多膛炉活化颗粒活性炭的实验研究

傅 翔¹² ,王 鹏¹² ,梁大明¹² ,王薇薇³ ,付稼兴³

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院 北京 100013;

2. 煤炭科学研究总院 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室 北京 100013;

3. 北京协宇科技有限公司 北京 100191)

摘要: 为制备饮用水深度净化专用活性炭,以太西无烟煤为原料,经炭化后在内径为0.4572~m 的单层活化炉进行活化。研究了活化温度、蒸汽用量、反应时间对活性炭性能的影响。研究发现: 反应温度对活性炭的活化影响最明显,活化温度为 $960~^{\circ}$ 时制得的活性炭碘值较高。较适宜的反应时间为4~h 左右。在相同的反应温度和反应时间下,较大的蒸汽用量制得的活性炭碘值较好。最终制得活性炭碘值 $\geq 900~mg/g$,CCl $_4~$ 吸附率 $\geq 65~^{\circ}$ 强度 $\geq 90~^{\circ}$ 。

关键词: 颗粒活性炭; 多膛炉; 活化; 蒸汽用量; 反应时间; 反应温度

中图分类号: TD849; TQ424

文献标识码: A

文章编号: 1006 - 6772(2012) 05 - 0045 - 04

Activation of granular activated carbon in multiple hearth furnace

FU Xiang^{1 2} ,WANG Peng^{1 2} ,LIANG Da-ming^{1 2} ,WANG Wei-wei³ ,FU Jia-xing³

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry China Coal Research Institute Beijing 100013 China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Environment Protection China Coal Research Institute Beijing 100013 China; 3. CSE Technology (Beijing) Co. Ltd. Beijing 100191 China)

Abstract: In order to prepare special activated carbon for advanced treatment of drinking water activate Taixi anthracite in single layer multiple hearth furnace whose internal diameter is 0. 4572 m. Investigate the influence of activation temperature steam consumption activation time on nature of activated carbon. The results show that affecting the most to the nature of activated carbon is activation time activated carbon time and temperature at large steam consumption time is around 4 h. Under the same condition of activation time and temperature at large steam consumption the better the iodine value of activated carbon which is greater than or equal to 900 mg/L adsorption rate for CCl₄ and hardness is respectively greater than or equal to 65 percent and 90 percent.

Key words: granular activated carbon; multiple hearth furnace; activation; steam consumption; activation time; activation temperature

中国的水资源缺乏现状及日益严格的饮用水 水质标准使越来越多的企业开始重视饮用水净化 及污水处理。活性炭具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积,对水中溶解的有机物,如苯类化合物、

收稿日期: 2012 - 09 - 08 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 国家科技部国际合作项目(2010DFB62870)

作者简介: 傅 翔(1974—) 男 重庆人 工学硕士 工程师 从事碳材料研究和应用工作。

引用格式: 傅 翔 Æ 鵬 梁大明 筹.多膛炉活化颗粒活性炭的实验研究[J].洁净煤技术 2012 ,18(5):45 —48.

酚类化合物等具有较强的吸附能力,而且对用生物法及其它方法难以去除的有机物,如色度、表面活性物质、除草剂、合成染料、胺类化合物及许多人工合成的有机化合物都有较好的去除或回收效果。目前活性炭吸附法是世界上最完善的饮用水净化技术,在中国水处理领域应用市场很大[1-3]。

中国目前尚未有用于饮用水深度净化的专用活性炭。而市场上用于水净化的柱状活性炭、破碎炭与国外的直接压块煤基活性炭相比,不仅资源利用率低、生产成本高,且生产过程对环境的污染大。因此,开发出适合中国饮用水深度净化的专用活性炭是保证中国饮用水安全,并在一定程度上缓解中国水资源紧张的有效方法之一。

传统的活性炭采用斯列普炉进行活化。斯列普炉能耗较大活化阶段产生的大量含有活化介质和热能的尾气通常直接排入大气。这样既浪费了能源又污染了环境。国外大型活性炭生产企业选择多膛炉对活性炭进行活化产生的活化尾气通过外设的后燃室充分燃烧产生的余热回收从而达到绿色环保、节能降耗的效果^[4]。在生产或再生时产率比斯列普炉高产量容易上规模从而产生明显的经济效益。

