



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109909274 A

(43)申请公布日 2019.06.21

(21)申请号 201910345833.4

(22)申请日 2019.04.26

(71)申请人 珠海三豫环保新材料科技有限公司

地址 519000 广东省珠海市横琴新区宝华  
路6号105室-66964(集中办公区)

(72)发明人 周建民

(51)Int.Cl.

*B09B 3/00*(2006.01)

*B01J 32/00*(2006.01)

*B01J 35/04*(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

一种利用煤矸石制备介孔材料的方法及利用煤矸石制备的催化剂载体

(57)摘要

本发明公开了一种利用煤矸石制备介孔材料及利用煤矸石制备的催化剂载体,它包括以下步骤,S1:原料测试;S2:原料破碎;S3:配料;S4:混合;S5:成型;S6:热活化;S7:淬冷;S8:烘干;S9:二次粉碎;S10:酸活化;S11:渣液分离;S12:二次烘干;S13:三次粉碎。本发明的介孔材料,使得煤矸石变废为宝,且由煤矸石组成的粉料在高温作用下,形成介孔和微孔,煅烧后的熟料经酸化将熟料中的金属氧化物转化成金属离子从熟料中溶出,从而形成更多的介孔,使得粉料具有很大的比表面积,为催化剂的附着提供载体。

1. 一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,其特征在于:它包括以下步骤:

S1:原料测试,对煤矸石原料、石灰石或磷石膏原料进行化学成分和物相分析,得到煤矸石、石灰石或磷石膏的化学成分及其含量;

S2:原料破碎,将原料通过破碎机破碎,得到粉料;

S3:配料,根据S1步骤中的煤矸石进行配料,其中,煤矸石的重量份为20份,石灰石或磷石膏1~3份,助剂1~2份;

S4:混合,将S3步骤中配好的料放入搅拌装置中,得到混合料;

S5:成型,将混合料通过成型机压制成型;

S6:热活化,对S5中成型的混合料进行加热,并使其活化;

S7:淬冷,将S6中活化完成的混合料通过水雾淬冷的方式进行淬冷;

S8:烘干,将S7中淬冷后的混合料进行烘干,得到干燥的混合料;

S9:二次粉碎,将S8中烘干的混合料进行破碎,得到孰料;

S10:酸活化,将重量份为50份的孰料投入到反应容器中的酸性溶液中进行酸活化,且使得固液比为:1:10~1:50;

S11:渣液分离,通过离心机将酸活化后混合物分离,得到湿渣;

S12:二次烘干,将酸活化后的湿渣进行烘干,得到干渣;

S13:三次粉碎,将S13中干渣再次研磨,得到成品。

2. 根据权利要求1所述的一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,其特征在于:所述S2步骤中的包括以下步骤,

S21:粗碎,将原料通过颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状原料;

S22:精磨,将S21中的颗粒状原料通过球磨机进行粉磨,得到粉料,且粉料的粒度为160~250目。

3. 根据权利要求1所述的一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,其特征在于:所述S3步骤中的助剂为碱金属盐或碱金属氧化物。

4. 根据权利要求1所述的一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,其特征在于:所述S5步骤中,成型机将混合料压制成长方形。

5. 根据权利要求1所述的一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,其特征在于:所述S6步骤中所采用的加热设备为隧道窑、回转窑、室式窑、梭式窑、台车窑和微波窑的一种,且加热时,升温速度为3~30°C/min,保温温度:800~1300°C,保温时间1~4h。

6. 根据权利要求1所述的一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,其特征在于:所述S7步骤中,淬冷后的多余废水进行回收,并将该废水用作S5步骤中的成型工艺用水。

7. 根据权利要求1所述的一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,其特征在于:所述S8中的烘干温度为50~110摄氏度。

8. 根据权利要求1所述的一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,其特征在于:所述S10中的酸性溶液的浓度为5~8mol/l,且反应时间为1~4h,反应温度在40~100°C。

9. 根据权利要求1所述的一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,其特征在于:所述S12的烘干温度为50~120°C。

10. 一种利用煤矸石制备的催化剂载体,其特征在于:由权利要求1~13任意一项方法制备得到。

## 一种利用煤矸石制备介孔材料的方法及利用煤矸石制备的催化剂载体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及煤矸石处理的技术领域,特别是一种利用煤矸石制备介孔材料的方法及利用煤矸石制备的催化剂载体。

### 背景技术

[0002] 煤矸石是在煤炭开采和加工过程中产生的固体工业废弃物,包含多种矿物成分。其中,高岭土和石英的含量约占50%以上,还可能含有伊利石、绿泥石、白云母、长石、黄铁矿、菱铁矿、赤铁矿、方解石等其它晶相矿物。其中高岭石、伊利石、绿泥石、白云母、长石等同属于铝质黏土类矿物,均体现良好的吸附性能。煤矸石的主要化学成分包括 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $K_2O$ 和 $Na_2O$ 等。煤层地质年代和地区不同,这些化学成分含量有很大波动。

[0003] 然而,在我国,煤炭企业堆存的煤矸石已达 50 亿t,排放量以不少于每年 3 亿 t 的速度递增。预计到 2020 年前,我国煤矸石每年的排放量将不少于 7 亿 t。常年堆存的煤矸石不但浪费了大量宝贵的土地资源,还会破坏矿区的生态环境,影响矿区的地下水水质,破坏景观等。攀煤集团、芙蓉集团等矸石已经无地可堆的地步。煤矸石的传统处理方法都是用来制砖、发电或者修路,而某些地区的煤矸石热值比较低,不适宜于发电,如:四川,因此,煤矸石的问题已经严重影响到煤矿的正常运营。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的缺点,提供一种利用煤矸石制备介孔材料的方法以及一种利用煤矸石制备的催化剂载体。

