

微波辐照下炭材料升温特性试验研究

姜晓威,王会刚,李龙之,闫雨昆

(山东科技大学 机械电子工程学院,山东 青岛 266590)

摘要:为研究微波功率、活性炭粒径、载气流速对活性炭升温规律的影响,利用微波加热综合试验平台进行活性炭微波加热升温试验,研究了不同因素下活性炭的升温特性。结果表明:相同前提下,随着微波功率的增大,2种活性炭(木质活性炭、煤质活性炭)的升温速率不断加快,最高温度随之提高,微波功率从240~400 W时,木质活性炭在10~16 min平均温度增幅达93℃,明显大于煤质活性炭;增加粒径导致木质活性炭达到的最终温度有所降低,且升温速率减小;提高载气流速可减缓木质活性炭的升温速率并降低其最高温度。获取最高活性炭温度的最佳工况为微波功率 P 为400 W、活性炭粒径 $d \leq 1$ mm、载气流速 Q 为60 L/h。

关键词:炭材料;微波;升温特性;粒径

中图分类号:TK01

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)05-0062-05

Heating characteristics of carbon-based materials under microwave irradiation

JIANG Xiaowei, WANG Huigang, LI Longzhi, YAN Yukun

(College of Mechanical and Electronic Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: To study the effect of microwave power, particle size and carrier gas flow rate on temperature-rising behavior of activated carbon, the heating experiments of activated carbon are conducted using microwave heater. The results reveal that the heating rate of wooden activated carbon and coal-based activated carbon increases with the increase of microwave power. The highest temperature is also improved as microwave power rise. When the power increases from 240 W to 400 W, the average temperature obtained by wooden activated carbon has a rise up to 93℃ at the period of 10-16 min. Such difference in wooden activated carbon is significantly greater than that in coal-based activated carbon. Increasing particle size of wooden activated carbon results in a decrease in the heating rate and final temperature. Further, heating rate and the maximum temperature are slowed down with increasing the carrier gas flow rate. The favorable conditions for temperature-rising of activated carbon with microwave heating are microwave power of 400 W, activated carbon particle size of ≤ 1 mm and carrier gas flow rate of 60 L/h.

Key words: carbon material; microwave; temperature-rising characteristics; particle size

0 引 言

炭材料是将有机物加热到一定温度后热解,排除部分碳元素以外的其他元素而形成的高碳固体^[1]。含炭材料既具有金属材料的导电性,又同陶瓷材料一样耐热、耐腐蚀,同时其本身分子结构多种多样有较高的弹性模量及较强的还原性,还兼具耐

摩擦、抗辐射、减震降噪等特性^[2]。结合微波加热特点,含炭材料在催化反应中可起到加快反应速率、缩短反应时间、推进反应进程、降低反应成本的作用^[3],近些年广泛应用于微波加热催化反应试验中,其中以活性炭的应用最为主要。常规加热方法在加热过程中热量会通过热传导、热对流和热辐射等方式传递^[4]。在从被加热物体表面逐步传递到

收稿日期:2017-01-13;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.05.012

基金项目:山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(BS2014NJ014);青岛市应用基础研究计划资助项目(15-9-1-34-jch)

作者简介:姜晓威(1992—),男,山东威海人,硕士,从事微波干燥褐煤技术研究。E-mail:493105535@qq.com。通讯作者:李龙之,讲师,博士。E-mail:lilongzhi630@163.com

引用格式:姜晓威,王会刚,李龙之,等.微波辐照下炭材料升温特性试验研究[J].洁净煤技术,2017,23(5):62-66.

JIANG Xiaowei, WANG Huigang, LI Longzhi, et al. Heating characteristics of carbon-based materials under microwave irradiation[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(5): 62-66.

物体内部的过程中,热量不可避免的存在损失,从而产生温度梯度,致使升温过快时物体加热不均匀,且加热效率低^[5-6]。微波加热原理与常规加热原理不同,微波场中的电流是高频交变电流,由其所生成的电磁场的方向随时间不断变化,同时极性分子也不断改变其排列,在这个过程中分子间相互碰撞摩擦产生大量的热从而使介质温度升高^[7-8]。所以使用微波加热技术较常规加热方式存在加热速度快、加热对象具有选择性、内部加热方式使物料升温迅速且均匀、“非热效应”促进化学反应的进行等优势^[9-10]。本文利用微波加热方式,以木质活性炭和煤质活性炭为研究对象,对含炭材料在微波场中的升温特性进行研究,掌握其升温特性和调控规律,为后续利用含炭材料催化相关反应提供基础数据。

