

煤矸石制备高附加值功能材料的关键技术及机理研究

李峰¹, 杜海波², 刘惠萍¹

¹延安能源化工(集团)有限责任公司, 陕西 延安

²中煤科工杭州研究院有限公司, 浙江 杭州

收稿日期: 2025年5月7日; 录用日期: 2025年6月20日; 发布日期: 2025年6月30日

摘要

陕北延安地区煤炭开采深度与强度持续增加, 煤矸石的大量排放问题日益严峻。当地每年新增煤矸石排放量达数百万吨, 累计堆存量已超亿吨。这些煤矸石大量堆积, 不仅占用大量的土地资源, 还因其含有硫与重金属等有害物质, 在雨水冲刷和风力作用下, 对土壤、水体和空气造成严重污染, 给当地的生态环境带来巨大压力。在此背景下, 研究煤矸石制备高附加值功能材料的关键技术及机理具有重要的现实意义, 制备催化剂时, 采用高温煅烧和酸碱处理等活化与改性方法。高温煅烧可使煤矸石内部晶体结构改变, 杂质挥发或反应, 晶格结构出现缺陷, 增加比表面积, 暴露更多活性成分; 酸碱处理能溶解杂质, 调整表面酸碱性, 优化表面性质, 有利于活性组分的负载。活性组分负载采用浸渍法和共沉淀法, 浸渍法操作简单, 可实现活性组分均匀分布; 共沉淀法能使活性组分与煤矸石载体形成较强的相互作用, 提高催化剂的稳定性和活性。

关键词

煤矸石, 煤矿, 综合利用, 经济效益

Research on the Key Technology and Mechanism of Preparing High Value-Added Functional Materials from Coal Gangue

Feng Li¹, Haibo Du², Huiping Liu¹

¹Yan'an Energy and Chemical Industry (Group) Co., Ltd., Yan'an Shaanxi

²China Coal Technology Hangzhou Research Institute Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

Abstract

The depth and intensity of coal mining in Yan'an area of northern Shaanxi Province continue to increase, and the problem of large amounts of coal gangue emissions is becoming increasingly serious. Local annual new coal gangue emissions are millions of tons, with the cumulative accumulation of more than 100 million tons. These coal gangue accumulation, not only occupy a large amount of land resources, but also because it contains sulfur and heavy metals and other harmful substances, in the rain and wind action, on the soil, water and air caused by serious pollution, to the local ecological environment has brought great pressure. In this context, it is of great practical significance to study the key technology and mechanism of the preparation of high value-added functional materials from coal gangue, and the activation and modification methods, such as high-temperature calcination and acid and alkali treatment, are used in the preparation of catalysts. High-temperature calcination can make the internal crystal structure of gangue change, impurities volatilization or reaction, lattice structure defects, increase the specific surface area, expose more active components; acid and alkali treatment can dissolve impurities, adjust the surface acidity and alkalinity, optimize the surface properties, which is conducive to the loading of active components. The active component loading adopts the impregnation method and co-precipitation method, the impregnation method is simple and can realize the uniform distribution of the active component; the co-precipitation method can make the active component form a strong interaction with the gangue carrier and improve the stability and activity of the catalyst.

Keywords

Coal Gangue, Coal Mine, Comprehensive Utilization, Economic Benefit

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

陕北延安地区煤炭资源丰富，煤炭开采与洗选产业在当地经济中占据重要地位。但长期开采产生大量煤矸石，据不完全统计，延安地区每年新增煤矸石排放量达数百万吨，累计堆积量已超亿吨。这些煤矸石大量堆积，占用大量土地资源，且因含硫与重金属等有害物质，经雨水冲刷会污染土壤、水体，随风扬尘还会影响空气质量，对当地生态环境造成严重威胁。

研究煤矸石制备如分子筛、催化剂等高附加值功能材料的关键技术及机理，不仅能解决煤矸石带来的环境问题，还能为延安地区开辟新的经济增长点，推动产业结构优化升级，实现资源高效利用与生态环境保护的协同发展，对革命老区的可持续发展意义重大[1]。

