

黏结性烟煤制备球形活性炭的研究

靳 瑛¹, 冯立君²

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024;
2. 山东泰安思源生物科技有限公司, 山东 泰安 271000)

摘要: 在煤基球形活性炭的制备过程中, 生球预氧化条件很大程度上决定了球形炭的球形度和物化特性。以山西柳林华晋焦煤集团焦煤为原料, 研究了活性炭制备过程中预氧化、炭化、活化等工艺参数对活性炭质量的影响。结果表明: 预处理温度为 200 ℃, 预处理时间 3 h, 炭化终温 700 ℃, 炭化升温速率 4 ℃/min, 活化温度 800 ℃, 活化时间 7 h 时, 制得的活性炭球形度完整, 物化性能优良, 活性炭的碘值为 770.18 mg/g, 亚甲基蓝值为 64.24 mg/g。随着预处理时间的增加, 活性炭的强度和产率都增大。试验结果对煤基球形活性炭的生产具有一定的指导意义。

关键词: 活性炭; 黏结性; 烟煤; 预处理; 炭化; 活化

中图分类号: TD849; TQ424.1+1

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2012)06-0035-04

Preparation of spherical activated carbon from caking bituminous coal

JIN Ying¹, FENG Li-jun²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Siyuan Biological Technology Co., Ltd., Taian 271000, China)

Abstract: During the preparation of coal-based spherical activated carbon, the preoxidation condition of green pellet largely decide the sphericity and physicochemical characteristics of spherical active carbon (SAC). Taking the caking coal from Huajin Coking Coal Group in Liulin, Shanxi as raw material, research the influence of preoxidation, carbonization, activation and the like on the characteristics of activated carbon. The results show that under the condition of pretreatment temperature 200 ℃, processing time 3 hours, final carbonization temperature 700 ℃, carbonization heating rate 4 ℃/min, activation temperature 800 ℃, activation time 7 hours, the active carbon have orbicular sphericity and great physicochemical characteristics. The iodine value of active carbon is 770.18 mg/g and the iodine adsorption value is 64.24 mg/g. The intensity and yield of active carbon increase with the length of pretreatment time. The results provide reference for the production of coal-based spherical activated carbon.

Key words: activated carbon; caking property; bituminous coal; pretreatment; carbonization; activation

活性炭作为优良的吸附剂、催化剂和催化剂载体, 已广泛用于制糖、医药、食品、化工、国防、环保、农业等领域^[1-3]。球形活性炭 (spherical activated

carbon) 与其他形状活性炭相比, 具有良好的物理-力学性能和吸附性能, 其特点是: 球形有良好的滚动性, 在固定床反应器中填充密度均匀, 能承受较大

收稿日期: 2012-09-21 责任编辑: 白娅娜

作者简介: 靳 瑛 (1956—), 女, 山西晋城人, 高级实验师, 1986 年毕业于太原工学院, 本科, 现为太原理工大学化工学院过程装备与控制工程系教师。

引用格式: 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.

的动、静压力,受力均匀,对被吸附净化的介质流动阻力小;当用于沸腾床吸附设备时,具有表面光滑、形状规整、力学强度高、比表面积大、耐磨损、耐腐蚀、长期使用掉屑少、产品杂质少等特点^[4-8]。

球形活性炭按原料不同可分为3类:沥青基、高分子基和煤基球形活性炭^[9]。沥青基和高分子基原料成本高,大规模生产存在一定难度;煤基球形活性炭是俄罗斯于20世纪90年代初开发并投入生产的一种球形活性炭,作为口服解毒剂、杀菌绷带、治疗腹泻剂等使用,并已在血液净化方面进入临床应用^[10-12]。近年来随着工业生产的发展,煤基活性炭在环境保护领域发挥着越来越重要的作用,国内外需求量越来越大,已成为人类改善自身生存环境不可缺少的吸附材料。目前以煤为原料制备球形活性炭存在机械强度差、球形度低、灰分高等缺点,限制了其进一步应用,有待研究改善。