1 活性炭的制备

采用微波加热制备活性炭的方法,利用 KOH 化学活化原理,采用炭化活化一体法,在炭化温度 600 ℃、炭化时间 60 min、活化温度 700 ℃、活化时间 0.5 h 的条件下制得活性炭样本。化学活化法工艺流程如图 1 所示。

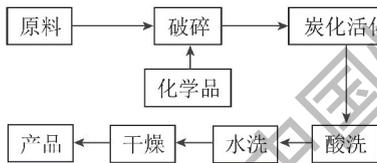


图1 化学活化工艺流程

Fig.1 Chemical activation process

活性炭制备试验在微波加热综合试验平台上进行,平台主要包括微波加热装置、反应装置、测温装置、尾气吸收装置等,微波的发射功率在 0 ~ 3 kW 并连续可调,通过微波控制系统可以进行微波功率、加热时间、温度等参数的设定。立式管状反应器为石英制品,利用聚四氟乙烯材质的固定支架将反应器安置于微波炉腔体中心位置,并且在距离 40 mm 的高度内置多孔石英布风板用于承载床料。K 型热电偶作为主要测温元件,其测温窗口为 0 ~ 1 300 ℃。试验系统示意如图 2 所示。

试验流程如下:向石英反应器中送入氮气,通过转子流量计控制氮气流量,在通入氮气 20 min 后,装填定量经 KOH 活化剂均匀浸渍并破碎的椰壳或原煤于石英反应器并密封固定,调节微波炉功率进行炭化活化处理。最后将制备的 2 种活性炭经酸

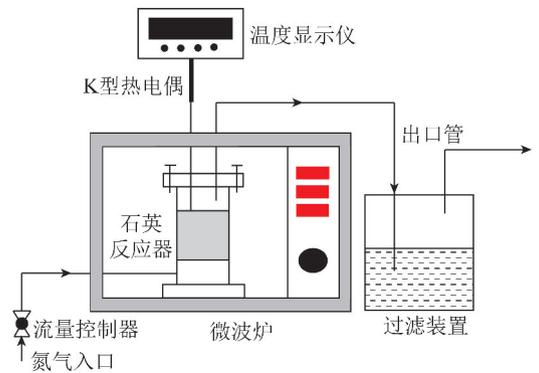


图2 微波炭化制备活性炭试验系统示意

Fig.2 Schematic diagram of microwave char preparation of activated carbon experiment system

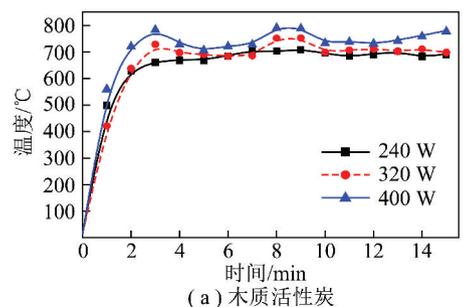
洗、热水洗、蒸馏水洗后放入烘箱,在 120 ℃ 左右进行烘干后研磨成不同粒径 ($d \leq 1$ mm、 $1 < d \leq 2$ mm、 $2 < d \leq 3.35$ mm) 进行筛分并对木质活性炭和煤质活性炭分别标记保存封样。

活性炭升温测试同样在图 2 所示的微波加热综合试验平台上进行。

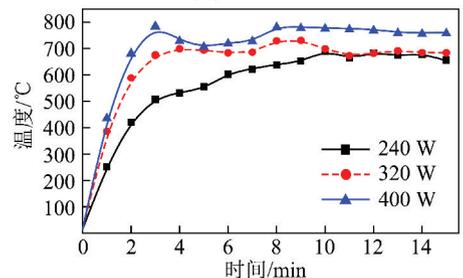
2 结果与讨论

2.1 微波功率对活性炭升温规律的影响

为研究不同微波功率下活性炭升温特性,分别选用上述 2 种活性炭(质量 10 g、粒径 $1 < d \leq 2$ mm),设定载气流速 $Q = 60$ L/h,微波功率 240、320、400 W 进行升温试验,结果如图 3 所示。



(a) 木质活性炭



(b) 煤质活性炭

图3 微波功率对木质活性炭和煤质活性炭升温行为的影响

Fig.3 Influence of microwave power on temperature-rising behavior of wood activated carbon and coal activated carbon

