

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00119588.3

[43] 公开日 2001 年 1 月 24 日

[11] 公开号 CN 1280879A

[22] 申请日 2000.8.10 [21] 申请号 00119588.3

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 唐 顾 董安钢 高 滋

[74] 专利代理机构 复旦大学专利事务所

代理人 姚静芳

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 由煤矸石制备活性炭 - 沸石复合物

[57] 摘要

本发明是一种以煤矸石为原料合成活性炭 - 沸石复合物的方法。现有技术中大量煤矸石原料未得到科学的综合利用。本发明方法是在氮气保护下高温碱熔活化煤矸石，再经加水老化、水热晶化等步骤制得。该制备方法操作简便，成本低廉，做到了原料煤矸石中的硅铝碳三种成份的充分利用，所得复合物中沸石的结晶度很高，同时该复合物兼具沸石的亲水和活性炭的亲油特性，可以用作吸附剂、除臭剂，分离剂等，在环保，日常生活和工农业生产中有广泛的应用前途。

权利要求书

-
1. 一种以煤矸石为原料制备活性炭—沸石复合物的方法，其特征在于制备过程有碱熔剂对煤矸石高温活化、加水老化、水热晶化步骤，即将原料与碱熔剂混合在氮气下升温活化，然后冷却至一定温度加水老化，再水热晶化，具体条件是：
 - (1) 制备复合物的原料是煤矸石以及其它以碳和硅铝酸盐为主要成份的矿物质；
 - (2) 所用的碱熔剂是各类钠型碱或钾型碱或两者混合的无机碱性物质，碱中 $M_2O(M=Na, K)$ 与煤矸石中 SiO_2 的摩尔比是 $M_2O/SiO_2=1.0—10.0$ ；
 - (3) 原料活化温度是 500—1000°C，活化过程中氮气保护，活化时间是 1—10 小时；老化时的加水量是 $C_{MOH}=1.0—5.0\text{ mol l}^{-1}$ ，晶种加入量相当于焙烧产物质量的 0-10%，老化时间是 1—40 小时；老化温度是 3—60°C；
 - (4) 水热晶化的时间是 1—48 小时，晶化温度是 40—120°C。
 2. 根据权利要求 1 所述的以煤矸石为原料制备活性炭—沸石复合物的方法，其特征在于碱熔剂是 NaOH、KOH、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 $KHCO_3$ 、 $Na_2C_2O_4$ ，碱用量是 $M_2O(M=Na,K)/SiO_2=1.7—3.0$ 。
 3. 根据权利要求 1 所述的以煤矸石为原料制备活性炭—沸石复合物的方法，其特征在于原料活化温度是 750—900 °C，活化时间是 2—5 小时。
 4. 根据权利要求 1 所述的以煤矸石为原料制备活性炭—沸石复合物的方法，其特征在于老化时的加水量是 $C_{MOH}=2.0—3.0\text{ mol l}^{-1}$ ，晶种加入量是相当于焙烧产物质量的 0-5%，老化时间是 4—15 小时，老化温度 10-40 °C。
 5. 根据权利要求 1 所述的以煤矸石为原料制备活性炭—沸石复合物的方法，其特征在于晶化时间是 8—12 小时，晶化温度是 80—110 °C。
 6. 根据权利要求 1 所述的以煤矸石为原料制备活性炭—沸石复合物的方法，其特征是该方法可制备活性炭—八面沸石复合物或者活性炭—A 型沸石复合物。
 7. 根据权利要求 1 所述的以煤矸石为原料制备活性炭—沸石复合物的方法，其

