



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102671866 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201210164822. 4

(22) 申请日 2005. 12. 28

(30) 优先权数据

60/639, 498 2004. 12. 28 US

60/691, 526 2005. 06. 17 US

11/318, 262 2005. 12. 23 US

(62) 分案原申请数据

200580048795. 2 2005. 12. 28

(73) 专利权人 凯文·C·科恩斯

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 凯文·C·科恩斯

詹姆斯·R·帕尼奥蒂

(74) 专利代理机构 北京中誉威圣知识产权代理

有限公司 11279

代理人 李春晖 丛芳

(51) Int. Cl.

B07B 15/00 (2006. 01)

B02C 21/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101198411 B, 2012. 07. 18, 权利要求 19-43.

US 2006112858 A1, 2006. 06. 01, 全文.

JP 特开 2001-87668 A, 2001. 04. 03, 全文.

JP 特开平 9-85116 A, 1997. 03. 31, 全文.

US 6824086 B1, 2004. 11. 30, 全文.

审查员 田松涛

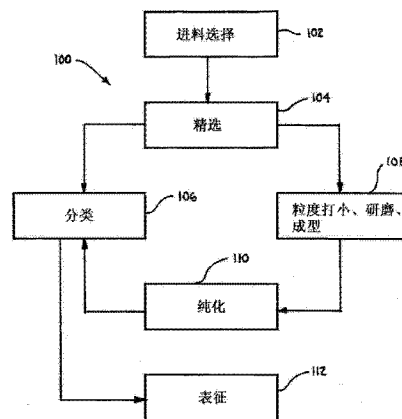
权利要求书2页 说明书17页 附图8页

(54) 发明名称

提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法。该方法包括步骤:(a) 确定受控的批量煤材料的至少一个希望的物理和/或化学参数;(b) 确定在受控的批量煤材料中希望的物理和/或化学参数的范围;(c) 得到煤材料的批量进料;和(d) 对煤材料的批量进料进行加工得到受控的批量煤材料,该煤材料具有至少一个在其特定范围内的特定的物理或化学参数。在进一步的步骤中,可以对受控的批量煤材料进行活化。



1. 一种提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法,包括步骤:
 - (a) 确定受控的批量煤材料的至少一个希望的物理和 / 或化学参数;
 - (b) 确定在受控的批量煤材料中希望的物理和 / 或化学参数的范围;
 - (c) 获得煤材料的批量进料 ;和
 - (d) 通过下列步骤对煤材料的批量进料进行加工得到受控的煤材料,该煤材料在其范围内具有至少一个特定的物理和 / 或化学参数:
 - 1) 将煤材料的批量进料引入精选步骤,从而导致不期望的材料清除,并因此获得精选过的材料;
 - 2) 将精选过的材料进行尺寸打小步骤,获得更细尺寸的颗粒和 / 或成形的煤材料批量进料颗粒,从而获得尺寸减少的材料;
 - 3) 将尺寸打小的煤材料进行纯化步骤以消除过程污染物和 / 或大颗粒中新释放出来的内含杂质,从而获得纯化的煤材料;
 - 4) 将纯化的材料转移到分类步骤,该分类步骤浓缩纯化的材料中的目标平均尺寸的颗粒,从而获得分类过的材料 ;和
 - 5) 将分类过的材料转移到鉴定步骤,以确定分类过的材料的物理和 / 或化学性质,从而提供受控的批量煤材料。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中煤材料的批量进料为废煤、微米级煤材料、纳米级煤材料、粉煤材料、无烟煤、褐煤、亚烟煤、烟煤或其任意组合。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中煤材料的批量进料为 300 微米— 500 微米范围内的、筛目级的、大于筛目级的荞麦煤、荞麦煤 No. 4、荞麦煤 No. 5 或其任意组合。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中煤材料的批量进料为微米级或纳米级煤材料,加工步骤包括确定至少一部分微米级或纳米级煤材料的至少一个物理或化学参数。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中加工步骤包括使用 :颚式破碎机、旋转破碎机、旋转锤磨机、自磨机、捣碎机、滚压机、研磨盘、锤磨机、杆动滚筒式磨机、超旋转器、环形滚压或球磨机、球动滚筒式磨机、振动球磨机、冲压机、液力磨机、胶体磨机、水平圆盘磨碎机、高能针式磨机、旋转压碎机或其任意组合。
6. 根据权利要求 1 的方法,其进一步包括步骤:根据至少一个公认的标准验证受控的批量煤材料。
7. 一种提供受控的微米级或纳米级煤材料的方法,包括步骤:
 - (a) 确定受控的煤材料的至少一个希望的物理和 / 或化学参数;
 - (b) 确定在受控的煤材料中所提供的所希望的物理和 / 或化学参数的范围;
 - (c) 获得煤材料的批量进料 ;
 - (d) 将煤材料的批量进料进行尺寸打小步骤,获得更细尺寸的颗粒和 / 或成形的煤材料批量进料颗粒,从而获得尺寸减少的材料;
 - (e) 将尺寸打小的煤材料进行纯化步骤以消除过程污染物和 / 或大颗粒中新释放出来的内含杂质,从而获得纯化的煤材料;
 - (f) 将纯化的材料转移到分类步骤,该分类步骤浓缩纯化的材料中的目标平均尺寸的颗粒,从而获得分类过的材料 ;和
 - (g) 将分类过的材料转移到鉴定步骤,以确定分类过的材料的物理和 / 或化学性质,从

而获得受控的批量微米级或纳米级煤材料,该煤材料在其范围内具有至少一个特定的物理和 / 或化学参数。

提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺

[0001] 本申请是 2005 年 12 月 28 日提交的 200580048795.2 号“提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺”的发明申请的分案申请

技术领域

[0002] 本发明主要涉及小粒径的煤材料,尤其涉及一种提供受控的批量 (controlled batch) 微米级或纳米级煤材料的方法和工艺,该煤材料在规定范围内显示或表现出特定和希望的物理或化学性质。

背景技术

[0003] 煤由形状、大小不同的有机和无机组分的复杂、多相混合物组成,其组成取决于衍生其的植物的性质、其沉积的环境和掩埋之后发生的化学和物理过程。如表 2 所示并且根据现有技术,精细或粉碎的无烟煤和其它煤用在燃料和非燃料用途中,包括这些煤材料作为前体颗粒用于制备高附加值的炭素制品的用途。但是,对这些炭素制品对于确切的物理和化学性质却只有很小要求或者没有要求,所述性质例如:(1) 粒度和粒度分布 (PSD);(2) 颗粒形状;(3) 比表面积;和 (4) 整体纯度 (Bulk Purity)。现有技术提供的煤仅能在很小程度或者无法满足这些用途需要。

[0004] 表 1- 美国筛目系列 (United States Sieve Series) 和相应的泰勒标准筛目

[0005]

U. S. 筛目标号	泰勒标准筛目标号	英寸	毫米
No. 4	4 目	0.185	4.699
No. 8	8 目	0.093	2.362
No. 10	9 目	0.0787	2.0
No. 12	10 目	0.065	1.651
No. 14	12 目	0.0555	1.4
No. 16	14 目	0.046	1.168
No. 20	20 目	0.0328	0.833
No. 30	28 目	0.0232	0.589
40	35 目	0.0164	0.417

[0006] 现有技术中的粉煤材料在制备和应用时,其物理尺寸仅仅基于目径范围中的最大值 (偶尔基于最小值)。颗粒和粉末碳的粒度通常用其能通过的目的径来描述。工业标准使

用美国筛目标号表示粒度,两种筛目描述的是占整个材料的最大百分数的粒度和最小百分数的粒度。参见表 1。例如,活化的粒度为 8x 30 的碳含有能通过 No. 8 筛目的颗粒,但是不能通过 No. 30 筛目的颗粒。3mm 的球团对应于 4x 8 的颗粒,而 4mm 的球团对应于 4x 6 的颗粒。

[0007] 目前,粉煤仅采用其能通过的最大筛目来描述,例如“70%筛下产品 200 目(74 μ)”用于描述下述粉煤:其中 70%能通过 200 目的泰勒标准筛目,因此,对于在分布范围内的最精细和最粗糙的颗粒的数量或体积几乎没有限制。表 2 中说明了这种标号和组成。

[0008] 表 2- 粉化的、蓄积的 (Impounded) 和 CWSF 煤材料的平均分析

PC、进料和 CWSF 参数	PC	蓄积的煤细粒	CWSF 第 1 天	CWSF 第 2 天
湿度 (收到的) ^b	1.6	N.A. ^a	52.1	51.2
灰分	14.2	41.3	9.9	9.9
挥发性物质	22.6	22.1	29.1	29.3
固定碳	63.2	36.6	61.1	60.8
碳	74.6	48.7	77.6	77.6
氢	4.3	3.4	4.7	4.7
氮	1.3	0.9	1.3	1.3
[0009] 硫	1.7	1.1	1.4	1.4
氧	3.9	4.6	5.2	5.2
更高的热值 (Btu/lb)	12.737	7.554	13.486	13.487
固体负载量(wt.%) ^c	N.A.	N.A.	47.9	48.8
表观粘度(@100s ⁻¹) ^d	N.A.	N.A.	80	99
pH ^e	N.A.	N.A.	6.8	6.5
粒度分布(μ m) ^f 99.8%通过	190-245	190	254	293
D (v, 0.9)	79-105	87	117	142
D (v, 0.5)	31-39	16	29	30
D (v, 0.1)	7-8	3	6	6

[0010] a 不适用的。

[0011] b 除非另外注明,否则所有值均为重量百分比,基于干重。

[0012] c 使用 AVC-80CEM 微波湿度分析仪确定。

[0013] d 使用 Bohlin Visco 88BV 粘度计确定。

[0014] e 使用 Orion 型 420ApH 仪确定。

[0015] f 使用 Malvern 系列 2600C 液滴和颗粒尺度计。

[0016] 来自 Bruce G. Miller, Sharon F. Miller, Joel L. Morrison 和 Alan W. Scaroni (1997)。

[0017] 碳材料的另一个要考虑的性质是颗粒的表面积。确定粉末和多孔材料的表面积的

许多最常用的方法都取决于对吸附的测量。用于确定表面积的气体吸附的出现代替了放射性指示剂和染料吸附。气体吸附技术发展中最重要进步是由 Brunauer 和 Emmett 作出的, 其成果为 1938 的 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理论的发展铺设了道路。

[0018] 还要考虑的另一个性质是整体纯度, 即大量颗粒的整体性质。整体纯度表示在颗粒中不存在非固有的非煤或非碳材料。非固有杂质可以为有机或无机性质, 其来源可以由进料引入或者在加工和处理过程中引入。

[0019] 传统上, 为了将不同的煤型分成等级则需要测量。这些测量主要是确定目标物质的湿度、挥发物质、固定碳、灰份和热值。目前, 详细的化学组成测定可以用来辅助设计进料混合物, 使其用于燃料和非燃料用途, 例如合成气的发生、活性炭, 以及用于高值碳材料的前体材料, 例如模塑或挤出石墨、粘结剂沥青、超电容器等。

