

低阶煤制备活性焦及其吸附性能研究

苗文华^{1,2}, 吴鹏^{1,2}, 滕济林^{1,2}

(1. 北京国电富通科技发展有限公司, 北京 100071; 2. 国网电力科学研究院, 江苏 南京 210003)

摘要:为解决煤化工废水处理难题,提高活性焦吸附性能,以5种典型低阶煤为原料,通过回转炉炭化和活化工序制备活性焦,研究活化温度、活化蒸气量和活化时间对活性焦吸附性能的影响,分析了不同活性焦对废水的吸附能力。结果表明:以褐煤为原料制备活性焦时,最佳活化温度为800℃,活化时间为3h,活化蒸气量为1050g;长焰煤最佳活化温度为850℃,活化时间为4h,活化蒸气量为1200g。在最佳条件下,褐煤活性焦的吸附值为36.32mg/g,比长焰煤活性焦吸附值高10%。5种原煤制备的活性焦的比表面积与吸附值没有明显相关性。活性焦的孔容积越大,吸附值越高,造成不同活性焦吸附值差别的主要孔径为2~5nm和5~20nm。

关键词:活性焦;低阶煤;吸附值;孔容积;比表面积;煤化工废水

中图分类号:TD849;X703 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2014)06-0032-04

Preparation and adsorption of activated coke made from low rank coal

MIAO Wenhua^{1,2}, WU Peng^{1,2}, TENG Jilin^{1,2}

(1. Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100071, China;
2. Stated Grid Electric Power Research Institute Nanjing, 210003, China)

Abstract: In order to solve the problems of coal chemical waste water treatment and improve the adsorption of activated coke, taking five typical low rank coals as research objects, the activated coke was prepared through carbonization and activation processes on rotary furnace. The effects of activation temperature, reaction time and amount of steam on activated coke properties were studied. The adsorption capacity of different activated coke was analyzed. The results showed that, when the activated coke was prepared from lignite, the optimum activation temperature was 800℃, the reaction time were 3 hours, the steam were 1050 g. When the raw material was candle coal, the best temperature was 850℃, the reaction time was 4 hours, the steam were 1200 g. Under the optimal condition, the adsorption of activated coke prepared from lignite were 36.32 mg/g which were 10% higher than that of activated coke prepared from the candle coal. The surface area of activated cokes had no significant correlation to the adsorption. The bigger the pore volume, the higher the adsorption. The two parts aperture ranging from 2 nm to 5 nm, 5 nm to 20 nm led to different adsorption of activated coke.

Key words: activated coke; low rank coal; adsorption; pore volume; specific surface area; coal chemical industry waste water

0 引言

低阶煤包括褐煤和低变质烟煤(长焰煤、不黏煤、弱黏煤),中国低阶煤储量丰富,褐煤和低变质烟煤已探明资源储量分别为1334.69亿t和3330.09亿t,分别占全国煤炭资源总量的13.07%和32.61%^[1]。褐煤主要分布在内蒙古和云南,低阶烟煤主要分布在陕西、新疆等地。上述煤种均属

于年轻煤种,具有水分高、热值低、直接燃烧效率低等特点,限制了低阶煤的大规模利用。近年来,随着中国煤化工技术日益成熟,以煤气化为代表的大型煤化工项目陆续在资源地展开^[2]。煤化工项目会产生大量废水,这些废水中含有大量有机污染物,包括酚类、多环芳香族化合物及含氮、氧、硫的杂环化合物等,是一种典型的含难降解有机化合物的工业废水。低阶煤中低温干馏所得半焦具有较多敞开口

收稿日期:2014-09-18;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.008

基金项目:国家科技部科研院所专项基金资助项目(2011EG121189)

作者简介:苗文华(1975—),男,山东莱芜人,高级工程师,硕士,从事低阶煤综合利用研究。E-mail:miaowenhua@sgepri.sgcc.com.cn

引用格式:苗文华,吴鹏,滕济林.低阶煤制备活性焦及其吸附性能研究[J].洁净煤技术,2014,20(6):32-35,41.

MIAO Wenhua, WU Peng, TENG Jilin. Preparation and adsorption of activated coke made from low rank coal[J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 32-35, 41.