00·08·15

特征在于该方法制备的活性炭—沸石复合物用于催化剂，吸附剂，净水剂和废气处理剂。

说 明 书

由煤矸石制备活性炭—沸石复合物

本发明是一种以煤矸石为原料制备活性炭—沸石复合物的方法。

煤矸石是煤炭开采和洗选过程中剔除的固体废弃物，其质地坚硬，含碳量较低，主晶相为高岭石及 α —石英，主要成份为硅、铝、铁、钙、镁等的氧化物和残留碳。煤矸石的采出量很大，约占原煤产量的10—20%，与粉煤灰及冶金矿渣并称为三大工业废渣。长期以来，大量的煤矸石堆积在煤矿周围，不仅侵占了大片土地，还造成严重环境的污染，因此煤矸石的综合利用是一个兼具经济效益和社会效益的课题。国家对煤矸石的综合利用工作十分重视，鼓励发展高科技含量和高附加值的煤矸石综合利用技术。

目前，国内外对煤矸石的综合利用工作主要体现在以下几个方面：（1）通过循环流化炉技术，利用残留碳热值发电；（2）制备空心砖和水泥等建筑材料；（3）提纯制备 $AlCl_3$ 、 SiO_2 、 TiO_2 等化工产品；（4）提取煤矸石中的有效元素，制备有机肥。虽然人们在煤矸石综合利用方面做了不少工作，但这些开发途径普遍存在经济附加值不高或原料有效成份利用率低、操作成本高等缺点。因此，如何更加深层次地利用煤矸石，并提高其利用价值依然是一个亟待解决的问题。

近年来，Hu等提出了用 $ZnCl_2$ 或 KOH 活化煤矸石来制备活性炭吸附剂（1. Z.H.Hu,E.F.Vansant. *J.Colloid Interf.Sci.*, 1995;176: 422; 2. Z.H.Hu,E.F.Vansant. *Carbon*, 1995;33:1293）；邓晓虎等提出了用 K_2CO_3 活化煤矸石的方法来制备活性炭—硅胶复合物（高滋 邓晓虎 乐英红，中国专利，申请号：97106433.4）。但这些方法只利用了煤矸石中的碳或碳硅成份，而其中含量很高的铝盐却未得到利用，因而十分可惜。而冯芳霞和倪铮提出的以煤矸石为原料制备沸石的方法（冯芳霞，窦涛，石岩峻等，石油学报（石油加工），1999，15（1）：75；倪铮，唐颐，华伟明，石油化工，2000，29：336），又未利用煤矸石中固有的与硅铝成份相互作用的碳成份。

本发明的目的是寻求一种以煤矸石为原料制备高质量的活性炭—沸石复合物的方法，它充分利用了煤矸石的三种主体成分，硅氧化物，铝氧化物和碳，符合煤矸石结构特点，所制备的复合物同时具备沸石的亲水和活性炭的亲油吸

附特性。

本发明所用的煤矸石原料可以是各种类型的煤矸石，即不同产地，成份不一的煤矸石，也可以是粉煤灰、泥煤、火山灰等含碳和硅铝酸盐的矿物质。

本发明所涉及的制备活性炭—沸石复合物的方法如下：

1. 将原料与碱熔剂按预定比例充分混合均匀后烘干；
2. 将混合物在氮气气氛下升温至预定温度，活化一段时间；
3. 将反应产物冷却至室温后，加适量的水，加入（或不加）晶种后，充分搅拌，老化一段时间；
4. 将老化好的混合物转移至不锈钢反应釜内，在一定温度下晶化一段时间；
5. 将晶化好的产物过滤、洗涤，干燥后即得成品。

1 中所说的原料是各种类型的煤矸石以及其它以碳和硅铝酸盐为主要成份的矿物质，所说的碱熔剂是各种类型的钠型碱或钾型碱或二者的混合物，例如 NaOH、KOH、Na₂CO₃、K₂CO₃、NaHCO₃、KHCO₃、Na₂C₂O₄ 等。碱中 M₂O(M=Na,K) 与煤矸石中 SiO₂ 的摩尔比 M₂O/SiO₂ 可以是 1.0—10.0。