由图3可知,木质和煤质活性炭在0~2 min温度增加很快。这是由于活性炭中的极性分子在微波电磁场作用下以每秒数十亿次的频率进行取向运动,造成分子间剧烈的碰撞和摩擦快速产生热量。当活性炭达到较高温度后温度增加变得缓慢并趋于稳定。2种活性炭的升温速率都随着微波功率的增加而提高,所以达到相同温度微波功率的增加可减少加热时间。当微波功率为240 W时,木质活性炭最大温度为711℃,10~16 min温度稳定后的平均温度为691℃。煤质活性炭最大温度为693℃,10~16 min温度稳定后的平均温度为678℃;而当微波功率为400 W时,木质活性炭最大温度为798℃,10~16 min温度稳定后的平均温度为784℃,煤质活性炭最大温度781℃,10~16 min温度稳定后的平均温度为758℃。因此木质活性炭床体的整体温度更高。

通过比较木质活性炭及煤质活性炭微波辐射升温特性曲线可知,在同等工况下,木质活性炭升温速率大于煤质活性炭,且能达到更高的温度。这可能是由于2种活性炭的成分含量以及本身结构不同所致。以椰壳为原料通过化学活化法制备的木质活性炭具有优异的结构性能,如活化过程中容易得到大量的微孔和表面官能团、高的比表面积,而煤质活性炭的比表面积普遍比木质活性炭小,炭化后呈石墨化结构^[11-12],这些结构上的差异可能会对活性炭的升温行为造成影响。在成分含量上木质活性炭(灰分含量3.5%左右)较煤质活性炭(灰分含量30%左右)有较低的灰分含量和高含碳量,由于碳的比热容小于灰分的比热容,因此在同等试验条件下木质活性炭升温较快且最高温度较高。

因此,通过增大微波功率可以提高活性炭的整体温度和升温速率,并且活性炭灰分、碳的含量以及本身结构的不同也会对活性炭的升温速率和达到的最高温度有较大影响。

鉴于木质活性炭良好的升温特性,后续试验将以木质活性炭作为研究对象研究其他因素对活性炭升温规律的影响。

2.2 粒径对木质活性炭升温规律的影响

试验按规定分别称取3种粒径(一级粒径 $d \leq 1$ mm、二级粒径 $1 < d \leq 2$ mm、三级粒径 $2 < d \leq 3.35$ mm)木质活性炭质量10 g,设定载气流速60 L/h、微波功率400 W,对上述3组试样分别进行微波升温试验,结果如图4所示。

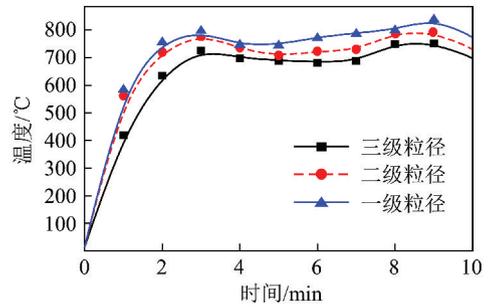


图4 木质活性炭粒径对活性炭升温行为的影响

Fig. 4 Influence of wooden activated carbon particle size on temperature-rising behavior

由图4可知,在0~2 min活性炭的升温速率较快,达到一定温度后,温度反而下降,5~6 min时间段又开始上升,直到8~9 min时间段温度达到最高点。比较不同粒径活性炭升温特性可知,随着活性炭粒径的增大,活性炭升温速率反而减小,且能达到的最高温度降低。这种差异是由于随着活性炭粒径的减小,单个活性炭颗粒的体积随之减小,而微波场对物质的加热为内部加热,活性炭颗粒体积的减小增大了活性炭颗粒的内外温差,促进其整体温度的提高;随着活性炭颗粒体积减小,活性炭床层在升温过程中各颗粒之间的传热阻力也减小,热损失降低,造成其最高温度升高。

可见粒径越大对活性炭的升温越不利,因此选用适宜的活性炭粒径可提高木质活性炭升温速率及其最高温度。

2.3 载气流速对木质活性炭升温规律的影响

在活性炭的微波加热升温试验中,为防止活性炭在加热过程中燃烧,通入惰性气体 N_2 作为保护气,这不可避免的要带走部分热量,从而对活性炭升温造成影响。试验选取3组木质活性炭颗粒(质量10 g,粒径 $1 < d \leq 2$ mm),在微波加热功率400 W条件下,对3组样本进行载气流速分别为40、60、80 L/h的微波加热升温试验,试验结果如图5所示。

由图5可知,随着载气流速的增大,木质活性炭所能达到的最高温度相对降低。当载气流量为40 L/h时,活性炭最高温度为792℃;60 L/h时,最高温度为753℃;载气流速升至80 L/h时,最高温度降至662℃。这可能是由于在活性炭质量、粒径和微波功率相同的情况下,微波能量除大部分被活性炭吸收使活性炭温度上升外,有一部分能量被用于对流、辐射等热损失中,而载气流速的增加则加剧了热损失,使活性炭的最终温度降低。