1 试验条件

1.1 试验原料及试验设备

原料:山西柳林焦煤;

设备:SK2-6-10K型开启式管式电阻炉,智能程序控温仪(PTC-3),DLⅢ型智能颗粒强度测定仪,SSA-4300孔径及比表面积分析仪。

1.2 试验流程

煤质球形活性炭制备过程中的生球预氧化、炭化和活化在SK2-6-10K型开启式管式电阻炉内进行,加热炉示意如图1所示。

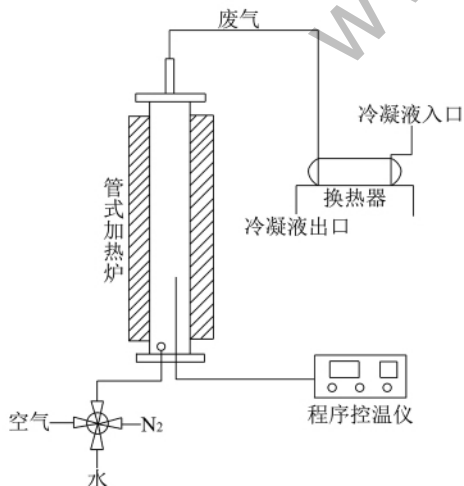


图1 开启式管式电阻炉示意

温度由智能程序控温仪(PTC-3)控制。煤质球形活性炭制备流程如图2所示。

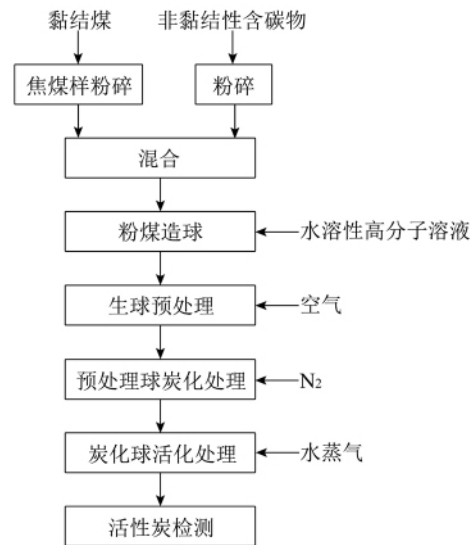


图2 煤质球形活性炭制备流程

1.3 试验方法

依据GB/T 7702.6—2008《煤质颗粒活性炭试验方法》测定活性炭的碘吸附值和亚甲基蓝吸附值。采用DLⅢ型智能颗粒强度测定仪测定活性炭的强度,SSA-4300孔径及比表面积分析仪于77 K下测定活性炭的N₂吸附等温线,用BET法测定比表面积,BJH法测定活性炭的孔径分布和孔容积。所得球形活性炭样品的炭收率计算公式如下

$$\text{炭收率} = (\text{产物质量} / \text{原料质量}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

煤质活性炭原料一般采用孔隙率较高的低阶煤(如长焰煤)和高阶煤(如无烟煤),制备过程中需加入焦油或沥青作为黏结剂,一般只能挤条成型,生产条形活性炭。黏结性烟煤在各种煤中孔隙率最低,比表面积较小,炭化过程中350~450℃存在一个塑性区,使煤料软化、熔融,同时不断释放出挥发分,只能得到孔隙分布不均、密度过低、机械强度差、颗粒间互相黏结的活性炭。因此,用黏结性烟煤制备活性炭的关键是“破黏”,即采用适宜的方法,排除煤颗粒在塑性区内发生的急剧膨胀与颗粒间的相互黏结^[13]。通常采取对生球先进行弱氧化处理,控制适宜的升温速度,添加其他惰性组分等方法来得到结构致密、强度高、易活化的球形炭^[14]。本文通过研究生球预处理条件对活性炭质量的影响,以提高活性炭的比表面积和强度。