隙结构,比表面积较大,表面官能团丰富^[3-4],以半焦为原料制取的活性焦用于废水处理时可高效去除难降解有机物,且生产成本较低。滕济林等^[5]、王宝强等^[6]用管式炉制备活性焦,并对活性焦吸附性能进行研究,结果表明活性焦对焦化废水中酚的去除率可达92%以上,且有良好的脱色性能。罗道成等^[7]将褐煤进行前期处理后与MnO₂混合活化,制备出改性活性焦,该活性焦对废水中Cr(VI)具有很好的吸附能力。李全等^[8]利用流化床工艺制得活性焦,并研究了活性焦对造纸废水的吸附速率和吸附等温线。但上述研究均停留在实验测试阶段,未见大规模工业化生产报道。活性焦制备过程中,既要准确控制实验条件,保证研究成果能为将来的工业放大提供指导,还要分析活性焦各项性能,从而优化活性焦制备参数。笔者选取内蒙古褐煤和陕西、新疆长焰煤为原料,采用回转炉活性焦制备系统,通过调整实验参数,研究活化温度、活化蒸气量和活化时间对活性焦吸附性能的影响,并分析不同活性焦对废水的吸附能力,以期得到高性能活性焦,为工业化装置的设计提供指导。

1 实验条件

1.1 实验原料

实验原料选用3种内蒙古褐煤、1种陕西长焰煤和1种新疆长焰煤,分别命名为HM-1、HM-2、HM-3、CY-1、CY-2。低阶煤工业分析见表1。

表1 低阶煤工业分析 %

煤样	M_t	A_d	V_{daf}	FC_d
HM-1	36.16	15.23	48.80	43.41
HM-2	40.12	13.09	52.69	41.12
HM-3	38.31	19.52	44.15	44.95
CY-1	13.88	14.20	49.49	43.33
CY-2	18.47	11.25	45.98	47.95

由表1可知,低阶煤具有水分高、挥发分高、固定碳相对较低等特点。原煤在干燥和炭化过程中因水分和挥发分逸出会形成初级孔结构,水分和挥发分高有利于活性焦产生丰富孔隙。此外,由于活性焦的孔隙结构需要碳的大分子结构作为骨架,且活化反应会消耗一部分碳,制备活性焦所用原煤的固定碳不宜太低。

1.2 活性焦制备方法

制备活性焦一般以管式炉作为加热装置,但由于反应管容积有限,炉内存在一定温度梯度,活化的

体的流量也较低。为便于精确控制和优化活性焦制备过程参数,实验采用回转炉活性焦制备系统,实验流程如图1所示。回转炉是活性焦制备系统的核心设备,主要由炉体外壳、电加热系统、耐热金属筒、传动系统、电气控制及监测系统部分组成。其中加热系统在横向分成3段,保证所有物料均处于炉体恒温区。

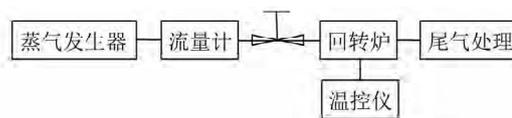


图1 回转炉制备活性焦实验流程

将一定量3~13 mm原煤平稳放入回转炉筒体内,设定回转炉转速为5 r/min,从常温开始以速率5 °C/min升至600 °C恒温0.5 h,继续升温至活化温度,通入蒸气开始活化反应,一定时间后反应结束,待回转炉内物料温度降至常温后取出,称量计算活性焦产率。

1.3 活性焦检测方法

活性焦性能检测主要是煤化工废水化学需氧量(COD)吸附能力测试和活性焦比表面与孔径分布测试。

1) COD吸附能力。室温下,取活性焦(粒径小于0.7 mm)10 g于250 mL锥形瓶中,加入废水150 mL,水焦质量比15:1,废水初始COD值为3100 mg/L。放入摇床内以240 r/min进行静态吸附,静态吸附时间为0.5 h。吸附完成后取样过滤测定滤液中COD质量浓度,计算活性焦吸附容量,公式如下

$$C = 0.15(C_0 - C_1) / 10$$

式中: C 为活性焦吸附值,mg/g; C_0 为废水初始COD值,mg/L; C_1 为吸附后废水COD值,mg/L。

2) 比表面与孔径分布。活性焦比表面积和孔径分布采用美国康塔仪器公司生产的Autosorb iQ吸附仪测定,以N₂为吸附质,在液氮温度(-196 °C)下进行吸附,应用BET方程确定活性焦比表面积,应用分布密度函数理论(DFT)得到活性焦孔径分布,分析结果由联机计算机给出。

