



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111196715 B

(45) 授权公告日 2022.06.10

(21) 申请号 202010023476.2

(22) 申请日 2020.01.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111196715 A

(43) 申请公布日 2020.05.26

(73) 专利权人 山东中和金石新材料科技股份有限公司

地址 255000 山东省淄博市张店区湖田镇  
上湖村湖光路32号南邻

专利权人 余干金石新材料科技有限公司

(72) 发明人 王超 齐志利

(51) Int. Cl.

C04B 35/10 (2006.01)

C04B 35/624 (2006.01)

审查员 吴倩

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,属于陶瓷填料技术领域。本发明包括以下步骤:(1)将原料分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;(2)将纳米陶瓷泥浆和水及石墨混合,搅拌,再置于水蒸汽环境中保温,加酸控制pH值,形成铝溶胶;(3)向铝溶胶中加入锆溶胶,然后干燥,得到干凝胶;(4)将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;(5)将坯体进行干燥,再加入矿化剂进行烧成,得到所述的惰性氧化铝化工填料。本发明充分利用工业固废危废活性氧化铝球,原料来源广,成本低,烧结温度低,制备的产品的纯度高,提高了产品的性能,该方法具有广泛的适用性。

1. 一种利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将活性氧化铝球工业固废危废原料 $\alpha$ -氧化铝粉10-40质量份、高岭土3-10质量份、碳酸钡1-3质量份、白云石1-3质量份、碳酸氢钙3-10质量份、煅烧滑石1-3质量份、粘土3-20质量份分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;

(2) 将步骤(1)得到的纳米陶瓷泥浆和水及石墨混合,搅拌,再置于水蒸汽环境中保温,保温的同时向其中持续通入二氧化碳气体并同时搅拌,加酸控制pH值,形成铝溶胶;

(3) 向步骤(2)得到的铝溶胶中加入锆溶胶,然后干燥,得到干凝胶;

(4) 将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;

(5) 将坯体进行干燥,再加入矿化剂进行烧成,得到所述的惰性氧化铝化工填料;

加入的矿化剂为氯化铵和硼酸的混合物;

步骤(5)中,在50-120℃温度下干燥30-42h后,以5-20℃/min 的加热速度自室温升温至1180-1320℃烧成,保温3-5h,再以20-40℃/min 的冷却速度降温,得到所述的惰性氧化铝化工填料。

2. 根据权利要求1所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,其特征在于: $\alpha$ -氧化铝粉来源于炼油工业、造纸工业、过氧化氢处理行业或者吸附行业中产生的一种或者多种固废危废活性 $\alpha$ -氧化铝球。

3. 根据权利要求1所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,其特征在于:步骤(2)中,加入的石墨的质量为纳米陶瓷泥浆质量的5-10%;加入的水的质量为纳米陶瓷泥浆质量的300-500%。

4. 根据权利要求1所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,其特征在于:步骤(2)中,再置于100-110℃的水蒸汽环境中保温1-2小时。

5. 根据权利要求1所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,其特征在于:步骤(2)中,加酸控制pH值为3-5。

6. 根据权利要求1所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,其特征在于:步骤(3)中,加入的锆溶胶的质量为铝溶胶的5-10%。

7. 根据权利要求1所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,其特征在于:步骤(3)中,在氮气气氛下进行干燥。

8. 根据权利要求1所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,其特征在于:步骤(5)中,加入的矿化剂的量为坯体质量的0.5-2%。

## 利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,属于陶瓷填料技术领域。

### 背景技术

[0002] 化工填料是填料塔中气液接触的基本构件,在很多行业都运用广泛,具有优异的耐酸耐热性能,能耐除氢氟酸以外的各种无机酸、有机酸及有机溶剂的腐蚀,其应用范围十分广泛,可在各种高低场合使用,其性能的优劣是决定填料塔操作性能的主要因素。

[0003] 化工填料按材料分可分为三类:陶瓷填料,塑料填料,金属填料。陶瓷填料具有优异的耐酸耐热性能、能耐除氟氧酸以外的各种酸、碱的腐蚀。陶瓷填料可用于化工、冶金、制酸、煤气、制氧、钢铁、制药、精细化工等行业的洗涤塔、冷却塔、回收再生塔、脱硫塔、干燥塔、吸收塔及反应器的内衬。

[0004] 陶瓷填料中,氧化铝惰性填料球作为一种常用的化工填料,广泛用于石油化工厂、化纤厂、烷基苯厂、芳烃厂、乙烯厂等厂加氢裂解装置、精制装置、催化重整装置、异构化装置、脱甲基装置等垫底填充材料。更为常用的是作为反应器内催化剂、分子筛、干燥剂等支撑覆盖材料和塔填料,其主要作用是增加气体或液体分布点,支撑和保护强度不高的活性催化剂。其特点是纯度高、强度大、耐高温、耐高压、耐强酸碱腐蚀、热震稳定性好、化学性能稳定的特点。