[0020] 现有技术中根据煤化作用的程度对煤进行分类。煤化作用的程度根据压力、热和时间因素进行变化。结果产生各种类型的煤。这些煤具有特殊性质并且根据等级, 即对煤化程度的测量情况对其进行分类, 以有效地用于某用途。在美国, 美国测试和材料协会 (the American Society for Testing and Materials (ASTM)) 将煤分类为四种等级: 褐煤、亚烟煤、烟煤和无烟煤。

[0021] 表 2 表示对粉煤材料的组分和元素分析, 其还进一步说明了目前需要对煤进行分类的有限信息。但是, 这种类型的信息, 包括煤的热值, 仅能在将粉煤材料用于燃料用途时作为适合的标准。

[0022] 为了本说明书的目的, 并且如现有技术中已知的, 还将活性无烟煤作为活性炭, 例如活化木炭、活性炭、活性木炭、无定形碳、动物炭、骨煤、槽法炭黑、木炭、脱色碳、灯黑等。活性炭是一种按照准石墨形式排列的碳并且具有小的粒度。尤其, 该材料为一种固体、多孔、黑色的碳材料并且是无味的。此外, 活性炭与元素碳不同, 其含有非碳杂质并且碳表面发生了氧化。

[0023] 活性炭可以采用多种方法制备。根据现有技术, 活性炭可以由多种原料按照多种方法制备。默克公司索引将其分为四种基本形式: 动物炭是由炭化的骨头、肉、血等获得的; 气黑、炉黑或槽法炭黑是由天然气的不完全燃烧获得的; 灯黑是由各种脂肪、油、树脂等的燃烧获得的; 活性炭是由木头和植物制得的。活性炭可以由多种农产品制得, 例如硬木、谷粒壳、玉米棒子和坚果壳。蒸汽活化也可以用于食物级的碳材料中。

[0024] 活化过程还可以利用酸处理技术。例如, 山核桃壳可以通过用盐酸处理, 之后在电炉中于 800-1,000°C 下的二氧化碳气氛中加热 4 小时而被活化。用作制备活性炭的前体的其它原料是锯屑、泥煤、褐煤、煤、纤维素残渣、石油焦、用过的离子交换树脂, 例如苯乙烯-二乙烯基苯聚合物和酚醛树脂、旧汽车轮胎和下水道污泥。可以加入各种粘合剂来改善结构。其商业来源是由各种前体、活化试剂和粘合剂制得的。

[0025] 任何给定的碳源都可以通过多种方法制备、处理和加工。这些方法可以包括或不包括活化气流, 例如蒸汽 (H₂O)、氮气 (N₂) 或二氧化碳 (CO₂), 中的合成酸、碱和其它物质。通过除去水分可以改善产率和质量。可以将微波用于热解碳源。通过低温炭化, 之后用过热蒸汽或者氢氧化钾处理可以将褐煤和泥煤制成活性炭。通过磺化或者硝化和还原可以将碳制成阳离子交换树脂, 用二氯乙烯和氨处理低等级煤可以使活性炭制成阴离子交换树脂。一些方法中用磷酸和 / 或氯化锌处理碳物质, 所得的混合物在高温下碳化, 之后通过水

洗除去化学活化试剂。一些活性碳可以从用过的活性碳循环、再活化或者再生得到。

[0026] 活性碳可以用于许多特殊应用中,例如作为食品加工中的脱色剂、除味和除气味剂和纯化剂。食品和饮料产品仅占液相活性碳的约6%的市场。其中的最大用途是糖的脱色。更新的应用使由复杂的纤维素源经过发酵与活性炭一起制备木糖及其衍生物成为可能。活性碳仍然是用于醋的脱色的最常用方法,而且其还可以用于从水果贮存装置中除去乙烯,特别是溴化的乙烯。

[0027] 活性碳的最主要用途是处理水,包括次用水(占所用用途的24%);废水(21%)和拯救地下水(4%),在美国其占有用途的约百分之五十。这些用途间接地涉及有机产品,因为经活性碳过滤的消毒水是常用的食物成分。非农业成分,例如酶也经常采用活性碳来纯化。两种情况均可以获得经食物和饮料加工用的活性炭处理的产品。

[0028] 活性炭还具有涉及农产品的生产和消费的非食物用途。例如,活性炭用于过滤烟草的烟。还有许多与衣服、纺织品、个人护理品、化妆品和药品业相关的应用。除了食品加工之外,活性炭还具有大量应用,例如兽医应用和类似的医疗应用,例如消毒作用。活性炭在农业中用作土壤改良剂(例如,用碱处理的腐殖酸盐和腐殖酸衍生物),和作为苗圃或者移植介质,以及用于除去农药残留物。在几乎成百上千的其它用途中,还用于防毒面具、污染控制的试剂,例如汽车催化转化器和烟道气脱硫。

[0029] 现在谈谈活性碳的化学性质,应该注意到活性碳具有非常大的表面积和孔体积,这使其具有独特的吸附能力。一些材料包括表面积高达5,000m²/g的颗粒。其特定的作用方式非常复杂,已经成为许多研究和讨论的课题。活性碳在用作处理试剂时,对物质既具有化学作用又具有物理作用。其作用可以分为:(1)吸附;(2)机械过滤;(3)离子交换;和(4)表面氧化。

[0030] 吸附是活性碳的这些性质中最值得研究的。该作用的性质可以为物理或化学的,并且通常两者都涉及。物理吸附包括吸附剂和被吸附物之间的电荷差别的相互吸引。化学吸附是吸附剂和被吸附物之间进行反应的产物。吸附能力取决于:(1)吸附剂(碳)的物理和化学特性;(2)被吸附物的物理和化学特性;(3)液体溶液中的被吸附物的浓度;(4)液相的特性(例如,pH、温度);和(5)被吸附物与吸附剂的接触时间(保留时间)。

[0031] 机械过滤包括使液体通过在塔或床上排列为多孔介质的碳,从而将悬浮的固体从液体中物理分离出来。任何精细分散的固体,例如沙或纤维素都可以完成这项工作。虽然这说明了碳的一些净化性质,但是其很少作为选择碳作为净化介质的唯一原因。过滤的有效性取决于粒度、堆积密度和硬度。虽然较小的粒度得到更澄清的液体,但是其也降低了处理速度。堆积密度决定了在给定的容器中可以容纳多少碳。硬度也是相关的,因为颗粒需要具有足够的强度来阻挡所滤的颗粒物质。

[0032] 煤是一种天然的离子交换剂,而且离子交换剂可以通过化学活化来改善。取决于处理方式,碳表面既具有负电荷(阴离子)又具有正电荷(阳离子),在溶液或悬浮液中吸引自由离子。用碱处理碳则提高碳交换阴离子的能力;表面的酸化使碳成为一种有力的阳离子交换剂。表面氧化包括将空气中的氧“化学吸附”(化学吸附)到碳上而且表面氧化物发生进一步的反应,即表面氧化物与要被氧化的其它物质发生化学反应。活性碳的表面具有双电层。

[0033] 碳的纯度以及其含有的其它物质取决于其来源、加工工艺、其是否为新来源或再

生来源以及组成。骨炭通常含有 9-10% 的碳和约 90% 的灰,其中 80% 为由磷酸钙组成的骨炭。活性碳可以与许多为有效的离子交换试剂的其它物质结合起来。这些物质可包括助滤剂,例如二氧化硅和树脂。碳通常堆积在非反应性的塔中,但有时塔和其它填充材料也会提供离子交换作用。其中的一些为陶瓷或聚合物。活性碳还可以与许多金属催化剂一起使用,包括镍、铜、钨、钼和钛。氯经常和活性碳一起使用以除去酚和其它化学物质。

[0034] 如果除去吸附的物质则碳可以重复使用。该过程称作“再生”。在给定温度下将用过的碳简单加热足够长时间就可以将活性碳再生至一定程度,此时其可以重新用于三级废水处理(热再生)。热再生不可避免地导致碳的损失。而且,加热的方法并不一定是最有效、廉价或可靠的方法,因此可以使用许多种溶剂、酸和碱来除去吸附的物质。其包括这样的物质,例如四氯化碳、盐酸、过氧化氢、氢氧化钾、氢氧化钠。再生工艺的优化取决于吸附的物质以及活性碳的结构。

[0035] 炭要追溯到史前的发现火的时候。古印度人用炭过滤他们的水,1773 年 Scheele 发现某些类型的炭具有吸附能力,即,其是化学“活性的”。1785 年人们发现炭能脱色酒石酸。1794 年,炭第一次被用在糖的精制中。天然形式的活性碳,例如成炭的兽骨(骨炭)用于精制糖。发明者们申请了许多用来改善骨炭粉末的净化、脱色和纯化的方法的专利。其包括下述改善:对炭化热的控制;差示氧化;骨与无烟煤或烟煤的混合;向炭化的糖中加入磷酸钙;在炭化室中将各种粘土堆积在骨炭上;与各种粘合剂络合;以及酸化。到 1901 年,科学家们已经研发了各种由煤合成活性碳的方法,所述的煤具有与骨炭相当或者更好的吸附能力和脱色能力。

[0036] 根据现有技术,大多数碳材料可以用于制备活性碳,而且学术文献中包含许多有关衍生自许多农业和工业高-碳废物的活性碳的参考文献。但是,商业活性碳仅由少数碳源制备:木材和锯屑、泥煤、煤、石油产品以及坚果壳和煤矿。木材产品和低等级煤具有一些原生孔隙度并且比致密材料例如无烟煤更易于活化。但是,任何高碳材料都可以被活化,而且通常不可能分辨出活性碳产品的最初的原材料。

[0037] 活性碳的制造由炭化或碳化步骤组成,在该步骤中大部分非碳材料(而且大部分碳)通过热解(通常为 500-750℃)而挥发。重量损失通常为 60%-70%,大部分 CO₂ 挥发掉。通常首先在 150-250℃ 下将煤预-氧化,以防止煤在炭化过程中变成热塑性并使孔隙结构毁坏。精细的孔结构在活化过程中形成。在气体活化中,在高温下用氧化气体,例如 CO₂ 侵蚀孔隙使其炭化。在化学活化中,用化学物质浸渍炭,之后燃烧至高温(通常 800-1000℃)。用于活化的化学物质腐蚀了碳使其形成孔隙结构。化学活化还改变了碳的表面。用于活化的化学物质通常为强酸、碱或腐蚀性(磷酸、硫酸、KOH、氯化锌、硫化钾、或硫氰酸钾)。活化之后,将化学物质洗涤出来以备重复使用,最终的孔结构取决于原料的性质和活化方法。最初孔结构类似于木材的材料比更致密和各向同性的材料例如煤或焦油需要更少的加工过程。但是,在致密性差的碳材料中杂质的量通常更高。

[0038] 活性碳的表面化学受到活化方法和随后的化学处理的很大影响。其表面含有大量氧和氢基团,这些基团可以分解为 CO₂ 和水。已发现的其它表面氧化物配合物包括酚、羰基、内酯、羧酸和醌。大量的表面配合物使活性碳相对于许多气体和含水化学物质都是良好的吸附剂。对许多化学物质的非选择性吸附性使活性碳成为优异的有毒或环境污染物的吸附剂。如果要从工艺物流中除去特定的化学物质则非选择性是不太希望的。活性炭经碳酸