2.1 预处理温度对活性炭质量的影响

将原煤破碎至95%以上可通过0.074 mm筛网

的煤粉,将煤粉在盘式滚球机中制备成生球。制备过程喷少许一定浓度的水溶性高分子化合物溶液以增强前期生球的强度。将100 g生球放入开启式管式炉内,对生球进行预处理,预处理条件为:空气流量8.83 mL/s,预处理时间3 h,预处理温度分别为150、180、200、230 ℃和250 ℃。将预处理后的生

球进行高温炭化、活化后制备成活性炭,对活性炭进行检测,分析预处理温度对活性炭质量的影响。炭化条件设为: N_2 流量8.77 mL/s,升温速率4 ℃/min,炭化温度700 ℃,停留2 h;活化条件设为:汽炭比0.42,活化温度800 ℃,停留7 h。预处理温度对活性炭质量的影响如图3所示。

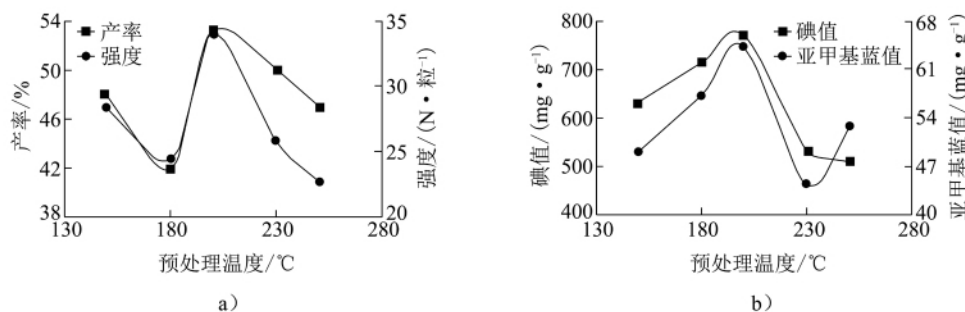


图3 预处理温度对活性炭质量的影响

由图3a)可知,活性炭的强度与成球产率均随着预处理温度的升高呈先减小后增加再减小的趋势,都在200 ℃时达到最高值。这是由于在150 ℃时,生球预处理初期,活性炭强度主要由水溶性高分子决定,使得此时活性炭产品强度较高;随着温度的升高,高分子软化、分解失去黏结性,生球强度下降。当温度升至200 ℃时,所得产品中未发现黏结现象,且产品表面光滑没有裂纹出现,可见此温度下煤颗粒表面得到很好的氧化,形成一层较硬氧化膜,所得产品质量较好。当温度升高到230 ℃时,产品的强度和产率开始下降,至250 ℃时达到最低,且在较少颗粒表面出现细微裂纹,这可能是由于预处理温度的升高对氧化膜造成了一定程度的破坏。

由图3b)可知,随着预处理温度由150 ℃升高到200 ℃时,活性炭的碘值由633.31 mg/g升高到最大值770.18 mg/g,增幅为21.61%,可能是由于煤粉中部分小分子的挥发和水溶性高分子的分解形成了一定数量的孔隙;而后活性炭碘值随着预处理温度的升高而降低,在250 ℃时达到最小值为511.47 mg/g。随着预处理温度由150 ℃升高到200 ℃时,活性炭的亚甲基蓝值由49.06 mg/g升高到最大值64.24 mg/g,增幅为30.94%,而后随着预处理温度的升高,亚甲基蓝值呈先降低后增加的趋势,在230 ℃时达到最小值为44.53 mg/g;可能是由于随着温度的升高,煤发生熔融软化,孔径有变化。因此,在其他条件不变的情况下,预处理温度选为200 ℃较为适宜。