实验利用 1 台内径为 0. 4572 m 的单层活化炉, 做了 3 个批次(实验 1 2 3)的活化实验。通过控制 活化温度、蒸汽用量、反应时间制备饮用水专用活 性炭。

1 实 验

1.1 原 料

采用太西无烟煤,制备炭化料^[4]。表1为炭化料的基本分析数据。

项目	数值
挥发分/%	3. 50
灰分/%	3.50
水分/%	2. 50
含硫量/%	0.31
颗粒尺寸/mm	4. 72 ~ 5. 07
硬度/%	98. 20
表观密度/(g • L ⁻¹)	625. 00

表 1 炭化料的基本分析

1.2 实验设备

多膛炉炉膛为单层 Herreshoff 批量反应单

元^[5]。加热方式为利用天然气 - 空气燃烧器在面积为 0.064 m² 的燃烧室预先点燃加热。燃烧产物从耙臂上方的切向入口进入反应室。燃烧室的燃烧器配备了一个 Honeywell 紫外线(UV) 火焰安全燃烧器控制系统。反应过程中,后燃烧室不点火燃烧,烟气通过一段管道排入后燃烧室,再依靠自然引风从烟囱排出。烟囱配有 1 台风阀,控制炉膛出口压力。利用压力计检测炉膛压力,并记录在日志表里。采用 1 台蒸汽锅炉提供所需蒸汽。

若要反应室烟气达到预定温度和浓度,就必须控制个别成分的流量。燃烧室燃烧器的天然气流量测量采用 Fisher - Porter 转子流量计。空气流量测量使用 Sierra 仪表公司的 Innova - Flo 涡节流量计。蒸汽流量利用直读式孔板流量计和压力计测量。燃烧室的温度应控制在 1000 ~ 1100 ℃,通过手动调节天然气和空气流量,可以改变反应室的温度。烟气在燃烧室停留时间约为 1.5 s。反应室顶部可开启,便于检视及清扫。炉膛不加隔板,以便燃烧烟气和水蒸气与炭化料直接接触。

反应室配备了 4 根耙臂 ,每根耙臂带有 $2 \sim 3$ 个耙齿 $^{[6-9]}$ 。当耙臂转动时 ,耙齿来回往复地翻搅整个炉床 (0.158 m^2) 上的原料 ,以保证充分接触。实验时 ,中轴的转速恒定为 3.8 r/min 且可以调节 ,以便于控制活性炭的出料速度。

炉窑反应室装有 2 根热电偶 ,其中位于耙臂上方的测量气体温度; 另一根装在炉床凹槽里 ,用来测量炉床温度。实验过程中 ,使用 1 台便携式记录仪进行温度的检测和记录。反应室出口的 O₂ 和 CO₂ 干基浓度要定期检测。利用 Fyrite 便携式分析仪对气体采样及分析。原料自炉床上部的侧滑道落入反应室。侧滑道连接一个可拆卸的漏斗 ,当进料完毕后 ,可将漏斗移走并用管帽盖紧。

1.3 实验步骤

进料之前,通过操作燃烧器进行过量空气燃烧,并使用便携式分析仪测量烟气中的 O_2 含量,以确定空气与燃气的适当比例。当反应室温度达到目标温度时 将物料沿侧滑道倒入耙臂旋转的轨迹范围内。关闭滑道,调节风阀使炉窑反应室保持微证压 $\Gamma^{[9-11]}$ 。

进料后 1 h 内,使用便携式取样分析器检测反应室烟气,显示有 0_2 存在。之后继续减少空气流量直到还原气氛建立为止。反应进行 120 min 后,停止耙臂旋转,开始定时取样,从炉床表面舀出约

100~g 样品 通过炉窑侧门移入镀锌铁罐。为防止热炭在取样过程中氧化 ,每个样品罐都需预先经过 N_2 置换处理。样品装罐并盖紧之后 ,再进行水浴冷却处理。样品检测碘值、 CCl_4 值以及表观密度等数据。

