

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710185227.8

[51] Int. Cl.

*B01J 20/20 (2006.01)*

*B01J 20/18 (2006.01)*

*B01J 20/28 (2006.01)*

*B01J 20/30 (2006.01)*

[43] 公开日 2008年8月6日

[11] 公开号 CN 101234333A

[22] 申请日 2007.11.8

[21] 申请号 200710185227.8

[71] 申请人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79号

[72] 发明人 马静红 杜雄伟 崔杏雨 李瑞丰

[74] 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司  
代理人 庞建英

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称

一种沸石/活性炭型体复合材料的制备方法

[57] 摘要

一种活性炭/沸石型体复合材料的制备方法属于无机材料和吸附剂制备领域。其特征在于是一种以煤矸石和沥青粉为原料制备沸石/活性炭型体复合材料的方法。该方法是：将粉碎的煤矸石与沥青粉充分混合，加水成型，经烘干和炭化后，在二氧化碳气氛中对其中碳质进行活化；然后将活化后的煤矸石在 NaOH 水溶液中动态晶化，洗涤干燥后活化，即得沸石/活性炭型体复合材料。通过本方法制备的活性炭/沸石型体复合材料同时具备沸石和活性炭双重表面性质和孔结构，两者比例可调；机械强度高，且制备方法简单易行，耗费低廉，对煤矸石的综合利用和新型吸附材料的开发均有重要价值。

1. 一种活性炭/沸石型体复合材料的制备方法，其特征在于是一种以煤矸石和沥青粉为原料制备沸石/活性炭型体复合材料的方法，该方法是：  
I、将粉碎至 200 目以下的煤矸石与 150 目以下的沥青粉充分混合，加水成型，120℃烘干；成型的混合物置于马弗炉中，在 50-300ml/min 流速的氮气气氛下，于 200—300℃下固化 0.5-2 小时后，直接升温至 600-950℃对其进行炭化 1-3 小时；然后切换至流速为 50-300ml/min 的二氧化碳气氛下，在 600-950℃对其中碳质进行活化，时间为 2-60 小时；  
II、活化后煤矸石置于液固比为 3-20ml/g，浓度为 1.0-7.0mol/L 的 NaOH 溶液中，经在 30-80℃动态陈化 0.5-8 小时后，升温到 80-100℃，动态晶化 1-24 小时，然后洗涤干燥，并在氮气气氛 500~550℃下活化，即得得沸石/活性炭型体复合材料。
2. 按照权利要求书 1 所述的一种沸石/活性炭型体复合材料的制备方法，其特征在于所述的型体材料可以是片状、柱状和球状。
3. 按照权利要求书 1 所述的一种沸石/活性炭型体复合材料的制备方法，其特征在于所述的沸石是 A 型或 X 型沸石。
4. 按照权利要求书 1 所述的一种沸石/活性炭型体复合材料的制备方法，其中所述的沥青粉是指石油沥青粉或煤焦油沥青粉；煤矸石与沥青粉的重量比为 1-19:1。

## 一种沸石/活性炭型体复合材料的制备方法

### 一、技术领域

本发明一种活性炭/沸石型体复合材料的制备方法属于无机材料和吸附剂制备领域。具体而言涉及一种以煤矸石和沥青粉为原料制备沸石/活性炭型体复合材料的方法。

### 二、背景技术

煤矸石是煤炭开采和洗选加工过程中产生的固体废弃物，是目前排放量最大的工业固体废弃物之一，长期堆存不仅占用大量土地，而且由于风化和自燃，对大气环境和地下水资源造成了极其恶劣的影响。因此，开发和研究煤矸石的综合有效利用对资源利用和环境保护有着重要的经济和社会意义。

煤矸石作为优质的硅铝资源，其中氧化硅和氧化铝的含量占其总量的70~80%，同时含有10~30%的碳。CN94113062.2, CN96115531.0, CN96115532.9, CN99119981.2 和 CN97106433.4 分别公开了以煤矸石为原料制备氢氧化铝、硫酸铝、活性白炭黑、沸石和硅胶-活性炭复合吸附剂的方法，但由于只利用了其中的铝、硅、硅铝和硅碳部分组分，存在二次污染问题。为了充分利用煤矸石中的硅、铝和碳三种主体成分，唐颐等人提出了以煤矸石为原料制备活性炭-沸石复合物的方法(CN00119588.3)，其中煤矸石的活化采用高温碱熔法，所制备的材料为粉状，复合物中活性炭和沸石的相对比例取决于原料的组成。