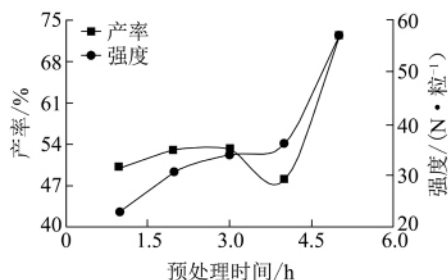
2.2 预处理时间对活性炭质量的影响

预处理时间也是影响生球预处理的一个重要因素。首先将生球放入开启式管式炉内,对生球进行预处理,预处理条件为:生球100 g,空气流量8.83 mL/s,预处理温度200 ℃,预处理时间分别为1、2、3、4 h和5 h。将预处理后的生球进行高温炭化、活化后制备成活性炭,对活性炭进行检测,分析预处理时间对活性炭质量的影响。炭化条件设为: N_2 流量8.77 mL/s,升温速率4 ℃/min,炭化温度700 ℃,停留时间2 h;活化条件设为:汽炭比0.42,活化温度800 ℃,停留时间7 h。预处理时间对活性炭质量的影响如图4所示。

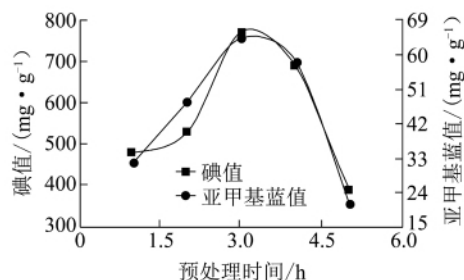
由图4a)可知,活性炭的强度和产率都随着预处理时间的增加而增大。预处理时间由1 h增加到5 h时,活性炭的强度由23.0 N/粒增加到57.1 N/粒,增幅为148.26%,活性炭产率从50.0%增加到72.3%,增幅为44.60%。

由图4b)可知,活性炭的碘值和亚甲基蓝值都随着预处理时间的增加呈先升高后下降的趋势。当预处理时间由1 h增加到3 h时,活性炭的碘值由476.71 mg/g增加至770.18 mg/g,增幅为61.56%,活性炭的亚甲基蓝值由32.21 mg/g增加到64.24 mg/g,增幅为99.44%。随着预处理时间的继续增加,活性炭的碘值和亚甲基蓝值逐渐下降,当预处理时间为5 h时,活性炭的碘值为391.5 mg/g,降幅为49.17%;活性炭的亚甲基蓝值为21.53 mg/g,降幅为66.49%。产生这种情况的原因可能是,在适宜的预处理温度下,随着预处理时间的增加,煤颗

粒表面形成的氧化膜越坚固,活性炭产品的强度越大,由于颗粒表面的氧化膜比较坚固,可形成的孔隙较少,活化过程中通入的气流不能顺利进入颗粒



内部,从而打开内部孔隙,导致活性炭产率升高,而碘值和亚甲基蓝值降低,吸附性能较差。综合考虑选取预处理时间为3 h较为适宜。



a)

b)

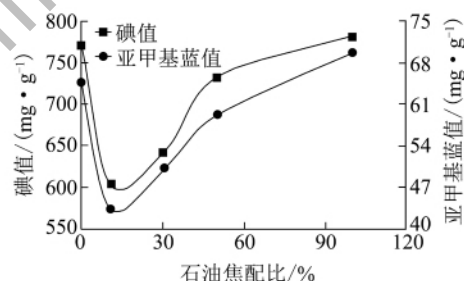
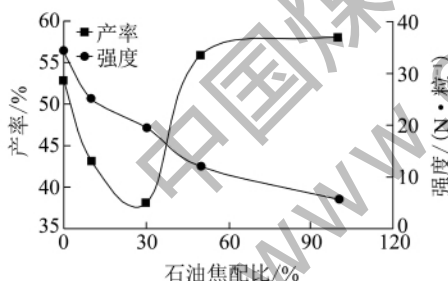
图4 预处理时间对活性炭质量的影响