2. 煤矸石特性剖析

2.1. 基本性质

2.1.1. 来源与分布

陕北延安地区的煤矸石主要源自当地众多煤矿的开采及洗选作业。该地区煤炭储量丰富，大小煤矿

分布广泛，这使得煤矸石的产生量巨大且分布较为集中。以延安某大型煤矿为例，其每年因煤炭开采产生的煤矸石量高达数十万吨。这些煤矸石大多堆积在煤矿周边的空旷场地，由于缺乏统一规划和有效的处理措施，形成一座座矸石山。在延安的一些产煤大县，如子长市、黄陵县等，煤矸石堆积现象尤为突出，部分矸石山占地面积达数万平方米，不仅占用大量宝贵的土地资源，还对周边的生态环境构成潜在威胁。

2.1.2. 物理特性

延安地区的煤矸石在物理特性上呈现出多样化的特点。从颜色来看，多为灰黑色或深灰色，这主要与其所含的矿物质成分以及氧化程度有关。其质地较为坚硬，硬度一般在莫氏硬度 3~5 之间，这使得在对其进行加工处理时需要消耗一定的能量。煤矸石的粒度分布极不均匀，大颗粒的直径可达 5~10 厘米，而小颗粒则呈粉末状，其中粒径小于 0.075 mm 的颗粒含量约占 20%~30%。这种粒度差异为后续的粉磨、分选等加工工艺带来挑战。此外，煤矸石的密度通常在 2.2~2.6 g/cm³ 之间，堆积密度约为 1.3~1.6 g/cm³，孔隙率在 20%~40% 左右，这些物理性质对其在制备功能材料过程中的反应活性、吸附性能等有着重要影响[2]。

2.2. 化学与矿物组成

2.2.1. 化学成分分析

通过对延安地区多个煤矿的煤矸石进行化学分析发现，其化学成分主要包含硅、铝、铁、钙、镁等元素，同时还含有少量的钛、钾、钠等微量元素。它的存在会影响煤矸石的颜色和磁性，并且在材料制备过程中会参与化学反应，对产品性能产生一定影响。氧化钙(CaO)和氧化镁(MgO)含量相对较低，分别在 1%~5%和 1%~3%左右，它们在煤矸石的烧结性能和反应活性方面起到一定作用。此外，煤矸石中还含有少量的硫元素，一般在 0.5%~2%之间，硫的存在在煤矸石处理过程中会产生有害气体，需要加以控制。煤矸石化学模型如图 1 所示。

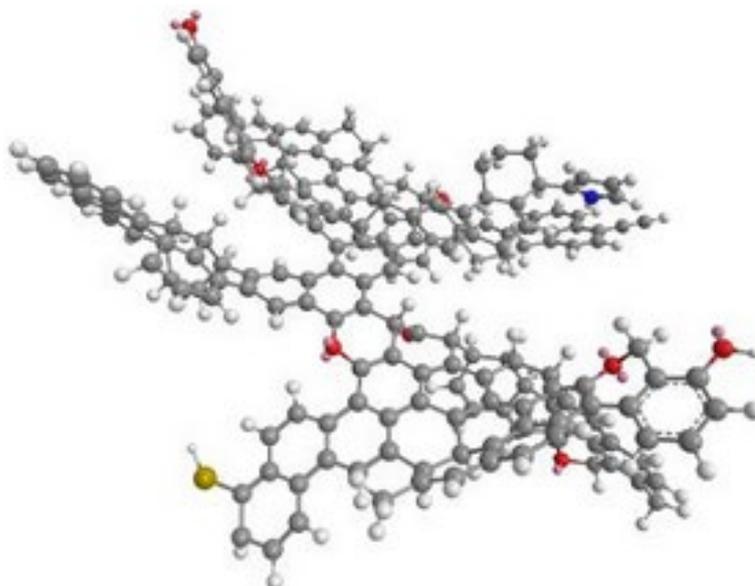


Figure 1. Chemical modelling of coal gangue

图 1. 煤矸石化学模型

黄色代表硫原子(S)，在煤矸石中以硫化物形式存在。硫是煤矸石中常见的杂质元素，其含量影响矸

石的利用价值。红色为氧原子(O),在煤矸石中以氧化物(如 SiO_2 、 Al_2O_3)或羟基(-OH)等形式存在。氧是构成黏土矿物和无机成分的关键元素。灰色部分代表碳原子(C),作为煤矸石有机组分的基础,碳含量直接影响其热值和工业用途。白色部分代表氢原子(H),与碳结合形成复杂的有机分子结构(如芳香烃、脂肪烃),氢含量与煤矸石的成熟度相关。