沸石分子筛和活性炭是工业上最重要和常用的两种吸附剂，由于它们各自的组成，孔结构和表面性质表现出各自的吸附特性。活性炭/沸石复合物的制备将结合两者各自的优势，得到双功能的吸附剂。因此，该材料的研究对开辟新型吸附剂有着重要的实际价值，而以煤矸石制备活性炭/沸石复合材料，不仅使煤矸石得到充分的利用，而且获得了有价值的吸附材料，其意义更为重大。

当吸附剂在工业上使用时，通常需对其预先成型以满足实际应用的需求，而粘结剂的使用往往造成其吸附性能的下降。

### 三、发明内容

本发明的目的是提供一种由煤矸石直接制备无粘结剂的沸石/活性炭型体复合材料的方法，并通过在煤矸石原料中加入沥青粉提高型体材料的机械强度和调节复合材料中碳的含量及孔分布。

本发明一种活性炭/沸石型体复合材料的制备方法，其特征在于是一种以煤矸石和沥青粉为原料制备沸石/活性炭型体复合材料的方法，该方法是：

- I、将粉碎至 200 目以下的煤矸石与 150 目以下的沥青粉充分混合，加水成型，120℃烘干；成型的混合物置于马弗炉中，在 50-300ml/min 流速的氮气气氛下，于 200-300℃下固化 0.5-2h 小时后，直接升温至 600-950℃对其进行炭化 1-3 小时；然后切换至流速为 50-300ml/min 的二氧化碳气氛下，在 600-950℃对其中碳质进行活化，时间为 2-60 小时；
- II、活化后煤矸石置于液固比为 3-20ml/g，浓度为 1.0-7.0mol/L 的 NaOH 溶液中，经在 30-80℃动态陈化 0.5-8 小时后，升温到 80-100℃，动态晶化 1-24 小时，然后洗涤干燥，并在氮气气氛 500~550℃下活化，即得得沸石/活性炭型体复合材料。

上述的一种沸石/活性炭型体复合材料的制备方法，其特征在于所述的型体材料可以是片状、柱状和球状。

上述的沸石/活性炭型体复合材料的制备方法，其特征在于所述的沸石是 A 型或 X 型沸石。

上述的一种沸石/活性炭型体复合材料的制备方法，其中所述的沥青粉是指石油沥青粉或煤焦油沥青粉；煤矸石与沥青粉的重量比为 1-19:1。

本发明沸石/活性炭型体复合材料的制备方法具有以下优点：

1. 煤矸石中沥青粉的加入，不仅提高了型体复合材料的机械强度，而且可调节复合材料中碳的含量及孔分布。
2. 使用二氧化碳代替强碱做活化剂，即降低成本，又防止设备被强碱腐蚀。
3. 沸石/活性炭型体复合材料兼具沸石和活性炭双重表面性质和孔结构，具有双功能性质。
4. 使用本发明的制备方法可直接获得型体复合材料，无需加粘结剂，从而保证了吸附剂的吸附性能。

#### 四、具体实施方式

##### 实施方式 1:

(1) 按煤矸石与沥青粉的重量比为 4:1 的配料比，将粉碎到 200 目的煤矸石和 150 目的石油沥青粉混合，加水挤条成型，120℃烘干；成型的混合物置于马弗炉中，在 150ml/min 的氮气中，分别在 200℃和 800℃加热 2 小时和 3 小时；然后切换至流速为 150ml/min 的二氧化碳气氛下，

在 800℃下进行碳质活化 16 小时。采用重量吸附法在 25℃,  $p/p_0$  为 0.5 下测得其苯吸附量为 6.61%, 同时测得其 BET 比表面为 139m<sup>2</sup>/g, 总孔体积为 0.098 cm<sup>3</sup>/g, 其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 39.1%。

(2) 活化后的煤矸石置于液固比为 6ml/g, 浓度为 3.0mol/L 的 NaOH 溶液中, 经在 70℃动态陈化 6 小时后, 升温到 100℃, 动态晶化 8 小时, 然后洗涤干燥, 并在氮气气氛中 550℃下活化, 制得沸石/活性炭型体复合材料。在 35℃的饱和 NaCl 溶液的水蒸汽中, 测得其吸水值为 14.6%。