钾浸渍后可以有效地催化还原 CO₂ 气体,而使用离子交换树脂通常可以实现柑桔皮的脱苦味作用。

[0039] 通常人们认为炭是一种天然植物产品。炭和碳黑都是天然形成的(森林大火),并且已经被人们使用了成千上万年。活性碳不能天然形成。需要一个高度受控的两-或三-阶段方法来形成高孔隙度的活性碳。活化步骤还要求加入合成化学物质或者在活化燃烧过程中直接注入 CO₂ 或 O₂。高孔隙度的活性碳应该是合成的。骨炭是由兽骨的分解蒸馏得到的,而且骨炭的制备不包括活化步骤。其更类似于煤分解蒸馏制备煤焦油中的残料。

[0040] 根据现有技术,含碳物质的微粉化、活化和制备均为本领域已知的过程。例如,参见 Mazurkiewicz 的美国专利 No. 6, 318, 649 ;Roodman 的 6, 425, 941 ;Selles 等人的 4, 905, 918 ;Orlandi 的 5, 174, 512 ;Brown 等人的 5, 575, 824 ;Sheahan 的 5, 732, 894 ;Keller 的 4, 045, 092 ;Nakai 等人的 4, 921, 831 ;Vaughn 等人的 5, 151, 173 ;Yoshino 等人的 5, 880, 061 ;Quinn 等人的 5, 071, 820 ;和 Hirahara 等人的 6, 064, 560。但是,在本领域中还有很大空间来开发微粉化或纳米化(nanoized)的活性无烟煤的其它和有益用途,即作为进一步应用和/或官能化的前体。而且,根据现有技术,无烟煤已经被用作制备活性碳的前体。但是,所用的无烟煤颗粒的外形尺寸已经确定在粒度分布很小或没有粒度分布的筛目范围内。现有技术中指出的用于活化的碳的最小粒度为 100 目,(约 150 微米),其相应的最小/最大范围或者仅仅是最大范围定义为大于 100 微米。

发明内容

[0041] 因此,本发明的目的是提供一种受控的批量微米级或纳米级煤材料,其克服了现有技术中的缺陷。本发明的另一个目的是提供一种受控的批量微米级或纳米级煤材料,其提供了用于进一步加工的受控的煤材料的官能化和特性化进料。本发明的再一个目的是提供一种受控的批量微米级或纳米级煤材料,其经筛分后包括在希望的且特定的范围内的特定物理或化学参数。本发明的又一个目的是提供一种在下游方法中将微粉化或纳米化且活化的煤材料用作前体进行进一步应用和/或官能化的方法、系统和装置,该下游方法克服了现有技术的缺陷。本发明的另一个目的是提供一种在下游方法中将微粉化或纳米化且活化的煤材料用作前体进行进一步应用和/或官能化的方法、系统和装置,其向该下游方法提供了附加的和有利的性质。

[0042] 在一个优选且非限制性的实施方案中,本发明涉及一种提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法。该方法包括步骤:(a) 确定受控的批量煤材料的至少一个希望的物理或化学参数;(b) 确定在受控的批量煤材料中物理或化学参数的希望的范围;(c) 得到煤材料的批量进料;和(d) 对煤材料的批量进料进行加工得到受控的批量煤材料,该煤材料具有至少一个在其特定范围内的特定的物理或化学参数。

[0043] 在进一步优选且非限制性的实施方案中,本发明涉及一种提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法,其包括步骤:(a) 确定受控的批量煤材料的至少一个希望的物理或化学参数;(b) 确定在受控的批量煤材料中物理或化学参数的希望的范围;(c) 得到微米级或纳米级煤材料的批量进料;(d) 分析煤材料的批量进料的至少一个希望的物理或化学参数;和(e) 对煤材料的批量进料进行分类以得到特定的物理或化学参数和物理或化学参数的特定范围,从而得到受控的批量煤材料,其具有至少一个在其特定范围内的希望的物

理或化学参数。

[0044] 在更优选且非限制性的实施方案中,本发明涉及一种提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法,其包括步骤:(a) 确定受控的批量煤材料的至少一个希望的物理或化学参数;(b) 确定在受控的批量煤材料中物理或化学参数的希望的范围;(c) 得到煤材料的批量进料;和(d) 对煤材料的批量进料进行打小加工,从而得到受控的批量微米级或纳米级煤材料,其具有至少一个在其特定范围内的希望的物理或化学参数。

[0045] 参考附图,结合考虑下面说明书和所附的权利要求,本发明的这些和其它特征和特性以及操作方法和相关结构元素的功能,以及各部分与制造经济性的结合性会变得更加显而易见,所有这些内容构成本说明书的一部分,其中参考数字表示各个附图中的相应部分。但是,应该很明确地理解,附图仅仅是用于说明和描述的目的,并不意图作为发明范围的定义。除非文中明确指示非所述情况,否则说明书和权利要求书中所用的单数形式“一个(a)”、“一个(an)”和“这个(the)”包括复数形式。

附图说明

[0046] 图1是根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺的一个实施方案的流程示意图;

[0047] 图2是多个受控的批量微米级煤材料的粒度分布报告,其中该煤材料是使用根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺制备的;

[0048] 图3是多个受控的批量纳米级煤材料的粒度分布报告,其中该煤材料是使用根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺制备的;

[0049] 图4是受控的批量纳米级煤材料的扫描电子显微照片,其中该煤材料是使用根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺制备的;

[0050] 图5是受控的批量微米级煤材料的扫描电子显微照片,其中该煤材料是使用根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺制备的;

[0051] 图6是更进一步的受控的批量微米级煤材料的扫描电子显微照片,其中该煤材料是使用根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺制备的;

[0052] 图7是受控的、批量的多种微米级和纳米级煤材料的组分分析,其中该煤材料是使用根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺制备的;

[0053] 图8是受控的批量纳米级煤材料的电子透射显微镜图,其中该煤材料是使用根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺制备的;

[0054] 图9是受控的批量煤材料的示例性批量证明报告,其中该煤材料是使用根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺制备的;和

[0055] 图10是受控的批量煤材料的示例性产品证明报告,其中该煤材料是使用根据本发明的、提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法和工艺制备的。

具体实施方式

[0056] 除非在操作实施例中或者另外指出,否则说明书和权利要求书中所用的关于组分的量、反应条件等的所有数字或表达方式应理解为在一切情况下均为带有术语“约”的变型。各种数字范围都在该专利申请中进行了公开。由于这些范围是连续的,因此其包括最

小值和最大值之间的每个值。除非另外指出,否则本申请中指定的各个数字范围均为近似值。

[0057] 为了下文的描述,术语“上面”、“下面”、“右”、“左”、“垂直”、“水平”、“顶部”、“底部”、“侧部”、“纵向”及其衍生的词应该按照附图中所定的方向表示本发明。但是,应该理解本发明可以采取各种变型和步骤顺序,除非特别指出其与之相反。还应该理解,附图中所述以及下文中描述的特定的装置和方法只是本发明的简单的示例性实施方案。因此,本文中公开的实施方案涉及的规定尺寸和其它物理特性不应理解为限制性的。

[0058] 应当理解,本发明采取了各种选择性的变化和步骤顺序,除非特别指出其与之相反。还应该理解,附图中所述以及下文中描述的特定的装置和方法只是本发明的简单的示例性实施方案。

[0059] 本发明涉及一种独特且新颖的提供受控的批量煤材料的方法,该煤材料用于进一步加工。具体地说,该受控的批量材料为微米级或纳米级煤材料,其可以被分类、官能化或者进一步加工,因此其显示出各种独特的特性,例如希望的、在特定和希望的范围内的物理和/或化学性质。此外,该受控的批量煤材料还可以包括多个且不连续的化学和/或物理性质或参数,这样该材料经修整就显示出精确的物理和化学特征,其通过分析可以进行检验。

[0060] 在本发明的一个优选且非限制性的实施方案中,本发明提供了一种处理和/或分类批量微米级和纳米级的煤材料的方法,该煤材料用于关联各种下游工艺中。为了得到该受控的批量煤材料,对其一种或多种物理和/或化学参数或性质进行了规定。此外,还对该受控的批量煤材料的物理或化学参数的希望的范围进行了规定。接下来,得到煤材料的批量进料,对煤材料的批量进料进行加工得到一批特定的物理和/或化学参数均在各自的特定参数范围内的受控的批量煤材料。例如,可以对该材料进行分类以得到粒度在某目标粒度范围内的受控的批量煤材料。

[0061] 许多物理或化学参数和性质都是可以预见的。例如,在一个实施方案中,希望的物理参数是粒度分布、平均粒度、中值粒度、众数粒度、平均粒度与中值粒度之比、最大粒度、最小粒度或其任意组合。借助这些参数,经过附加的加工可以获得设定的每个性质的特定和修整范围。

[0062] 在另一个实施方案中,希望的物理参数是颗粒形状。在另一个实施方案中,希望的物理参数是颗粒表面积,例如,颗粒表面积在大于约 2000m²/g 的特定范围内。在又一个实施方案中,希望的化学性质是整体纯度,例如化学组成、灰分含量、硫含量、岩石浓度和/或杂质含量等。

[0063] 可以预见,煤材料的批量进料可以为多种材料。例如,该批煤材料的进料可以为废煤、微米级煤材料、纳米级煤材料、粉煤材料、无烟煤、褐煤、亚烟煤、烟煤或其任意组合。在另一个实施方案中,煤材料的批量进料为约 300 微米 - 约 500 微米范围内的、筛目级的、大于筛目级的荞麦煤、荞麦煤 No. 4、荞麦煤 No. 5 或其任意组合。

[0064] 对煤材料的批量进料进行加工以获得受控的批量煤材料,该加工过程可以为许多不同的步骤,其可以单独作用或者结合作用。例如该加工步骤可以包括粉化、微粉化、纳米化、分类、表征、纯化、分析、测量、进一步打小、浓缩、除去或减少成分、选择或其任意组合。例如,在一个优选且非限制性的实施方案中,煤材料的批量进料为微米级或纳米级煤材料,加工步骤包括确定至少一部分微米级或纳米级煤材料的至少一个物理和/或化学参数。一

一旦确定了该参数,则该方法优选包括进一步的步骤:浓缩该微米级或纳米级煤材料,以获得在希望的范围内的希望的物理或化学参数。该浓缩步骤可以采用许多不同的方式。例如,该微米级或纳米级煤材料可以通过下述方式浓缩:(1)重力分离;(2)泡沫絮凝;(3)柱浮选;(4)选择性聚集;(5)选择性絮凝或其任意组合。

[0065] 在另一个优选且非限制性的实施方案中,该加工步骤包括将煤材料的批量进料的粒度减小至目标粒度范围。可以通过各种加工和打小方法使该批煤材料的原料的粒度减小。例如,希望的粒度的减小可以包括使用颚式破碎机、旋转破碎机、旋转锤碎机、自磨机、捣碎机、滚压机、大的冲压机、研磨盘、锤磨机、杆动滚筒式磨机、超旋转器、环形镇压器或球磨机、球动滚筒式磨机、振动球磨机、冲压机、液力磨机、胶体磨机、水平圆盘磨碎机、高能针式磨机、旋转压碎机或其任意组合。