2 中所说的活化温度可以是 500—1000°C，活化时间可以是 1—10 小时。

3 中所说的加水量可以是使 C_{MOH}=1.0—5.0mol·l⁻¹，晶种的加入量相当于焙烧产物质量的 0-10%，老化时间可以是 1—40 小时，老化温度为 3-60°C。

4 中所说的晶化温度可以是 40—120°C，晶化时间可以是 1—48 小时。

本发明更好的条件是：原料与碱熔剂的比例，即碱中 M₂O(M=Na, K) 与煤矸石中 SiO₂ 的摩尔比是 1.7-3.0。

活化温度是 750-900°C，活化时间是 2-5 小时。

老化时可以加入晶种，也可以不加晶种，晶种加入量可以是 0-5%。

老化时的加水量是 C_{MOH}=1.0—5.0mol·l⁻¹（假定 M 以 MOH 形式存在），老化时间是 4-15 小时，老化温度是 10-40°C。

晶化温度是 80-110°C，晶化时间是 8-12 小时。

上述条件既提高了制备效率，又保证了产品质量。

本发明方法制得的活性炭—沸石复合物，可以是活性炭与八面沸石或活性

炭与 A 型沸石的复合物等。

本发明根据原料来源，在不添加其他硅铝成分条件下，可以制得活性炭—八面沸石（X型沸石，Y型沸石），或者活性炭—A型沸石复合物。

上述产物用作吸附剂，催化剂，净水剂和废气处理剂等均可获得良好效果，且成本低，价值高。

本发明提供了由煤矸石直接高温碱熔活化，然后老化、水热晶化制备活性炭—沸石的方法。活性炭和沸石都是应用量很大的吸附剂，净水剂或废气处理剂，其中活性炭是亲油性吸附剂，而沸石是亲水性吸附剂。因此用煤矸石制备活性炭—沸石复合物，不仅综合了两类吸附剂的亲油和亲水特性，而且充分利用了煤矸石中的硅铝碳三种主体成份及其结构特点，不需添加任何的硅铝碳源，大大降低了复合物的生产成本；同时，又将煤矸石变废为宝，由其引起的环境问题也得到解决，因而以煤矸石为原料制备活性炭—沸石复合物，同时具有经济效益和社会效益。该制备方法操作简便，价格低廉，原料的利用率高，所得的复合物中沸石的结晶度很高，该复合物兼具亲水亲油吸附特性，应用前景广阔。

下表是该方法制得的产品与商品八面沸石及商品活性炭的部分性质比较：

	八面沸石的相对结晶度(%)	含碳量(m%)	硅铝比	水吸附量 (m%)
A ₁	90	11.9	2.7	25.4
A ₂	82	11.2	2.7	24.3
A ₃	75	10.5	2.7	25.1
A ₄	67	10.4	-	-
A ₅	65	10.6	-	-
A ₃	90	10.0	2.8	27.6
B	62	13.4	2.8	17.1
C	100		2.7	27.4
D				19.9

图 1 是产品 A₁、商品八面沸石及商品活性炭的 TG 与 DTG 曲线图；其中 A 是商品活性炭图谱，B 是商品八面沸石（X型）沸石图谱，C 是复合物 A₁图谱。a 是样品的 TG 图谱，b 是样品的 DTG 图谱。

