

# 煤化工梯级多联产新材料技术

杨伏生<sup>1,2</sup>

(1. 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049;

2. 西安科技大学化学与化工系, 陕西 西安 710054)

**摘要:**提出了一种煤化工梯级多联产新材料技术。该技术充分利用煤的结构和组成特点,高度集成了多种煤炭转化技术、后加工技术及配套技术,联产系列化高性能多功能煤基材料,体现了原子经济和循环经济的新思想,提升了煤基材料的技术含量和市场竞争能力。

**关键词:**煤化工;多联产;功能材料;洁净煤技术

**中图分类号:**TQ53

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2006)09-0025-03

## Coal chemical industry step-by-step materials co-production system

YANG Fu-sheng<sup>1,2</sup>

(1. Material Science and Engineering School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** A system for coal chemical industry step-by-step materials co-production is proposed in this paper. In this system, many coal conversion technologies, post-processing technologies and other relevant technologies are integrated from the idea of atom economy and circulation economy, to produce series of high-performance functional coal-base materials. The contents of science and technology involved in the materials and their competitive powers are increased.

**Key words:** coal chemical industry; co-production; functional materials; clean coal technology

近年来,煤化工相关技术(如:加压煤气化技术,煤制气净化工艺,煤制甲醇、煤制合成气合成油的合成工艺,从甲醇、二甲醚出发合成烯烃技术)有了长足的进步,我国的煤化工开始围绕洁净煤技术和新能源大规模展开,逐步迈向能源与化工相结合的多联产道路<sup>[1-5]</sup>。目前,煤化工多联产技术主要是针对煤中组成元素进行的煤气化、动力生产、燃料生产系统的集成,煤的化学结构特性并未被充分利用。但是,超细煤粉密度小,与无机填料和基体树脂相比,具有明显的价格优势,材料化利用后的废料可以在加热和加入催化剂等条件下液化,制备合成液体燃料。因此,从环境、经济、国家能源战略角度考虑,跨行业新材料联产开发是现代煤化工发展的必然趋势,系统集成化是实现“联产优势效应”的关键环节。煤化工梯级多联产新材料技术正是从整体优化角度跨越行业界限提出的一种高度灵活的资源、能源、环境、材料一体化系统,有利于提高煤炭利用效率,减轻环境污染,它体现了原子经济和循环经济的新思想,提升了煤基材料的技术含量和市场竞争能力,对保证国家能源战略安全、环境保护和经济可持续平衡

发展具有一定意义。

## 1 煤炭新材料化利用现状

### 1.1 煤基碳纳米管

煤作为自然界中一种丰富而廉价的碳源,可供碳纳米管生长所需。碳纳米管具有独特的结构和性能,其应用范围涉及到纳米电子器件、场发射材料、模板材料、医学、催化剂载体、复合材料和储气材料等诸多领域<sup>[6-8]</sup>。目前,煤基碳纳米管的制备主要用电弧放电法和等离子体法。

邱介山等<sup>[9]</sup>以烟煤为原料制备煤基炭棒,替代石墨电弧法中的纯石墨阳极,采用电弧等离子体法制备碳纳米管。研究表明,在 33.5 kPa 下,沉积在阴极上的棒状碳纳米管产率可达 60.4% 和 61.2%,比高纯石墨为原料时的产率(60.0%)高,影响碳纳米管产率的主要因素是缓冲气体的性质及其压力、工作电流和电压以及放电时阴、阳两极的间距。他们还比较了炼焦煤对碳纳米管产率的影响,发现产率为 23.5% ~ 62.2%,这表明碳纳米管的产率和煤的特性密切相关,随着煤中不挥发性碳组分增加,产

收稿日期:2006-06-07;修回日期:2006-07-28

基金项目:陕西省教育厅专项基金(06JK244)资助

作者简介:杨伏生(1974-),男,博士生,讲师,主要从事功能高分子材料开发与应用的学科科研工作,029-85583183, yangfs2002@163.com。

率提高<sup>[10]</sup>。Wilson 等<sup>[11]</sup>用煤为碳源电弧放电制备碳纳米管,采用 He 气,电流为 100A,电压为 41 V,以 10 mm/min 自动馈送阳极棒,产物为碳纳米粒子(较短的管状物)和热解炭等的混合物,也可能产生微丝和多环烃等。田亚峻等<sup>[12]</sup>将煤粉在 Ar 气的携带下经过进料器直接喷入出口初始平均温度为 3 700 K 的等离子体射流,反应体系的压力为常压,反应结束后在剥落的反应器壁沉积物中可以发现不同直径的碳纳米管。

