



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103641507 B

(45) 授权公告日 2015.04.08

(21) 申请号 201310618614.1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2013.11.28

CN 101987294 A, 2011.03.23,
CN 103086694 A, 2013.05.08,
CN 1907563 A, 2007.02.07,
US 8349755 B2, 2013.01.08,
CN 1919457 A, 2007.02.28,

(73) 专利权人 江苏高淳陶瓷实业有限公司

审查员 李娜

地址 211300 江苏省南京市江苏高淳经济开发区荆山路8号

(72) 发明人 刘志斌 孔德双 孔令仁

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所

(普通合伙) 32249

代理人 陈建和

(51) Int. Cl.

B01J 32/00(2006.01)
C04B 35/80(2006.01)
C04B 38/00(2006.01)
B01J 35/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体，该蜂窝体的原料质量份数配比如下：沸石粉40～60份，凹凸棒土20～40份，羟乙基纤维素2～5份，硬脂酸0.6～1.2份，甘油0.5～1份，陶瓷纤维10～15份，还包括上述原料总质量20%～35%的水。将天然沸石和凹凸棒土经粉碎和焙烧活化处理后，加入其余辅料，充分搅拌后再经过真空炼制、捏合和陈腐处理得到可塑性泥料，再经过模具挤出成型、湿坯体切割、干燥、焙烧，最终得到蜂窝体成品。该蜂窝体比表面积大、机械强度好、化学性质稳定；生产工艺简便，产品成本低廉，便于推广；适合负载光催化薄膜用于处理废水和废气，对热膨胀系数和抗热冲击要求不高。

1. 一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体，其特征在于：该蜂窝体的原料质量份数配比如下：沸石粉 40～60 份，凹凸棒土粉 20～40 份，羟乙基纤维素 2～5 份，硬脂酸 0.6～1.2 份，甘油 0.5～1 份，陶瓷纤维 10～15 份。

2. 如权利要求 1 所述的一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，其特征在于：将天然沸石和凹凸棒土经粉碎和焙烧活化处理后，加入羟乙基纤维素、硬脂酸、甘油、陶瓷纤维和水，充分搅拌后再经过真空炼制、捏合和陈腐处理得到可塑性泥料，再经过模具挤出成型、湿坯体切割、干燥、焙烧，最终得到蜂窝体成品。

3. 如权利要求 2 所述沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，其特征在于：所述陶瓷纤维的直径为 3～5 μm、长 50～100mm。

4. 如权利要求 2 所述沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，其特征在于：将天然沸石与凹凸棒土粉碎至 200 目以上，并按照 40～60：20～40 的质量比混合，然后以 1～6mol/L 的盐酸或硫酸溶液浸泡 4～6h，再用 1～3mol/L 的 NaOH 溶液中和，洗涤至中性，于 300～600℃ 温度下焙烧 1～2h。

5. 如权利要求 2 所述沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，其特征在于：在 0.085～0.095MPa 真空度下进行真空炼制、捏合。

6. 如权利要求 2 所述沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，其特征在于：可塑性泥料在环境温度为 10～30℃、空气相对湿度 20%～90% 的环境下放置时间为 3～4 天后再用模具挤压成型。

7. 如权利要求 2 所述沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，其特征在于：模具的截面形状为圆形或方形，其中圆形模具的圆面直径为 30～300mm，方形模具的边长为 40～200mm；模具的孔为方孔且孔密度为 31 孔/cm² 或 62 孔/cm² 或 93 孔/cm²，孔壁厚小于 0.16mm。

8. 如权利要求 2 所述沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，其特征在于：将可塑性泥料通过模具由螺杆挤出成型、湿坯体再横向切割，切割的坯体长度为 4～60mm。

9. 如权利要求 2 所述沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，其特征在于：采用射频干燥法将湿坯体变为干坯体。

10. 如权利要求 9 所述沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，其特征在于：将干坯体置于窑炉内按照下述过程进行升温焙烧：先以 15～40℃/h 升温至 200℃～250℃ 并保持 1～2h，然后以 30～70℃/h 升温至 350℃～400℃ 并保持 2～3h，再以 50～80℃/min 升温至 580℃～650℃ 并保持 4～7h，最后自然冷却至 60℃ 以下，蜂窝体成品出炉。