2 结果与讨论

同一批样品做了3批实验,其中调节不同的活化时间、活化温度、蒸汽流量。表2为活性炉活化实验数据。

	以 - /山江// /山门// / / / / / / / / / / / / / / / /											
项目	时间/	空气流量/	蒸汽流量/	蒸汽压	气体温	炉床温	表观密度/	水分/	挥发分/	灰分/	碘值/	CCl ₄ 吸附
₩ □	min	(kg • h ⁻¹)	(kg • h ⁻¹)	力/kPa	度/℃	度/℃	(g • L ⁻¹)	%	%	%	(mg • g ⁻¹)	率/%
实验1	250	83. 75	26. 07	48. 9	989	867	480	1.5	5. 50	5. 60	990	58. 9
	281	83. 09	26. 07	48. 9	988	869	460	1.2	4. 69	8.75	1010	70.6
	313	82. 65	25. 81	48. 2	987	871	430	1.4	6. 80	10. 87	1050	70. 6
实验2	302	81. 99	31. 29	51. 7	956	836	500	1. 3	4. 38	7. 50	905	56. 5
	333	81.99	31. 14	51.7	959	837	480	0.8	6. 62	9.00	945	58. 9
	358	82. 21	30. 71	51.7	959	838	460	1. 2	8. 01	9. 26	930	57. 2
	271	97. 41	47. 31	96. 5	981	849	490	3. 8	0. 13	7. 45	987	72. 8
实验3	301	97. 86	47. 31	96. 5	979	850	460	2.0	4. 63	9. 17	1018	69. 7
	331	97. 40	48. 24	96. 5	981	852	450	2, 2	9. 55	10.68	1052	75. 3
	361	88. 16	46. 38	96. 5	958	850	440	1. 2	8. 99	8. 26	1080	83. 4

表 2 活性炉活化实验数据

2.1 反应时间对碘值的影响

图 1 为碘值与反应时间的关系

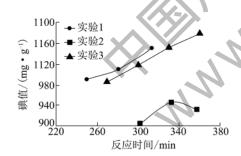


图 1 碘值与反应时间关系

实验 1 3 的活化温度均较高 ,实验 2 的活化温度较低。由图 1 可以看出 在活化温度较高时 随着反应时间的延长 ,碘值增加。而活化温度较低时 ,所需活化时间相应要长 ,碘值增加幅度不大 ,并且随着时间的延长 ,碘值出现下降趋势。可以推断在较低温度下 ,活化并不彻底。因此 ,对不同的活化温度 都有一个最佳的活化时间 ,过度延长活化时间是无益的 ,并且影响活性炭的产品得率和设备生产能力。

2.2 反应温度对碘值的影响

图 2 为反应温度对碘值的影响。由图 2 可以看

傅 翔等: 多膛炉活化颗粒活性炭的实验研究

出 实验 2 + 960 $^{\circ}$ 是转折点,低于 960 $^{\circ}$ 时,碘值随着温度的升高而增加,一旦超过 960 $^{\circ}$ 碘值出现下降趋势。因此活化温度应控制在 960 $^{\circ}$ 。实验 3 中反应温度主要集中在 980 $^{\circ}$,由于空气流量较大,活性炭的氧化较彻底,造成活性炭烧蚀,从而使微孔向大孔发展,碘值下降幅度较大。实验 1 中,反应温度集中在 990 $^{\circ}$,由于空气流量降低,活性炭氧化程度减弱,活性炭能保持一定的微孔,因此碘值较高。由图 2 可以看出,无烟煤制备碘值较高的活性炭温度应控制在 980 $^{\circ}$ 附近,同时需要严格控制空气流量和蒸汽量。

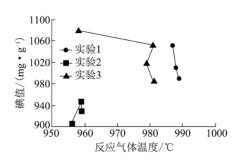


图 2 反应温度与碘值的关系

2.3 反应时间对 CCl₄ 吸附的影响 图 3 为反应时间对 CCl₄ 吸附的影响。由图 3

可以看出。实验 1 2 样品中 CCl₄ 吸附率随反应时间延长先升后降。这主要是由于活化反应中活性炭的微孔不断增多,CCl₄ 分子较大无法进入微孔,导致吸附率下降。而实验 3 中随着反应时间延长,许多微孔在高温活化条件下逐渐形成中孔,有利于 CCl₄ 的进入吸附,因此出现先降后升的情况。