### 1.2 煤基活性炭

活性炭是一种多孔材料,通常用于水处理、气液混合物分离、气体储存、催化剂载体等<sup>[13-17]</sup>。方智利等<sup>[18]</sup>以磷酸为活化剂、硫酸为添加剂、褐煤为原料制备活性炭。在磷酸质量分数为 60%、每 10 g 褐煤硫酸用量为 0.9 g、炭活化温度 430℃、炭化时间为 30 min 时,制备出的活性炭碘吸附值达到 805.65 mg/g,产品产率达到 43.5% 左右。张文辉等<sup>[19]</sup>将太西无烟煤经重液分选、离心分离得到镜质组、丝质组,将其分别作为原料,以 2℃/min 的速率升温至 600℃ 后保温 30 min,于 900℃ 下用水蒸气活化,制备出煤基活性炭,发现镜质组的活性炭制备性能优于丝质组,可制备出 BET 比表面积大于 1 600 m<sup>2</sup>/g、中孔发达的优质活性炭。梅建庭等<sup>[20]</sup>以煤中间相沥青为原料用 KOH 活化法制备了高品质活性炭。当碱与碳质量比为 4 时,于 400℃ 下保温脱水 30 min 后,按 4℃/min 的升温速率升温至 850℃ 后保温 80 min 活化,所得活性炭 BET 比表面积可达 2 690 m<sup>2</sup>/g。

超级电容器是一种介于传统电容器和二次电池之间的新型储能器件,它既具有较高的能量密度又具有较高的功率密度,而且循环充放电寿命极长,在能源、环保和国防等领域有着重要的应用,活性炭应用于超级电容器的制备是对其传统应用领域的拓展。何月德等<sup>[21]</sup>以无烟煤为原料、KOH 为活化剂,制取双电层电容器用高比表面积活性炭电极材料,考察了活化剂用量、活化时间和活化温度对活性炭电容特性的影响。研究表明,  $m(\text{KOH}):m(\text{无烟煤})=4$ 、升温速率为 4℃/min、活化温度为 750℃ 及保温时间为 1 h 时,制得双电极比电容达 69.7F/g 的活性炭,由此组装的模拟双电层电容器具有良好的充放电性能和循环性能。

### 1.3 煤基复合材料

对高密度聚乙烯(HDPE)与神府煤共混体系性能的研究表明<sup>[22]</sup>,HDPE 与神府煤共混可以提高 HDPE 的软化点和热稳定性,随神府煤加入量的增

加,共混物拉伸强度提高,当煤质量分数为 15% 时拉伸强度达极大值。由于煤的表面含有脂肪侧链,神府煤/HDPE 共混体系的界面上存在脂肪结构的相互缠结等物理作用。

周安宁等<sup>[23]</sup>利用煤的酸性官能团特征、孔结构特征和芳香层片特征,以煤为模板,用过硫酸铵引发苯胺单体在煤中原位聚合,得到煤基聚苯胺纳米复合材料。研究发现,在无外加酸条件下,煤基聚苯胺的电导率仍可达到 10<sup>-1</sup>S/cm,与加酸条件下制得的煤基聚苯胺的电导率相当。聚苯胺同煤中酸性基团及富电子基团发生氢键作用、煤对聚苯胺的质子酸掺杂作用、以及煤氧化生成的芳核自由基结合苯胺阳离子自由基形成 C—N 键的成键作用,共同导致煤基聚苯胺内形成较强的物理化学相互作用。

研究还发现<sup>[24]</sup>,少量蒙脱土(MMT)可显著提高 HDPE 的极限氧指数。但当其质量分数超过 1.5% 时,进一步提高阻燃性的作用不大,超细煤粉的加入质量分数为 5%~15% 时可明显提高 HDPE/MMT 复合材料的极限氧指数,并且煤、蒙脱土及膨胀型阻燃剂之间存在着良好的协同阻燃效应,可使 HDPE 的极限氧指数由原来的 17 提高到 26 左右。