2.2.2. 矿物相构成

延安地区煤矸石的矿物相构成较为复杂,主要矿物相有高岭石、伊利石、石英等。其中,高岭石含量在 30%~50%之间,是煤矸石中重要的黏土矿物之一。高岭石具有层状结构,其晶体结构中的硅氧四面体和铝氧八面体通过共用氧原子连接,这种结构赋予高岭石一定的离子交换性能和吸附性能,在煤矸石制备功能材料过程中,高岭石的这些特性可被充分利用。伊利石含量约为 10%~25%,它也是一种黏土矿物,与高岭石相比,伊利石的晶体结构中含有较多的钾离子,这使得伊利石具有较好的稳定性,但也会对煤矸石的反应活性产生一定影响。石英含量在 15%~30%左右,石英是一种硬度较高的矿物,其化学性质稳定,在煤矸石制备功能材料过程中,石英的存在会影响材料的反应活性和产品的微观结构,需要在预处理过程中进行适当处理。此外,煤矸石中还含有少量的方解石、黄铁矿等矿物,这些矿物的含量虽然较低,但它们的存在也会对煤矸石的性质和材料制备过程产生一定的影响[3]。

3. 煤矸石材料制备利用途径分析

3.1. 制备材料类型分析

基于延安地区煤矸石的特性,可制备多种高附加值功能材料。

分子筛:分子筛具有均匀的微孔结构,在吸附、分离和催化等领域应用广泛。延安地区煤矸石中的硅、铝元素可作为制备分子筛的主要原料。通过控制不同的合成条件,如碱液浓度、反应温度和时间等,可制备出不同类型的分子筛,如 A 型、X 型和 Y 型分子筛。实验数据表明,在氢氧化钠溶液浓度为 2~4 mol/L,晶化反应温度 180℃,反应时间 10 小时的条件下,制备出的 X 型分子筛对气体的吸附量可达 300~400 mg/g (以氮气吸附量为例),具有良好的吸附性能,可应用于气体净化、干燥和分离等领域[4]。

催化剂:煤矸石经过活化、改性和活性组分负载等工艺,可制备出用于多种化学反应的催化剂。在石油炼制领域,以煤矸石为原料制备的催化剂可用于加氢裂化反应。在环保领域,煤矸石基催化剂可用于处理有机废水。实验显示,将制备的催化剂用于处理含酚废水,在反应温度为 30℃~40℃,反应时间 2~3 小时的条件下,酚类物质的去除率可达 80%~90%,展现出良好的催化性能。

吸附剂:利用煤矸石的多孔结构和表面活性,可制备吸附剂用于处理工业废气和废水。经研究,对煤矸石进行高温热解活化后,其比表面积可从原来的 10~20 m^2/g 增加到 50~80 m^2/g ,吸附性能显著提升。在处理含重金属离子的废水时,该吸附剂对铜离子的吸附容量可达 20~30 mg/g,对铅离子的吸附容量为 15~25 mg/g,能够有效去除废水中的重金属污染物,实现水资源的净化和循环利用。

陶瓷材料:延安地区煤矸石中的矿物成分,如高岭石、石英等,使其具备制备陶瓷材料的潜力。通过添加适量的助熔剂和添加剂,控制烧制温度和时间,可制备出性能优良的陶瓷制品。

3.2. 制备材料可行性分析

如前文所述,延安地区煤矸石中 SiO_2 含量在 40%~60%, Al_2O_3 含量为 15%~30%,这些高含量的硅、铝元素是制备分子筛、催化剂等功能材料的关键成分。当煤矸石中 SiO_2 和 Al_2O_3 总含量达到一定比例(通常大于 60%)时,就具备制备相关功能材料的基本化学条件,而延安地区煤矸石完全满足这一要求。通过适当的工艺处理,可将其中的硅、铝元素转化为具有特定结构和性能的材料组分[5]。

从技术层面分析,当前针对煤矸石制备功能材料已开展大量研究,部分技术已趋于成熟。在预处理

阶段, 采用破碎、粉磨技术可将煤矸石粒度控制在合适范围, 如通过实验可知, 将煤矸石粉磨至平均粒径小于 50 μm 时, 能显著提高后续反应活性。在合成工艺上, 水热合成法、酸碱处理法等已成功应用于煤矸石制备分子筛和催化剂的实验研究中[6]。当地科研机构与高校合作进行的实验显示, 利用水热合成法, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度下, 控制反应时间 8~12 小时, 可成功合成出结晶度良好的分子筛。