2.3 惰性组分配比对活性炭质量的影响

为了降低黏结性煤颗粒在炭化过程中黏结,制造球形活性炭时,向黏结性烟煤中加入惰性组分,如石油焦、黏结性煤、无烟煤等。试验在制造球形活性炭时向黏结性焦煤中添加石油焦以降低其黏性,逐渐增加石油焦配比,考察惰性组分配比对活性炭质量的影响。

首先将原煤和石油焦分别破碎至95%以上可通过0.074 mm筛网的煤粉,然后按照石油焦分别为0、10%、30%、50%和100%的配比制备成生球,

以考察石油焦对比对活性炭质量的影响。将生球放入开启式管式炉内,对生球进行预处理后,在隔绝空气的条件下进行高温炭化,使用物理活法制成活性炭,对活性炭进行检测,分析石油焦对比对活性炭质量的影响。预处理条件为:空气流量8.83 mL/s,预处理时间3 h,预处理温度200 °C;炭化条件设为:N₂流量8.77 mL/s,升温速率4 °C/min,炭化温度700 °C,停留2 h;活化条件设为:汽炭比0.42,活化温度800 °C,停留7 h。石油焦对比对活性炭质量的影响如图5所示。



a)

b)

图5 石油焦对比对活性炭质量的影响

由图5a)可知,随着石油焦配比的增加,活性炭强度呈下降趋势,当石油焦配比由0增加到100%时,活性炭强度由34.0 N/粒降至5.4 N/粒,降幅为84.12%;当石油焦配比由0增加到30%时,活性炭产率由52.5%降至38.3%,降幅为27.05%,而后随着石油焦配比的增加,活性炭产率增大,当石油焦配比为100%时,活性炭产率达到最大值为58%。随着石油焦配比的增加,生球颗粒间的黏结现象逐渐减弱,由于石油焦的含碳率较高(>80%),所以活性炭产率呈先下降后上升的趋势;随着石油焦配比的增加,活性炭产品强度逐渐降低。

由图5b)可知,随着石油焦配比的增加,活性炭

碘值和亚甲基蓝值均呈先降低后升高的趋势。当石油焦配比由0增加到10%时,活性炭碘值由770.18 mg/g降至602.5 mg/g,降幅为21.77%,活性炭亚甲基蓝值由64.24 mg/g降至43.27 mg/g,降幅为32.64%;而后随着石油焦配比的增加,活性炭碘值和亚甲基蓝值逐渐增大,当石油焦配比为100%时,活性炭碘值、亚甲基蓝值分别达到最大,为782.03、69.70 mg/g。因此,石油焦的加入在一定程度上可减小生球炭化时颗粒间的黏结现象,但是其吸附能力会下降,随着石油焦配比的增加,所得活性炭的机械强度下降较大。

(下转第52页)

电有限责任公司的 2 台 300 MW CFB 锅炉为例,通过近几年的技术改造,连续安全稳定运行周期超过 300 d,其中 1 号锅炉连续不间断运行最长周期达 479 d。

4 结 语

综上所述,某新建电厂如果选择煤粉炉 Π 形布置,其制粉系统的选择需慎重,由于校核煤种具有严重结渣倾向,运行中结渣风险较高。如果选择煤粉炉塔式布置配风扇磨,其造价与 CFB 锅炉相当或更高。从投资费用、系统配置、运行费用、稳定运行情况等方面综合考虑,煤粉炉不论从锅炉本身还是辅机配置都存在较大风险,建议炉型选择 CFB 锅炉为宜。

参考文献:

- [1] 余洁. 中国燃煤工业锅炉现状[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(3): 89-91, 113.
[2] GB/T 7562—2010, 发电煤粉锅炉用煤技术条件[S].