[0005] 本发明的目的通过以下技术方案来实现:一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,它包括以下步骤:

S1:原料测试,对煤矸石原料、石灰石或磷石膏原料进行化学成分和物相分析,得到煤矸石、石灰石或磷石膏的化学成分及其含量;

S2:原料破碎,将原料通过破碎机破碎,得到粉料;

S3:配料,根据S1步骤中的煤矸石进行配料,其中,煤矸石的重量份为20份,石灰石或磷石膏1~3份,助剂1~2份;

S4:混合,将S3步骤中配好的料放入搅拌装置中,得到混合料;

S5:成型,将混合料通过成型机压制成型;

S6:热活化,对S5中成型的混合料进行加热,并使其活化;

S7:淬冷,将S6中活化完成的混合料通过水雾淬冷的方式进行淬冷;

S8:烘干,将S7中淬冷后的混合料进行烘干,得到干燥的混合料;

S9:二次粉碎,将S8中烘干的混合料进行破碎,得到孰料;

S10:酸活化,将重量份为50份的孰料投入到反应容器中的酸性溶液中进行酸活化,且使得固液比为:1:10~1:50;

S11:渣液分离,通过离心机将酸活化后混合物分离,得到湿渣;

S12:二次烘干,将酸活化后的湿渣进行烘干,得到干渣

S13:三次粉碎,将S13中干渣再次研磨,得到成品。

[0006] 优选的,所述S2步骤中的包括以下步骤,

S21:粗碎,将原料通过颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状原料;

S22:精磨,将S21中的颗粒状原料通过球磨机进行粉磨,得到粉料。。

[0007] 优选的,所述S22中球磨机精磨后的粉料的粒度为160~250目。

[0008] 优选的,所述S3步骤中的助剂为碱金属盐或碱金属氧化物。

[0009] 优选的,所述S5步骤中,成型机将混合料压制成长方形。

[0010] 优选的,所述S6步骤中所采用的加热设备为隧道窑、回转窑、室式窑、梭式窑、台车窑和微波窑的一种。

[0011] 优选的,所述S6步骤中,加热时,升温速度为3~30℃/min,保温温度:800~1300℃,保温时间1~4h。

[0012] 优选的,所述S7步骤中,淬冷后的多余废水进行回收,并将该废水用作S5步骤中的成型工艺用水。

[0013] 优选的,所述S8中的烘干温度为50~110摄氏度。

[0014] 优选的,所述S9步骤中的包括以下步骤,

S91:粗碎,将S9中烘干的混合料通过颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状混合料;

S92:精磨,将S91中的颗粒状混合料通过球磨机进行粉磨,得到产品。

[0015] 优选的,所述S92中球磨机精磨后的粉料的粒度为160~250目。

[0016] 优选的,所述S11中的酸性溶液的浓度为5~8mol/l,且反应时间为1~4h,反应温度在40~100℃;

优选的,所述S12的烘干温度为50~120℃。

[0017] 一种利用煤矸石制备的催化剂载体,它由以下方法制备得到:

S1:原料测试,对煤矸石原料、石灰石或磷石膏原料进行化学成分和物相分析,得到煤矸石、石灰石或磷石膏的化学成分及其含量;

S2:原料破碎,将原料通过破碎机破碎,得到粉料;

S3:配料,根据S1步骤中的煤矸石进行配料,其中,煤矸石的重量份为20份,石灰石或磷石膏1~3份,助剂1~2份;

S4:混合,将S3步骤中配好的料放入搅拌装置中,得到混合料;

S5:成型,将混合料通过成型机压制成型;

S6:热活化,对S5中成型的混合料进行加热,并使其活化;

S7:淬冷,将S6中活化完成的混合料通过水雾淬冷的方式进行淬冷;

S8:烘干,将S7中淬冷后的混合料进行烘干,得到干燥的混合料;

S9:二次粉碎,将S8中烘干的混合料进行破碎,得到孰料;

S10:酸活化,将重量份为50份的孰料投入到反应容器中的酸性溶液中进行酸活化,且使得固液比为:1:10~1:50;

S11:渣液分离,通过离心机将酸活化后混合物分离,得到湿渣;

