

大同煤制备饮用水深度净化专用活性炭试验研究

牛翰彬¹, 王振军¹, 孙仲超^{2, 3, 4, 5}

(1. 中国北车股份集团 大同电力机车有限责任公司, 山西 大同 037000; 2. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013; 3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013; 4. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013; 5. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室, 北京 100013)

摘要: 以大同地区两个代表性矿区煤样为原料, 通过加入特殊添加剂的方式, 采用压块活性炭制备工艺, 得到了性能优良的饮用水深度净化专用活性炭产品, 并重点考察了活化时间对产品强度、装填密度、亚甲基蓝吸附值和碘吸附值等性能的影响。结果表明: 两种原料煤制得活性炭的强度最低分别为 95.2% 和 95.6%, 装填密度最低为 490 g/L 和 498 g/L, 亚甲基蓝吸附值最高均为 240 mg/g, 碘吸附值最高值达到 1100 mg/g 以上, 均优于现有普通活性炭。通过对比两种原料煤制得活性炭产品的孔结构, 说明 2 号原料煤制得的活性炭产品具有更发达的孔隙结构, 其比表面积和孔容分别比 1 号煤制得产品高出 74 m²/g 和 0.03 mL/g。因此 2 号原料煤是制备饮用水深度净化专用活性炭的合适原料煤。
关键词: 活性炭; 大同煤; 添加剂; 压块; 孔结构; 活化时间

中图分类号: TD849; TQ424.1 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)02-0073-03

Preparation of activated carbon for deep purification of drinking water by Datong coals

NIU Hanbin¹, WANG Zhenjun¹, SUN Zhongchao^{2, 3, 4, 5}

(1. Datong Electric Locomotive Co., Ltd., China CNR Co., Ltd., Datong 037000, China; 2. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China; 3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China; 4. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China; 5. Beijing Key Laboratory of Coal Based Carbon Materials, Beijing 100013, China)

Abstract: Prepare the excellent activated carbon for deep purification of drinking water through adding additive to two kinds of representative Datong coals using briquetting method. Investigate the influence of activation time on product strength, loading density, iodine and methylene blue adsorption. The results show that the minimum strength of activated carbon products is 95.2 percent and 95.6 percent, the minimum loading density is 490 g/L and 498 g/L, both of the maximum methylene blue adsorption is 240 mg/g, and iodine adsorption is more than 1100 mg/g. So the performance of the product is better than that of the common activated carbon. The comparison of pore structure of the two kinds of products show that the activated carbon preparing from No. 2 raw coal has flourishing pore structure, its specific surface area and pore volume is greater than that of the product making from No. 1 raw coal by 74 m²/g and 0.03 mL/g. So No. 2 raw coal is the best choice for preparing activated carbon for deep purification of drinking water.

Key words: activated carbon; Datong coal; additive; briquetting; pore structure; activation time

0 引 言

随着中国经济的快速发展和人民生活水平的提高, 对饮用水质量的要求越来越严格, 饮用水的

深度净化已成为关系社会发展及公众安全的急迫问题之一。应用活性炭, 尤其是专用活性炭对饮用水进行深度处理已在许多国家得到广泛应用, 中国也正在推广此项技术。国外饮用水深度净化

收稿日期: 2013-06-10; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.02.019

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA060803)

作者简介: 牛翰彬(1965—), 男, 山西大同人, 高级工程师, 主要从事煤炭加工综合利用的研究和管理工作。E-mail: nhb428@tom.com

引用格式: 牛翰彬, 王振军, 孙仲超. 大同煤制备饮用水深度净化专用活性炭试验研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 73-75, 23.

NIU Hanbin, WANG Zhenjun, SUN Zhongchao. Preparation of activated carbon for deep purification of drinking water by Datong coals[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(2): 73-75, 23.

采用的活性炭以压块活性炭(被称为“饮用水深度净化专用活性炭”)为主,而中国还主要应用原煤破碎活性炭、柱状破碎活性炭,主要原因在于国内现有的压块活性炭生产工艺还不成熟^[1]。

一直以来,国内用于生产煤基活性炭的原料煤主要为太西无烟煤和大同侏罗纪烟煤,2012年应用这两种原料煤生产的煤基活性炭已达到中国煤基活性炭总产量(约28万t)的90%以上。大同地区传统的活性炭产品是原煤破碎炭,采用原料为特定煤层的大同侏罗纪煤,但由于山西省实施煤炭资源整合、全面推行综采技术,现有原料煤性质变化较大,原有生产工艺的不适性逐渐凸显,煤

