本发明还选择了氧化铝溶胶;同时,为了提高陶瓷砖的耐压等强度,通过添加有机纤维、聚丙烯纤维和膨润土,减水剂和石墨粉,组成多维的结构;而在提高陶瓷砖轻质作用的基础上,本发明采用免烧工艺,并且选择复合凝胶材料玻化微珠和硅酸盐水泥以及其稳定剂磷石膏、氧化铝溶胶、硫酸钠、PVA等,提高陶瓷砖的物化性能。而锰方硼石尾矿本身的主要化学成分包含石英、橄榄石、白云石和锰方硼石,以及少量的滑石、菱沸石、氧化亚铁和利蛇纹石,其中的橄榄石、白云石和锰方硼石,对于调节陶瓷砖的耐压强度有重要影响,而石英、滑石等组分,也降低了该陶瓷砖的烧成温度。

[0029] (4)本发明的锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法的制备方法工艺简单,环保,且便于工业化生产。

### 具体实施方式

[0030] 下面结合具体的实施例,并参照数据进一步详细描述本发明。应理解,这些实施例只是为了举例说明本发明,而非以任何方式限制本发明的范围。

[0031] 实施例1:

[0032] 一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,包括如下制备工艺:

[0033] (1)锰方硼石尾矿预处理:锰方硼石尾矿主要化学成分包含石英、橄榄石、白云石和锰方硼石,以及少量的滑石、菱沸石、氧化亚铁和利蛇纹石;

[0034] 预处理过程为,首先将锰方硼石尾矿破碎,得到粒度为5mm的颗粒,随后进一步细磨,使得其粒径小于0.25mm;随后在85℃下脱水,并在820℃下预烧0.6h;随炉冷却,并再次磨细,使其粒径小于0.07mm;

[0035] (2)石油钻井废液浸渍:将石油钻井浆料进行固液分离,得到石油钻井废液,将预处理的锰方硼石尾矿进行石油钻井废液浸渍,浸渍温度为42℃,浸渍时间为16h,得到石油钻井废液浸渍后浸渍液和石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿;

[0036] (3)混合、陈腐:取如下重量份的物质混合,石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿53份,废弃陶瓷砖9份,煤矸石9份,刚玉9份,粉煤灰9份,硅灰9份,玻化微珠9份,硅酸盐水泥9份,秸秆废料9份,珍珠岩3份,有机纤维3份,磷石膏3份,氧化铝溶胶3份,聚丙烯纤维1份,硫酸钠1份,柠檬酸1份,PVA 1份,膨润土1份,减水剂1份,石墨粉1份,石油钻井废液浸渍后的浸渍液250份,在搅拌机中搅拌2.5h,混合均匀后,并陈腐12.5h;

[0037] (4)造粒、成型:将陈腐料干燥、造粒,随后冷等静压两次成型;所述二次成型中,第一次成型压力为20MPa,成型时间为2.5h;第二次成型的压力为70MPa,成型时间为2.5h。

[0038] (5)烧结:将成型体放入燃烧室中烧结,烧结温度为1100摄氏度,烧结时间为3h,烧结完毕后冷却,即得锰方硼石尾矿陶瓷砖。该陶瓷砖的强度为39MPa,比重为1.25g/cm<sup>3</sup>。

[0039] 实施例2:

[0040] 一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,包括如下制备工艺:

[0041] (1)锰方硼石尾矿预处理:锰方硼石尾矿主要化学成分包含石英、橄榄石、白云石和锰方硼石,以及少量的滑石、菱沸石、氧化亚铁和利蛇纹石;

[0042] 预处理过程为,首先将锰方硼石尾矿破碎,得到粒度为2mm的颗粒,随后进一步细

磨,使得其粒径小于0.25mm;随后在80℃下脱水,并在835℃下预烧0.6h;随炉冷却,并再次磨细,使其粒径小于0.07mm;

[0043] (2)石油钻井废液浸渍:将石油钻井浆料进行固液分离,得到石油钻井废液,将预处理的锰方硼石尾矿进行石油钻井废液浸渍,浸渍温度为44℃,浸渍时间为20h,得到石油钻井废液浸渍后浸渍液和石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿;

[0044] (3)混合、陈腐:取如下重量份的物质混合,石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿40份,废弃陶瓷砖4份,煤矸石10份,刚玉4份,粉煤灰15份,硅灰12份,玻化微珠17份,硅酸盐水泥5份,秸秆废料4份,珍珠岩1份,有机纤维2份,磷石膏1.5份,氧化铝溶胶1份,聚丙烯纤维2份,硫酸钠2份,柠檬酸1份,PVA 2份,膨润土1.5份,减水剂2份,石墨粉1.3份,石油钻井废液浸渍后的浸渍液200份,在搅拌机中搅拌2.0h,混合均匀后,并陈腐12.5h;