S12:二次烘干,将酸活化后的湿渣进行烘干,得到干渣

- S13:三次粉碎,将S13中干渣再次研磨,得到成品。
- [0018] 优选的,所述S2步骤中的包括以下步骤,
- S21:粗碎,将原料通过颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状原料;
- S22:精磨,将S21中的颗粒状原料通过球磨机进行粉磨,得到粉料。。
- [0019] 优选的,所述S22中球磨机精磨后的粉料的粒度为160~250目。
- [0020] 优选的,所述S3步骤中的助剂为碱金属盐或碱金属氧化物。
- [0021] 优选的,所述S5步骤中,成型机将混合料压制成长方形。
- [0022] 优选的,所述S6步骤中所采用的加热设备为隧道窑、回转窑、室式窑、梭式窑、台车窑和微波窑的一种。
- [0023] 优选的,所述S6步骤中,加热时,升温速度为3~30℃/min,保温温度:800~1300℃,保温时间1~4h。
- [0024] 优选的,所述S7步骤中,淬冷后的多余废水进行回收,并将该废水用作S5步骤中的成型工艺用水。
- [0025] 优选的,所述S8中的烘干温度为50~110摄氏度。
- [0026] 优选的,所述S9步骤中的包括以下步骤,
- S91:粗碎,将S9中烘干的混合料通过颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状混合料;
- S92:精磨,将S91中的颗粒状混合料通过球磨机进行粉磨,得到产品。
- [0027] 优选的,所述S92中球磨机精磨后的粉料的粒度为160~250目。
- [0028] 优选的,所述S11中的酸性溶液的浓度为5~8mol/l,且反应时间为1~4h,反应温度在40~100℃。
- [0029] 优选的,所述S12的烘干温度为50~120℃。
- [0030] 本发明具有以下优点:
- 1、本发明的介孔材料和催化剂载体,均采用煤矸石为主要生产原料,使得原材料成本降低,从而降低了酸性土壤改良剂的生产成本,而且使得煤矸石变废为宝,能解决现有煤矸石堆积过多的现状,并且整个制备过程环保,不会产生二次污染物。
- [0031] 2、通过热活化,使得粉料的晶包破坏,变成无定型的活性材料,并且煤矸石内的碳在高温煅烧时,与空气中的氧气反应生成二氧化碳,二氧化碳溢出,从而使得煤矸石内形成介孔和微孔,具有很大的比表面积;
- 3、在煅烧过程中,将煤矸石中的三氧化二铝、氧化钙、氧化铁等活化,形成活性三氧化二铝、活性氧化钙、活性氧化铁,而且石灰石在热活化过程中,还能促进煤矸石中的二氧化硅的活化,活性三氧化二铝、活性氧化钙、活性氧化铁和活性氧化硅通过酸化活化,酸析出粉料中的铝、钙、铁、硅等,提高介孔量或孔容积;
  - 4、酸活化,粉料中形成的介孔和微孔,使得粉料具有很大的比表面积,从而能够附着大量的催化剂,为催化剂的附着提供载体。

## 具体实施方式

### [0032] 实施例一:

一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,它包括以下步骤:

S1:原料测试,对煤矸石原料、石灰石或磷石膏原料进行化学成分和物相分析,得到煤

矸石、石灰石或磷石膏的化学成分及其含量；

S2:原料破碎,将原料通过破碎机破碎,得到粉料;进一步的,原料破碎分为两个步骤,即粗碎和精磨,先进行粗碎,将原料通过粗破设备进行粗破,优选的,采用颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状原料,粗碎的主要目的是将大块状的煤矸石原料进行破碎,破碎成颗粒状的原料,从而使得煤矸石能够进入到精磨设备中进行精磨,其次,将颗粒状的原料送至精磨设备中去进行研磨,优选的精磨设备为球磨机,得到粉料,通常情况下,通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料,即球磨机精磨后的粉料粒度为160目,当然,在实际生产过程中,可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选,筛选出160目的粉料,然后大于160目的粉料,则再次进行球磨机进行研磨。

[0033] S3:配料,根据S1步骤中的煤矸石进行配料,其中,煤矸石的重量份为20份,石灰石或磷石膏的重量份为3份,助剂的重量份为1份,在本实施例中,助剂为碱金属氧化物活碱金属盐,其中碱金属氧化物为氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾的一种的或多种,碱金属盐则为碳酸镁、碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾的一种或多种;

S4:混合,将S3步骤中配好的料放入搅拌装置中,得到混合料,搅拌时,需要将配好的料进行充分混合;

S5:成型,将混合料通过成型机压制成型,优选的,成型机将混合料压制成长方形,如长方体,混合料为长方体后,便于混合料的运输,以及排放,特别是在加热设备中的放置;

S6:热活化,对S5中成型的混合料进行加热,并使其活化,在本实施例中,所采用的加热设备为隧道窑,在加热时,其升温温度为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,达到保温温度 $800^{\circ}\text{C}$ 后,进行保温,保温时间为1h;通过热活化,煤矸石内的碳在高温煅烧时,与空气中的氧气反应生成二氧化碳,二氧化碳溢出,从而使得煤矸石内形成介孔和微孔,通过热活化,使得粉料的晶包破坏,变成无定型的活性材料,即通过热活化,使得煤矸石中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 等的晶包破坏,从而形成活性的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ ,而添加的石灰石,在高温下具有提高金属氧化物活化率和孔隙率功能;通过保温,能够使得煤矸石中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 在高温作用下能够充分活化。

[0034] S7:淬冷,将S6中活化完成的混合料通过水雾淬冷的方式进行淬冷,水雾能够作用于整个混合料,使得混合料受冷均匀,从而提高淬冷效果,并且通过淬冷,使得活化后的粉料来不及变成稳定的晶包,从而能够使得S6中活化后的粉料保持活性,进一步的,通过水雾淬冷后,然后将水雾冷凝,形成废水,并对其进行集中回收,并将该废水输送至成型设备,使其成为混合料成型的工艺用水,从而节约了水资源,还避免了废水的排放,实现了环保生产。

[0035] S8:烘干,将S7中淬冷后的混合料进行烘干,得到干燥的混合料,优选的,淬冷后的混合料放入烘干炉中进行烘干,其烘干温度为 $50^{\circ}\text{C}$ ;