一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种蜂窝体及其制备方法,尤其是以沸石和凹凸棒土为主要原料复合基的蜂窝体及其制备方法。

背景技术

[0002] 多孔陶瓷具有比表面积大、化学稳定性好、耐磨、不易中毒、低密度等特点,也具有良好的吸附能力和活性,最典型的是蜂窝陶瓷。在负载催化剂后,反应流体通过其孔道起到吸附、富集作用,从而提高催化效率和反应速率。蜂窝陶瓷除广泛用于汽车尾气催化净化器载体外,还被用作其它催化剂的载体,用于处理各种废气和废水。

[0003] 用于汽车尾气催化净化的蜂窝陶瓷载体需要低热膨胀系数和高抗热震性,因此对原料纯度和制作工艺的要求很严,有关报道比较多。如CN200710020618.4公开了一种堇青石蜂窝陶瓷及制备方法,提供了无机粉料配方、有机添加剂配方和制作工艺等,制得的堇青石质蜂窝陶瓷具有热膨胀系数低、坯体强度大、孔密度高、薄壁等特点,适用做汽车尾气催化净化三元催化剂载体。

[0004] 天然沸石是火山熔岩形成的一种架状结构的铝硅酸盐矿物,表面多沟槽,具有独特的吸附性、催化性、离子交换性等。有人以沸石粉作为载体制得的MnO₂、Fe₂O₃、ZnO、CuO负载型催化剂,对臭氧氧化反应有催化作用,处理染料废水的效果也较好,具有较高的实用价值。如CN101952224B公开了一种沸石基蜂窝体,其特征是沸石基蜂窝体的制造方法,特别适合用于发动机排气处理。又如CN200610053370公开了一种以天然沸石为主要原料的蜂窝状催化剂载体的制作工艺,制备工艺简单,费用、能耗低,载体成品有良好的吸附性能及金属阳离子交换性能,可大大降低催化剂活性组分中的稀贵金属的使用量,提高催化转化率。

[0005] 但随着天然沸石开采量的激增,为了保证资源不被耗竭,人们需要考虑是否有其他材料可以利用以制作蜂窝体。

[0006] 凹凸棒土在我国资源丰富,其内部多孔道,比表面积大,能吸附大部份阳离子、水分子和一定大小的有机分子。据报道,采用凹凸棒土为载体,加载钛氧化物可制成能重复使用的固体催化剂,用它催化处理人工模拟废水取得较好效果。另有报道,用凹凸棒土负载TiO₂光催化剂制成直径为6~8mm球形颗粒,可使多种染料脱色。但至今未发现用凹凸棒土单独或参与其他无机材料中制备蜂窝体的报道,在本领域内尚处于空白阶段。

发明内容

[0007] 本发明提出一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体及其制备方法,旨在通过加入化学吸附力更强、粘性更大的凹凸棒土,一是可以增大复合蜂窝体的吸附功能、提高负载光催化薄膜的能力;二是有利于提高蜂窝体原料间结合的紧密度,从而提高产品的抗压强度;三是为合理开发利用凹凸棒土资源提供依据。要解决的技术问题主要是原料种类、配比以及合理的制作工艺。

[0008] 技术方案：为解决上述技术问题，本发明采用以下技术方案：

[0009] 一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体，该蜂窝体的原料质量份数配比如下：沸石粉40～60份，凹凸棒土20～40份，羟乙基纤维素2～5份，硬脂酸0.6～1.2份，甘油0.5～1份，陶瓷纤维10～15份。制备时还包括上述原料总质量20%～35%的水与上述材料进行混合搅拌后再成型。

[0010] 一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法，将天然沸石和凹凸棒土经粉碎和焙烧活化处理后，加入羟乙基纤维素、硬脂酸、甘油、陶瓷纤维和水，充分搅拌后再经过真空炼制、捏合和陈腐处理得到可塑性泥料，再经过模具挤出成型、湿坯体切割、干燥、焙烧，最终得到蜂窝体成品。羟乙基纤维素为粘结剂，增加原料之间的粘合力和成型性能；硬脂酸为润滑剂，提高粉料粒子件的流动性；甘油为增塑剂，提高粉料的可塑性、柔软性和保型性；陶瓷纤维能提高产品的机械强度。

