

长焰煤基柱状活性炭的制备方法研究

马飞龙¹ 刘 丹¹ 石 双¹ 查春梅² 刘晓燕¹ 张 瑞¹

(1.宁夏宝塔化工中心实验室(有限公司),银川 750000;2.银川能源学院,银川 750000)

摘 要 以单一长焰煤种为原料,采用预氧化和二次炭化技术对原料煤和炭化料进行处理,制备出中大孔发达的煤基柱状活性炭。通过扫描电子显微镜(SEM)和物理吸附仪(BET)对样品的形貌和孔结构进行分析,讨论了炭化与活化条件对中大孔活性炭制备的影响。结果表明:预氧化温度为 250℃、3h,粘合剂、水和煤粉三者的捏合比例为 31:6:63,炭化温度 500℃、40min,活化温度 850~900℃、1.5~2.0h 时,制备出孔径分布在 10~130nm 之间的中大孔活性炭样品。

关键词 长焰煤,活性炭,预氧化,二次炭化

Study on preparation of long flame coal-based columnar AC

Ma Feilong¹ Liu Dan¹ Shi Shuang¹ Zha Chunmei² Liu Xiaoyan¹ Zhang Rui¹

(1.Ningxia Baota Chemical Center Laboratory (Limited), Yinchuan 750000;
2.Yinchuan Energy College, Yinchuan 750000)

Abstract Using a single type of coal as raw material, the coal base columnar activated carbon (AC) with medium and large holes was prepared by preoxidation and secondary carbonization. Through scanning electron microscope (SEM) and physical adsorber (BET), the morphology and pore structure of the samples were analyzed, and discussed the effects of charring and oxidation conditions on the preparation of medium and large pore AC. The results shown that the pre-oxidation temperature was 250℃, 3h, the kneading ratio of binder, water, and coal powder was 31:6:63, the carbonization temperature was 500℃, 40min, and the activation temperature was 850~900℃, 1.5~2.0h. The medium and large pore AC samples were prepared and the aperture was distributed between 10~130nm.

Key words long flame coal, activated carbon, preoxidation, secondary carbonization

活性炭作为一种广泛应用的环保吸附材料^[1-4],在工业生产和日常生活中具有重大意义。宁夏作为世界最大的煤基活性炭生产基地,主要利用优质太西煤作为活性炭生产原料。长焰煤属低变质煤种,具有水分、挥发分和焦油含量高的特性^[5-10],在生产柱状煤基活性炭时,存在制粉安全性差,炭化料成型难等问题^[11-13]。现有技术是将长焰煤作为辅料用于活性炭孔径调配^[14-17],而未有采用单一长焰煤种开展活性炭生产的报道。

随着我国环保执法力度空前增大,环保领域对活性炭的需求激增^[15]。长焰煤制得活性炭具有中大孔发达的特性^[16-18],在医药、化工、石油炼化等领域具有广泛应用^[19-22],其作用是其他煤基活性炭难以替代的。本研究以单一长焰煤为原料,采用预氧化和二次炭化技术,探讨了长焰煤制备活性炭的工艺条件和产品性能,为煤基中大孔活性炭生产提供

参考技术方案。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

长焰煤,宁夏回族自治区某煤矿;碘液;盐酸;淀粉溶液;亚甲蓝溶液;磷酸二氢钾;磷酸氢二钠;重铬酸钾溶液;四氯化碳溶液;五水合硫酸铜;硫代硫酸钠溶液。

精密温度控制器(WK-2 型)、微电脑综合吸附仪(WK-2 型),鹤壁市华通分析仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9101-2SA 型),上海鸿都电子科技有限公司;搅拌器,上海约迪机械设备有限公司;多功能低温干馏仪,鹤壁市力达仪器有限公司;干馏炉(整机),河南鑫科分析仪器有限公司;振动研磨机,丹东北苑仪器设备有限公司;压条机(整机),滕州市大正液压设备有限公司;小试炭化

炉(整机)、小试活化炉(整机),鹤壁市华通分析仪器有限公司。

1.2 原料煤预氧化实验

采集宁夏某煤矿长焰煤进行制样分析,称取 1000g 煤样放入干馏炉内,在 250℃ 进行预氧化处理 1~5h。制样后按照煤炭工业分析标准测试水分、灰分、挥发分、焦油量等指标。

1.3 原料捏合配比实验

利用球磨机将预氧化煤样制粉(95%以上通过 180 目),以 28:12:60、30:5:65、30:10:60、31:6:63、32:8:60 的比例将煤粉与煤焦油、水掺和后搅拌均匀,压条风干,观察炭条表面光滑度。

1.4 二次炭化实验

称取 20g 最佳炭条装炉,在 400℃、430℃、460℃、500℃ 和 550℃ 温度下,分别进行 20min、30min、40min、50min、90min 和 120min 的二次炭化正交试验,制样检测碘值、亚甲蓝、强度和四氯化碳等指标。

1.5 活化实验

称取 200g 最佳炭化料,在水蒸汽量为 10 mL/min,时间为 1h、1.5h、2h 和 2.5h 下,分别做 800℃、850℃、900℃ 和 950℃ 的活化正交试验,制样检测与炭化料的相同指标,分析活化样品的性能特征。

2 结果与讨论

2.1 原料煤预氧化实验分析

原料和预氧化料的检测结果见图 1。由图可知,预氧化 250℃、3h,原料水分、挥发分和焦油分别降至 0.76%、5.90% 和 6.55%,固定碳提高至 80.23%,达到炭化料制粉的要求。