S9:二次粉碎,将S8中烘干的混合料进行破碎,得到孰料,该处的破碎与S2中的破碎方式基本相同,即粗破,将混合料通过破碎机破碎,得到粉料;进一步的,混合料破碎分为两个步骤,即粗碎和精磨,先进行粗碎,将混合料通过粗破设备进行粗破,优选的,采用颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状混合料,其次,将颗粒状的混合料送至精磨设备中去进行研磨,优选的精磨设备为球磨机,得到粉料,通常情况下,通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料,即球磨机精磨后的粉料粒度为160目,当然,在实际生产过程中,可以将球磨机磨好的粉料通

过筛分机进行筛选,筛选出160目的粉料,然后大于160目的粉料,则再次进行球磨机进行研磨;

S10:酸活化,将重量份为50份的孰料投入到反应容器中的酸性溶液中进行酸活化,且使得固液比为:1:10,在本实施例中,酸性溶液的浓度为5mol/l,且反应时间为1h,反应温度在40℃,在本实施例中,酸性溶液采用盐酸或硫酸,通过酸性溶液,从而将粉体中的铝、铁、钙、镁、硅给析出,得到介孔材料;

S11:渣液分离,通过离心机将酸活化后混合物分离,得到湿渣,而液体中含有大量的金属离子,因此液体需要储存,可以用作提取金属等其它化工产品制备;

S12:二次烘干,将酸活化后的湿渣进行烘干,得到干渣,烘干温度为50℃。

[0036] S13:三次粉碎,将S13中干渣再次研磨,得到成品,优选的,采用球磨机研磨,且研磨后的粉料的粒度为160目。

[0037] 实施例二:

一种利用煤矸石制备介孔材料的方法,它包括以下步骤:

S1:原料测试,对煤矸石原料、石灰石或磷石膏原料进行化学成分和物相分析,得到煤矸石、石灰石或磷石膏的化学成分及其含量;

S2:原料破碎,将原料通过破碎机破碎,得到粉料;进一步的,原料破碎分为两个步骤,即粗碎和精磨,先进行粗碎,将原料通过粗破设备进行粗破,优选的,采用颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状原料,粗碎的主要目的是将大块状的煤矸石原料进行破碎,破碎成颗粒状的原料,从而使得煤矸石能够进入到精磨设备中进行精磨,其次,将颗粒状的原料送至精磨设备中去进行研磨,优选的精磨设备为球磨机,得到粉料,通常情况下,通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料,即球磨机精磨后的粉料粒度为250目,当然,在实际生产过程中,可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选,筛选出250目的粉料,然后大于250目的粉料,则再次进行球磨机进行研磨。

[0038] S3:配料,根据S1步骤中的煤矸石进行配料,其中,煤矸石的重量份为20份,石灰石或磷石膏的重量份为2份,助剂的重量份2份,在本实施例中,助剂为碱金属氧化物活碱金属盐,其中碱金属氧化物为氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾的一种的或多种,碱金属盐则为碳酸镁、碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾的一种或多种;

S4:混合,将S3步骤中配好的料放入搅拌装置中,得到混合料,搅拌时,需要将配好的料进行充分混合;

S5:成型,将混合料通过成型机压制成型,优选的,成型机将混合料压制成长方形,如长方体,混合料为长方体后,便于混合料的运输,以及排放,特别是在加热设备中的放置;

S6:热活化,对S5中成型的混合料进行加热,并使其活化,在本实施例中,所采用的加热设备为回转窑,在加热时,其升温温度为30℃/min,达到保温温度1300℃后,进行保温,保温时间为4h;通过热活化,煤矸石内的碳在高温煅烧时,与空气中的氧气反应生成二氧化碳,二氧化碳溢出,从而使得煤矸石内形成介孔和微孔,通过热活化,使得粉料的晶包破坏,变成无定型的活性材料,即通过热活化,使得煤矸石中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO等的晶包破坏,从而形成活性的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO,而添加的石灰石提高金属氧化物活化率和孔隙率;通过保温,能够使得煤矸石中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO在高温作用下能够充分活化。

[0039] S7: 淬冷, 将S6中活化完成的混合料通过水雾淬冷的方式进行淬冷, 水雾能够作用于整个混合料, 使得混合料受冷均匀, 从而提高淬冷效果, 并且通过淬冷, 使得活化后的粉料来不及变成稳定的晶包, 从而能够使得S6中活化后的粉料保持活性, 进一步的, 通过水雾淬冷后, 然后将水雾冷凝, 形成废水, 并对其进行集中回收, 并将该废水输送至成型设备, 使其成为混合料成型的工艺用水, 从而节约了水资源, 还避免了废水的排放, 实现了环保生产。

[0040] S8: 烘干, 将S7中淬冷后的混合料进行烘干, 得到干燥的混合料, 优选的, 淬冷后的混合料放入烘干炉中进行烘干, 其烘干温度为110℃;

S9: 二次粉碎, 将S8中烘干的混合料进行破碎, 得到孰料, 该处的破碎与S2中的破碎方式基本相同, 即粗破, 将混合料通过破碎机破碎, 得到粉料; 进一步的, 混合料破碎分为两个步骤, 即粗碎和精磨, 先进行粗碎, 将混合料通过粗破设备进行粗破, 优选的, 采用颚式破碎机进行粗破, 得到颗粒状混合料, 其次, 将颗粒状的混合料送至精磨设备中去进行研磨, 优选的精磨设备为球磨机, 得到粉料, 通常情况下, 通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料, 即球磨机精磨后的粉料粒度为250目, 当然, 在实际生产过程中, 可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选, 筛选出250目的粉料, 然后大于250目的粉料, 则再次进行球磨机进行研磨;