基活性炭产量已从2005年的12万t降至2011年的4万t^[2]。

笔者针对大同地区活性炭行业面临的主要问题,以当地煤质条件为基础,通过加入特殊添加剂,成功制备出适于饮用水深度净化的压块活性炭产品,为大同地区活性炭行业的发展提供技术支持。

1 试验条件

1.1 原煤性质

试验选用来自两个不同矿区的大同烟煤,分别命名为1号烟煤和2号烟煤,其工业分析和元素分析见表1。

表1 原料煤的工业分析

煤样	工业分析/%			元素分析/%				
	M_{ad}	A_d	V_d	$\omega(C_d)$	$\omega(H_d)$	$\omega(N_d)$	$\omega(S_{t,d})$	$\omega(O_d)$
1号	2.42	5.30	25.26	80.46	4.16	0.76	0.65	8.68
2号	1.99	4.50	28.05	80.90	4.29	0.86	0.39	9.07

1.2 试验方法

活性炭制备流程如图1所示。首先将原料煤粉碎至0.044 mm以下,加入适量添加剂并混合均匀,经干法辊压造粒机压制成型,再破碎至3~10 mm;炭化和活化过程在外热式回转炉中进行,采用程序温度控制仪控制温度^[3]。炭化、活化条件参照目前大同煤制原煤破碎活性炭工艺,炭化升温速率为5 °C/min,炭化终温600 °C,停留时间30 min;活化温度为850 °C,停留时间120~240 min,活化剂为过热水蒸汽。炭化和活化过程中均以N₂作为保护气体,样品装填量为500 g。

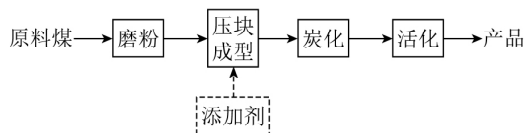


图1 活性炭制备流程

1.3 检测与表征

分别按GB/T 7702.3—2008《煤质颗粒活性炭试验方法 强度的测定》^[4],GB/T 7702.4—2008《煤质颗粒活性炭试验方法 装填密度的测定》^[5],GB/T 7702.6—2008《煤质颗粒活性炭试验方法 亚甲蓝吸附值的测定》^[6]和GB/T 7702.7—2008《煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》^[7]测定活性炭的强度、装填密度及亚甲蓝和碘的吸附值,以表征活性炭

产品性能。活性炭比表面积和孔结构参数在Quantachrome-1型吸附仪上测定^[8],以N₂作为吸附介质,吸附温度为77 K,通过多点BET法计算比表面积,通过密度函数理论(DFT)计算孔径分布。

2 结果与讨论

为提高试验结果与大同地区活性炭生产企业现有生产工艺、设备的衔接性,试验制备工艺条件参考大同煤制备原煤破碎活性炭的工艺条件,使炭化、活化温度与当地实际生产条件保持一致,重点考察活化时间对活性炭产品性能的影响,结果如图2所示。

强度和装填密度是表征活性炭性能的基本指标。由图2a)、b)可知,随着活化时间的延长和活化反应程度的提高,形成了更多的孔隙结构,导致产品强度和装填密度均降低。两种原料煤制备活性炭的强度最低分别为95.2%和95.6%,装填密度最低为490、498 g/L,但仍分别高于饮用水深度净化用活性炭强度90%和装填密度420 g/L的常规性能要求。

亚甲蓝吸附值一般用来检测活性炭中孔数量,是表征活性炭饮用水深度净化性能的重要指标。由图2c)可知,随活化时间的延长,两种原料煤的亚甲蓝吸附值增加,最高值均达到240 mg/g,优于现有普通活性炭的180 mg/g。说明两种原料煤制得的活性炭产品均具有更为发达的中孔结构,净化饮用