2 低阶煤制备活性焦实验

2.1 活化温度对活性焦性质的影响

活化温度是影响煤焦与蒸气反应速率的重要因素之一。温度升高使构成煤的大分子结构中的碳键

易断裂,反应活化能降低,更容易与蒸气反应^[9]。蒸气活化反应为吸热反应,升高温度可提高反应速度,活性焦内部被残余焦油堵塞的孔隙迅速打开,形成丰富的孔隙结构。活化蒸气用量为1050 g,活化时间为3 h时,活化温度对活性焦产率和吸附值的影响如图2所示。

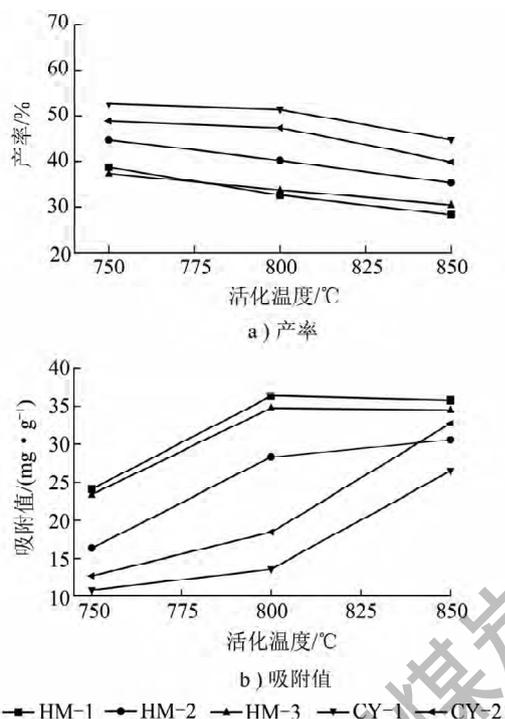


图2 活化温度对活性焦产率和吸附值的影响

一般来说,600 °C干馏所得半焦的气化反应活性较高,但反应速率也受气化温度影响^[10]。煤焦与水蒸气气化反应过程属于典型的非均相吸热反应,煤焦在较高温度下有较高转化率,导致活性焦产率下降。同一温度下,煤的变质程度越高,转化率越低^[11]。由图2a可知,活化温度由750 °C升至800 °C时,褐煤活性焦产率明显降低,而CY-1和CY-2两种长焰煤活性焦的产率变化很小。温度继续上升至850 °C后,褐煤活性焦产率降低幅度小于长焰煤,这是由2类原煤最佳气化反应温度不同所导致。由图2b可知,随着温度的升高,活性焦内部形成更丰富孔隙,比表面积增加,活性焦吸附值也随之升高。活化温度由800 °C升至850 °C时,长焰煤活性焦的吸附值增长缓慢,褐煤活性焦的吸附值明显升高。此外,以长焰煤为原料制备的活性焦对废水COD的吸附值不如褐煤活性焦,这是因为长焰煤变质程度更高,在同样温度下与水蒸气的反应活性较差。

2.2 活化蒸气量对活性焦性质的影响

为提高活性焦吸附值,需将煤焦与水蒸气反应

控制在合适程度,既保证有一定活化深度产生大量孔隙,又不能损失太多碳造成过度活化。当活化温度为850 °C,活化时间为3 h时,分别选取HM-1和CY-2制备活性焦,研究活化蒸气量对活性焦吸附值的影响,结果如图3所示。

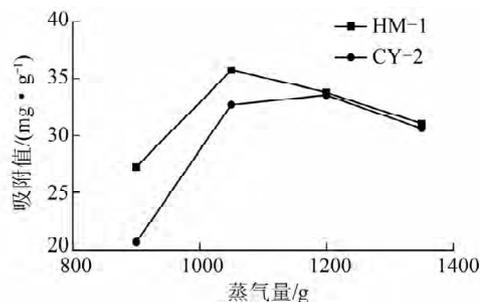


图3 活化蒸气量对活性焦吸附值的影响

由图3可知,蒸气通入量为1050 g时,HM-1吸附值达到最大,继续增加蒸气,碳的损失量增加,活性焦吸附值下降,说明活化过度。CY-2最佳蒸气通入量为1200 g,说明在相同条件下,褐煤对蒸气的利用率比长焰煤更高。