[0011] 进一步的，在本发明中，所述陶瓷纤维的直径为3～5μm、长50～100mm。

[0012] 进一步的，在本发明中，将天然沸石与凹凸棒土粉碎至200目以上，并按照40～60：20～40的质量比混合，然后以1～6mol/L的盐酸或硫酸溶液浸泡4～6h，再用1～3mol/L的NaOH溶液中和，洗涤至中性，于300～600℃温度下焙烧1～2h活化。

[0013] 进一步的，在本发明中，在0.085～0.095MPa真空中进行真空炼制、捏合。

[0014] 进一步的，在本发明中，可塑性泥料在环境温度为10～30℃、空气相对湿度20%～90%的环境下放置时间为3～4天后再用模具挤出成型。

[0015] 进一步的，在本发明中，模具的截面形状为圆形或方形，其中圆形模具的圆面直径为30～300mm，方形模具的边长为40～200mm；模具的孔为方孔且孔密度为31孔/cm²或62孔/cm²或93孔/cm²，孔壁厚小于0.16mm。

[0016] 进一步的，在本发明中，将可塑性泥料通过模具由螺杆挤出成型、湿坯体再横向切割，切割的坯体长度为4～60mm。

[0017] 进一步的，在本发明中，采用射频干燥法将湿坯体变为干坯体。射频干燥法能精确控制干燥过程中的温度及湿度。

[0018] 进一步的，在本发明中，将干坯体置于窑炉内按照下述过程进行升温焙烧：先以15～40℃/h升温至200℃～250℃保持1～2h，然后以30～70℃/h升温至350℃～400℃保持2～3h，再以50～80℃/min升温至580℃～650℃并保持4～7h，最后自然冷却至60℃以下，蜂窝体成品出炉。

[0019] 有益效果：

[0020] 本发明基于天然沸石和凹凸棒土为主要原料，辅以羟乙基纤维素、硬脂酸、甘油、陶瓷纤维和水，充分搅拌后再经过真空混炼、捏合和陈腐处理得到可塑性泥料，再经过模具挤出成型、湿坯体切割、干燥、焙烧，最终得到蜂窝体成品。该蜂窝体比表面积大、机械强度好、化学性质稳定；

[0021] 本发明所用的凹凸棒土在我国资源丰富，和天然沸石一起作为主要原料，相比于以往仅以天然沸石为主要原料的生产方法，可以降低天然沸石的使用量，避免天然沸石原料的过度开采，且本方法相比于现有的蜂窝陶瓷载体而言生产工艺比较简便，因此产品的成本比较低廉，便于推广；

[0022] 本发明产品适合采用涂覆、浸渍等方法负载各种催化剂，特别适合负载光催化薄

膜用于处理废水和废气,对热膨胀系数和抗热冲击要求不高等场合。

具体实施方式

[0023] 一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体,该蜂窝体的原料质量份数配比如下:沸石粉40~60份,凹凸棒土粉20~40份,羟乙基纤维素2~5份,硬脂酸0.6~1.2份,甘油0.5~1份,陶瓷纤维10~15份,还包括上述原料总质量20%~35%的水。

[0024] 上述一种沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体的制备方法如下:

[0025] (1) 主体原料制备

[0026] 产品的主体原料为天然沸石和凹凸棒土。

[0027] 天然沸石的化学式为 $[(Na, K)_x(Mg, Ca, Sr, Ba)_y(Al_{x+2y}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}) \cdot mH_2O]$,其化学组成质量百分数为:SiO₂为60%~70%,Al₂O₃为10%~20%,Fe₂O₃为1%~2%,TiO₂为1%~3%,CaO为2%~8%,K₂O为1%~3%,MgO为3%~8%,其它微量成分为2%~6%。

[0028] 凹凸棒土的化学式为[Mg₅Si₈O₂₀(OH)₂(OH₂)₄·4H₂O],其化学组成为:SiO₂为60%~70%,MgO为8%~17%,Al₂O₃为5%~10%,CaO为0.5%~1%,TiO₂为0.4%~1%,Fe₂O₃+FeO为2%~6%,Na₂O为0.3%~1.6%,K₂O为0.4%~1.8%,其它微量成分为1%~5%。