[0066] 在一个优选且非限制性的实施方案中,该加工步骤包括粒度的打小和分类。例如,在流化床喷射磨中使粒度减小。该流化床喷射磨与密集-相微粉化结合进行,所述的密集-相微粉化在常规车间内使用湍流自由射流与高效离心风选相结合的方式。经该结合可以提高由高概率的、产生破裂的颗粒碰撞导致的粉碎,而且用以改善分离效果的、颗粒的高度分散也导致总能量消耗更低。可以将类似无烟煤和高挥发性烟煤的、对研磨和温度敏感的产品精细研磨,并使产生的污染最小。这种简单、易于清洁、经济的设计提供了对最大粒度的精确控制,使其处于窄的粒度分布下: $95\% < 5\ \mu\text{m}$ - $95\% < 70\ \mu\text{m}$ 的粒度范围。测压元件用于精确地控制轧机负荷,以得到最佳研磨效率和/或产品尺寸分布控制。

[0067] 在操作中,通过双挡板阀或注射器将进料引入到常规车间中。通过使粉化区域液泛至高于研磨口的水平上而形成轧机的载荷。湍流自由射流用于加速粒度以进行冲压和破碎。冲压后,流体和粒度已减小的颗粒离开床层并向上来到离心分级器,在此处转子转速将决定何种粒度随流体通过转子而何种粒子将被抛射回颗粒床层以进一步的打小。离开粉碎区域的粒子分散程度高有助于分粒器有效地除去精细颗粒。由转子转速、喷嘴压力和床层水平的操作参数可以优化生产率、产品粒度和分布形状。

[0068] 在该实施方案中,经过颗粒与颗粒之间的碰撞实现粒度的打小。其优点在于不产生热量(如在机械研磨中)。使高压空气/气体通过特殊设计的喷嘴。通过文丘里喷嘴式进料喷射器将原料引入研磨室中。固体颗粒被夹带在液流中,导致颗粒相互碰撞。这些高速的碰撞作用将固体颗粒粉碎成微米和亚微米级的颗粒。当颗粒被粉碎至希望的粒度时,排空作用的粘性阻力仅能将粉碎的粒子带入到排出系统中。

[0069] 通过特殊设计的喷嘴将空气或气体引入到回路中。将固体颗粒喷射到该物流中。产生的高速碰撞将进料彻底和有效地粉碎成更小的颗粒。离开反应室的颗粒物流流到分类区。由于颗粒进入到分粒器中,因此物流的方向翻转过来。废气流截留住适当粒度的产品并将其输送到收集装置。较大的颗粒仍然留在室中做进一步研磨。

[0070] 接下来,在该实施方案中,使用离心式空气分粒器,利用离心力和拉力这两个相反的力,按照近似于高强度分散机理的方式分离粒度小于 $75\ \mu\text{m}$ 的精细颗粒。分粒器采用优化的进料引入方式,该方式使分散力的有效性最大化,并使颗粒轨迹在涡流场中的变形最小化。这样就使分粒器可以在高固体负载的条件下实现精确、可预见和非常灵敏的分离。

[0071] 在操作中,分粒器室是一个正压室,将计量好的主空气流通过进气管引入其中。空气通过两个半转子(rotor halves)尖端与定子之间的窄隙进入到分粒器的转子中。这些相

反的高速气流形成湍流分散区。进料通过中心管进入系统,该中心管倾斜成放射状以使因惯性而被喷射到漩涡中的粗颗粒最小化。浆叶外边缘与转子外围之间的空间形成分粒区。粗产品被排除到离心区域外,使用安装在旋风分离器上的喷射泵由粗颗粒出口将其输送出分粒器。旋风分离器溢出流通过循环口回到分粒器。精细产品通过中心出口随主流离开分粒器。

[0072] 在加工过程中可以监测粒度打小的有效进行。例如,在该实施方案中,使用激光衍射监测粒度的打小;但是,还有许多可用和已用的其它方法。该项技术相当简单和快速,因此将这种方法用于过程监测是非常理想的。由于在微粉化过程中有形成松散聚集体的倾向,因此还可以使用湿的分散方法。

[0073] 当希望的参数为化学参数时,在所发明的方法的不同点上,加工步骤可以包括煤材料的批量进料的纯化和/或煤材料的纯化。这种纯化可以包括:(1) 化学浸煮法;(2) 使至少一种所选成分减少;(3) 除去至少一种过程污染物,和/或(4) 酸处理。例如,酸处理可以为 HCL+HF、HCL+HNO₃、HF+ 硼酸、HCL 等。

[0074] 还可以预见,煤材料的批量进料可以具有不同的粒度和形状。之后,对煤材料的该批进料进行粒度打小的加工步骤,此时将煤材料微粉化或者纳米化以得到在特定范围内的特定物理和/或化学参数。在另一个实施方案中,活化受控的批量煤材料用于进一步的应用。

[0075] 已知无烟煤为高度微孔性的,但是由于结构的原因,发挥其良好的微孔性很困难。因此,根据本发明的方法减小煤材料的粒度时可以展现一些煤的结构。虽然在一个实施方案中,本发明的新的和创新的方法可以制备受控的批量微米级或纳米级煤材料,该煤材料借助其粒度而显示各种不同的活化特性,但是还可以预见该材料可以经进一步加工获得附加的官能化性质。如上面所讨论的,可以使用各种已知方法将煤材料“活化”,如下文所述。可以对活化的煤材料进行浸渍(例如用铜、锌等)以改善其针对特殊应用的性能,和使材料的表面与接触材料发生化学反应。该浸渍过程保证使活化的煤材料最大程度地暴露于目标化合物。

[0076] 这种活化会提高煤颗粒的多孔性,提高表面积并且增加表面官能度。之后,可以将“活化”的煤材料用于各种工业用途。煤-基的活性碳含有微孔、中孔和大孔,并且可以用在很多下游过程中。在一个优选且非限制性的实施方案中,通过蒸汽法或一些其它的化学方法活化煤材料。活化之前可以对煤材料进行加工以降低灰分含量,例如通过无机酸处理法。为了防止煤材料颗粒的团聚,可以将颗粒氧化,例如在 280-375℃ 下进行。

[0077] 在一个实施方案中,通过蒸汽活化法活化煤材料,其中在气化反应步骤之后,在 900-1,100℃ 下的蒸汽环境下活化该材料。该蒸汽活化可以在各种加工釜中进行,并且监测煤材料的保留时间以获得有效的活化。活化之后,可以对活化材料做进一步加工以显示附加的期望的特性。例如,可以对煤材料进行酸处理以除去某些化合物、矿物和其它不期望的材料。接下来,可以中和该材料、清洗和干燥以提供最终产品。

[0078] 在另一个实施方案中,使用化学或催化活化法活化煤材料。例如,在化学活化法中可以用脱水剂,例如酸化合物、碱化合物等浸渍该材料,随后加热(例如,加热至 500-800℃)来活化该材料。通过试剂类型、试剂/材料的比例和加工参数(保留时间和温度)控制活化的煤材料的活性和特性。经过该活化之后并且如上所述,可以洗涤该材料并

且干燥,以提供受控的批量活化煤材料。

[0079] 将微米级或纳米级煤材料活化之后,由于其新的物理和化学特性,因此可以有利地将该活化的煤材料用于各种应用中。例如,通过以特定的粒度分布对微米级或纳米级煤材料进行官能化,可以有助于所得的活性碳的一种或多种下列性质:反应时间(化学的);需要的温度(化学的);需要的压力(物理的);纯度等级(化学的);反应性(化学的);所需的催化剂的量和类型;电特性;磁特性;机械特性;热特性;回收率(对产率的影响);物理特性;形成晶体结构的能力;浸渍/官能化的量和类型;表面积(m²/g);孔体积(cm³/g);硬度百分率;pH;灰分含量百分数;Fe百分数;Cl百分数;亚甲基蓝的脱色(ml/g);CC14活性百分数;选择性(何种材料被捕集);碘值(mg/g);吸取值(mg被吸取的材料/g活性碳);分布系数(每克炭提取的金属的量/每毫升溶液中未提取的金属的量);分散能力;脱附性质;再生方法;脱附的时间、压力和温度;等等。

[0080] 如上所公开的,在一定程度上对煤材料的批量进料进行加工以提供受控的批量煤材料。在一个优选且非限制性的实施方案中,该加工步骤包括:分析煤材料的批量进料;对煤材料的批量进料进行分类以得到特定物理或化学参数。以此方式,受控的批量煤材料会显示出在希望的范围内的物理或化学参数。分类步骤可以包括各种方法和装置,例如上面所讨论的。

[0081] 对于各种应用而言,对受控的批量煤材料进行研究确定其组成通常是很重要的。例如,可以对受控的批量材料进行加工以用于具有下述要求的特殊应用中:要求严格遵守希望的物理和/或化学参数的存在和范围。因此,本发明的方法可以包括进一步的验证步骤,其根据至少一个验收标准验证受控的批量煤材料。

[0082] 在另一个优选且非限制性的实施方案中,本发明涉及一种提供受控的批量微米级或纳米级煤材料的方法。在该实施方案中,该方法包括步骤:(a)规定受控的批量煤材料的至少一个希望的物理和/或化学参数;(b)规定受控的批量煤材料的希望的物理和/或化学参数范围;(c)得到微米级或纳米级煤材料的批量进料;(d)分析煤材料的批量进料的至少一个希望的物理或化学参数;和(e)对煤材料的批量进料进行分类以得到特定的物理和/或化学参数和物理或化学参数的特定范围,从而得到该至少一个希望的物理或化学参数在其规定的范围内的受控的批量煤材料。

[0083] 在又一个优选且非限制性的实施方案中,本发明的方法包括步骤:(a)规定受控的批量煤材料的至少一个希望的物理和/或化学参数;(b)规定受控的批量煤材料的物理和/或化学参数的希望的范围;(c)得到煤材料的批量进料;和(d)对煤材料的批量进料进行粒度打小的加工,从而得到受控的批量微米级或纳米级煤材料,该煤材料的至少一个希望的物理和/或化学参数在其规定的范围内。一旦对煤材料的批量进料进行粒度打小的加工,则可以对粒度被打小的(例如微米级或纳米级)受控的批量微米级或纳米级煤材料进行分类、表征或进一步官能化或加工。

[0084] 图1说明了本发明的方法的一个优选且非限制性的实施方案(包括各种工艺步骤),主要参见参考数字100。该生产流程并不意图进行限制,其只是可以采用的生产流程和步骤的简单的示例性实施方案,其用以提供受控的希望的化学或物理特性在希望的范围内的批量煤材料。此外还可以预见,可以对煤材料的批量进料和/或受控的批量煤材料进行加工或进一步加工以得到某些希望的物理和/或化学参数或性质,其中的一些在下面进

行具体地讨论。

[0085] 对于图 1 的实施方案,方法 100 开始于进料选择步骤 102,其中选择煤材料的批量进料做进一步的加工。在该步骤中,选择准则可以包括获得通常优选的物理或化学性质,其中在希望的范围内的希望的化学或物理参数为一个子集。此外,可以通过煤材料的等级、类型或其它可识别的最初 - 显示的性质或参数选择煤材料的批量进料。