2.3 活化时间对活性焦性质的影响

活化时间是决定活性焦吸附能力的重要因素。与传统煤质活性炭生产方法相比,以低阶煤为原料制备活性焦时,由于反应活性高,活化时间可以大大缩短。当活化温度为850 °C,蒸气量为1200 g时,研究活化时间对HM-1和CY-2活性焦性能的影响,结果如图4所示。

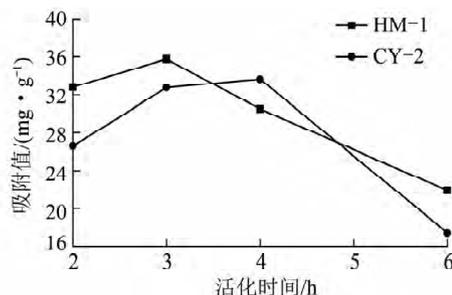


图4 活化时间对活性焦吸附值的影响

由图4可知,活化时间为2 h时,活化反应尚未完成,活性焦孔隙未完全打开,导致吸附值较低;延长活化时间至3 h和4 h时,HM-1活性焦吸附值先升高后下降,说明活化时间为3 h时,褐煤与蒸气能够充分反应;CY-2活性焦吸附值逐步升高,这是活化反应逐步加深的表现。当活化时间为6 h时,2种活性焦吸附值均明显下降,可能是由于随着反应时间延长,煤焦结构有序度增大^[12],煤焦内部孔隙趋向均一,导致活性焦吸附性能降低。

2.4 活性焦应用性能对比

通过研究活化条件对活性焦性能的影响,得到不同原煤制备活性焦的最佳条件,具体见表2。

表2 不同原煤制备活性焦的最佳条件

煤样	活化温度/℃	活化蒸气量/g	活化时间/h	吸附值/(mg·g ⁻¹)
HM-1	800	1050	3	36.32
HM-2	850	1200	3	34.07
HM-3	800	1050	3	34.80
CY-1	850	1200	4	28.69
CY-2	850	1200	4	33.63

由表2可知,不同低阶煤通过活化条件优化实验,可显著提高其吸附值。褐煤活性焦的吸附值明显高于长焰煤活性焦,其中HM-1和HM-3活性焦的吸附值最高,其最佳活化温度均为800℃,蒸气量为1050g,活化时间为3h。与长焰煤相比,褐煤活性焦达到最优吸附效果所需温度更低、蒸气量和时间也更少。因此,对煤化工废水进行吸附处理时,用褐煤制备活性焦更有优势。

3 活性焦吸附能力分析

活化介质、活化时间和活化温度等参数主要对活性焦内部孔隙的发展和形成产生影响,从而导致活性焦吸附能力有所差别。为研究活性焦内部结构特征对其吸附能力的影响,对不同原煤最优条件下得到活性焦的比表面积和孔容积进行测试,结果见表3。

表3 活性焦比表面积和孔容积

煤样	吸附值/(mg·g ⁻¹)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)
HM-1	36.32	562.30	0.921
HM-2	34.07	532.73	0.835
HM-3	34.80	612.02	0.927
CY-1	28.69	459.52	0.598
CY-2	33.63	540.47	0.736

由表3可知,5种原煤制备的活性焦比表面积与吸附值没有明显相关性。活性焦的孔容积越大,吸附值越高。活性焦内部孔隙按孔径大小可分为微孔(<2nm)、中孔(2~100nm)和大孔(>100nm)。选取HM-1和CY-2活性焦,分析不同孔径的孔容积,结果见表4。

表4 活性焦不同孔径的孔容积

煤样	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容积/(cm ³ ·g ⁻¹)				合计
		<2nm	2~5nm	5~20nm	>20nm	
HM-1	562.30	0.153	0.156	0.530	0.082	0.921
CY-2	540.47	0.160	0.083	0.342	0.151	0.736

一般来说,中孔发达的活性焦对大分子物质具有较强吸附能力^[13-14],能有效吸附煤气化废水中的有机物,从而降低废水COD。由表4可知,HM-1活性焦中2~5nm和5~20nm孔隙所占孔容积高于CY-2活性焦,使HM-1活性焦吸附值高于CY-2活性焦。测定活性焦的孔径分布可为优化活性焦制备条件提供参考。