[0029] 主体原料的预处理方案:将天然沸石和凹凸棒土粉碎均至200目以上,按照质量份数取沸石粉40~60份,取凹凸棒土粉20~40份,将二者混合;用1~6mol/L的盐酸或硫酸溶液浸泡4~6h,再用1~3mol/L的NaOH中和,洗涤至中性;于300~600℃的温度下焙烧1~2h活化处理。通过粉碎和焙烧活化处理可以除去原料中的有机和无机物杂质、增大原料的比表面积。

[0030] (2) 辅助原料制备

[0031] 辅助原料包括:作为粘结剂的羟乙基纤维素,以提高粉料的成型性能;作为润滑剂的硬脂酸,以提高粉料粒子间流动性;作为增塑剂的甘油,以提高粉料的可塑性、柔软性和保型性;以及能提高产品机械强度的陶瓷纤维,陶瓷纤维的直径为3~5μm、长50~100mm。

[0032] 所有原料质量份数配比为:沸石粉40~60份,凹凸棒土20~40份,羟乙基纤维素2~5份,硬脂酸0.6~1.2份,甘油0.5~1份,陶瓷纤维10~15份。

[0033] (3) 原料混合及加工

[0034] 在主体原料和辅助原料的混合原料中加入水搅拌形成初级泥料,所加水占混合原料总质量的20%~35%。

[0035] 将初级泥料置入真空练泥机中炼制、捏合,真空度保持在0.085~0.095MPa,使泥料均匀、紧密。再将泥料堆放3~4天做陈腐处理,环境温度为10~30℃,空气相对湿度20%~90%,可进一步提高泥料的均匀性和可塑性。

[0036] (4) 坯体成型、干燥及焙烧

[0037] 将陈腐处理好的泥料经过模具由螺杆挤出成型,模具的形状为圆形或方形,其中圆形模具的圆面直径为30~300mm,方形模具的方形边长为40~200mm,模具的孔为方孔且孔密度为31孔/cm²或62孔/cm²或93孔/cm²,孔壁厚小于0.16mm。挤出的湿坯体采用横向切割,切割的坯体长度为4~60mm。

[0038] 将切割好的湿坯体采用更能精确控制温度及湿度的射频干燥法得到干坯体,然后

将干坯体置于窑炉或马弗炉内按照下列程序升温焙烧：先以 $15 \sim 40^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 升温至 $200^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 保持 $1 \sim 2\text{h}$ ，然后以 $30 \sim 70^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 升温至 $350^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 并保持 $2 \sim 3\text{h}$ ，再以 $50 \sim 80^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 升温至 $580^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 并保持 $4 \sim 7\text{h}$ ，最后自然冷却至 60°C 以下，蜂窝体成品出炉。

[0039] 制得的蜂窝体成品为圆柱体或立方体，圆柱体直径 $25 \sim 300\text{mm}$ ，高 $4 \sim 20\text{mm}$ ；立方体长 $40 \sim 200\text{mm}$ ，宽 $40 \sim 200\text{mm}$ ，高 $10 \sim 60\text{mm}$ 。

[0040] 按照下列方法对制得的蜂窝体成品进行性能测定：

[0041] (1) 外观质量及尺寸偏差按照 GB/T25994-2010《蜂窝陶瓷》国家标准附录 A 检测，其中载体的尺寸、孔的形状和大小、孔密度、外观比表面积通过直接量度及换算得到。

[0042] (2) 表观相对密度、吸水率等性能按照 GB/T3810.3-2006《陶瓷砖试验方法》国家标准规定的方法检测。

[0043] (3) 抗压强度按照 GB/T1964-1996《多孔陶瓷压缩强度试验方法》国家标准规定的方法检测。

[0044] (4) 热膨胀系数按照 GB/T16535-2008《精细陶瓷线热膨胀系数试验方法》国家标准规定的方法检测。

[0045] 实施例 1 按照上述实施方式制得沸石和凹凸棒土复合基蜂窝体 40 件，制作方法和样品测得的各种参数如下：

[0046] 主体原料准备：主体原料为天然沸石和天然凹凸棒土，所取天然沸石化学组成的质量百分数为： SiO_2 为 69%， Al_2O_3 为 12.9%， Fe_2O_3 为 1.6%， TiO_2 为 1.1%， CaO 为 5.4%， K_2O 为 1%， MgO 为 3%，其它微量成分为 6%。所取天然凹凸棒土化学组成质量百分数为： SiO_2 为 62.8%， MgO 为 14.1%， Al_2O_3 为 10.5%， CaO 为 0.6%， TiO_2 为 0.6%， $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 为 5.2%， Na_2O 为 1.1%， K_2O 为 1.2%，其它微量成分为 4.8%。