[0045] (4)造粒、成型:将陈腐料干燥、造粒,随后冷等静压两次成型;所述二次成型中,第一次成型压力为15MPa,成型时间为1.0h;第二次成型的压力为65MPa,成型时间为1.5h。

[0046] (5)烧结:将成型体放入燃烧室中烧结,烧结温度为1000摄氏度,烧结时间为2h,烧结完毕后冷却,即得锰方硼石尾矿陶瓷砖。该陶瓷砖的强度为39MPa,比重为1.3g/cm<sup>3</sup>。

[0047] 实施例3:

[0048] 一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,包括如下制备工艺:

[0049] (1)锰方硼石尾矿预处理:锰方硼石尾矿主要化学成分包含石英、橄榄石、白云石和锰方硼石,以及少量的滑石、菱沸石、氧化亚铁和利蛇纹石;

[0050] 预处理过程为,首先将锰方硼石尾矿破碎,得到粒度为7mm的颗粒,随后进一步细磨,使得其粒径小于0.25mm;随后在83℃下脱水,并在800℃下预烧0.6h;随炉冷却,并再次磨细,使其粒径小于0.07mm;

[0051] (2)石油钻井废液浸渍:将石油钻井浆料进行固液分离,得到石油钻井废液,将预处理的锰方硼石尾矿进行石油钻井废液浸渍,浸渍温度为43℃,浸渍时间为12h,得到石油钻井废液浸渍后浸渍液和石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿;

[0052] (3)混合、陈腐:取如下重量份的物质混合,石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿60份,废弃陶瓷砖12份,煤矸石4份,刚玉17份,粉煤灰4份,硅灰4份,玻化微珠4份,硅酸盐水泥4份,秸秆废料8份,珍珠岩2份,有机纤维2.5份,磷石膏2份,氧化铝溶胶2份,聚丙烯纤维1.5份,硫酸钠1份,柠檬酸2份,PVA 2份,膨润土1份,减水剂2份,石墨粉2份,石油钻井废液浸渍后的浸渍液230份,在搅拌机中搅拌1.5h,混合均匀后,并陈腐12.5h;

[0053] (4)造粒、成型:将陈腐料干燥、造粒,随后冷等静压两次成型;所述二次成型中,第一次成型压力为30MPa,成型时间为1.5h;第二次成型的压力为60MPa,成型时间为2.0h。

[0054] (5)烧结:将成型体放入燃烧室中烧结,烧结温度为1200摄氏度,烧结时间为2.5h,烧结完毕后冷却,即得锰方硼石尾矿陶瓷砖。该陶瓷砖的强度为38.6MPa,比重为1.2g/cm<sup>3</sup>。

[0055] 实施例4:

[0056] 一种锰方硼石尾矿陶瓷砖的制备方法,包括如下制备工艺:

[0057] (1)锰方硼石尾矿预处理:锰方硼石尾矿主要化学成分包含石英、橄榄石、白云石和锰方硼石,以及少量的滑石、菱沸石、氧化亚铁和利蛇纹石;

[0058] 预处理过程为,首先将锰方硼石尾矿破碎,得到粒度为8.5mm的颗粒,随后进一步细磨,使得其粒径小于0.25mm;随后在89℃下脱水,并在845℃下预烧0.6h;随炉冷却,并再

次磨细,使其粒径小于0.07mm;

[0059] (2)石油钻井废液浸渍:将石油钻井浆料进行固液分离,得到石油钻井废液,将预处理的锰方硼石尾矿进行石油钻井废液浸渍,浸渍温度为40℃,浸渍时间为24h,得到石油钻井废液浸渍后浸渍液和石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿;

[0060] (3)混合、陈腐:取如下重量份的物质混合,石油钻井废液浸渍后的锰方硼石尾矿47份,废弃陶瓷砖17份,煤矸石17份,刚玉12份,粉煤灰17份,硅灰17份,玻化微珠13份,硅酸盐水泥17份,秸秆废料17份,珍珠岩1.5份,有机纤维1份,磷石膏1份,氧化铝溶胶2.3份,聚丙烯纤维2份,硫酸钠2份,柠檬酸1.5份,PVA 1份,膨润土2份,减水剂1份,石墨粉1.8份,石油钻井废液浸渍后的浸渍液290份,在搅拌机中搅拌1.0h,混合均匀后,并陈腐12.5h;

[0061] (4)造粒、成型:将陈腐料干燥、造粒,随后冷等静压两次成型;所述二次成型中,第一次成型压力为10MPa,成型时间为2.0h;第二次成型的压力为62MPa,成型时间为1.0h。

[0062] (5)烧结:将成型体放入燃烧室中烧结,烧结温度为1150摄氏度,烧结时间为4h,烧结完毕后冷却,即得锰方硼石尾矿陶瓷砖。该陶瓷砖的强度为38.3MPa,比重为1.32g/cm<sup>3</sup>。

[0063] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。

[0064] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。