4. 煤矸石制备功能材料技术与机理

4.1. 制备分子筛技术

4.1.1. 制备工艺

1) 预处理工艺

由于延安地区煤矸石中常含有铁、钙、镁等杂质, 这些杂质会干扰分子筛的合成过程并影响产品性能, 因此需采用化学方法进行除杂。酸浸是常用的除杂手段, 实验表明, 使用 5%~10% 浓度的盐酸溶液, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ ~90 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下对煤矸石酸浸 2~3 小时, 能有效溶解其中的铁、钙等杂质。以某煤矿的煤矸石为例, 经过酸浸处理后, 铁元素含量可从原本的 8% 降低至 3% 以下, 钙元素含量从 5% 降低至 1% 左右, 大大提高煤矸石中硅、铝元素的相对含量, 为后续合成高质量分子筛奠定基础[7]。

煤矸石的粒度分布不均匀, 较大的颗粒不利于后续反应的进行, 所以需要进行破碎和粉磨处理。首先通过颧式破碎机进行粗碎, 将煤矸石的粒度初步减小至 2~5 cm。接着, 利用球磨机进行进一步粉磨, 实验发现, 当粉磨时间控制在 2~3 小时时, 煤矸石的平均粒径可达到 30~50 μm 。这种粒度的煤矸石比表面积显著增加, 反应活性大幅提升, 能使后续合成反应更加充分, 有效提高分子筛的合成效率和质量[8]。

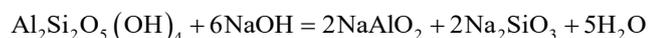
2) 合成工艺优化

水热合成法是制备分子筛的常用方法, 反应温度、时间和碱液浓度是影响合成效果的关键因素[9]。研究显示, 以延安地区煤矸石为原料, 当反应温度控制在 160 $^{\circ}\text{C}$ ~180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 合成的分子筛结晶度较高。在这个温度区间内, 分子运动较为活跃, 有利于硅、铝等元素的聚合与晶体生长。反应时间一般设定为 8~12 小时, 若时间过短, 晶体生长不完全, 会导致分子筛的吸附性能不佳; 若时间过长, 则会出现晶体过度生长、团聚等问题, 影响分子筛的孔径分布。碱液浓度方面, 3~5 mol/L 的氢氧化钠溶液较为适宜。在此浓度下, 煤矸石中的硅、铝元素能够充分溶解并参与反应, 形成理想的分子筛结构。在 170 $^{\circ}\text{C}$ 、反应 10 小时、碱液浓度为 4 mol/L 的条件下制备的 X 型分子筛, 其对氮气的吸附量可达 350 mg/g 左右, 表现出良好的吸附性能。

4.1.2. 形成机理

1) 化学反应机制

煤矸石中含有多种硅铝酸盐矿物, 在碱液的作用下, 这些矿物会发生溶解反应。以高岭石 ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 为例, 在氢氧化钠(NaOH)溶液中, 其溶解反应方程式为:



在碱液浓度为 3~5 mol/L、温度 80 $^{\circ}\text{C}$ ~90 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 延安地区煤矸石中的高岭石等矿物能在 2~3 小时内实现较程度的溶解, 生成大量的偏铝酸钠(NaAlO_2)和硅酸钠(Na_2SiO_3), 以离子形式存在于溶液中, 即 AlO_2^- 和 SiO_3^{2-} , 为后续反应提供物质基础。