图 2 是产品 A₁的 SEM 图。

图 3 是产品 A₁的高倍数 SEM 照片。

下面的实例是对本发明所提供的活性炭—沸石复合物的制备方法所做的进一步说明。

实例 1

取 2g 粉碎至 100 目的山西田庄煤矸石(组成为 29.1%C,36.0%SiO₂,18.2%Al₂O₃ 及 16.7% 的 Ca、Mg、Fe、Mn 等的氧化物), 按 M₂O/SiO₂=2.1 加入 10.08g 20% (wt%) 的 NaOH 浓溶液, 在瓷研钵中混合均匀, 烘干后, 将混合物研碎并转移至瓷舟中。将瓷舟置于管式炉中, 在氮气气氛下焙烧。先在 120 °C 下焙烧 1 小时, 以除尽吸附水, 然后以 10 °C/min 的速率升温至 850 °C, 并恒温 3 小时。待碱熔物冷却至室温后, 将其研成粉末并转移至一塑料试管中, 加入 18g 蒸馏水 (使 C_{NaOH}=2.8 mol⁻¹), 在磁力搅拌条件下, 室温老化 12 小时。老化完毕后, 将反应液转移至不锈钢反应釜内, 100 °C 晶化 10 小时。晶化产物经过滤、洗涤、干燥后即得活性炭—X 型沸石复合物产品。该产品记为 A₁。

实例 2—5

按实例 1 所述的方法处理煤矸石, 但按 M₂O/SiO₂=1.8、1.9、2.5、3.0 分别加入 20% (wt%) 的 NaOH 溶液, 焙烧时间为 3 小时, 3.5 小时, 2 小时和 5 小时, 老化时间为 12 小时, 14 小时, 10 小时和 8 小时, 晶化时间为 10 小时, 11 小时, 12 小时和 10 小时, 制得的产品记为 A₂、A₃、A₄、A₅。

实例 6

按实例 1 所述的方法处理煤矸石, 按 M₂O/SiO₂=1.9 加入 9.12g 20% (wt%) 的 NaOH 溶液, 但在老化时加入相当于焙烧产物质量 4% 的晶种(商品 X 型沸石), 老化时间降为 4 小时, 晶化时间降为 8 小时, 制得的产品记为 A₆。

实例 7

按实例 1 所述的方法处理煤矸石, 但按 M₂O/SiO₂=1.7, Na₂O / K₂O=2.8 加入 6g 20% (wt%) 的 NaOH 溶液和 3.024g 20% (wt%) 的 KOH 溶液, 所得的产品记为 B。

对比例 1

由中美合资上海锦中分子筛有限公司生产的商品 X 型沸石。该产品记为 C。

对比例 2

商品活性炭。该产品记为 D。

实例 6

上述的产品采用 XRD 法（在 Rigaku D/max—II 型 X 射线粉末衍射仪上进行）测定相对结晶度（以 C 为基准），硅铝比采用 IR 光谱法（在 Perkin —Elmer 983G 型光栅式红外光谱仪上进行）测定，SEM 照片（图 2、图 3）在 Philips XL30 D6716 仪器上摄取，加速电压均为 20KV。比表面在 ASAP —2000 型物理吸附仪上测定，环己烷的吸附量通过流动法测定。TG—DTG 分析在 Rigaku Thermoflex 型热分析仪上进行（图 1），用饱和 NaCl 溶液平衡过的样品的 TG 曲线计算水的吸附量，以上分析的数据列于表 1 中。由图 2 可见，复合物中活性炭与沸石晶粒分布均匀，且沸石晶粒大小均一，表明碳对沸石晶粒的生长没有产生多大影响。由图 1 可见，与活性炭 D 和商品 X 型沸石 C 的 TG 曲线相比，复合物 A₁ 的 TG 曲线也出现两个失重过程，分别对应失水和碳的燃烧，且碳的燃烧放热峰也在 450 °C 左右，与活性炭类似，表明复合物确实有活性炭的性质。由表 1 可以看出，本方法制得的产品 A₁ 和 A₃ 中 X 沸石的结晶度均达 90%，并且对水的吸附量都较大，晶种的加入对提高产品的结晶度和减少晶化时间有一定的促进作用。比表面分析结果显示，产品 A₁ 的比表面（Langmuir）达到 764m²，通过流动法测定 A₁ 的环己烷吸附量达到 0.16g/g，比商品 NaX 型沸石的吸附量 0.18 g/g 略小，表明复合物兼具吸水和吸油性质。