[0047] 预处理步骤为：先将二种主体原料粉碎至 200 目以上，再按照天然沸石与天然凹凸棒土的质量比为 2 : 1 混合；用 1mol/L 的盐酸溶液浸泡 4h，再用 1mol/L 的 NaOH 溶液中和，洗涤至中性，于 400°C 的温度下焙烧 2h 进行活化处理。

[0048] 辅助原料配比：作为粘结剂的羟乙基纤维素，作为润滑剂的硬脂酸，作为增塑剂的甘油，以及直径为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、长 $50 \sim 100\text{mm}$ 的陶瓷纤维。各组分加入的量与主体原料总的质量比为：沸石粉：凹凸棒土：羟乙基纤维素：硬脂酸：甘油：陶瓷纤维等于 53 : 26 : 4 : 1 : 1 : 15。

[0049] 原料混合及加工：将主体原料和辅助原料的混合原料中加入水混合搅拌形成初级泥料，所加水占混合原料总质量的 20% ~ 35%。将初级泥料置入真空练泥机中炼制、捏合 10min，真空气度为 0.09MPa，再将泥料堆放 3 ~ 4 天做陈腐处理，环境温度为 $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$ ，空气相对湿度 50% ~ 70%。

[0050] 坯体成型、干燥及焙烧：将陈腐处理好的可塑性泥料经过模具由螺杆挤出成型，模具的形状为圆形，圆面直径为 180mm，模具的孔密度为 $62 \text{孔}/\text{cm}^2$ ，方孔，孔壁厚为 0.16mm。挤出的湿坯体采用横向切割其厚度为 15mm。然后湿坯体采用射频干燥后置于马弗炉内按照下列程序升温焙烧：以 $30^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 升温至 250°C 并保持 2h，然后以 $50^{\circ}\text{C} / \text{h}$ 升温至 400°C 并保持 2h，再以 $60^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 升温至 580°C 并保持 5h，最后自然冷却至 60°C 以下，蜂窝体成品出炉。

[0051] 按照上文提到的性能测定方法，测得蜂窝体成品的性能如下：产品为蜂窝状为圆

柱体,圆柱直径180mm,高15mm;孔密度为62孔/cm²,方孔,孔壁厚为0.16mm;测得相对密度0.8g/cm³,吸水率20%;测得轴向抗压强度为10MPa,径向抗压强度为1.5MPa,热膨胀系数为 $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。上述结果均符合蜂窝体的性能要求。

[0052] 实施例2例1在配置主料时,天然沸石与天然凹凸棒土粉末混合的质量比为1:1,有别于实施例1中的2:1比。其它内容包括主体原料的预处理、辅助原料的种类和配比,原料混合及加工,湿坯体成型所用模具、切割、干燥及焙烧方法,以及产品性能测定等均与实施例1相同。

[0053] 测得蜂窝体成品的性能:产品为蜂窝状为圆柱体,其圆柱直径、高、孔密度、方孔及孔壁厚、轴向和径向抗压强度等均与实施例1的样品相同;但测得的相对密度为0.78g/cm³,吸水率为21%,热膨胀系数为 $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,与实施例1结果略有区别。上述结果均符合蜂窝体的性能要求。

[0054] 实施例3例1在配置主料时,如果其它条件不变,天然沸石与天然凹凸棒土的质量比为3:1混合,得到的参数与例1接近,热膨胀系数 $1.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0055] 实施例4例1在挤压塑性泥料成成型时,采用边长为200mm的方形模具,其模具的孔密度、孔壁厚、主体原料和辅助原料的成分和配比、原料混合及加工、湿坯体挤压、切割、干燥及焙烧,以及产品性能测定等方法等均与实施例1相同。

[0056] 测得蜂窝体成品的性能:产品为蜂窝状扁平长方体,长方体的长宽高尺寸为200mm×200mm×15mm。测得的其它性能包括孔密度、方孔及大小、壁厚、相对密度、吸水率、轴向和径向抗压强度以及热膨胀系数等性能均与实施例1的产品相同。上述结果均符合蜂窝体的性能要求。

[0057] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出:对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。