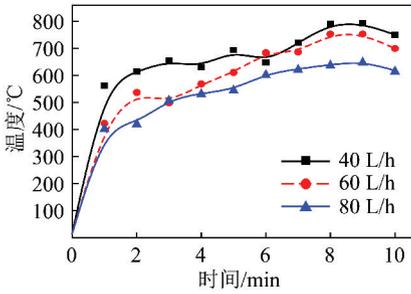


图5 载气流速对木质活性炭升温的影响

Fig. 5 Influence of carrier gas flow rate on wooden activated carbon heating behavior

2.4 活性炭升温规律的正交分析

考察了微波功率(A)、活性炭粒径(B)、载气流

速(C)3个试验因素,同时考虑了微波功率与活性炭粒径(A×B)、微波功率与载气流速(A×C)、活性炭粒径与载气流速(B×C)的交互作用,共计考察3个因素3个交互作用。因此,选用正交表L27(3¹³)安排试验^[13]。试验因素及水平见表1,木质活性炭正交分析见表2。

表1 试验因素及水平

Table 1 Experimental factors and levels

水平	A/W	B/mm	C/(L·h ⁻¹)
1	240	d≤1	40
2	320	1<d≤2	60
3	400	2<d≤3	80

表2 木质活性炭微波加热L27(3¹³)正交分析

Table 2 Orthogonal analysis of wooden activated carbon microwave heating L27(3¹³)

试验号	A/W	B/mm	A×B	A×B C/(L·h ⁻¹)	A×C	A×C	B×C	空列	空列	B×C	空列	空列	最高温度/℃
1	240	d≤1	1	1	40	1	1	1	1	1	1	1	744
2	240	d≤1	1	1	60	2	2	2	2	2	2	2	750
3	240	d≤1	1	1	80	3	3	3	3	3	3	3	713
4	240	1<d≤2	2	2	40	1	1	2	2	3	3	3	695
5	240	1<d≤2	2	2	60	2	2	3	3	1	1	1	705
6	240	1<d≤2	2	2	80	3	3	1	1	2	2	2	700
7	240	2<d≤3	3	3	40	1	1	3	3	2	2	2	711
8	240	2<d≤3	3	3	60	2	2	1	1	3	3	3	759
9	240	2<d≤3	3	3	80	3	3	2	2	1	1	1	742
10	320	d≤1	1	3	40	2	3	1	2	3	1	2	723
11	320	d≤1	2	3	60	3	1	2	3	1	2	3	755
12	320	d≤1	3	3	80	1	2	3	1	2	3	1	748
13	320	1<d≤2	1	1	40	2	3	2	3	1	3	1	753
14	320	1<d≤2	2	1	60	3	1	3	1	2	1	2	756
15	320	1<d≤2	3	1	80	1	2	1	2	3	2	3	737
16	320	2<d≤3	1	2	40	2	3	3	1	2	2	3	765
17	320	2<d≤3	2	2	60	3	1	1	2	3	3	1	758
18	320	2<d≤3	3	2	80	1	2	2	3	1	1	2	721
19	400	d≤1	3	2	40	3	2	1	3	2	1	3	733
20	400	d≤1	3	2	60	1	3	2	1	3	2	1	753
21	400	d≤1	3	2	80	2	1	3	2	1	3	2	759
22	400	1<d≤2	1	3	40	3	2	2	1	3	3	2	792
23	400	1<d≤2	1	3	60	1	3	3	2	1	1	3	792
24	400	1<d≤2	1	3	80	2	1	1	3	2	2	1	761
25	400	2<d≤3	2	1	40	3	2	3	2	1	2	1	752
26	400	2<d≤3	2	1	60	1	3	1	3	2	3	2	841
27	400	2<d≤3	2	1	80	2	1	2	1	3	1	3	651
Y ₁	724.33	742.00	754.77	744.11	740.88	749.11	732.22	750.66	740.88	748.33	729.66	746.22	760.00
Y ₂	746.22	743.44	734.77	732.11	763.22	736.22	744.11	734.66	745.33	754.55	742.66	750.33	732.88
Y ₃	759.33	744.44	744.44	753.66	725.77	744.55	753.55	744.55	743.66	727.00	757.55	733.33	737.00
R _j	35.00	2.44	20.00	21.55	37.45	12.89	21.33	16.00	5.50	27.55	27.89	17.00	27.12