卢建军等<sup>[25]</sup>在温和条件下,将煤芳香结构上具有亲电性的活性位进行傅-克烷基化反应,从而在煤表面接枝长链烷基,材料中纯煤粉质量分数为 20%,煤粉的粒径 5 μm,结果表明,煤/聚丙烯复合材料具有良好的力学性能。傅-克烷基化改性后的煤/聚丙烯复合材料是优良的绝缘材料,体积电阻率基本保持在 10<sup>14</sup> Ω·cm 以上,且与煤种无关;即使添加大量经烷基化改性后的煤粉,材料仍保持较好的绝缘性,而高比例添加未改性的无烟煤,材料的体积电阻率下降较大,但也在 10<sup>12</sup> Ω·cm 以上。

## 2 煤化工梯级多联产新材料技术概念

煤化工梯级多联产新材料技术概念图见图 1。

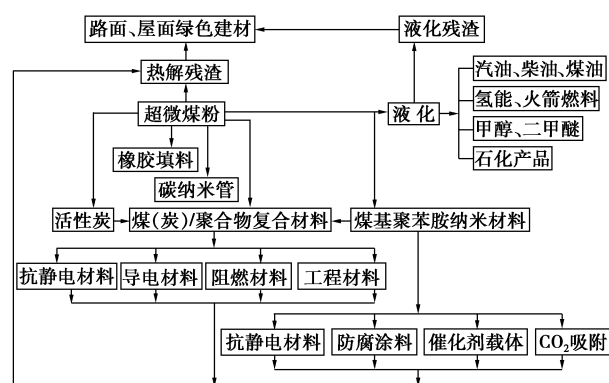


图 1 煤化工梯级多联产新材料技术概念图

### 3 煤化工梯级多联产新材料技术研究模式

#### 3.1 煤超细粉体材料的制备及应用

为了实现煤炭新材料化利用,对煤的超细粉碎提出了更高的要求,主要包括:①进一步深入研究新型、高效、节能的超细粉碎设备和工艺(如超声波粉碎等)在煤炭超细粉碎中的应用,为洁净煤技术的应用提供必要的保障;②对煤炭超细粉碎的过程进行实时在线检测(如粒度、级配等),从而有效控制有关工艺参数,进一步改进超细粉碎工艺,提高设备的标准化和系统化;③就煤炭超细粉碎产品的特性(如吸附特性、热力学性能等)进行研究,为其进一步应用打下基础。

#### 3.2 煤基聚合物复合材料的制备

以超细煤粉为有机刚性粒子分散相填充的高分子复合材料因其质轻、表面改性容易、工艺简单、价格低廉等优势,具有良好的市场前景<sup>[26]</sup>。但是,煤与天然橡胶、聚烯烃、聚氯乙烯等的溶解度参数相差较大,相容性差,需通过表面改性等手段提高复合材料的性能,以达到增强增韧的效果。根据煤结构的特点,对煤表面进行改性,制备煤填充高分子材料(抗静电材料、导电材料、阻燃材料、工程材料等)。

#### 3.3 煤基功能材料的制备

煤基功能材料制备主要有2种途径:一种是超细煤粉直接与聚合物复合;另一种是研究利用煤热解得到的炭材料与聚合物复合制备功能材料、纳米多孔催化剂载体、甲烷或CO传感器材料、CO<sub>2</sub>吸附材料,尤为重要是用作工厂防腐涂料和抗静电复合材料<sup>[27]</sup>等,并且这类材料由于具有特殊的结构,可以回收用作制备煤基复合材料的原料。

#### 3.4 煤基炭材料的开发

主要选取低品位煤炭(泥煤或者褐煤)为原料,通过对原料的选择、活化介质和温度等反应条件的调整,在一定程度上控制多孔炭的内部孔结构及大小分布来生产煤基炭材料(多孔炭材料、富勒烯类炭纳米材料、煤基锂离子电池电极材料)。可以围绕下面2个问题开展工作:一是如何能得到含更多中孔和大孔的炭材料以用作催化剂的载体以及电池电极材料,因为电解质离子及大分子必须能够接近碳表面,而孔太小则不利于电解质离子及大分子的扩散;另一方面则是寻找孔大小均一、能够选择吸附某些分子或者能分离氧、氮、二氧化碳及甲烷等小分子的炭分子筛。