[0005] 现有技术中,制备惰性氧化铝化工填料的方法有很多,但是原料来源单一,原料价格成本高,若采用一些固废危废氧化铝粉来制备填料,烧结温度高,成本高且制得的产品纯度低,影响了产品的性能。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,其充分利用工业固废危废活性氧化铝球,原料来源广,成本低,烧结温度低,制备的产品纯度高,提高了产品的性能,该方法具有广泛的适用性。

[0007] 本发明所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将活性氧化铝球工业固废危废原料和其他原料分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;

[0009] (2) 将步骤(1)得到的纳米陶瓷泥浆和水及石墨混合,搅拌,再置于100-110℃的水蒸汽环境中保温1-2小时,保温的同时向其中持续通入二氧化碳气体并同时搅拌,加酸控制pH值为3-5,形成铝溶胶;

[0010] (3) 向步骤(2)得到的铝溶胶中加入锆溶胶,然后在氮气气氛下干燥,得到干凝胶;

[0011] (4) 将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;

[0012] (5) 将坯体进行干燥,再加入矿化剂进行烧成,得到所述的惰性氧化铝化工填料,其 $\alpha$ -氧化铝的纯度 $>95\%$ ,吸水率为 $1-5\%$ , $\alpha$ 相转化率接近 $93\%$ 。

[0013] 步骤(1)中,包括以下质量份数的原料:高岭土3-10份,碳酸钡1-3份,白云石1-3份,碳酸氢钙3-10份,煅烧滑石1-3份, $\alpha$ -氧化铝粉10-40份,粘土3-20份。

[0014] 所述 $\alpha$ -氧化铝粉来源于炼油工业、造纸工业、过氧化氢处理行业或者吸附行业中产生的一种或者多种固废危废活性 $\alpha$ -氧化铝球。

[0015] 步骤(2)中,加入的石墨的质量为纳米陶瓷泥浆质量的 $5-10\%$ ;加入的水的质量为纳米陶瓷泥浆质量的 $300-500\%$ 。

[0016] 步骤(3)中,加入的锆溶胶的质量为铝溶胶的 $5-10\%$ 。

[0017] 步骤(3)中,在氮气气氛下干燥,便于减少溶胶中的杂质含量。

[0018] 步骤(5)中,加入的矿化剂为氯化铵和硼酸的混合物,混合质量比优选为 $2:3$ ;加入的矿化剂的量为坯体质量的 $0.5-2\%$ 。

[0019] 步骤(5)中,在 $50-120^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥 $30-42\text{h}$ 后,以 $5-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度自室温升温至 $1180-1320^{\circ}\text{C}$ 烧成,保温 $3-5\text{h}$ ,再以 $20-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度降温,得到所述的惰性氧化铝化工填料。

[0020] 本发明与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0021] (1) 本发明通过调节溶胶中氧化铝的浓度及pH值,添加了适量的锆溶胶,并控制烧成制度,使氧化铝在低温转相,高温晶粒长大时受到细小晶界相抑制,制备的惰性氧化铝化工填料 $\alpha$ -氧化铝的纯度 $>95\%$ ,吸水率为 $1-5\%$ , $\alpha$ 相转化率接近 $93\%$ ,机械性能良好;

[0022] (2) 本发明在制备铝溶胶之前加入了石墨,提高了产品的导热性和抗热震性,降低了烧成温度;

[0023] (3) 本发明充分利用工业固废危废活性氧化铝球,原料来源广,成本低;

[0024] (4) 本发明显著提高了产品的性能,具有广泛的适用性,利于工业化生产。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但其并不限制本发明的实施。

### [0026] 实施例1

[0027] 所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,包括以下步骤:

[0028] (1) 将活性氧化铝球工业固废危废原料 $\alpha$ -氧化铝粉10份,高岭土10份,碳酸钡3份,白云石3份,碳酸氢钙10份,煅烧滑石3份,粘土8份分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;

[0029] (2) 将步骤(1)得到的纳米陶瓷泥浆和纳米陶瓷泥浆质量 $300\%$ 的水及纳米陶瓷泥浆质量 $10\%$ 的石墨混合,搅拌,再置于 $100^{\circ}\text{C}$ 的水蒸汽环境中保温1小时,保温的同时向其中持续通入二氧化碳气体并同时搅拌,加酸控制pH值为3,形成铝溶胶;

[0030] (3) 向步骤(2)得到的铝溶胶中加入占铝溶胶质量 $5\%$ 的锆溶胶,然后在氮气气氛下干燥,得到干凝胶;

[0031] (4) 将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;

[0032] (5) 将坯体在 $50^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥 $42\text{h}$ 后,再加入占坯体质量 $2\%$ 的矿化剂,氯化铵和硼