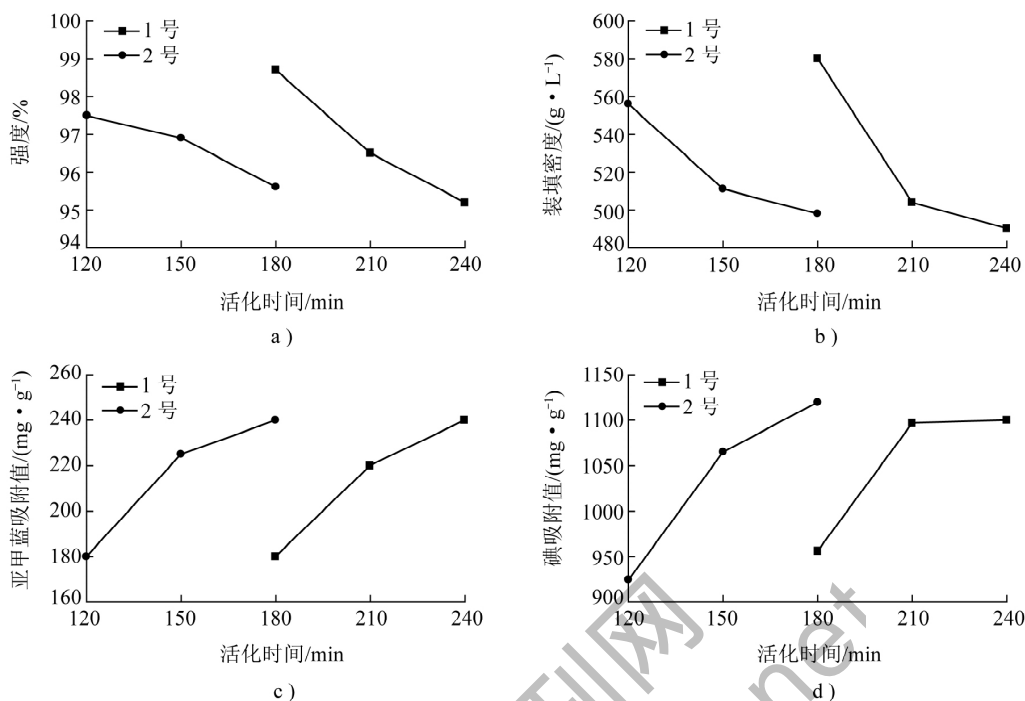


图2 活化时间对活性炭产品性能的影响

水性能更强。

碘吸附值是表征活性炭吸附性能的最常用指标之一,用来判断活性炭活化程度的高低和微孔数量。由图2d)可知,碘吸附值随活性炭活化时间的延长而提高。两种原料煤制得活性炭的最高值分别达到1100和1120 mg/g,优于现有普通活性炭的1000 mg/g,说明添加剂的加入促进了活化反应的进行,形成了更多的微孔结构。因此,试验制备活性炭是性能优良的饮用水深度净化用活性炭。

综上所述,两种原料煤制得活性炭产品的各项性能变化趋势大致相同,但2号煤产品达到较高指标所需的活化时间均少于1号煤。说明2号煤的反应活性更好,活化剂更易与碳元素发生活化造孔反应,可减少活化时间,提高生产效率。两种原料煤制得活性炭产品的孔结构表征见表2。

表2 两种原料煤制得活性炭的孔结构表征

煤样	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm	孔容/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
1号	1035	2.1	0.55
2号	1109	2.0	0.58

由表2可见,两种活性炭产品的孔径差距较小。2号原料煤制得活性炭的比表面积和孔容较高,分别达到1109 m^2/g 和0.58 mL/g ,分别比1号煤制得产品高出74 m^2/g 和0.03 mL/g 。因此,2号原料煤

制得活性炭的吸附能力优于1号原料煤,是制备饮用水深度净化专用活性炭的合适原料煤。

活化作为煤基活性炭生产工艺中最重要的一步,可促使活性炭内部孔隙的形成,对产品的最终吸附能力起决定性作用。活化过程是炭化料和活化剂在高温条件下的反应,属于气固相系统的多相反应,包括物理和化学两个过程,整个过程包括气相中的活化剂向炭化料外表面的扩散、活化剂向炭化料内表面的扩散、活化剂被炭化料内外表面所吸附、炭化料表面发生气化反应生成中间产物(表面络合物)、中间产物分解成反应产物、反应产物脱附、脱附下来的反应产物由炭化料内表面向外表面扩散等过程^[9-10]。

用活化剂水蒸汽进行活化时,孔隙中沉积的无定形碳首先与水蒸汽反应,这时碳的微晶表面裸露出来,与水蒸汽等活化剂作用。碳表面不同部位的碳微晶与水蒸汽的反应速度不同,一般认为,在基本微晶边角上和缺陷位置上的碳原子更为活泼,因为其化合价未被相邻碳原子所饱和,更易发生活化反应^[11-14]。试验中,在原料煤中加入具有催化作用的添加剂后,活化反应速率明显提高,缩短了活化反应时间,形成了更为发达的孔隙结构,从而提高了产品的吸附性能。

(下转第23页)

护费用为 3 万~4 万元,离心式空压机比螺杆式空压机每年可节约维护费用 300 万元左右。

4) 电耗。离心式空压机全年电耗较低,240、360 m^3/min 离心式空压机每年可比螺杆式空压机节约电耗 351.384 万元。

2.4 空压机选择

1) 通过以上对比,360 m^3/min 离心式空压机的能耗、投资、土建、维护等较少,涡北选煤厂最终确定选用 4 台 360 m^3/min 离心式空压机。

2) 考虑到快开隔膜压力机和风力清仓、桶搅拌、气动闸门、翻板用风,皆为间断用风,离心式空压机不适用,所以另选有 3 台 60 m^3/min 螺杆式空压机。

3 结 语

在大型选煤厂,空气压缩机所用台数较多,空压机的选择对选煤厂的一次性投资、能耗、后期维护成本等影响较大,选型时需从用风点特征以及能耗、投资、土建、维护费用等方面综合考虑选择。

参考文献:

[1] 王文卿,汤羽.空气压缩机的功能、种类和结构特点[J].农机使用与维护,2011(2):48-49.