4 结论

以不同低阶煤为原料,采用回转炉制备活性焦,研究活化条件对活性焦性能的影响,并分析活性焦的吸附能力。

1) 褐煤变质程度低,反应活性高,最佳活化温度为800℃,活化时间为3h,活化蒸气量比长焰煤少;长焰煤与水蒸气的反应速率较小,其最佳活化温度为850℃,活化时间为4h。

2) 在最佳活化条件下,褐煤活性焦对废水COD的吸附值高于长焰煤活性焦,活性焦比表面积与其吸附值无明显相关性,造成不同活性焦吸附值有所差别的主要孔径为2~5nm和5~20nm。

3) 实验结果可为活性焦生产装置放大和工艺参数优化提供指导,对解决中国煤化工废水处理难题、推动活性焦行业快速发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] 尚建选,马宝岐,张秋民,等.低阶煤分质转化多联产技术[M].北京:煤炭工业出版社,2013:1-4.
- [2] 刘致强,董睿敏.我国煤炭深加工产业发展现状述评[J].煤炭加工与综合利用,2014(4):7-17.
- [3] 张旭辉,苗文华,白中华,等.褐煤基活性焦制备及吸附处理焦化废水的研究[J].煤化工,2010(5):12-14.
- [4] 宋学平,安洪光,肖永丰,等.内蒙蒙东褐煤制备活性焦的实验研究[J].煤炭转化,2014,37(2):79-81.
- [5] 滕济林,张萌,李若征,等.褐煤活性焦吸附焦化废水[J].环境工程学报,2011,7(10):3827-3832.
- [6] 王宝强,安洪光,滕济林,等.褐煤活性焦的脱色性能试验研究[J].工业水处理,2013,33(2):32-34.
- [7] 罗道成,汪威.改性褐煤活性焦对含铬(VI)废水的处理[J].材料保护,2013,46(1):50-52.

(下转第41页)

额外热载体加热设备; 在利用煤炭燃烧发电/供热前, 低成本提取煤中富含的高价值“油气”, 整个系统经济效益显著; 热解半焦和热载体不需分离, 全部直接燃烧发电, 高温半焦的显热得到完全利用, 系统热效率高; 煤中大部分含硫含氮化合物在热解过程中富集脱除, 燃烧工艺的脱硫脱氮负荷显著降低, 降低了净化系统投资, 提高了净化效率。

参考文献:

- [1] 徐振刚, 刘随芹. 型煤技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2001: 10-15.
- [2] 李元宗, 郑利红, 武利生. 沥青乳化液粘结剂型煤的试验研究[J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(6): 633-634.
- [3] 郭树才. 煤化工工艺学[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 19-26.
- [4] Braginskii O B. Production of ethylene in western european countries[J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1967, 3(8): 607-609.
- [5] Hughmark G A. Power requirements and interfacial area in gas-liquid turbine agitated systems[J]. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 1980, 19(4): 638-641.
- [6] Rammler R W, Luigi K. Synthetic fuels from lurgi coal pyrolysis[J]. Energy Progress, 1982, 2(2): 121-129.
- [7] 李文英, 邓靖, 喻长连. 褐煤固体热载体热解提质工艺进展[J]. 煤化工, 2012, 40(1): 1-5.
- [8] Atwood M T, Schulman B L. The toscoal process - pyrolysis of western coals and lignites for char and oil production[J]. Preprints of Papers American Chemical Society Division of Fuel Chemical, 1977, 22(2): 233-252.
- [9] 高建. 世界各国油页岩干馏技术简介[J]. 煤炭加工与综合利用, 2003(2): 44-46.
- [10] Carlson F B, Yardumian L H, Atwood M T. Toscoal process for low temperature pyrolysis of coal[J]. Transaction of the Society of Mining Engineering of AIME, 1974, 256(2): 128-131.
- [11] 郭树才, 罗长齐, 张代佳, 等. 褐煤固体热载体干馏新技术工业性试验[J]. 大连理工大学学报, 1995, 35(1): 46-50.
- [12] 骆仲决, 王勤辉, 方梦祥. 煤的热电气多联产技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 15-22.
- [13] 方梦祥, 骆仲决, 王勤辉, 等. 循环流化床热电气三联产装置的开发和应用前景分析[J]. 动力工程, 1997, 17(4): 21-27.
- [14] 方梦祥, 岑建孟, 王勤辉, 等. 25MW 循环流化床热、电、煤气多联产装置[J]. 动力工程, 2007, 27(4): 635-639.
- [15] 王勤辉, 骆仲决, 方梦祥, 等. 12兆瓦热电气多联产装置的开发[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(2): 141-146.
- [16] 王勤辉, 方梦祥, 岑建孟, 等. 循环流化床热电气焦油多联产技术的研究与开发[C]//第一届中国循环流化床燃烧理论与技术学术会议暨全国电力行业 CFB 机组技术交流服务协作网第六届年会论文集. 张家界: 中国电力企业联合会, 2007: 57-61.
- [17] 王俊琪, 方梦祥, 刘耀鑫, 等. 以循环灰热解为基础的热电气多联产技术的开发与进展[J]. 能源工程, 2004(2): 39-43.
- [18] 温亮, 岑建孟, 石振晶, 等. 气化床炉温对热电气焦油多联产技术的影响[J]. 动力工程, 2009, 29(8): 789-793.
- [19] 岑可法, 骆仲决, 方梦祥, 等. 新颖的热、电、燃气三联产装置[J]. 能源工程, 1995(1): 17-19, 30.
- [20] Fang M, Luo Z, Li X *et al.* A multi-product cogeneration system using combined coal gasification and combustion[J]. Energy, 1998, 23(3): 203-212.
- [21] 岑建孟, 方梦祥, 王勤辉, 等. 煤分级利用多联产技术及其发展前景[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 88-94.
- [22] 郭慕孙. 煤拔头工艺[C]//中国科学院第九次院士大会报告汇编. 北京: 科学出版社, 1998: 202-204.
- [23] 张秋民. 褐煤热解提质技术与多联产构想[C]//2010中国新型煤化工发展及示范项目进展论坛文集. 北京: 中国煤炭学会煤化工专业委员会, 2010: 43-51.
- [24] 姚建中, 郭慕孙. 煤炭拔头提取液体燃料新工艺[J]. 化学进展, 1995, 7(3): 205-208.
- [25] 崔丽杰, 姚建中, 林伟刚. 喷动-载流床中粒径对内蒙霍林河褐煤快速热解产物的影响[J]. 过程工程学报, 2003, 3(2): 104-108.
- [26] 王杰广, 吕雪松, 姚建中, 等. 下行床煤拔头工艺的产品产率分布和液体组成[J]. 过程工程学报, 2005, 5(3): 241-245.
- [27] 王杰广. 下行循环流化床煤拔头工艺研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2004: 165-172.
- [28] Wang J, Lu X, Yao J *et al.* Experimental study of coal topping process in a downer reactor[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44(3): 463-470.
- [29] 梁永煌, 游伟, 章卫星. 关于我国褐煤提质技术的应用现状及存在问题的解决方案[J]. 化肥设计, 2012, 50(6): 1-9.
- [30] 苑卫军, 李建胜, 郭健. 褐煤提质系统若干问题的探讨与分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2009(4): 37-39.
- [31] 苑卫军, 王辉, 李见. 褐煤热解提质系统的煤气净化及脱硫[J]. 能源工程, 2013(6): 57-60.
- [32] 陈钢, 黄学群. LCC 低阶煤转化提质技术的开发与应用[J]. 化肥设计, 2011, 49(5): 7-11.

(上接第35页)

- [8] 李全, 张永奇, 王洋. 流化床制活性焦用于水处理的研究[J]. 煤炭转化, 2008, 31(2): 74-77.
- [9] 王婧, 张忠孝, 金晶, 等. 中国典型煤种煤焦水蒸气气化反应特性研究[J]. 上海理工大学学报, 2009, 31(2): 139-144.
- [10] 吴鹏, 朱书全, 王娜, 等. 热解温度对型煤半焦气化反应活性的影响[J]. 煤炭转化, 2010, 33(4): 35-39.
- [11] 文芳. 热重法研究煤焦 H₂O 气化反应动力学[J]. 煤炭学报, 2004, 29(3): 350-353.
- [12] 刘铁峰, 房倚天, 王洋. 不同彬县焦的水蒸气气化反应动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(2): 161-165.
- [13] 苗文华, 张旭辉, 姜军清, 等. 活性焦孔径分布对 COD 吸附及脱色能力的影响[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(2): 47-50.
- [14] 张守玉, 吕俊复, 岳光溪, 等. 煤种及炭化条件对活性焦孔隙结构的影响[J]. 煤炭学报, 2003, 28(2): 167-172.