[0086] 接下来,步骤 104 包括选择煤材料的批量进料。在该步骤 104 中,可以使用物理方法,例如降低灰分含量、硫含量、岩石浓度等。通常,对煤材料的批量进料进行加工,使其显示某种有利的、受控的批量煤材料中所希望的特性或者性质。在这一点上,可以对煤材料进行分类步骤 106,其用于将煤材料(微米级、纳米级和 / 或筛目级形式)浓缩至目标平均粒度或基于其它粒度的调节参数。

[0087] 但是,在步骤 104 之后还可以预见可以在步骤 108 中对煤材料做进一步的加工,例如粒度打小、进一步的粒度打小、磨碎、成型等。例如,该步骤 108 包括:(I) 将整体粒度粉碎至目标粒度区域;(ii) 析出特定的杂质;和 / 或 (iii) 形状调整,等。在加工步骤 108 之后,可以使煤材料经历纯化步骤 110。该步骤 110 可以包括:(i) 进一步粉碎所选的成分;(ii) 除去过程的污染物;和 / 或 (iii) 酸处理,等等。在纯化步骤 110 之后,可以将煤材料送至分类步骤 106。

[0088] 最后,在该实施方案中,对煤材料或产品进行表征,例如在表征步骤 112 中进行。在该步骤 112 中,可以对材料进行剖析、分析、检测等,用以确定在希望的范围内的希望的物理或化学参数的存在。正如在本发明的公开内容中一直讨论的,可以使用各种分析方法定位、监测、分析和确定希望的物理或化学参数范围的存在。

[0089] 更先进的材料的制备由粉末开始,该粉末通过各种热、机械和化学加工方法形成有用的物件或组分。已知这些材料的所得的性质和性能特性主要取决于原料的化学和物理性质。因此,原料的精确表征对于获得高质量、可重复生产的最新材料以及研发具有优化或设定的性质的新材料而言都是很重要的。例如,特性化和受控的批量煤材料可以用在能量贮存、氢气贮存、气体分离和贮存等应用中。因此,加工步骤可以包括使煤材料的批量进料特性化,或者可选地该特性化作用可以在之前的加工步骤之后进行,例如表征受控的批量煤材料。

[0090] 粒度分布

[0091] 本发明使其方法可以用于实现希望的粒度分布,例如通过表征、粒度打小、分粒、分析或其它加工步骤。因此,在一个实施方案中,本发明提供微米级和纳米级的无烟煤和其它粒度分布已经具体设定的煤材料,而且还可以对该受控的批量煤材料再进行加工或表征,以使其包括其它物理和 / 或化学属性。因此,最终产品用于进一步加工和应用时的有效性和性能将被提高。

[0092] 如上所述,可以修整进料或受控的批量煤材料的粒度分布,以获得具有特定平均粒度、中值粒度、众数粒度、平均粒度与中值粒度之比和最小粒度的粒度分布。这些粒度分布可以为普通或多样的,具有不同程度的锐度。此外,还可以用标准偏差、方差、偏离和峰态对该粒度分布进行附加定义或表征。图 2 说明了本发明的方法针对微米范围内的粒度分布的应用结果。尤其,图 2 是无烟煤的三个具体设定和构建的粒度分布的重叠图,该粒度分布位于相对紧密的、覆盖了 9-37 微米的整体平均粒度范围内。图 3 说明了本发明的方法针对

纳米范围内的粒度分布的应用结果。所附的粒度分布比较数据列于表 3 中。

[0093] 表 3- 粒度分布的比较

[0094]

产品规格			统计 (微米)			粒度分布 (微米)				
粒度 (微米)	ID	批号	平均粒度	Std Dev	平均粒度: 中值粒度	<1%	<5%	<50%	<95%	<99%
	C-微米	7939-2 1C	9.621	3.765	1.064741	3.75	4.452	9.036	16.71	20.15
8	C-微米	7939-2 1C	18.16	6.536	1.023675	5.475	8.12	17.74	29.54	33.5
7	C-微米	7939-2 1C	37.85	13.13	1.032742	12.56	18.44	36.65	61.78	75.93
0.625	C-纳米	7939-2 1.24	.0592	—	1.193548	0.0170	0.0220	0.0496	0.1322	0.2008

[0095] 表面积

[0096] 如上面所讨论的,另一个希望的物理性质为微米级或纳米级煤材料的表面积。即使确定表面积的 BET 方法有其缺陷,但是其还可以用于确定微米级和纳米级煤材料的比表面积。通常,对粉末或多孔材料的比表面积的控制对于其在吸附材料中的应用前景是非常重要的。常用的商业吸附产品经 BET 测量的表面积在 500-2000m²g⁻¹ 范围内,但是从技术角度讲更需求制备 BET 面积大得多的“超活性的碳”。具体地说,超活性炭(比表面积 2,000m²g⁻¹ 的活性炭)要求使用先进的制备方法,包括比表面积控制,以获得这些很大的 BET 面积。

[0097] 表面积的测量值通常与溶解速率和其它与速率相关的现象、粉末的静电性质、光散射性、不透明性、烧结性质、光滑性、保水性以及能够影响加工和粉末性质的许多其它性质有关。比表面积影响微米级和纳米级煤材料在催化剂应用中的使用。高比表面积的催化剂和催化剂载体材料可以在宽范围的化学加工应用中显著影响反应性。

[0098] 颗粒形状

[0099] 本发明的方法可以用于获得显示具体设定的颗粒形状的受控的批量煤材料,其将提高最终产品的有效性和性能。现有技术中既没有对粉煤形状的要求也没有颗粒形状的标准。但是,本发明认识到颗粒形状可能是一个很重要的特性。例如,该修整后的参数可以用于确定影响反应速率的颗粒-颗粒之间的接触亲密度、颗粒内部的结合能、整体填充密度等。除了粒度的影响,颗粒形状也能决定整体煤粉末的流动性质。图 4-6 分别为一批 #9 微粉化无烟煤、一批 #18 微粉化无烟煤和一批 #37 微粉化无烟煤的扫描电子显微照片,所有这些附图都用于对说明颗粒形状的分析。

[0100] 颗粒表面积

[0101] 另一个用本发明的方法可以调节和提供的性质是颗粒表面积。提高材料表面积的一个有效方式是降低其粒径或粒度。另一个提高表面积的方法是用空隙和空间填充材料。由于无烟煤和其它煤具有显著的内部-颗粒孔隙结构,因此在一个实施方案中,有益的是制备微米级和纳米级无烟煤和其它煤材料以产生表面积显著增大的材料。这样,这些微米

级和纳米级煤材料就可以成为下述应用的理想的前体,例如活性炭、催化剂和催化剂载体。此外,由于这些煤材料的粒度、组成和结构,即使未经进一步的官能化或者加工,其在上述应用中也可以具有“同等价值”。煤的相对丰度和价格使其成为制备催化剂、分子筛、碳黑、气化进料和许多其它应用的“经济”替代物的理想原材料,但是仅仅是在微米级或纳米级的范围内。表 4 说明了使用本发明的方法得到的某种受控的表面积与指定的表面积之间的比较。

[0102] 表 4- 表面积计算值与测量值之间的比较

产品规格		比表面积 (m ² /g)		
产品 ID	批号 #	球形	立方体	测量的
[0103] #9C-微米	7939-21C	0.392	0.486	24.54
#18C-微米	7939-21C	0.191	0.237	13.73
#37C-微米	7939-21C	0.095	0.118	6.47
#0.0625C-纳米	7939-21.24	59.82	74.18	tbd

[0104] 球 - 形颗粒的比表面积的单位用平方米 / 克表示,符号为 S,由球形和立方体的几何学得到下列表达式:

$$[0105] \quad S(r) = \frac{6 \times 10^3}{\rho d} \text{球的直径 (d)}$$

$$[0106] \quad S(r) = \frac{6 \times 10^3}{\rho a} \text{立方体的面 (a)}$$

[0107] 其中长度参数 a 和 d 用纳米表示,密度 ρ 的单位为 g/cm³。

[0108] 整体纯度

[0109] 进一步希望的参数是整体纯度。按最终产品要求所限定的整体纯度可以根据意图的、在进一步加工中的最终用途而变化。能量散射和 X- 射线光谱可以用于元素周期表中大于铍的元素的检测和定性化学分析。该技术可以用于鉴定引入的进料、设计、控制粒度的打小、纯化工艺以及最终产品的鉴定。

[0110] 化学组成

[0111] 更进一步希望的参数是受控的批量煤材料的化学组成。在进料的加工定制过程中可以结合这种组成分析,用以确定非 - 金属和金属的固有杂质的浓度。这些杂质作为进入的进料 (预存杂质) 而被引入进来。对终产品的要求可以根据意图的应用而变化。感应耦合等离子体 - 发射光谱学 (ICP-OES) 可以用于元素周期表中至少 70 种元素的检测和定量化学分析。进料的加工定制可以用于有效地选择和鉴别母体煤材料,为了优化所得产品的希望的特性,对母体煤材料进行加工定制使其具有选定的化学 (和可能的物理) 性质。该过程可以在附加的粒度打小之后进行。

[0112] 组成和元素分析

[0113] 本发明的方法可以通过更精确的材料剖析过程进行有效和创新的材料表征,新的材料学将会需要这种方法。当前的更复杂的应用是对煤的燃料和非燃料用途提出更高的性能要求。因此,逐渐发展为对于更有意义的化学信息的要求,以便对于有特殊应用需要的煤进行表征。图 7 清楚地表明并非所有的微米级或纳米级煤都相同。例如,在对高灰分含量

更有耐受性或者为了具有最大的催化活性而要求具有该特定的灰分浓度的应用中, #9 μ 相对于含有低灰分的 #18.5 μ 的煤而言更合乎需要。正是对平均粒度和灰分含量以及颗粒形状、表面纯度等(物理和化学特性)性质的控制能力导致这些经设计的产品不同于经传统方法粉碎的煤产品。

[0114] 颗粒材料的性质和来源等基本信息通常可以由单个颗粒的粒度、形状和/或表面形式收集得到。通过在扫描电子显微照片(SEM)中研究颗粒就可以很容易地获得这类信息。将颗粒材料的试样放置在电子显微照片中时,精确对准的电子束(探针)对其进行非-破坏性轰击。用一次电子流照射该试样时,试样中的原子间发生各种相互作用。结果,从试样中放出各种形式的辐射,在检测和加工时,这种辐射可以用来确定其组成成分。

[0115] 最常用在单独的粒子分析(IPA)中的三类发射信号是:二次电子、背散射电子和特征X-射线。试样产生的二次电子通常用于表征颗粒形态。这些试样电子用于产生独特的、大的场深度、二次电子图像(SEI)。SEI提供粒度<1微米(μm)->1毫米的单个粒子的粒度、形状和表面形态信息。