S10: 酸活化, 将重量份为50份的孰料投入到反应容器中的酸性溶液中进行酸活化, 且使得固液比为1:50, 在本实施例中, 酸性溶液的浓度为8mol/l, 且反应时间为4h, 反应温度在100℃, 在本实施例中, 酸性溶液采用盐酸或硫酸, 通过酸性溶液, 从而将粉体中的铝、铁、钙、镁、硅给析出, 得到介孔材料;

S11: 渣液分离, 通过离心机将酸活化后混合物分离, 得到湿渣, 而液体中含有大量的金属离子, 因此液体需要储存, 可以用作提取金属等其它化工产品制备;

S12: 二次烘干, 将酸活化后的湿渣进行烘干, 得到干渣, 烘干温度为120℃。

[0041] S13: 三次粉碎, 将S13中干渣再次研磨, 得到成品, 优选的, 采用球磨机研磨, 且研磨后的粉料的粒度为250目。

[0042] 实施例三:

一种利用煤矸石制备介孔材料的方法, 它包括以下步骤:

S1: 原料测试, 对煤矸石原料、石灰石或磷石膏原料进行化学成分和物相分析, 得到煤矸石、石灰石或磷石膏的化学成分及其含量;

S2: 原料破碎, 将原料通过破碎机破碎, 得到粉料; 进一步的, 原料破碎分为两个步骤, 即粗碎和精磨, 先进行粗碎, 将原料通过粗破设备进行粗破, 优选的, 采用颚式破碎机进行粗破, 得到颗粒状原料, 粗碎的主要目的是将大块状的煤矸石原料进行破碎, 破碎成颗粒状的原料, 从而使得煤矸石能够进入到精磨设备中进行精磨, 其次, 将颗粒状的原料送至精磨设备中去进行研磨, 优选的精磨设备为球磨机, 得到粉料, 通常情况下, 通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料, 即球磨机精磨后的粉料粒度为180目, 当然, 在实际生产过程中, 可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选, 筛选出180目的粉料, 然后大于180目的粉料, 则再次进行球磨机进行研磨。

[0043] S3: 配料, 根据S1步骤中的煤矸石进行配料, 其中, 煤矸石的重量份为20份, 石灰石或磷石膏的重量份为1份, 助剂的重份为1.5份, 在本实施例中, 助剂为碱金属氧化物活碱



金属盐,其中碱金属氧化物为氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾的一种的或多种,碱金属盐则为碳酸镁、碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾的一种或多种;

S4:混合,将S3步骤中配好的料放入搅拌装置中,得到混合料,搅拌时,需要将配好的料进行充分混合;

S5:成型,将混合料通过成型机压制成型,优选的,成型机将混合料压制成长方形,如长方体,混合料为长方体后,便于混合料的运输,以及排放,特别是在加热设备中的放置;

S6:热活化,对S5中成型的混合料进行加热,并使其活化,在本实施例中,所采用的加热设备为室式窑,在加热时,其升温温度为 $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,达到保温温度 $1050^{\circ}\text{C}$ 后,进行保温,保温时间为2.5h;通过热活化,煤矸石内的碳在高温煅烧时,与空气中的氧气反应生成二氧化碳,二氧化碳溢出,从而使得煤矸石内形成介孔和微孔,通过热活化,能够充分保证粉料的热活化,通过热活化,使得粉料的晶包破坏,变成无定型的活性材料,即通过热活化,使得煤矸石中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 等的晶包破坏,从而形成活性的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ ,而添加的石灰石提高金属氧化物活化率和孔隙率;通过保温,能够使得煤矸石中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 在高温作用下能够充分活化。

[0044] S7:淬冷,将S6中活化完成的混合料通过水雾淬冷的方式进行淬冷,水雾能够作用于整个混合料,使得混合料受冷均匀,从而提高淬冷效果,并且通过淬冷,使得活化后的粉料来不及变成稳定的晶包,从而能够使得S6中活化后的粉料保持活性,进一步的,通过水雾淬冷后,然后将水雾冷凝,形成废水,并对其进行集中回收,并将该废水输送至成型设备,使其成为混合料成型的工艺用水,从而节约了水资源,还避免了废水的排放,实现了环保生产。

[0045] S8:烘干,将S7中淬冷后的混合料进行烘干,得到干燥的混合料,优选的,淬冷后的混合料放入烘干炉中进行烘干,其烘干温度为 $80^{\circ}\text{C}$ ;

S9:二次粉碎,将S8中烘干的混合料进行破碎,得到孰料,该处的破碎与S2中的破碎方式基本相同,即粗破,将混合料通过破碎机破碎,得到粉料;进一步的,混合料破碎分为两个步骤,即粗碎和精磨,先进行粗碎,将混合料通过粗破设备进行粗破,优选的,采用颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状混合料,其次,将颗粒状的混合料送至精磨设备中去进行研磨,优选的精磨设备为球磨机,得到粉料,通常情况下,通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料,即球磨机精磨后的粉料粒度为205目,当然,在实际生产过程中,可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选,筛选出205目的粉料,然后大于205目的粉料,则再次进行球磨机进行研磨;

S10:酸活化,将重量份为50份的孰料投入到反应容器中的酸性溶液中进行酸活化,且使得固液比为:1:30,在本实施例中,酸性溶液的浓度为 $6.5\text{mol}/\text{l}$ ,且反应时间为2.5h,反应温度在 $75^{\circ}\text{C}$ ,在本实施例中,酸性溶液采用盐酸或硫酸,通过酸性溶液,从而将粉体中的铝、铁、钙、镁、硅给析出,得到介孔材料;