对于富勒烯类炭纳米材料(包括碳纳米管),主

要研究如何选择合适的煤种以及为每个煤种选择适当工艺条件。由于炭材料具有较强的储氢能力,有必要进一步研究其结构特征,在制备过程中如何控制储氢用纳米结构炭材料特别是较大直径单壁碳纳米管的制备、纯化和改性等技术。另外,还可将煤脱灰处理后作为炭材料的前驱体,经过进一步炭化作为锂离子电池负极材料。这类材料可用作二次电池材料、超级电容器材料、气相吸附材料(去除家装甲醛等挥发性有机物、吸附储存联产工艺中产生的CO<sub>2</sub>)及燃料电池催化剂载体等。

#### 3.5 路面和屋面绿色建材

将煤焦油沥青、液化残渣等直接用于路面和屋面绿色建材开发。

#### 3.6 煤基化学品及燃料的开发

研究直接液化、间接液化、煤催化热解过程中液体和气体燃料和化学品的分离和利用,如氢气资源、汽油、柴油、煤油等洁净油品。

### 4 结语

煤化工梯级多联产新材料技术是充分利用煤的组成和结构特点,以洁净煤技术为核心,高度集成多种煤炭转化技术、后加工技术及配套技术的统一体,该技术系统涉及矿物学、微观物理学、高分子化学、高分子材料等领域,有力地开辟了煤在高性能、多功能、系列化新材料开发方面的新途径,体现了原子经济和循环经济的新思想,提升了煤基材料的技术含量和市场竞争力,在落实西部大开发战略,带动煤炭生产和消费的区域均衡发展,保证国家能源战略、环境保护、经济可持续平衡发展方面具有重要意义。

(感谢西安科技大学周安宁教授在论文完成过程中提供的帮助和指导。)

#### 参考文献

- [1] 徐振刚.多联产是煤化工的发展方向[J].洁净煤技术,2002,8(2):5-7.
- [2] 刘红艳,周怀祖,王应时,等.煤基洁净高效多产品联合生产系统[J].中国煤炭,2002,28(1):31-34.
- [3] 倪维斗,郑洪波,李政,等.多联产能源系统[J].中国能源,2003(2):7-10.
- [4] 肖云汉,张士杰.煤炭多联产技术和氢能技术[J].华北电力大学学报,2004,31(6):5-9.
- [5] 范维唐,杜铭华.中国煤化工的现状及展望[J].煤化工,2005(1):1-5.
- [6] 黄德超,黄德欢.碳纳米管材料及应用[J].物理学进展,2004,24(3):274-288.

(下转第29页)

成了不同硬段含量的聚脲。进一步采用差示扫描量热法(DSC)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和动态热机械分析(DMA)研究了硬段含量与聚脲的结构形态、动态力学性质和力学性质的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PAEs为自制,相对数均分子质量( $M_n$ )为750; Jeffamine D2000,  $M_n$ 为2060, Huntsman公司,使用前在60℃真空干燥8h; HDI三聚体, DESMODUR N3390,  $M_n$ 为630, NCO含量为19.8%, 德国Bayer公司,使用前分子筛脱水,减压蒸馏; 聚四亚甲基二醇(PTMG), PTMG-1000,  $M_n$ 为1010, 美国Du Pont公司,使用前130℃真空干燥4h。

### 1.2 聚脲合成

纯硬段聚脲合成将另文报道。采用预聚物法合成不同硬段含量(指质量分数,下同)的聚脲。预聚物合成:将0.228 mol PTMG-1000加到1 mol HDI三聚体中,120℃保温3h。按照ASTM D2572-80测得预聚物NCO含量10.1%。不同硬段含量的聚脲合成:将计量的PAEs、预聚物和D2000在40℃混合,迅速搅拌均匀,成型及养护方法与纯硬段聚脲相同。合成的4种聚脲的化学组成列于表1。聚脲的硬段含量(HS)指PAEs和HDI三聚体在体系中的质量

分数。

表1 纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的化学组成

试样	$n(\text{聚天冬氨酸酯}):n(\text{HDI三聚体或预聚物}):n(\text{D2000})$	硬段含量/%
HS100	1.00:1.05 <sup>①</sup> :0	100
HS73	1.00:1.05 <sup>②</sup> :0	73
HS60	0.90:1.05:0.10	60
HS50	0.85:1.05:0.15	50