[0116] 对于纳米级煤材料和粉末,还需要除SEM检测之外的其它方法。由于扫描电子显微照片的溶解局限性,因此必须使用透射电子显微镜或TEM来观察纳米级无烟煤和其它煤粉末。在透射电子显微镜中,来源于例如电子枪的电子进入试样,当其通过试样时发生散射,由物镜透镜聚焦,由放大透镜放大,最后生成希望的图像。图8包括两个TEM图像,其是以两个不同的放大率记录的,两个图像都说明了在纳米级范围内获得的粒度和粒度分布的精细度。这些无烟煤颗粒比香烟的烟精细100倍。

[0117] 可以预见,许多分析方法都可以用于分析和确定在受控的批量煤材料中存在希望的物理或化学参数,和/或该参数的范围。例如,粒度分布可以由各种成像、非-成像和折射法确定,例如筛析、光学显微术、光散射、X-射线、电场、布朗运动、盘式离心机等。颗粒形状的确定可以借助筛目的形状分选实现,对于微米级颗粒用SEM确定,而纳米级颗粒用TEM确定。整体密度可以通过氦比重计法确定,比表面积可以通过氩或氮气BET法确定。

[0118] 对于化学参数而言,这些性质还可以通过各种分析方法来确定。例如,主要成分和浓度可以通过组成分析法确定,而痕量元素可以通过原子吸附、感应耦合等离子体、元素分析等来确定。表面化学可以通过离子色谱分析法、FTIR、XPS等确定。

[0119] 材料的鉴定

[0120] 如上所述,基于最终的产品或用途,本发明还提供受控的批量煤材料的鉴定。本发明的改进之处包括该类微米级和/或纳米级最终产品的特性的总述。实施例和产品鉴定表如图9和10所示。图9涉及#5.0(3-7 μ)微米无烟煤产品的示例性鉴定,图10为#5.0(3-7 μ)微米无烟煤产品的化学和元素分析、灰分和煤中矿物组分的细微组织的组成的示例产品的鉴定。该信息可以根据每位终产品用户而定制。新产品的概念需要同时的表征技术和用以报告数据的形式。

[0121] 因此,本发明提供新的和创新的方法,该方法用以提供具有特定的物理和化学性质的微米级和纳米级无烟煤和其它煤材料,用来修整材料的响应以获得特定的官能度。通过控制这些特殊化的前体颗粒的上述性质可以制备精心设计的产品,该产品能提供在指定的应用领域中的优异的性能。这种结果可以通过,例如所得材料的进料的定制(选择化学和物理性质已被定制的母亲材料)、粒度打小(将粒度打小至微米和纳米范围)、形状改进、

分类、纯化和表征来实现。

[0122] 本发明提供受控的批量微米级和 / 或纳米级煤材料。微米级和纳米级煤 / 碳材料通常分别为百万分之一和十亿分之一米规格,二者均能提供不同于整体材料的化学和物理性质,并且具有构成新技术的基础的前景。微米 - 和纳米 - 规格的材料特殊有利性基于下述事实:其性质(光学、电学、化学等)是其粒度、组成和结构次序的函数。无烟煤和其它煤显示出一些更独有的特性,但目前仅开发了其整体性质。这种材料(整体形式)的存量相对较丰富,与目前使用的材料相比,如果在整个工业范围内将其用于微米和纳米级用途则会提供技术和经济上的选择替代物质。

[0123] 利用本发明的方法或者在其辅助下由煤制备的目标材料包括但不限于:冶金焦、活性炭、吸附剂、分子筛碳、石墨和石墨 - 基材料、球壳状碳分子或“贝克 - 球”、碳纳米 - 管、钻石和钻石样材料、插层材料、煤 / 聚合物复合材料、碳纤维复合材料、专门的复合燃料、煤气化进料等。利用本发明的方法或者在其辅助下由煤 - 衍生的液体制备的目标材料包括但不限于:沥青 - 基碳纤维、中间相碳微珠、碳素电极、碳纤维增强塑料、活性炭纤维、中间相 - 基碳纤维、碳须晶或碳灯丝、粘结剂沥青、碳复合材料、腐殖酸衍生物、各种氢 - 碳化学品、玻璃样碳等。

[0124] 使用本发明的粉碎和分粒方法可以将煤材料微粉化或纳米化,从而制备具有特殊粒度分布的前体。然后将该前体用于制备许多碳 - 基产品或者用于附加的下游过程。例如,通过本发明的方法并且通过调节前体煤的粒度分布可以有助于碳 - 基产品的下列性质:(1) 缩短反应时间;(2) 降低需要的活化温度;(3) 降低需要的压力;(4) 纯度更高;(5) 反应性提高;(6) 催化剂性质改善;(7) 降低反应所需的催化的量 / 类型;(8) 电特性;(9) 磁性能;(10) 机械性能;(11) 热性能;(12) 化学特性;(13) 回收性;(14) 物理特性;和(15) 形成晶体结构的能力。

[0125] 纳米颗粒比可见光波长小 20 倍。因此其仅能以微乎其微的程度散射光。使用本发明的方法,人们对用于燃料和非 - 燃料用途的煤材料有了一种全新的认识。这些纳米颗粒的量子效应可以用于制备创新材料。在纳米颗粒的加工过程中产生了大的表面积,结果打开了新的应用领域:用于制备催化转化剂、膜、低温烧结的陶瓷等。大的界面表面导致可以制备具有新的性质的聚合物纳米 - 复合材料。在商业规模下,目前某些类型的纳米粒子用于防晒剂和用以提高聚合物组分的耐晒性。由于其比表面积,纳米粒子还可以广泛用作染料和印刷油墨工业的填料。

[0126] 根据现有技术,地下煤通常用作橡胶化合物的廉价填料,用以直接或部分替代碳黑,或者用作稀释剂。但是,粒度对制成的橡胶的模拉伸力和剪切力具有直接影响。此外,煤中的灰分还会影响比重,而且高的灰分量还会影响橡胶的固化特性。湿度在 0.5% 和更高水平下的地下煤会导致发泡和烧焦。此外,降低密度(比重)会减少合成成本并影响体积载荷。因此,本发明提供一种独有的方法,其可以用精确的微米级和 / 或纳米级无烟煤代替地下煤,从而对希望的特性(使终产品的性质得到改善)具有更好的控制。

[0127] 虽然本发明为了说明的目的,在目前认为是最可行和优选的实施方案的基础上进行了详细地描述,但是应该理解,这种详述只是为了上述目的而且本发明并不限于所公开的实施方案,恰恰相反,本发明意图覆盖在所附权利要求的精神和范围内的等价方案的所有变型。例如,应该理解,本发明预期在可能的范围内,任意实施方案的一个或多个特征可

以与任意的其它实施方案的一个或多个特征相结合。

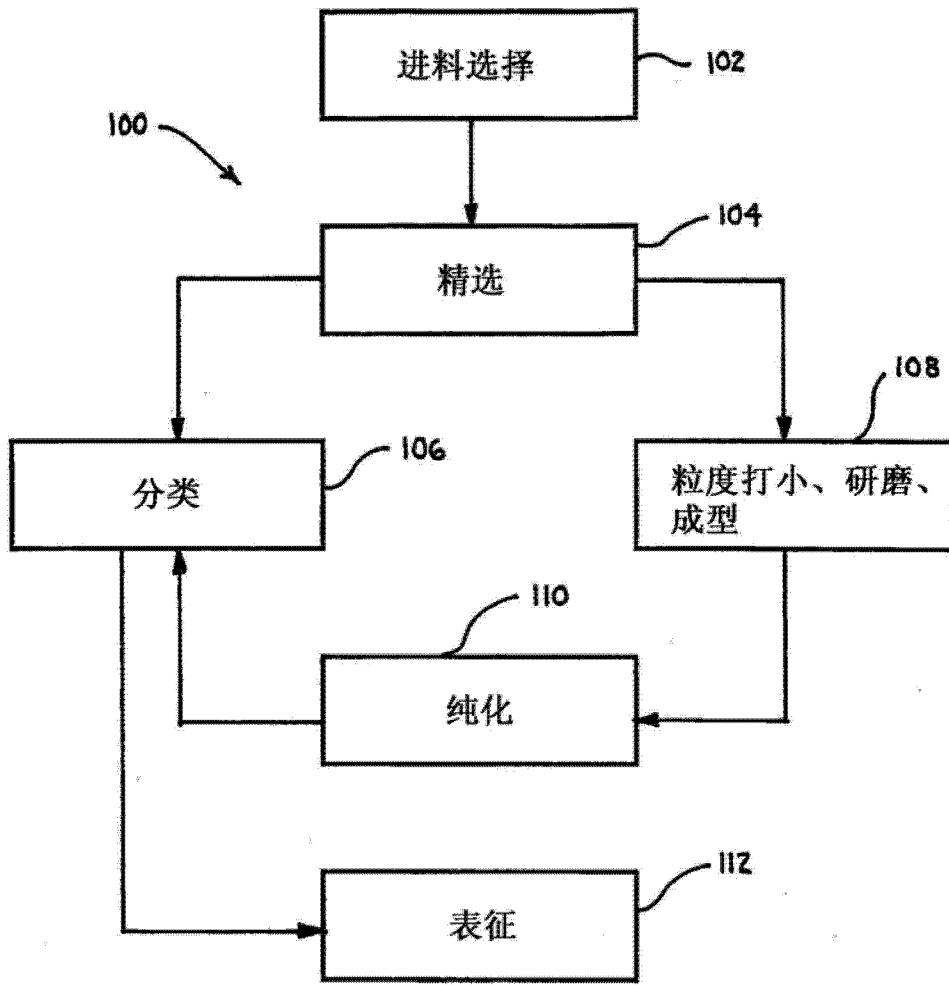


图 1

Minus 100, LLC
产品覆盖: #9、#18和#37
微米的粒度分布

文件名: **37微米** C: \MSVAC (紧致粗糙的) #M3
组ID: 25-80
试样ID: 7939-20.21C
粒度库: 2.8 μ m-84 μ m, 300个
总计: 50,000
获得时间: 2004年12月7日9: 05

文件名: **9微米** C: \MSVAC (紧致覆盖) #M3
组ID: AC覆盖
试样ID: 7939-20.21C
粒度库: 2.8 μ m-84 μ m, 300个
获得时间: 2004年12月7日8: 46

文件名: **18微米** C: \MS\AC (紧致FP) #M3
组ID: 18.5
试样ID: 7939-20.21C
粒度库: 2.8 μ m-84 μ m, 300个
获得时间: 2004年12月7日8: 20