Y_{jn} 为某一因素和水平条件下各指标值和的平均数, R_j 为某因素各种水平条件下的极大值与极小值的差, 它反映了第 j 列因素水平变动时试验指标的变动幅度。 R_j 越大, 说明该因素对试验指标的变动幅度大, 也越重要。依据极差 R_j 的大小排出因素的主次顺序为: C、A、B×C、A×B、A×C。由于单因素 A、C 对试验指标的影响大于其交互作用 A×C, 因此可不考虑此交互作用对试验指标的影响; A、B×C 因素对试验指标的影响强于 A×B, 因此在此处只考虑 B×C 的交互作用。为了挑选 B×C 的搭配水平, 将其所有搭配列出, 见表 3。

表 3 B×C 二元表
Table 3 (B×C) binary table

因素	C ₁	C ₂	C ₃
B ₁	2 200	2 358	2 220
B ₂	2 240	2 253	2 198
B ₃	2 228	2 258	2 114

由表 3 可知, 试验因素 B、C 最优的搭配是 B₁C₂。考虑到试验因素间交互作用的影响可得本试验的最优水平组合为 A₃B₁C₂, 即由木质活性炭微波加热正交试验数据的极差分析可得, 最高活性炭温度的最佳试验工况为微波辐射功率 400 W、活性炭粒径 ≤1 mm、载气流速 60 L/h, 与上文试验结果基本相同。

3 结 论

1) 在同一试验工况下随着微波功率升高, 一定时间内 2 种活性炭的升温速率不断加快, 最高温度随之升高。

2) 在 0~2 min 内 2 种活性炭的升温速率很快, 当活性炭达到较高温度后温度增加变得缓慢并趋于某一稳定温度, 在此基础上增大木质活性炭粒径会降低活性炭的升温速率和最高温度。

3) 随着载气流量的增大, 木质活性炭所能达到的最高温度和试验整体温度相对降低。

4) 运用正交分析并考虑各因素的交互作用可获取微波加热活性炭最高温度的最佳试验工况为微

波辐射功率 400 W, 活性炭粒径 ≤1 mm, 载气流速 60 L/h。

参考文献 (References):

- [1] 黄先亮. 炭素材料的应用现状及发展[J]. 炭素技术, 2013, 32(1): 25-30.
HUANG Xianliang. The current situation and development trend of the carbon materials[J]. Carbon Techniques, 2013, 32(1): 25-30.
- [2] HONG Y D, LIN B Q, ZHU C J, et al. Effect of microwave irradiation on Petrophysical characterization of coals[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 102: 1109-1125.
- [3] 宋耀欣, 储少军. 微波加热在冶金碳热还原中的应用研究现状[J]. 铁合金, 2006, 37(6): 8-12.
SONG Yaoxin, CHU Shaojun. Current situation of study on the microwave radiation in metallurgical carbon thermal reduction[J]. Ferro-Alloys, 2006, 37(6): 8-12.
- [4] 周越. 微波干燥氢氧化铝及锰碳合金球的工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011: 18-21.
- [5] HARAHSEH M A I, KINGMAN S W. Microwave-assisted leaching—a review[J]. Hydrometallurgy, 2004, 73(3): 189-203.
- [6] 卢凯. 微波的原理及特点[J]. 农业机械化与电气化, 2007(1): 61-62.
LU Kai. The principle and characteristics of microwave[J]. Agricultural Mechanization and Electrification, 2007(1): 61-62.
- [7] CLARK D E, FOLZ D C, WEST J K. Processing materials with microwave energy[J]. Materials Science & Engineering A, 2000, 287(2): 153-158.
- [8] 王绍林. 微波知识问答[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 1-10.
- [9] 梁玉石. 硫精矿微波直接辐射焙烧试验研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012: 35-39.
- [10] 张天琦, 崔献奎, 张兆镛. 微波加热原理、特性和技术优势[J]. 筑路机械与施工机械化, 2008, 25(7): 9-14.
ZHANG Tianqi, CUI Xiankui, ZHANG ZHAOtang. Principle, characteristics and technical superiority of microwave heating[J]. Road Machinery & Construction Mechanization, 2008, 25(7): 9-14.
- [11] ZHAN M, PAN G, WANG Y, et al. Ultrafast carbon nanotube growth by microwave Irradiation[J]. Diamond & Related Materials, 2017, 77: 65-71.
- [12] 李凯. 微波加热配加碳酸钙高碳锰铁粉固相脱碳显微结构研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012: 37-40.
- [13] 曹盈盈. 材料微波加热的计算机模拟仿真研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011: 23-38.