08·15

说 明 书 附 图

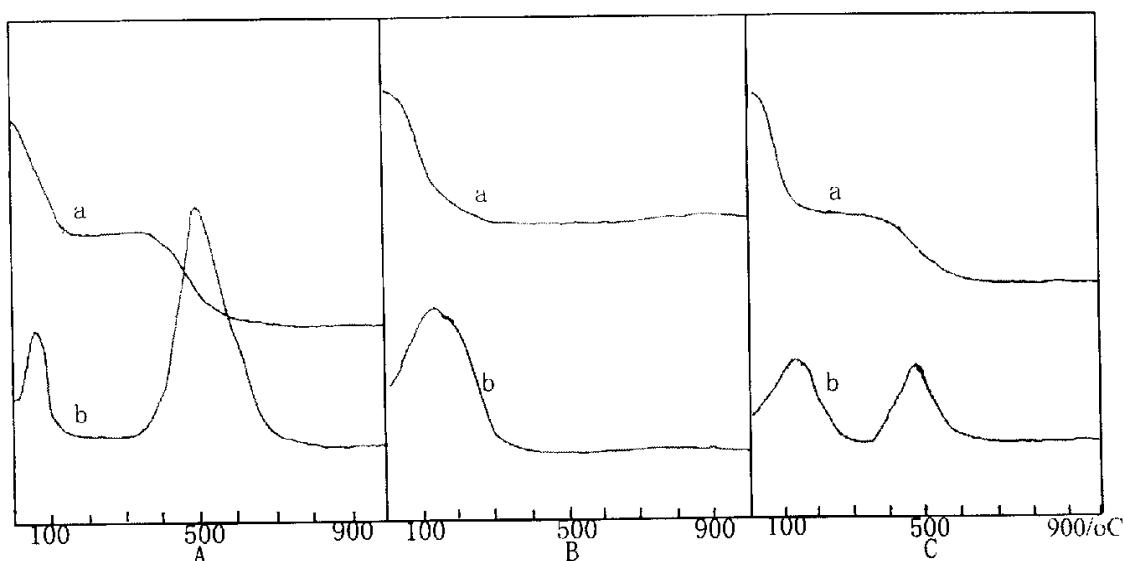


图 1

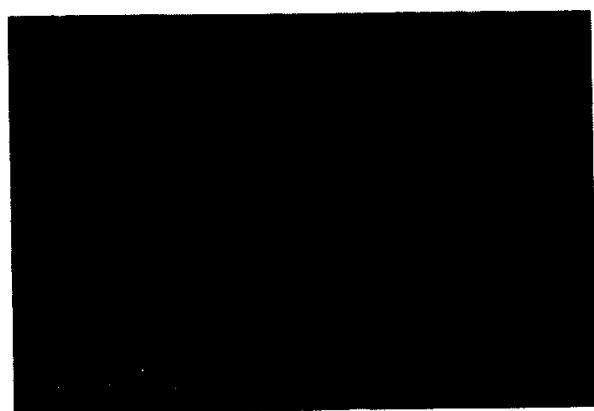


图 2

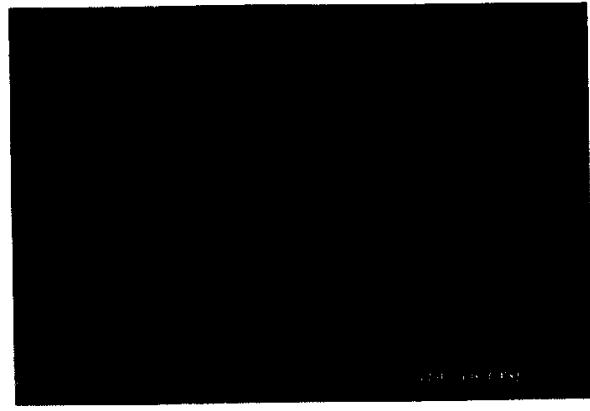


图 3