S11:渣液分离,通过离心机将酸活化后混合物分离,得到湿渣,而液体中含有大量的金属离子,因此液体需要储存,可以用作提取金属等其它化工产品制备;

S12:二次烘干,将酸活化后的湿渣进行烘干,得到干渣,烘干温度为 $85^{\circ}\text{C}$ 。

[0046] S13:三次粉碎,将S13中干渣再次研磨,得到成品,优选的,采用球磨机研磨,且研磨后的粉料的粒度为205目。

**[0047] 实施例四：**

一种利用煤矸石制备的催化剂载体，它由以下方法步骤制成：

S1：原料测试，对煤矸石原料、石灰石或磷石膏原料进行化学成分和物相分析，得到煤矸石、石灰石或磷石膏的化学成分及其含量，石灰石和磷石膏能够补充原料中的钙含量；

S2：原料破碎，将原料通过破碎机破碎，得到粉料；进一步的，原料破碎分为两个步骤，即粗碎和精磨，先进行粗碎，将原料通过粗破设备进行粗破，优选的，采用颚式破碎机进行粗破，得到颗粒状原料，粗碎的主要目的是将大块状的煤矸石原料进行破碎，破碎成颗粒状的原料，从而使得煤矸石能够进入到精磨设备中进行精磨，其次，将颗粒状的原料送至精磨设备中去进行研磨，优选的精磨设备为球磨机，得到粉料，通常情况下，通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料，即球磨机精磨后的粉料粒度为160目，当然，在实际生产过程中，可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选，筛选出160目的粉料，然后大于160目的粉料，则再次进行球磨机进行研磨。

[0048] S3：配料，根据S1步骤中的煤矸石进行配料，其中，煤矸石的重量份为20份，石灰石或磷石膏的重量份为1.5份，助剂的重份为1份，在本实施例中，助剂为碱金属氧化物活碱金属盐，其中碱金属氧化物为氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾的一种的或多种，碱金属盐则为碳酸镁、碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾的一种或多种；

S4：混合，将S3步骤中配好的料放入搅拌装置中，得到混合料，搅拌时，需要将配好的料进行充分混合；

S5：成型，将混合料通过成型机压制成型，优选的，成型机将混合料压制成长方形，如长方体，混合料为长方体后，便于混合料的运输，以及排放，特别是在加热设备中的放置；

S6：热活化，对S5中成型的混合料进行加热，并使其活化，在本实施例中，所采用的加热设备为隧道窑，在加热时，其升温温度为3℃/min，达到保温温度800℃后，进行保温，保温时间为1h；通过热活化，煤矸石内的碳在高温煅烧时，与空气中的氧气反应生成二氧化碳，二氧化碳溢出，从而使得煤矸石内形成介孔和微孔，从而使得粉料具有较大的比较面积，大量催化剂则可以附着在粉料的表面和介孔微孔内，通过热活化，使得粉料的晶包破坏，变成无定型的活性材料，即通过热活化，使得煤矸石中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO等的晶包破坏，从而形成活性的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO，而添加的石灰石，在高温下具有提高金属氧化物活化率和孔隙率功能；通过保温，能够使得煤矸石中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO在高温作用下能够充分活化。

[0049] S7：淬冷，将S6中活化完成的混合料通过水雾淬冷的方式进行淬冷，水雾能够作用于整个混合料，使得混合料受冷均匀，从而提高淬冷效果，并且通过淬冷，使得活化后的粉料来不及变成稳定的晶包，从而能够使得S6中活化后的粉料保持活性，进一步的，通过水雾淬冷后，然后将水雾冷凝，形成废水，并对其进行集中回收，并将该废水输送至成型设备，使其成为混合料成型的工艺用水，从而节约了水资源，还避免了废水的排放，实现了环保生产。

[0050] S8：烘干，将S7中淬冷后的混合料进行烘干，得到干燥的混合料，优选的，淬冷后的混合料放入烘干炉中进行烘干，其烘干温度为50℃；

S9：二次粉碎，将S8中烘干的混合料进行破碎，得到孰料，该处的破碎与S2中的破碎方式基本相同，即粗破，将混合料通过破碎机破碎，得到粉料；进一步的，混合料破碎分为两个

步骤,即粗碎和精磨,先进行粗碎,将混合料通过粗破设备进行粗破,优选的,采用颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状混合料,其次,将颗粒状的混合料送至精磨设备中去进行研磨,优选的精磨设备为球磨机,得到粉料,通常情况下,通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料,即球磨机精磨后的粉料粒度为160目,当然,在实际生产过程中,可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选,筛选出160目的粉料,然后大于160目的粉料,则再次进行球磨机进行研磨;

S10:酸活化,将重量份为50份的孰料投入到反应容器中的酸性溶液中进行酸活化,且使得固液比为:1:10,在本实施例中,酸性溶液的浓度为5mol/l,且反应时间为1h,反应温度在40℃,在本实施例中,酸性溶液采用盐酸或硫酸,通过酸性溶液,从而将粉体中的铝、铁、钙、镁、硅给析出,得到介孔材料;

S11:渣液分离,通过离心机将酸活化后混合物分离,得到湿渣,而液体中含有大量的金属离子,因此液体需要储存,可以用作提取金属等其它化工产品制备;