#### 实施方式 2:

(1) 将实施方式 1 中碳质活化时间变为 22 小时, 其他条件不变, 测得活化后的煤矸石苯吸附量为 8.35%, BET 比表面为 163m<sup>2</sup>/g, 总孔体积为 0.109 cm<sup>3</sup>/g, 其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 54.3%。

(2) 将实施方式 1 中的动态晶化时间变为 12 小时, 其他条件不变, 测得复合材料的吸水值为 16.9%。

#### 实施方式 3:

(1) 将实施方式 1 中的碳质活化时间变为 28 小时, 其他条件不变, 活化后的煤矸石苯吸附量为 10.2%, 同时测得其 BET 比表面为 193m<sup>2</sup>/g, 总孔体积为 0.116 cm<sup>3</sup>/g, 其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 74.32%。

(2) 将实施方式 1 中的动态晶化时间变为 16 小时, 其他条件不变, 测得复合材料的吸附水值为 15.2%。

#### 实施方式 4:

(1) 按煤矸石与沥青粉的重量比为 7:3 的配料比, 将粉碎到 200 目以下的煤矸石和 150 目以下的石油沥青粉混合, 加水挤条成型, 120℃烘干; 成型的混合物置于马弗炉中, 在 200ml/min 的氮气中, 分别在 250℃和 850℃加热 1 小时和 2 小时; 然后切换至流速为 200ml/min 的二氧化碳气氛下, 在 800℃下进行碳质活化 12 小时。相同测试条件下, 测得其苯吸附量为 11.0%, BET 比表面为 262m<sup>2</sup>/g, 总孔体积为 0.141 cm<sup>3</sup>/g, 其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 77.7%。

(2) 活化后的煤矸石置于液固比为 10 ml/g, 浓度为 4.5mol/L 的 NaOH 溶液中, 经在 55℃动态陈化 4 小时后, 升温到 95℃, 动态晶化 6 小时, 然后洗涤干燥, 并在氮气气氛 500℃下活化, 所得复合材料的吸水值为 10.4%。

#### 实施方式 5:

(1) 将实施方式 4 的碳质活化时间变为 16 小时, 其他条件不变, 所得活化后的煤矸石苯吸附量为 15.1%, BET 比表面为 268m<sup>2</sup>/g, 总孔体积为 0.157 cm<sup>3</sup>/g, 其中 2nm 以下的微孔占总孔

体积的 99.9%。

(2) 将实施方式 4 中的动态晶化时间变为 9 小时，其他条件不变，测得复合材料的吸附水值为 12.6%。

#### 实施方式 6:

(1) 按煤矸石与沥青粉的重量比为 3:2 的配料比，将粉碎到 300 目以下的煤矸石和 150 目以下的石油沥青粉混合，加水挤条成型，120℃烘干；成型的混合物置于马弗炉中，在 300ml/min 的氮气中，分别在 300℃和 900℃加热 0.5 小时和 1 小时；然后切换至流速为 300ml/min 的二氧化碳气氛下，在 900℃下进行碳质活化 8 小时。相同测试条件下，测得其苯吸附量为 17.3%，BET 比表面为 375m<sup>2</sup>/g，总孔体积为 0.246 cm<sup>3</sup>/g，其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 65.6%。

(2) 活化后的煤矸石置于液固比为 14ml/g，浓度为 6mol/L 的 NaOH 溶液中，经在 40℃动态陈化 2 小时后，升温到 90℃，动态晶化 3 小时，然后洗涤干燥，并在氮气气氛 550℃下活化，制得沸石/活性炭型体复合材料，测得复合材料的吸水值为 6.9%。

#### 实施方式 7:

(1) 将实施方式 6 的碳质活化时间变为 11 小时，其他条件不变，所得活化后的煤矸石苯吸附量为 19.5 %，BET 比表面为 423m<sup>2</sup>/g，总孔体积为 0.287cm<sup>3</sup>/g，其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 77.4%。