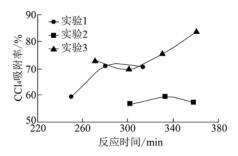


图 3 反应时间对 CCI₄ 吸附的影响

2.4 活性炭得率与碘值的关系 样品得率的计算公式为

样品得率(%) =
$$\frac{进料灰分(%)}{样品灰分(%)} \times 100\%$$

表 3 为活性炭得率与碘值的关系。从表 3 可以 看出 随着活性炭碘值的增加 ,活性炭产品的得率 逐渐下降。实验的情况基本符合活性炭的碘值和 孔容积随着烧失率的增加而增加的规律。通过强 度检测 ,发现实验 1 中活化 313 min 的活性炭强度 为 99. 8% 实验 3 中活化 361 min 的活性炭强度为 98. 9% ,能达到饮用水用活性炭要求。

	活性炭得率与碘值的关系
表 3	

项目	时间/min	碘值/(mg • g ⁻¹)	得率/%	强度/%
	250	990	62. 5	
实验1	281	1010	40. 0	
	313	1050	32. 2	99. 8
	302	905	46. 7	
实验 2	333	945	38. 9	
	358	930	37. 8	100
	271	007	46.00	
	271	987	46. 98	
实验3	301	1018	38. 17	
大和 3	331	1052	32. 77	
	361	1080	38. 93	98. 9

3 结 论

(1) 使用多膛炉活化太西煤为原料的炭化料,

制得用于饮用水深度净化的活性炭,指标为碘值 ≥900 mg/g,CCl₄吸附率≥65% 强度≥90%。

- (2)使用多膛炉活化时,在炉内压力、转速、投料量相对稳定的情况下,活化温度至关重要。最佳活化温度为960 ℃,活化时间为4~6 h;多膛炉内温度过高,活性炭容易过度活化,造成活性炭产品指标下降,同时对炉床和设备不利;温度过低,活化效果不佳,生产的产品不合格。
- (3)活性炭的出料速度可通过调节中轴转速和 耙臂上的耙齿数量来改变。
- (4)由于煤种不同,其中含有的挥发分、灰分及 硫含量不同,需要在操作中不断观察调节,形成适 合不同煤种生产活性炭的最佳工艺参数。

参考文献:

- [1] 许景文. 水处理用活性炭[J]. 净水技术 1988 7(4):19-22.
- [2] 芮旻 伍海辉 朱斌. 饮用水深度处理中活性炭的筛选试验 研究[J]. 给水排水 2005 31(1):27 32.
- [3] 梁大明. 用于饮用水深度净化的煤基生物活性炭 [1]. 洁净 煤技术 2008 14(6):25-28.
- [4] 韩振先 朱水兰 赵素卿. 以太西煤为原料制取定型颗粒活性炭的研究[J]. 林产化工通讯 1988(5): 14 19.
- [5] Charles F. Von Dreusche Jr. Ramsey. High Temperature Multiple Hearth Furnace Structures [P]. US patent: 3419254 ,1968 10 31.
- [6] 傅翔. 多膛炉在活性炭工业上的应用[J]. 洁净煤技术, 2012 18(4):57-60.
- [7] Charles F. Von Dreusche "Ir. "Ramsey. Appratus and Method for Distributing Material being Processed over a Furnace Hearth Floor [P]. US patent: 3905757 1978 – 09 – 16.
- [8] Stuart S. Spater. Method and Apparatus for Regenerating and Manufacturing Activated Carbon [P]. US Patent: 4115317, 1978 -09-19.
- [9] Nichols engineering & Res Corp. Methods and Apparatus for Regeneration of Granular Activated carbon [P]. GB patent: 941635 1963 – 11 – 13.
- [10] Hanceford L Allen William W Berry Robert W Leifried. Regeneration of activated carbon [P]. US patent: 4407725, 1983 -10-04.
- [11] 琚成新 宫玉川. 多膛炉焙烧钼精矿的温度调节与控制 [J]. 中国钼业 2010 24(5):28-31.