酸的混合物(混合质量比为2:3),以5°C/min的加热速度自室温升温至1180°C烧成,保温3h,再以20°C/min的冷却速度降温,得到所述的惰性氧化铝化工填料。

[0033] 所述的惰性氧化铝化工填料, $\alpha$ -氧化铝的纯度为96%, $\alpha$ 相转化率为92%。

[0034] 实施例2

[0035] 所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,包括以下步骤:

[0036] (1)将活性氧化铝球工业固废危废原料 $\alpha$ -氧化铝粉40份,高岭土3份,碳酸钡1份,白云石1份,碳酸氢钙6份,煅烧滑石1份,粘土20份分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;

[0037] (2)将步骤(1)得到的纳米陶瓷泥浆和纳米陶瓷泥浆质量500%的水及纳米陶瓷泥浆质量5%的石墨混合,搅拌,再置于110°C的水蒸汽环境中保温2小时,保温的同时向其中持续通入二氧化碳气体并同时搅拌,加酸控制pH值为5,形成铝溶胶;

[0038] (3)向步骤(2)得到的铝溶胶中加入占铝溶胶质量10%的锆溶胶,然后在氮气气氛下干燥,得到干凝胶;

[0039] (4)将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;

[0040] (5)将坯体在120°C温度下干燥30h后,再加入占坯体质量0.5%的矿化剂,氯化铵和硼酸的混合物(混合质量比为1:2),以20°C/min的加热速度自室温升温至1320°C烧成,保温5h,再以40°C/min的冷却速度降温,得到所述的惰性氧化铝化工填料。

[0041] 所述的惰性氧化铝化工填料, $\alpha$ -氧化铝的纯度为97%, $\alpha$ 相转化率为91%。

[0042] 实施例3

[0043] 所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,包括以下步骤:

[0044] (1)将活性氧化铝球工业固废危废原料 $\alpha$ -氧化铝粉25份,高岭土8份,碳酸钡2份,白云石2份,碳酸氢钙7份,煅烧滑石2份,粘土15份分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;

[0045] (2)将步骤(1)得到的纳米陶瓷泥浆和纳米陶瓷泥浆质量400%的水及纳米陶瓷泥浆质量8%的石墨混合,搅拌,再置于100°C的水蒸汽环境中保温2小时,保温的同时向其中持续通入二氧化碳气体并同时搅拌,加酸控制pH值为4,形成铝溶胶;

[0046] (3)向步骤(2)得到的铝溶胶中加入占铝溶胶质量7%的锆溶胶,然后在氮气气氛下干燥,得到干凝胶;

[0047] (4)将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;

[0048] (5)将坯体在100°C温度下干燥37h后,再加入占坯体质量1.2%的矿化剂,氯化铵和硼酸的混合物(混合质量比为2:5),以15°C/min的加热速度自室温升温至1250°C烧成,保温4h,再以35°C/min的冷却速度降温,得到所述的惰性氧化铝化工填料。

[0049] 所述的惰性氧化铝化工填料, $\alpha$ -氧化铝的纯度为98%, $\alpha$ 相转化率为92%。

[0050] 实施例4

[0051] 所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,包括以下步骤:

[0052] (1)将活性氧化铝球工业固废危废原料 $\alpha$ -氧化铝粉30份,高岭土8份,碳酸钡2份,

白云石1份,碳酸氢钙9份,煅烧滑石1份,粘土18份分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;

[0053] (2) 将步骤(1)得到的纳米陶瓷泥浆和纳米陶瓷泥浆质量350%的水及纳米陶瓷泥浆质量9%的石墨混合,搅拌,再置于105℃的水蒸汽环境中保温1小时,保温的同时向其中持续通入二氧化碳气体并同时搅拌,加酸控制pH值为3,形成铝溶胶;

[0054] (3) 向步骤(2)得到的铝溶胶中加入占铝溶胶质量6%的锆溶胶,然后在氮气气氛下干燥,得到干凝胶;

[0055] (4) 将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;

[0056] (5) 将坯体在95℃温度下干燥38h后,再加入占坯体质量1.2%的矿化剂,氯化铵和硼酸的混合物(混合质量比为2:3),以15℃/min的加热速度自室温升温至1280℃烧成,保温5h,再以30℃/min的冷却速度降温,得到所述的惰性氧化铝化工填料。

[0057] 所述的惰性氧化铝化工填料, $\alpha$ -氧化铝的纯度为97%, $\alpha$ 相转化率为91.5%。

[0058] 实施例5

[0059] 所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,包括以下步骤:

[0060] (1) 将活性氧化铝球工业固废危废原料 $\alpha$ -氧化铝粉28份,高岭土4份,碳酸钡3份,白云石1份,碳酸氢钙7份,煅烧滑石2份,粘土20份分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;