溶解后的硅酸根离子和铝酸根离子会发生缩聚反应。在一定的温度和碱性环境下, 这些离子通过化学键的重新组合, 逐渐形成具有不同聚合度的低聚物。

2) 晶体生长规律

研究数据如表 1 所示。

Table 1. Crystal growth law study data

表 1. 晶体生长规律研究数据

影响因素	具体参数	晶体生长情况描述	对比结论
温度	130°C~140°C	成核速率较慢, 晶体生长均匀, 尺寸较小且结构规整, 晶体生长速率相对较低, 为基准速率 1×	在 160°C~180°C 区间, 温度升高能加快晶体成核与生长速率, 但超过 180°C 会导致晶体团聚、孔径分布变宽; 130°C~140°C 虽晶体生长均匀但速率慢, 综合考虑 160°C~180°C 更适宜晶体生长
温度	160°C~180°C	成核与生长速率明显加快, 如在 160°C 时生长速率约为 130°C 时的 2~3 倍(130°C 生长速率为 1×, 则 160°C 约为 2.5×), 晶体尺寸增大且结晶度提升	
温度	超过 180°C	晶体生长过快, 团聚现象加剧, 孔径分布变宽, 影响分子筛性能, 如孔径分布范围从适宜温度下的 3~5 nm 拓宽至 4~6 nm	
溶液硅铝比 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比)	低于 2	合成的分子筛出现晶体结构缺陷, 通过 XRD 检测, 特征峰强度减弱且出现杂峰, 导致吸附性能下降, 对典型吸附质(如氮气)的吸附量降低 20%~30%	硅铝比在 2~3 之间有利于形成理想的晶体结构, 过高或过低都会影响分子筛性能
溶液硅铝比 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比)	2~3	有利于形成理想晶体结构, 通过 SEM 观察晶体呈现规则八面体形状, 晶粒大小均匀, 对氮气吸附量达到 350~400 mg/g, 离子交换性能良好	
溶液硅铝比 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比)	高于 3	晶体稳定性有所提高, 但离子交换性能和对某些分子的选择性吸附能力下降, 对特定有机分子的选择性吸附效率降低 15%~20%	
添加剂(晶种)	添加量为 0 (未添加)	晶体生长诱导期较长, 结晶度为基准值 100%, 生长速度相对较慢	添加 1%~3% 晶种可促进晶体生长, 缩短诱导期、加快生长速度并提升结晶度
添加剂(晶种)	添加量为原料质量的 1%~3%	显著缩短晶体生长诱导期, 生长速度加快, 结晶度提高 10%~15%, 未添加晶种时结晶度为 100%, 添加后结晶度可达 110%~115%	

在 130°C~140°C 时晶体生长速率相对较低, 设为基准速率 1×, 160°C 时生长速率约为 2.5×。这表明随着温度从 130°C~140°C 升高到 160°C, 晶体生长速率大幅提升, 意味着在该温度区间内, 温度升高为晶体生长提供更多能量, 促进离子的迁移和键合, 加快晶体的形成。但超过 180°C 时, 晶体生长过快引发团聚和孔径变化, 说明过高温度虽能进一步加快生长速率, 却会破坏晶体的规整性和性能, 影响分子筛质量。

晶体结构与性能关联: 130°C~140°C 时晶体结构规整但生长慢, 160°C~180°C 时晶体尺寸增大且结晶度提升, 超过 180°C 孔径分布变宽。这反映出适宜温度范围(160°C~180°C)不仅能加快生长, 还能优化晶体结构, 提高结晶度, 有利于形成性能良好的分子筛; 而温度过高或过低都不利于获得理想的晶体结构和性能。

硅铝比低于 2 时, 分子筛晶体出现结构缺陷, XRD 特征峰异常且氮气吸附量降低 20%~30%。这说明硅铝比过低会导致晶体结构不稳定, 影响其吸附性能, 因为硅铝比例失衡影响晶体内部的化学键合和空间结构, 使吸附位点减少或吸附能力下降。

硅铝比在 2~3 之间时, 晶体形状规则、晶粒均匀, 氮气吸附量达到 350~400 mg/g 且离子交换性能良好。表明该比例下晶体结构最稳定、有序, 为分子筛提供充足且有效的吸附和离子交换位点, 能充分发挥分子筛的功能。

硅铝比高于 3 时, 晶体稳定性提升, 但离子交换和选择性吸附能力下降, 特定有机分子的选择性吸附效率降低 15%~20%。说明过高的硅铝比改变晶体的电荷分布和孔道性质, 虽然增强晶体稳定性, 却不利于某些功能的实现, 影响分子筛对特定物质的吸附和交换能力。

4.2. 制备催化剂技术

4.2.1. 作用机理

1) 活性位点形成机制

高温煅烧和酸碱处理使煤矸石表面产生大量的缺陷和不饱和键，这些部位具有较高的活性。当活性组分负载到煤矸石上时，活性组分与煤矸石表面的缺陷和不饱和键发生化学反应，形成稳定的化学键，从而固定在煤矸石表面，成为活性位点[10]。

催化活性中心的性质(如电子结构、化学环境等)与所负载的活性物质的类型及含量有直接的关系。比如，过渡金属氧化物可以起到酸、碱或氧化还原电位的作用，而贵金属可以利用其特殊的电子结构来实现特定的反应途径。在此基础上，通过对催化剂活性组分种类及负载模式的调节，实现对催化剂表面活性位的定向调控，实现对催化剂性能与选择性的有效调控。研究煤矸石的生成机理是开发新型高效稳定催化剂的关键。