(上接第 38 页)

3 结 论

以具有黏结性的山西柳林焦煤为原料,采用对生球进行弱氧化处理、控制适宜的升温速度和添加惰性组分等办法,解决了生球在炭化期间颗粒间相互黏结的问题,研究了预处理工艺和惰性组分添加量对活性炭质量的影响。结果表明:最佳的空气氧化预处理条件为:预处理温度 200 ℃,预处理时间 3 h,炭化终温 700 ℃,炭化升温速率 4 ℃/min,活化温度 800 ℃,活化时间 7 h,制得的活性炭球形度完整,物化性能优良。试验结果对球形活性炭的工业生产有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] Ho T C, Lee Y, Chu H W, et al. Modeling of mercury desorption from activated carbon at elevated temperatures under fluidized/fixed bed operations[J]. Powder Technology, 2005, 151(1-3): 54-60.
[2] 甘琦,周昕,赵斌元,等. 成型活性炭的制备研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(1): 61-63, 68.
[3] 邢宝林,张传祥,潘兰英,等. 高比表面积煤基活性炭的制备及其吸附性能的研究[J]. 洁净煤技术, 2008, 14

- [3] 方文沐. 燃料分析技术问答(第 3 版)[M]. 北京: 中国电力出版社, 2005.
[4] 陈振龙. 2 种典型锅炉结渣问题分析和对策研究[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(5): 70-73.
[5] 蒋敏华,肖平. 大型循环流化床锅炉技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2009.
[6] 李百宁. 煤质对循环流化床锅炉燃烧工况的影响[J]. 电站系统工程, 2006, 22(4): 35.
[7] 黄中,肖平,江建忠,等. 循环流化床锅炉燃料的优选[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(6): 43-46, 80.
[8] 柳正军. 煤质对 440t/h 循环流化床锅炉影响试验与分析[J]. 节能, 2008(2): 33-35.
[9] 吴剑恒. 降低循环流化床锅炉飞灰可燃物的探讨与实践[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(1): 68-73.
[10] 范新宽. 煤源煤质确定和锅炉炉型选择的分析[J]. 电力建设, 1999(11): 26-28.
[11] 岑可法,倪明江,骆仲泱,等. 循环流化床锅炉理论与运行[M]. 北京: 中国电力出版社, 1997.
[12] 郑刚. 煤质变化对循环流化床锅炉燃烧影响及应对措施[J]. 山东煤炭科技, 2007(4): 21-23.
[13] 张勇. 循环流化床锅炉的技术特点分析[J]. 大众标准化, 2008(S2): 45-46.
[1] : 85-88.
[4] 沈曾民,张文辉,张学军,等. 活性炭材料的制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
[5] 巩志坚,冯立君,蔡涛,等. 内蒙古霍林河褐煤热力初步改质研究[J]. 洁净煤技术, 2012, 18(1): 34-37.
[6] 韩彬,周美华,荣达. 稻草秸秆活性炭的制备及其表征[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 828-832.
[7] 陈樑,方智利,刘中华. 磷酸活化褐煤制备活性炭影响因素研究[J]. 煤炭转化, 2004, 27(4): 64-68.
[8] 赵丽媛,吕剑明,李庆利,等. 活性炭制备及应用研究进展[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(11): 2914-2919.
[9] 李书荣,王玉科,张文辉,等. 内蒙古准格尔超纯煤制备活性炭试验研究[J]. 洁净煤技术, 2003, 9(4): 50-52.
[10] 钱慧娟. 国内外活性炭生产和市场回顾与展望[J]. 林产化工通讯, 2001, 35(6): 30-33.
[11] 古可隆. 活性炭的应用(一)[J]. 林产化工通讯, 1999, 33(4): 37-40.
[12] 古可隆. 活性炭的应用(三)[J]. 林产化工通讯, 1999, 33(6): 43-45.
[13] 刘瑞兴. 粘结性烟煤制取球形活性炭[J]. 现代化工, 1986, 6(3): 67-68, 57.
[14] 酃冰. 粘结性烟煤制造球形活性炭的生产工艺[J]. 新型碳材料, 1987(3): 53-57.