[0061] (2) 将步骤(1)得到的纳米陶瓷泥浆和纳米陶瓷泥浆质量420%的水及纳米陶瓷泥浆质量7%的石墨混合,搅拌,再置于110℃的水蒸汽环境中保温1小时,保温的同时向其中持续通入二氧化碳气体并同时搅拌,加酸控制pH值为3,形成铝溶胶;

[0062] (3) 向步骤(2)得到的铝溶胶中加入占铝溶胶质量8%的锆溶胶,然后在氮气气氛下干燥,得到干凝胶;

[0063] (4) 将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;

[0064] (5) 将坯体在50-120℃温度下干燥35h后,再加入占坯体质量1.8%的矿化剂,氯化铵和硼酸的混合物(混合质量比为5:3),以20℃/min的加热速度自室温升温至1320℃烧成,保温3h,再以28℃/min的冷却速度降温,得到所述的惰性氧化铝化工填料。

[0065] 所述的惰性氧化铝化工填料, $\alpha$ -氧化铝的纯度为96%, $\alpha$ 相转化率为92%。

[0066] 对比例1

[0067] 所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,包括以下步骤:

[0068] (1) 将活性氧化铝球工业固废危废原料 $\alpha$ -氧化铝粉10份,高岭土10份,碳酸钡3份,白云石3份,碳酸氢钙10份,煅烧滑石3份,粘土8份分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;

[0069] (2) 将步骤(1)得到的纳米陶瓷泥浆和纳米陶瓷泥浆质量300%的水混合,搅拌,再置于100℃的水蒸汽环境中保温1小时,保温的同时向其中持续通入二氧化碳气体并同时搅拌,加酸控制pH值为3,形成铝溶胶;

[0070] (3) 向步骤(2)得到的铝溶胶中加入占铝溶胶质量5%的锆溶胶,然后在氮气气氛下干燥,得到干凝胶;

[0071] (4) 将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;

[0072] (5) 将坯体在50℃温度下干燥42h后,再加入占坯体质量2%的矿化剂,氯化铵和硼酸的混合物(混合质量比为2:3),以5℃/min的加热速度自室温升温至1380℃烧成,保温3h,再以20℃/min的冷却速度降温,得到所述的惰性氧化铝化工填料。

[0073] 所述的惰性氧化铝化工填料, $\alpha$ -氧化铝的纯度为95%, $\alpha$ 相转化率为89%。

[0074] 对比例2

[0075] 所述的利用活性氧化铝球工业固废危废制备惰性氧化铝化工填料的方法,包括以下步骤:

[0076] (1) 将活性氧化铝球工业固废危废原料 $\alpha$ -氧化铝粉10份,高岭土10份,碳酸钡3份,白云石3份,碳酸氢钙10份,煅烧滑石3份,粘土8份分别放入球磨机中,进行湿法超细研磨,然后过筛除铁,得到纳米陶瓷泥浆;

[0077] (2) 将步骤(1)得到的纳米陶瓷泥浆和纳米陶瓷泥浆质量300%的水及纳米陶瓷泥浆质量10%的石墨混合,搅拌,再置于100℃的水蒸汽环境中保温1小时,保温的同时向其中持续通入二氧化碳气体并同时搅拌,形成铝溶胶;

[0078] (3) 将步骤(2)得到的铝溶胶进行干燥,得到干凝胶;

[0079] (4) 将干凝胶进行造粒,然后压制成坯体;

[0080] (5) 将坯体在50℃温度下干燥42h后,再加入占坯体质量2%的矿化剂,氯化铵和硼酸的混合物(混合质量比为2:3),以5℃/min的加热速度自室温升温至1180℃烧成,保温3h,再以20℃/min的冷却速度降温,得到所述的惰性氧化铝化工填料。

[0081] 所述的惰性氧化铝化工填料, $\alpha$ -氧化铝的纯度为92%, $\alpha$ 相转化率为87%。

[0082] 表1

区分	耐酸度 (%)	抗热震温度 (℃)	堆积密度 (kg/m <sup>3</sup> )	抗压强度 (KN)	吸水率 (%)
实施例 1	≥99	≥1150	>2150	19	1
实施例 2		≥1180	>2080	22	3
实施例 3		≥1120	>2260	25	2
实施例 4		≥1250	>2050	21	1
实施例 5		≥1210	>2190	23	3
对比例 1		≥900	>1950	14	4
对比例 2		≥1170	>1750	13	1

[0084] 以上实施例和对比例中对 $\alpha$ -氧化铝含量、 $\alpha$ 相转化率、抗压强度等的测量均按照相关国家标准进行;

[0085] 对吸水率按照以下方法进行测量:将产品禁入到水中2h进行吸水,然后烘干1h,测量前后的重量损失,经计算得到吸水率。