不同的活性组分在煤矸石表面形成的活性位点具有不同的电子结构和化学性质，这些差异决定催化剂对不同反应的催化活性和选择性。

2) 催化反应路径

煤矸石基催化剂具有较好的催化性能，但其催化机理尚不明确。首先，煤矸石经高温煅烧、酸化后，在其表面生成了许多活性较高的缺陷及不饱和键。以煤矸石为研究对象，通过对煤矸石进行改性，使其与煤矸石表面的缺陷及不饱和键结合，生成稳定的化学键，并将其固定于其表面，并在其表面生成活性位点。不同的活性成分所构成的活性中心，其电子结构与化学性质各不相同，影响着其在各种反应中的活性与选择性[11]。

在催化反应过程中，反应物分子先向催化剂表面扩散，然后与活性中心进行吸附。当反应物分子被吸附到活性中心时，它们之间的化学键就会被拉伸、断裂，生成中间体。在此基础上，通过催化中心的催化反应，实现最终产物的合成。在此基础上，将目标产物从催化剂表面解吸，并向反应系统中扩散。但是，关于催化中心的生成机理及催化途径的探讨尚不够深入，亟待深入研究。

4.2.2. 制备技术

1) 活化与改性方法

高温煅烧是一种常见的活化手段。将煤矸石置于高温环境中，能使其内部的晶体结构发生改变。在煅烧过程中，煤矸石中的一些杂质会挥发或发生化学反应，同时其晶格结构会出现缺陷，从而增加比表面积，使更多的活性成分暴露出来。这种结构变化为后续的化学反应提供更多的反应位点，增强煤矸石的反应活性[12]。

酸碱处理也是常用的改性方法。酸处理时，酸液会与煤矸石中的部分物质发生反应，溶解其中的一些杂质，如金属氧化物等。酸处理还会在煤矸石表面引入一些酸性基团，改变其表面的酸碱性。碱处理则可以进一步调整煤矸石的表面性质，使其表面的碱性位点增加。酸碱处理后的煤矸石，其表面性质得到优化，有利于活性组分的负载，并且能提高催化剂在某些反应中的选择性。

2) 活性组分负载技术

活性组分负载是将具有催化活性的物质负载到煤矸石载体上，以制备高效催化剂的关键环节。

浸渍法是为常用的活性组分负载技术。将经过活化与改性的煤矸石浸泡在含有活性组分的溶液中，使活性组分通过吸附、扩散等作用负载到煤矸石表面及孔隙内。这种方法操作简单，能够实现活性组分在载体上的均匀分布，从而保证催化剂在反应中的活性和稳定性[13]。

共沉淀法适用于负载多种活性组分。在含有煤矸石和活性组分前驱体的混合溶液中，通过加入沉淀剂，使活性组分与煤矸石表面的物质同时沉淀，从而将活性组分负载到煤矸石上。该方法能够使活性组分与煤矸石载体之间形成较强的相互作用，提高催化剂的稳定性和活性。

5. 功能材料的性能与应用

5.1. 性能表征

5.1.1. 结构表征手段

X 射线衍射(XRD)是用于确定材料晶体结构和物相组成的重要技术。通过 XRD 分析,可获取材料的衍射图谱,图谱中的衍射峰位置和强度对应着材料中不同晶体相的特征。对于煤矸石制备的分子筛, XRD 能精确鉴别其晶型,如 A 型、X 型或 Y 型分子筛等,并通过峰的尖锐程度和强度评估晶体的结晶度。若衍射峰尖锐且强度高,表明晶体结晶度良好,结构规整;反之,若峰形宽化或强度较弱,则意味着晶体存在缺陷或结晶不完善。

扫描电子显微镜(SEM)可直观观察材料的微观形貌,包括晶粒尺寸、形状、表面纹理以及孔隙结构等信息。在观察煤矸石基分子筛时, SEM 图像能清晰呈现分子筛的晶体形态,呈现不规则多面体,粒径在 100 nm~1 μ m 之间,详见图 2。对于煤矸石基催化剂, SEM 可展示活性组分在载体表面的分散状态,判断其是否均匀分布,这对催化剂的活性和稳定性有重要影响。