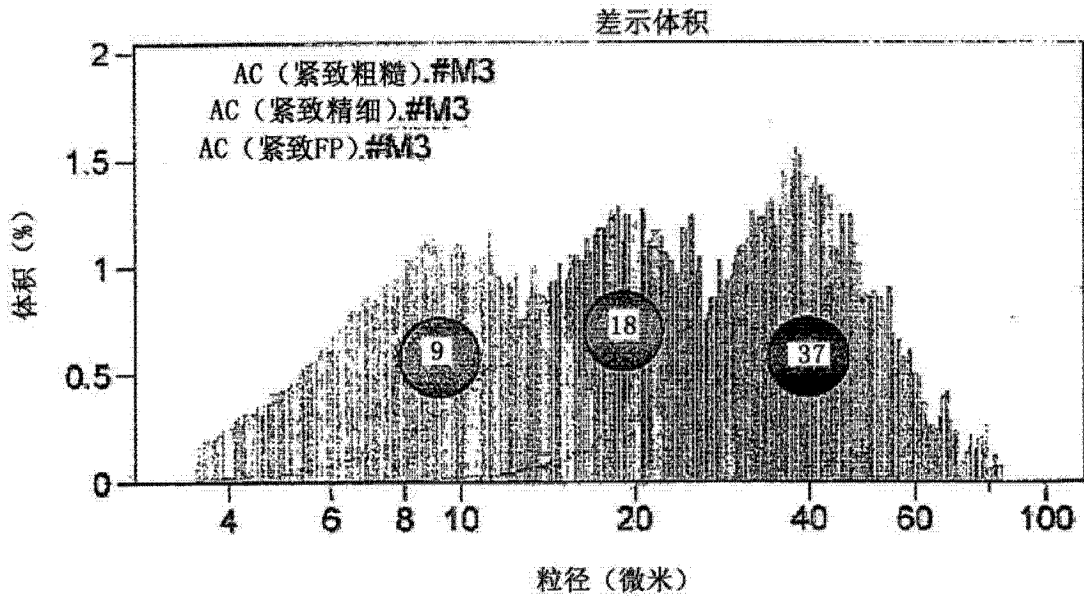
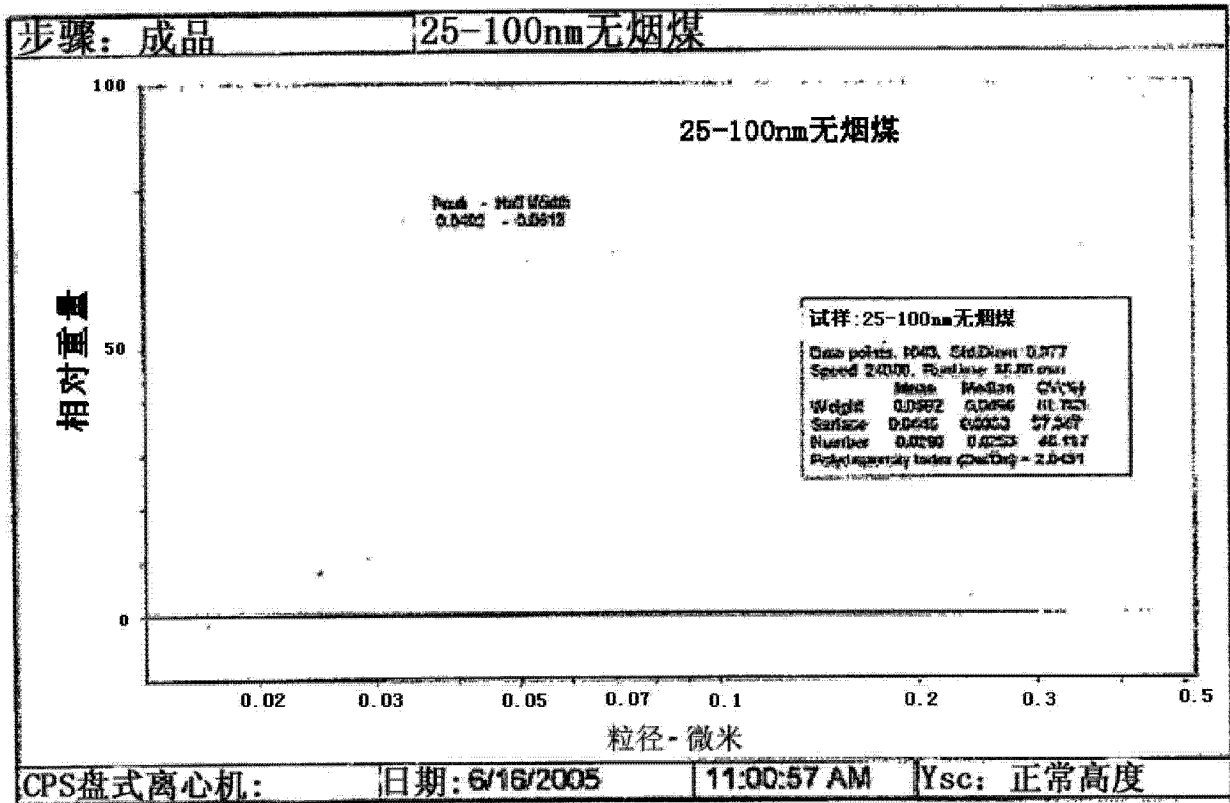


图 2



试样标志: 25-100nm无烟煤

分析日期/时间: 6/16/2005 11:00:57 AM

分布和图标数据

离心速率: 24000 RPM
 煤的标准直径: 0.377微米
 煤的标准密度: 1.385 g/ml
 颗粒密度: 3.51 g/ml
 流体密度: 1.055 g/ml
 数据点数量: 1043
 分析时间: 16.85分钟
 总重: 151.51微克
 偏移(offset): 无
 噪音流(Noise Filter): 无
 峰分布: 高度 = 05 宽度 = 05
 双倍(Detected Peaks): 0.0482 microns

分布统计

特性(Overize Percentiles)

	1%	5%	10%	25%	50%	75%	90%	95%	99%
重量	0.2008	0.1322	0.1030	0.0714	0.0482	0.0352	0.0280	0.0220	0.0170