S12:二次烘干,将酸活化后的湿渣进行烘干,得到干渣,烘干温度为50℃。

[0051] S13:三次粉碎,将S13中干渣再次研磨,得到成品,优选的,采用球磨机研磨,且研磨后的粉料的粒度为160目。

[0052] 实施例五:

一种利用煤矸石制备的催化剂载体,它由以下方法步骤制成:

S1:原料测试,对煤矸石原料、石灰石或磷石膏原料进行化学成分和物相分析,得到煤矸石、石灰石或磷石膏的化学成分及其含量;

S2:原料破碎,将原料通过破碎机破碎,得到粉料;进一步的,原料破碎分为两个步骤,即粗碎和精磨,先进行粗碎,将原料通过粗破设备进行粗破,优选的,采用颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状原料,粗碎的主要目的是将大块状的煤矸石原料进行破碎,破碎成颗粒状的原料,从而使得煤矸石能够进入到精磨设备中进行精磨,其次,将颗粒状的原料送至精磨设备中去进行研磨,优选的精磨设备为球磨机,得到粉料,通常情况下,通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料,即球磨机精磨后的粉料粒度为250目,当然,在实际生产过程中,可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选,筛选出250目的粉料,然后大于250目的粉料,则再次进行球磨机进行研磨。

[0053] S3:配料,根据S1步骤中的煤矸石进行配料,其中,煤矸石的重量份为20份,石灰石或磷石膏的重量份为2.5份,助剂重量份2份,在本实施例中,助剂为碱金属氧化物活碱金属盐,其中碱金属氧化物为氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾的一种的或多种,碱金属盐则为碳酸镁、碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾的一种或多种;

S4:混合,将S3步骤中配好的料放入搅拌装置中,得到混合料,搅拌时,需要将配好的料进行充分混合;

S5:成型,将混合料通过成型机压制成型,优选的,成型机将混合料压制成长方形,如长方体,混合料为长方体后,便于混合料的运输,以及排放,特别是在加热设备中的放置;

S6:热活化,对S5中成型的混合料进行加热,并使其活化,在本实施例中,所采用的加热设备为回转窑,在加热时,其升温温度为30℃/min,达到保温温度1300℃后,进行保温,保温时间为4h;通过热活化,煤矸石内的碳在高温煅烧时,与空气中的氧气反应生成二氧化碳,二氧化碳溢出,从而使得煤矸石内形成介孔和微孔,从而使得粉料具有较大的比较面积,大

量催化剂则可以附着在粉料的表面和介孔微孔内,通过热活化,使得粉料的晶包破坏,变成无定型的活性材料,即通过热活化,使得煤矸石中的 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 等的晶包破坏,从而形成活性的 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ ,而添加的石灰石,在高温下具有提高金属氧化物活化率和孔隙率功能;通过保温,能够使得煤矸石中的 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 在高温作用下能够充分活化。

[0054] S7:淬冷,将S6中活化完成的混合料通过水雾淬冷的方式进行淬冷,水雾能够作用于整个混合料,使得混合料受冷均匀,从而提高淬冷效果,并且通过淬冷,使得活化后的粉料来不及变成稳定的晶包,从而能够使得S6中活化后的粉料保持活性,进一步的,通过水雾淬冷后,然后将水雾冷凝,形成废水,并对其进行集中回收,并将该废水输送至成型设备,使其成为混合料成型的工艺用水,从而节约了水资源,还避免了废水的排放,实现了环保生产。

[0055] S8:烘干,将S7中淬冷后的混合料进行烘干,得到干燥的混合料,优选的,淬冷后的混合料放入烘干炉中进行烘干,其烘干温度为 $110^{\circ}C$ ;

S9:二次粉碎,将S8中烘干的混合料进行破碎,得到孰料,该处的破碎与S2中的破碎方式基本相同,即粗破,将混合料通过破碎机破碎,得到粉料;进一步的,混合料破碎分为两个步骤,即粗碎和精磨,先进行粗碎,将混合料通过粗破设备进行粗破,优选的,采用颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状混合料,其次,将颗粒状的混合料送至精磨设备中去进行研磨,优选的精磨设备为球磨机,得到粉料,通常情况下,通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料,即球磨机精磨后的粉料粒度为250目,当然,在实际生产过程中,可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选,筛选出250目的粉料,然后大于250目的粉料,则再次进行球磨机进行研磨;

S10:酸活化,将重量份为50份的孰料投入到反应容器中的酸性溶液中进行酸活化,且使得固液比为1:50,在本实施例中,酸性溶液的浓度为 $8mol/l$ ,且反应时间为4h,反应温度在 $100^{\circ}C$ ,在本实施例中,酸性溶液采用盐酸或硫酸,通过酸性溶液,从而将粉体中的铝、铁、钙、镁、硅给析出,得到介孔材料;

S11:渣液分离,通过离心机将酸活化后混合物分离,得到湿渣,而液体中含有大量的金属离子,因此液体需要储存,可以用作提取金属等其它化工产品制备;

S12:二次烘干,将酸活化后的湿渣进行烘干,得到干渣,烘干温度为 $120^{\circ}C$ 。

[0056] S13:三次粉碎,将S13中干渣再次研磨,得到成品,优选的,采用球磨机研磨,且研磨后的粉料的粒度为250目。

[0057] 实施例六:

一种利用煤矸石制备的催化剂载体,它由以下方法步骤制成:

S1:原料测试,对煤矸石原料、石灰石或磷石膏原料进行化学成分和物相分析,得到煤矸石、石灰石或磷石膏的化学成分及其含量;