5.1.2. 性能测试方法

性能测试数据如下表 2 所示。

Table 2. Performance test 1

表 2. 性能测试 1

测试项目	测试条件	测试数据(煤矸石制备的 X 型分子筛)
氮气吸附量(mg/g)	温度: 25 $^{\circ}$ C, 压力: 101.3 kPa	350
水蒸气吸附量(mg/g)	相对湿度: 60%, 温度: 25 $^{\circ}$ C	200
钙离子交换容量(mmol/g)	温度: 25 $^{\circ}$ C, 搅拌速度: 200 r/min, 氯化钙溶液浓度: 0.1 mol/L, 反应时间: 2 小时	2.5

对上述数据进行分析,在氮气吸附量测试中,350 mg/g 的数值表明该分子筛具有较为丰富的微孔结构,能有效吸附气体分子,具备在气体吸附分离领域应用的潜力。对于水蒸气吸附量,200 mg/g 的数据反映出其在潮湿环境下有一定的吸附能力,在空气干燥、湿度调节等方面发挥作用。而钙离子交换容量为 2.5 mmol/g,说明该分子筛能与溶液中的钙离子进行离子交换,在水软化、去除水中钙镁离子等应用场景中有一定价值。

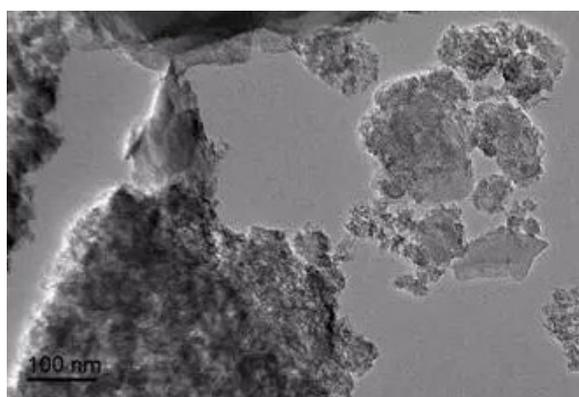


Figure 2. SEM image of coal gangue in this test
图 2. 煤矸石在该测试中的 SEM 图像

Table 3. Test data 2

表 3. 测试数据 2

测试项目	测试条件	测试数据(煤矸石制备的加氢裂化催化剂)
轻质油收率(%)	反应温度: 400℃, 压力: 10 MPa, 氢气流量: 500 mL/min	55
汽油选择性(%)	反应温度: 400℃, 压力: 10 MPa, 氢气流量: 500 mL/min	30
柴油选择性(%)	反应温度: 400℃, 压力: 10 MPa, 氢气流量: 500 mL/min	40

分析以上数据(见表 3), 轻质油收率达到 55%, 显示出该催化剂在加氢裂化反应中, 对重质油转化为轻质油有较好的催化效果, 具备一定的工业应用价值。汽油选择性为 30%、柴油选择性为 40%, 表明催化剂对生成柴油的选择性相对较高。如果实际应用中汽油或柴油的需求比例发生变化, 可针对选择性进行优化。

5.2. 应用探索

5.2.1. 在化工领域应用

石油炼制过程中, 煤矸石基催化剂能参与加氢裂化反应, 促进重质油转化为轻质油, 提升轻质油产出比例, 优化油品质量。在催化重整反应中, 这种催化剂还能助力提升汽油的辛烷值, 增强汽油抗爆性能, 使产品更契合现代发动机的严苛要求。

煤矸石制备的分子筛可作为吸附剂和催化剂载体。以甲醇制烯烃反应为例, 分子筛利用其独特的择形催化性能, 精准引导反应朝着生成乙烯和丙烯等目标产物的方向进行, 有效抑制副反应, 进而降低产物分离的成本。在精细化工合成领域, 比如合成香料、医药中间体时, 煤矸石基催化剂能够在相对温和的反应条件下, 实现高活性和高选择性的催化转化, 提高产品质量和生产效率[14]。

5.2.2. 在环保领域应用

煤矸石制备的吸附剂可以有效去除废水中的重金属离子, 通过离子交换和表面吸附等方式, 将铜、铅、锌等重金属离子从废水中分离出来。而煤矸石基催化剂则能应用于处理有机废水, 在合适的氧化剂存在下, 将有机污染物催化氧化分解为无害的二氧化碳和水, 降低废水的化学需氧量, 实现废水净化达标排放。

煤矸石基吸附剂可用于吸附工业废气中的二氧化硫, 并且在吸附饱和后, 经过特定处理能实现脱硫剂的再生以及二氧化硫的回收利用。对于挥发性有机化合物废气, 煤矸石基催化剂能够在相对较低的温度下, 催化氧化这些有机污染物, 将其转化为无害物质, 从而减少对大气环境的污染, 改善空气质量。