注:①采用HDI三聚体;②采用HD三聚体与PTMG-1000预聚物,NCO含量10.1%。

### 1.3 结构与性能测试

IRProstige-21 FT-IR仪,日本岛津公司,分辨率 $0.5\text{ cm}^{-1}$ ,扫描64次;DSC 204差示扫描量热仪,Netzsch公司, $\text{N}_2$ 气氛,测试温度范围-100~250℃,升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ;DMA 242型动态黏弹谱仪,Netzsch公司,工作频率1 Hz,升温速率3 K/min,测试温度范围-100~100℃;RGL-204型微机控制电子万能试验机,深圳瑞格尔仪器有限公司,测试温度25℃,拉伸速率 $50\text{ mm}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构形态

#### 2.1.1 DSC分析

图1列出了纯硬段聚脲和不同硬段含量聚脲的

(上接第17页)

- [7] 梁逵,李兵红,刘国标,等.煤基碳纳米材料的研究进展[J].电子元件与材料,2005,24(3):63-65.
- [8] 王茂章,李峰.由煤或焦炭制备纳米碳质材料的新进展[J].新型炭材料,2005,20(1):71-82.
- [9] 邱介山,韩红梅,周颖,等.由二种烟煤制备碳纳米管的探索性研究[J].新型炭材料,2001,16(4):1-6.
- [10] Qiu J S, Zhang F, Zhou Y, et al. Carbon nanomaterials from eleven caking coals[J]. Fuel, 2002, 81(11/12): 1509-1514.
- [11] Wilson M A, Patney H K, Kalman J. New developments in the formation of nanotubes from coal[J]. Fuel, 2002, 81(1): 5-14.
- [12] 田亚峻,谢克昌,樊友三.用煤合成碳纳米管新方法[J].高等学校化学学报,2001,22(9):1456-1458.
- [13] 张引枝,郑经堂,王茂章.多孔炭材料在催化领域中的应用[J].石油化工,1996,25(6):438-447.
- [14] 郭彦文,秦英月,吕永康,等.煤在新型炭材料制备中的应用[J].煤炭转化,2005,28(3):93-95.
- [15] 李宝华,李开喜,吕春祥,等.煤基炭材料用作锂离子电池负极[J].宁夏大学学报:自然科学版,2001,22(2):229-230.
- [16] 杨明莉,徐龙君,鲜学福.煤基炭素活性材料的研究进展[J].煤炭转化,2003,26(1):27-31.
- [17] 任楠,夏建超,董安钢,等.煤基活性炭制备工艺及表面性质的研究进展[J].洁净煤技术,2001,7(2):46-50.
- [18] 方智利.磷酸活化褐煤制备活性炭的研究[D].昆明:昆明理工大学,2002.
- [19] 张文辉,李书荣,陈鹏,等.太西无烟煤镜质组、丝质组制备活性炭试验研究[J].新型炭材料,2000,15(2):61-64.
- [20] 梅建庭,白雪莲,齐磊.煤沥青制备高性能活性炭[J].炭素,2000(1):12-14.
- [21] 何月德,刘洪波,张红波.煤基活性炭用作双电层电容器电极材料[J].电源技术,2003,27(3):311-314.
- [22] 周安宁,郭树才,葛岭梅. HDPE与神府煤共混物材料的相容性研究[J].煤炭学报,1998,23(1):71-75.
- [23] 汪晓芹,廖晓兰,周安宁,等.煤/聚苯胺导电复合材料导电性能的研究[J].煤炭转化,2002,25(3):70-74.
- [24] 王国利,周安宁,葛岭梅,等.煤基聚乙烯/蒙脱土复合材料的阻燃特性[J].高分子材料科学与工程,2005,21(1):164-167.
- [25] 卢建军,赵彦生,鲍卫仁,等.超细煤粉填充高分子绝缘材料[J].煤炭学报,2005,30(2):229-232.
- [26] 卢建军,谢克昌.煤基高分子复合材料研究现状及发展趋势[J].化工进展,2003,22(12):1265-1268.
- [27] 邓宇强,葛岭梅,周安宁,等.煤基聚苯胺防腐性能及其机理的研究[J].材料保护,2005,38(2):11-15. ■