(2) 将实施方式 6 中的动态晶化时间变为 5 小时，其他条件不变，测得复合材料的吸水值为 10.5%。

#### 实施方式 8:

(1) 按煤矸石与沥青粉的重量比为 4:1 的配料比，将粉碎到 200 目的煤矸石和 150 目的煤焦油沥青粉混合，加水挤条成型，120℃烘干；成型的混合物置于马弗炉中，在 150ml/min 的氮气中，分别在 200℃和 800℃加热 2 小时和 3 小时；然后切换至流速为 150ml/min 的二氧化碳气氛下，在 800℃下进行碳质活化 16 小时。采用重量吸附法在 25℃，p/p<sub>0</sub> 为 0.5 下测得其苯吸附量为 6.24%，同时测得其 BET 比表面为 107m<sup>2</sup>/g，总孔体积为 0.084cm<sup>3</sup>/g，其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 53.4%。

(2) 活化后的煤矸石置于液固比为 6 ml/g，浓度为 3.0mol/L 的 NaOH 溶液中，经在 70℃动态陈化 6 小时后，升温到 100℃，动态晶化 8 小时，然后洗涤干燥，并在氮气气氛中 530℃下活化，制得沸石/活性炭型体复合材料。在 35℃的饱和 NaCl 溶液的水蒸汽中，测得其吸水值为 16.9%。

#### 实施方式 9:

(1) 将实施方式 8 中碳质活化时间变为 22 小时，其他条件不变，测得活化后的煤矸石苯吸附量

为 7.16%，BET 比表面为  $114\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为  $0.115\text{cm}^3/\text{g}$ ，其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 63.1%。

(2) 将实施方式 8 中的动态晶化时间变为 12 小时，其他条件不变，测得复合材料的吸水值为 17.7%。

#### 实施方式 10:

(1) 按煤矸石与沥青粉的重量比为 4:1 的配料比，将粉碎到 200 目的煤矸石和 150 目的石油沥青粉混合，加水滚动成型， $120^\circ\text{C}$  烘干；成型的混合物置于马弗炉中，在  $150\text{ml}/\text{min}$  的氮气中，分别在  $200^\circ\text{C}$  和  $800^\circ\text{C}$  加热 2 小时和 3 小时；然后切换至流速为  $150\text{ml}/\text{min}$  的二氧化碳气氛下，在  $800^\circ\text{C}$  下进行碳质活化 16 小时。采用重量吸附法在  $25^\circ\text{C}$ ， $p/p_0$  为 0.5 下测得其苯吸附量为 6.72%，同时测得其 BET 比表面为  $151\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为  $0.108\text{cm}^3/\text{g}$ ，其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 42.2%。

(2) 活化后的煤矸石置于液固比为  $6\text{ml}/\text{g}$ ，浓度为  $3.0\text{mol}/\text{L}$  的 NaOH 溶液中，经在  $70^\circ\text{C}$  动态陈化 6 小时后，升温到  $100^\circ\text{C}$ ，动态晶化 8 小时，然后洗涤干燥，并在氮气气氛中  $500^\circ\text{C}$  下活化，制得沸石/活性炭型体复合材料。在  $35^\circ\text{C}$  的饱和 NaCl 溶液的水蒸汽中，测得其吸水值为 15.9%。

#### 实施方式 11:

(1) 按煤矸石与沥青粉的重量比为 4:1 的配料比，将粉碎到 200 目的煤矸石和 150 目的煤焦油沥青粉混合，加水滚动成型， $120^\circ\text{C}$  烘干；成型的混合物置于马弗炉中，在  $150\text{ml}/\text{min}$  的氮气中，分别在  $200^\circ\text{C}$  和  $800^\circ\text{C}$  加热 2 小时和 3 小时；然后切换至流速为  $150\text{ml}/\text{min}$  的二氧化碳气氛下，在  $800^\circ\text{C}$  下进行碳质活化 16 小时。采用重量吸附法在  $25^\circ\text{C}$ ， $p/p_0$  为 0.5 下测得其苯吸附量为 6.37%，同时测得其 BET 比表面为  $121\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔体积为  $0.089\text{cm}^3/\text{g}$ ，其中 2nm 以下的微孔占总孔体积的 57.6%。

(2) 活化后的煤矸石置于液固比为  $6\text{ml}/\text{g}$ ，浓度为  $3.0\text{mol}/\text{L}$  的 NaOH 溶液中，经在  $70^\circ\text{C}$  动态陈化 6 小时后，升温到  $100^\circ\text{C}$ ，动态晶化 8 小时，然后洗涤干燥，并在氮气气氛中  $550^\circ\text{C}$  下活化，制得沸石/活性炭型体复合材料。在  $35^\circ\text{C}$  的饱和 NaCl 溶液的水蒸汽中，测得其吸水值为 17.5%。