6. 结论

在煤矸石特性方面, 延安地区煤矸石主要源自煤炭开采与洗选, 每年新增排放量达数百万吨, 累计堆积量超亿吨。其基本性质呈现多样化, 硬度在莫氏硬度 3~5 之间, 密度 2.2~2.6 g/cm³, 堆积密度 1.3~1.6 g/cm³, 孔隙率 20%~40%。化学组成上, SiO₂ 含量在 40%~60%, Al₂O₃ 含量在 15%~30%, Fe₂O₃ 在含量 5%~15%等。矿物相以高岭石(30%~50%)、伊利石(10%~25%)、石英(15%~30%)为主。

制备功能材料技术上, 以煤矸石制备分子筛, 通过 5%~10%浓度盐酸在 80℃~90℃酸浸 2~3 小时, 铁元素含量从 8%降至 3%以下, 钙元素从 5%降至 1%左右; 经颚式破碎机粗碎、球磨机粉磨 2~3 小时, 粒径达 30~50 μm。水热合成时, 160℃~180℃、反应 8~12 小时、碱液浓度 3~5 mol/L, 可合成性能良好的分子筛, 如 170℃、10 小时、4 mol/L 碱液下制备的 X 型分子筛, 对氮气吸附量达 350 mg/g 左右。制备催化剂时, 高温煅烧(600℃~800℃, 2~3 小时, 升温速率 5℃~10℃/min)与酸碱处理(2~4 mol/L 盐酸浸

2~3 小时, 1~2 mol/L 氢氧化钠浸 1~2 小时)可活化改性, 比表面积从 10~20 m²/g 增至 30~50 m²/g。负载活性组分如用 0.1~0.3 mol/L 硝酸镍溶液浸渍 12~24 小时, 400℃~500℃焙烧 3~4 小时, 可制备高效催化剂。

参考文献

- [1] 龙林丽. 矸石基沸石修饰材料制备及其对水中镉的吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2023.
- [2] 全翠, 王福栋, 郭爱军, 等. 煤矸石基沸石分子筛的制备及其 CO₂ 捕集性能[J]. 煤炭学报, 2024, 49(S1): 375-381.
- [3] 张国卿, 宋舒波, 王兴瑞, 等. 煤固废基分子筛的制备及其应用进展[J]. 化工进展, 2024, 43(5): 2311-2323.
- [4] 闵静, 王庆平. 固废制备沸石分子筛及其对水中孔雀石绿的去吸附动力学研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(5): 387-394.
- [5] 贺宁, 刘春燕, 曲声健. 一种煤矸石合成分子筛的传输装置[P]. 中国专利, CN202222662642.0. 2025-03-03.
- [6] 张玥, 丁会敏, 杨光, 等. 煤基固体废弃物制备分子筛的研究进展[J]. 化学与粘合, 2023, 45(2): 174-177.
- [7] 马清水, 郭瑞, 张玉波. 煤矸石制备混晶型分子筛及其吸附铜锌离子性能研究[J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(12): 22-27.
- [8] 刘甜, 郭军康, 张蕾, 等. 煤基 NaA 分子筛材料的合成及其对 Cd²⁺ 的吸附[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(2): 443-450.
- [9] 张玥, 陈越, 丁会敏, 等. 以煤矸石为原料制备 P 型沸石微粉的研究[J]. 化学工程师, 2024, 38(10): 11-14.
- [10] 戴铭武, 吴彦文. 绘画用的蓝色群青环保颜料制备及性能研究[J]. 粘接, 2024, 51(11): 24-27.
- [11] 张伟, 亓欣, 苗英威, 等. 煤矸石制备沸石分子筛及其对酸性废水中 Cu²⁺ 的吸附性能[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 120-126.
- [12] 胡海燕, 张胜军, 吴辉勇, 等. 煤矸石制备多孔级 ZSM-5 分子筛及吸附性能研究[J]. 矿山工程, 2024, 12(4): 704-716.
- [13] 贺宁, 刘春燕, 曲声健. 一种煤矸石合成沸石分子筛的除铁装置[P]. 中国专利, CN202222662679.3. 2025-03-03.
- [14] 张博超, 张洲朋, 赵文豪, 等. 利用煤矸石合成沸石分子筛的应用进展[J]. 煤炭技术, 2023, 42(11): 252-255.