S2:原料破碎,将原料通过破碎机破碎,得到粉料;进一步的,原料破碎分为两个步骤,即粗碎和精磨,先进行粗碎,将原料通过粗破设备进行粗破,优选的,采用颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状原料,粗碎的主要目的是将大块状的煤矸石原料进行破碎,破碎成颗粒状的原料,从而使得煤矸石能够进入到精磨设备中进行精磨,其次,将颗粒状的原料送至精磨设备中去进行研磨,优选的精磨设备为球磨机,得到粉料,通常情况下,通过球磨机磨好的

粉料即为所需粉料,即球磨机精磨后的粉料粒度为180目,当然,在实际生产过程中,可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选,筛选出180目的粉料,然后大于180目的粉料,则再次进行球磨机进行研磨。

[0058] S3:配料,根据S1步骤中的煤矸石进行配料,其中,煤矸石的重量份为20份,石灰石或磷石膏的重量份为1.8份,助剂的重量份为1.5份,在本实施例中,助剂为碱金属氧化物活碱金属盐,其中碱金属氧化物为氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾的一种的或多种,碱金属盐则为碳酸镁、碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾的一种或多种;

S4:混合,将S3步骤中配好的料放入搅拌装置中,得到混合料,搅拌时,需要将配好的料进行充分混合;

S5:成型,将混合料通过成型机压制成型,优选的,成型机将混合料压制成方形,如长方体,混合料为长方体后,便于混合料的运输,以及排放,特别是在加热设备中的放置;

S6:热活化,对S5中成型的混合料进行加热,并使其活化,在本实施例中,所采用的加热设备为室式窑,在加热时,其升温温度为 $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,达到保温温度 $1050^{\circ}\text{C}$ 后,进行保温,保温时间为2.5h;通过热活化,煤矸石内的碳在高温煅烧时,与空气中的氧气反应生成二氧化碳,二氧化碳溢出,从而使得煤矸石内形成介孔和微孔,从而使得粉料具有较大的比较面积,大量催化剂则可以附着在粉料的表面和介孔微孔内,通过热活化,使得粉料的晶包破坏,变成无定型的活性材料,即通过热活化,使得煤矸石中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 等的晶包破坏,从而形成活性的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ ,而添加的石灰石,在高温下具有提高金属氧化物活化率和孔隙率功能;通过保温,能够使得煤矸石中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 在高温作用下能够充分活化。

[0059] S7:淬冷,将S6中活化完成的混合料通过水雾淬冷的方式进行淬冷,水雾能够作用于整个混合料,使得混合料受冷均匀,从而提高淬冷效果,并且通过淬冷,使得活化后的粉料来不及变成稳定的晶包,从而能够使得S6中活化后的粉料保持活性,进一步的,通过水雾淬冷后,然后将水雾冷凝,形成废水,并对其进行集中回收,并将该废水输送至成型设备,使其成为混合料成型的工艺用水,从而节约了水资源,还避免了废水的排放,实现了环保生产。

[0060] S8:烘干,将S7中淬冷后的混合料进行烘干,得到干燥的混合料,优选的,淬冷后的混合料放入烘干炉中进行烘干,其烘干温度为 $80^{\circ}\text{C}$ ;

S9:二次粉碎,将S8中烘干的混合料进行破碎,得到孰料,该处的破碎与S2中的破碎方式基本相同,即粗破,将混合料通过破碎机破碎,得到粉料;进一步的,混合料破碎分为两个步骤,即粗碎和精磨,先进行粗碎,将混合料通过粗破设备进行粗破,优选的,采用颚式破碎机进行粗破,得到颗粒状混合料,其次,将颗粒状的混合料送至精磨设备中去进行研磨,优选的精磨设备为球磨机,得到粉料,通常情况下,通过球磨机磨好的粉料即为所需粉料,即球磨机精磨后的粉料粒度为205目,当然,在实际生产过程中,可以将球磨机磨好的粉料通过筛分机进行筛选,筛选出205目的粉料,然后大于205目的粉料,则再次进行球磨机进行研磨;

S10:酸活化,将重量份为50份的孰料投入到反应容器中的酸性溶液中进行酸活化,且使得固液比为:1:30,在本实施例中,酸性溶液的浓度为 $6.5\text{mol}/\text{l}$ ,且反应时间为2.5h,反应温度在 $75^{\circ}\text{C}$ ,在本实施例中,酸性溶液采用盐酸或硫酸,通过酸性溶液,从而将粉体中的铝、

铁、钙、镁、硅析出,得到介孔材料;

S11:渣液分离,通过离心机将酸活化后混合物分离,得到湿渣,而液体中含有大量的金属离子,因此液体需要储存,可以用作提取金属等其它化工产品制备;

S12:二次烘干,将酸活化后的湿渣进行烘干,得到干渣,烘干温度为85℃。

[0061] S13:三次粉碎,将S13中干渣再次研磨,得到成品,优选的,采用球磨机研磨,且研磨后的粉料的粒度为205目

尽管这里参照本发明的多个解释性实施例对本发明进行了描述,但是,应该理解,本领域技术人员可以设计出很多其他的修改和实施方式,这些修改和实施方式将落在本申请公开的原则范围和精神之内。更具体地说,在本申请公开和权利要求的范围内,可以对主题组合布局的组成部件和/或布局进行多种变型和改进。除了对组成部件和/或布局进行的变形和改进外,对于本领域技术人员来说,其他的用途也将是明显的。