中值粒度=0.0408 平均粒度=0.0582 CV=61.75

图 3

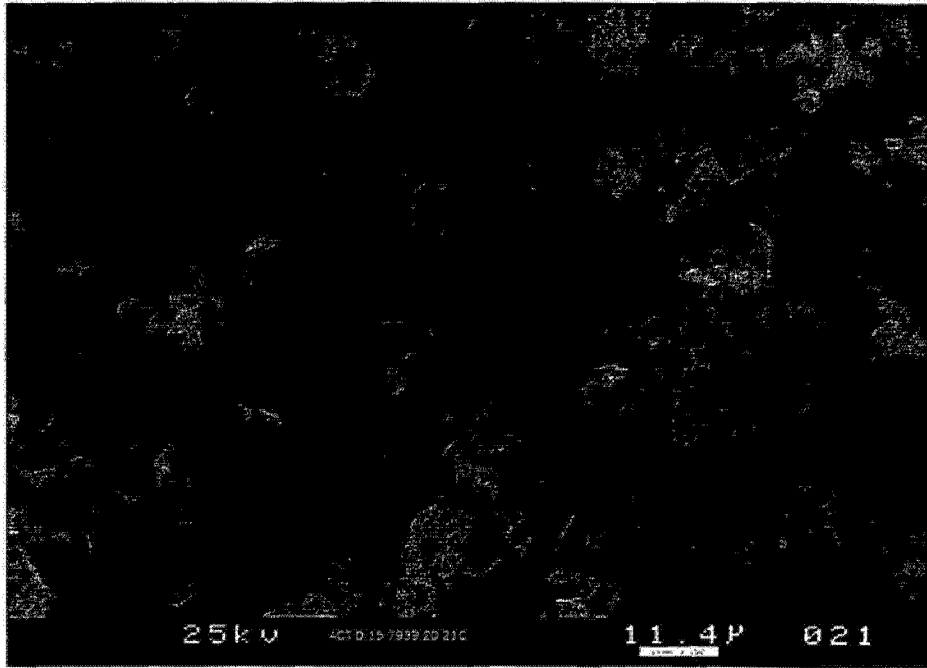


图 4

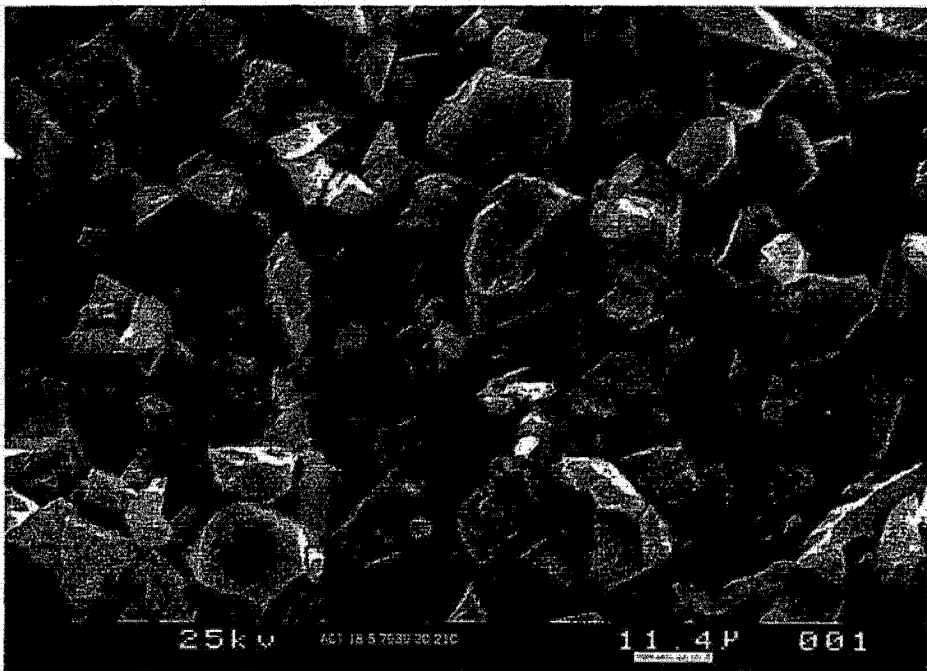


图 5

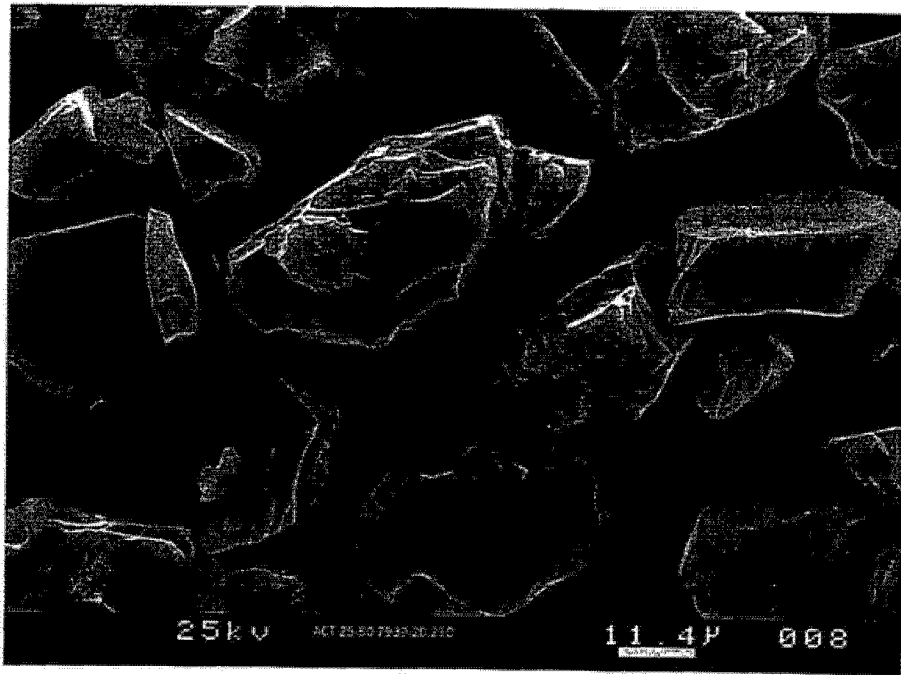


图 6

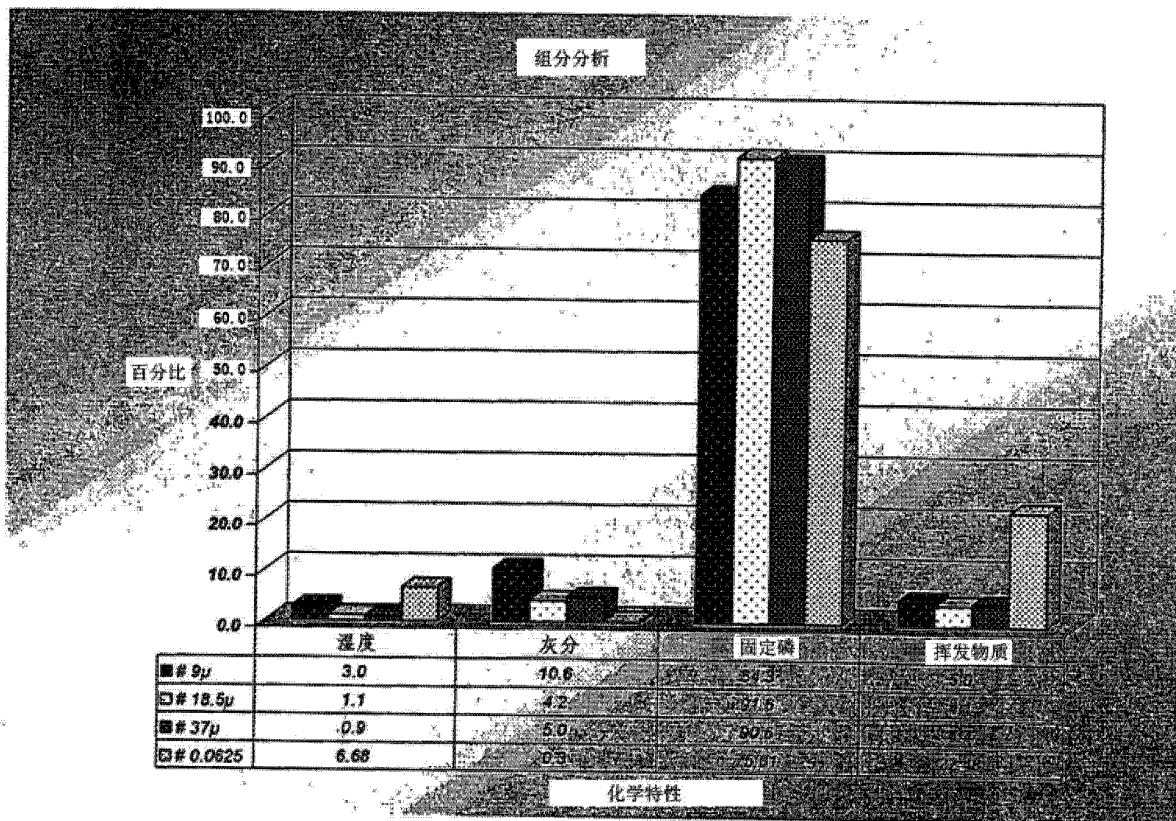


图 7

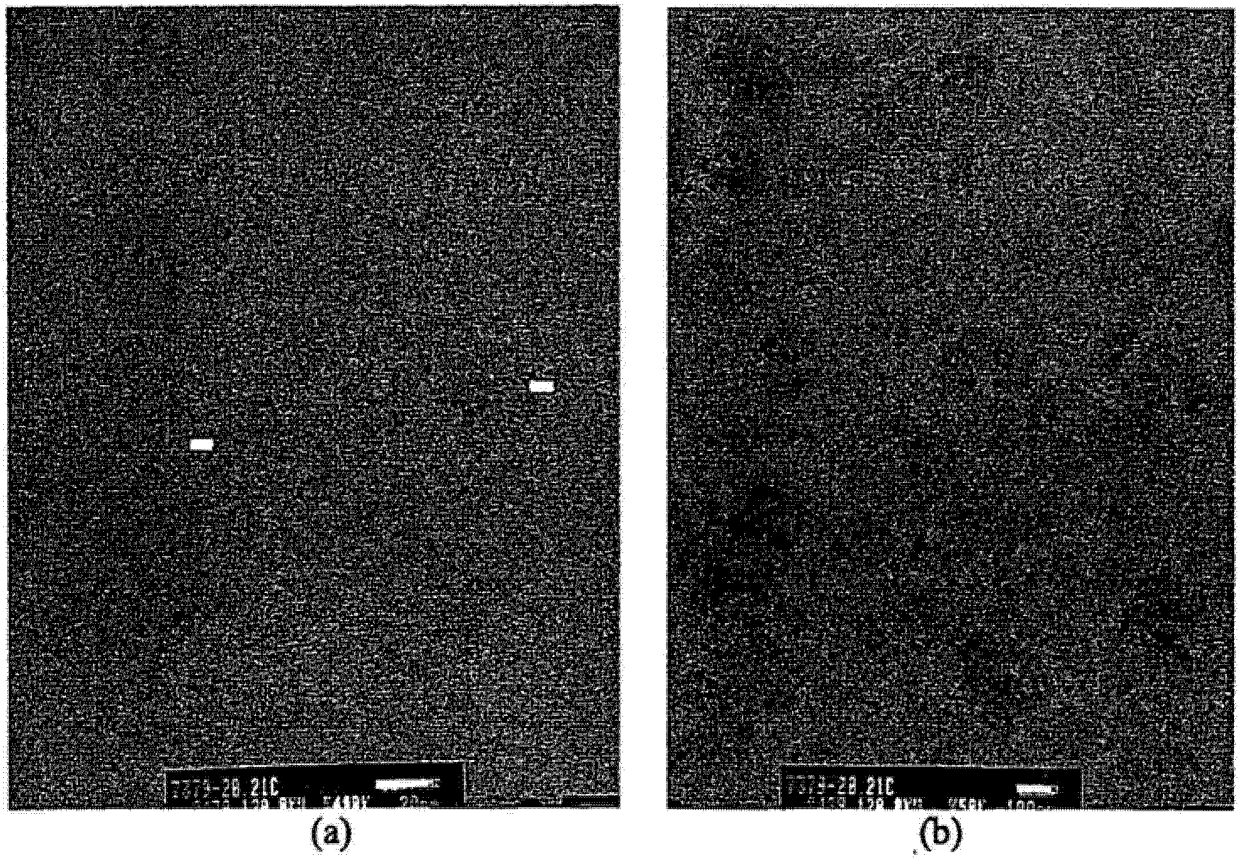


图 8

批量验证											
试样(s)		量:		克		装船货		量:		克	
1.0-化学分析											
1.1 组成分析 (db)											
	重量	标记									
	%	ASTM		#							
灰分	5.952	ASTM		D-1542-02						自动法	
挥发物质	4.184	ASTM		D-1542-02						自动法	
固定碳	89.864	ASTM		D-1542-02						自动法	
硫	未检测到	ASTM		D-4239-02						自动法	
2.0-化学性质											
2.1-阴离子浓度											
方法											
导电性确定											
X											
订货清单号											
性质		磨粒尺寸		最大值		耐受				单元	
导电性				1.0		n.a.				Omho	
导电性数据											
性质		方法		值		耐受				单元	
导电性				?		n.a.				Omho	
根据订货清单:											
是 X 否											
3.0-物理性质											
3.1 粒度分布											
方法/设备											
等效体积/犁刀器 X 等效体积/UPA											
等效体积/X-100 等效体积/SPA											
订货清单号											
产品规格	平均粒度	St. Dev.	粒度分布								
			<10%	<25%	<50%	<75%	<90%				
#5.0 (3-7μ)	5.0	TBD									
结果: 所附的PSD数据(表)											
产品规格	平均粒度	St. Dev.	粒度分布								
			<10%	<25%	<50%	<75%	<90%				
#5.0 (3-7μ)	4.665	1.588	2.461 μm	3.552 μm	4.812 μm	5.806 μm	6.563 μm				
订货清单号											
1.2-整体密度											
方法											
整体密度试验											
结果											
性质		值		耐受		范围		单元			
整体密度											
根据订货清单:											
是 X 否											

图 9

产品证明								
产品规格		#5.0 (3-7 μ)						
1.0-化学分析		Cl	1300	F	nd	Hg	nd	
1.1-组成 (db)		Sb	Nd	Se	nd			
6.0灰分熔化								
LD = 2800+		HEMSF=2800+	HEMSF=2800+	打小			rf	
LD = 2800+		灰分	HEMSF=2800+	HEMSF=2800+			自动法	
		挥发物	4.184	ASTM	D-1542-02		自动法	
		固定碳	89.864	ASTM	D-1542-02		自动法	
		硫	未检测到	ASTM	D-4239-02		自动法	
1.2元素分析 (db)								
		重量 %		标记 ASTM		#		
	C	87.00		ASTM				
	H	1.96		ASTM				
	N	0.90		ASTM				
	S	0.59		ASTM				
	O	1.30		ASTM				
1.3 湿度								
		重量 %		标记 ASTM		#		
	H2O总量	TBD		ASTM				
2.0-灰分组成								
	重量 %	标记 ASTM	#		重量 %	标记 ASTM	#	
SiO2	57.50	ASTM			MgO	1.32	ASTM	
Al2O3	28.86	ASTM			Na2O	0.29	ASTM	
Fe2O3	5.87	ASTM			K2O	2.70	ASTM	
TiO2	1.77	ASTM			P2O5	0.19	ASTM	
CaO	0.94	ASTM			SO3	0.70	ASTM	
3.0-煤中矿物组分的细微组织								
	体积 %	标记 ASTM	#		体积 %	标记 ASTM	#	
煤榆胶	77.20	ASTM			暗色煤	0.00	ASTM	
P. 煤榆胶	0.00	ASTM			壳硬蛋白	0.00	ASTM	
丝质体	1.80	ASTM			孢粉体	0.00	ASTM	
半-丝质体	7.50	ASTM			树脂体	0.00	ASTM	
粗粒体	0.20	ASTM			角质体	0.00	ASTM	
4.0-反射比								
	煤榆胶	MEAN-AVG=5.74	高=6.63	低=4.44				
5.0-元素								
	元素	Ppm		元素	ppm		元素	ppm
	Ag	Nd		Ge	nd		Su	nd
	B	Nd		La	nd		Sr	82
	Ba	261		Li	nd		Th	nd
	Be	1.4		Mn	123		U	nd
	Bi	Nd		Mo	nd		V	58
	Ce	Nd		Nb	nd		Y	nd
	Co	Nd		Ni	21		Yb	nd
	Cr	41		Pb	nd		Zn	27
	Cu	27		Rb	31		Zr	72
	Ga	Nd		Sc	nd			
	As	Nd		Br	nd		Cd	nd

图 10