(上接第 75 页)

3 结 论

1) 以大同煤为原料,在加入适量添加剂后,可在原有原煤破碎活性炭生产工艺条件的基础上,制备出适于饮用水深度净化的压块活性炭产品,其亚甲蓝吸附值最高为 240 mg/g ,碘吸附值达到 1100 mg/g 以上,均优于现有商用净水炭产品。

2) 通过对比两种原料煤制备的活性炭产品的强度、装填密度、亚甲蓝吸附值、碘吸附值及孔结构参数,说明 2 号原料煤的比表面积和孔容较高,制得的活性炭产品性能更优,是制备饮用水深度净化专用活性炭的合适原料煤。

参考文献:

[1] 梁大明.中国煤质活性炭[M].北京:化学工业出版社,2008.
[2] 立本英机,安部郁夫.活性炭的应用技术:其维持管理及存在问题[M].高尚愚译.南京:东南大学出版社,2002.
[3] 靳瑛,冯立君.黏结性烟煤制备球形活性炭的研究[J].洁净煤技术,2012,18(6):35-38,52.
[4] GB/T 7702.3—2008,煤质颗粒活性炭试验方法 强度的测定

[2] 卫中宽,郭红兵.选煤厂空气压缩机选型探讨[J].煤炭加工与综合利用,2007(6):29-30.
[3] 秦连军.螺杆式空气压缩机[J].煤炭技术,2009,28(5):29-30.
[4] 深斌,刘晓红,张萍.空气压缩机的性能分析、比较与选型[J].玻璃,2006(6):29-30.
[5] 王海江.螺杆式空气压缩机故障分析及处理方法[J].机电信息,2013(18):36-37.
[6] 徐晓华.螺杆式空压机在煤矿的应用及升级改造[J].内蒙古煤炭经济,2013(10):25-27.
[7] 王飞.活塞式空压机与螺杆式空压机使用比较[J].机械工程师,2012(8):26-27.
[8] 王志云.离心式和无油螺杆式空压机的性能比较[J].压缩技术,2010(2):17-18.
[9] 邓晓阳.选煤厂管道、阀门与泵的安装使用与维护[M].徐州:中国矿业大学出版社,2006.
[10] 朱佩璋.几种空压机的比较[J].山西机械,2002(S):18-19.
[11] 许林虎.离心压缩机节能技术应用分析[J].节能,2007,(1):48-49.
[12] 朱报祯,郭涛.离心压缩机[M].西安:西安交通大学出版社,1989.
[13] 花严红,袁卫星,王海.离心压缩机研究现状及展望[J].风机技术,2007(3):59-62.
[14] 匡亚莉.选煤厂设计与管理[M].2版.徐州:中国矿业大学出版社,2000.
[15] GB 50359—2005,煤炭洗选工程设计规范[S].

[S].

[5] GB/T 7702.4—2008,煤质颗粒活性炭试验方法 装填密度的测定[S].
[6] GB/T 7702.6—2008,煤质颗粒活性炭试验方法 亚甲蓝吸附值的测定[S].
[7] GB/T 7702.7—2008,煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定[S].
[8] 裴卫兵,邢宝林,黄光许,等.预炭化时间对煤基活性炭孔结构及电化性能的影响[J].洁净煤技术,2013,19(3):42-45,64.
[9] 梁大明,孙仲超.煤基炭材料[M].北京:化学工业出版社,2011.
[10] 黄振兴.活性炭技术基础[M].北京:兵器工业出版社,2006.
[11] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons[J]. Carbon,1994,32(5):759-769.
[12] SHANGGUAN Ju, Li Chun-hu, MIAO Mao-qiao et al. Surface characterization and SO_2 removal activity of activated semi-coke with heat treatment[J]. New Carbon Materials, 2008, 23(1): 37-43.
[13] 埃利奥特 M A. 煤利用化学[M].徐晓,吴奇虎译.北京:化学工业出版社,1991.
[14] Krisztina L, Etelka T, Katalin J. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursor[J]. Carbon, 2001, 39(8):1217-1228.