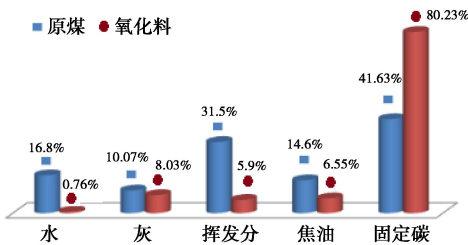


图 1 原煤与预氧化料的分析对比图

2.2 压条捏合配比实验分析

压条捏合配比实验结果见表 1。由表 1 可知,焦油、水、煤三者的捏合配比为 31:6:63 时,制得的炭条外观优良,未见有裂纹和不紧实现象。

表 1 压条捏合比例及结果

编号	焦油:水:煤	外观状态
①	28:12:60	未成型
②	30:5:65	未成型
③	30:10:60	成型,良好
④	31:6:63	成型,优
⑤	32:8:60	成型,质地较软

2.3 二次炭化正交试验

通过二次炭化正交试验,制样检测碘值、亚甲蓝、强度和四氯化碳等指标,结果见图 2。由图可见,随着温度和时间增长,炭化料各指标先缓递增后激减,但总体条件有所降低,说明预氧化有助于降低炭化条件;高温导致活性炭内部结构破坏,炭化料指标激减。结果表明,炭化条件为 40min、500℃ 时,炭化料的碘值、亚甲蓝值、四氯化碳吸附率、强度指标最佳,分别达到 436mg/g、37.0mg/g、15.6% 和 93.7%。

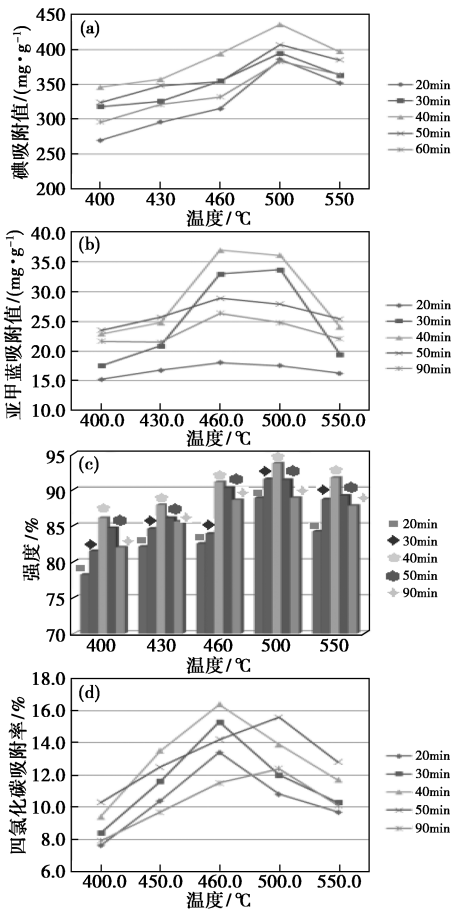


图 2 二次炭化正交试验后制样的碘值、亚甲蓝、强度和四氯化碳检测结果对比图

[(a) 碘吸附值; (b) 亚甲蓝吸附值; (c) 强度; (d) 四氯化碳吸附率]

2.4 活化实验分析

通过活化实验,制样检测碘值、亚甲蓝、强度和四氯化碳等指标,结果见图 3。由图可见,随活化时间与温度的增长,活化料的性能呈先升后降的趋势;活化条件为 1.5~2.0h,850~900℃时,制样碘值、亚甲蓝值、四氯化碳值和强度均达到最高,分别为 796mg/g、210mg/g、60.4%和 95.7%。

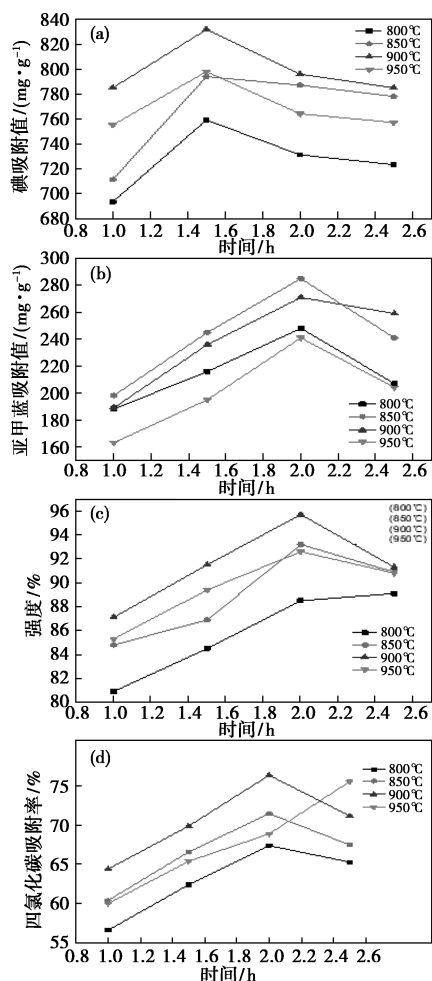


图 3 活化实验后制样的碘值、亚甲蓝、强度和四氯化碳检测结果对比图

[(a)碘吸附值;(b)亚甲蓝吸附值;(c)强度;(d)四氯化碳吸附率]

2.5 活性炭表征分析

图 4 为试样在不同放大倍数下得到的 SEM 图和物理吸附测试图。由图可见,最佳工艺条件下制得活性炭具有足够的孔隙分布,以中孔和大孔分布较为广泛,在 10~130nm 之间,而且空隙分布较均匀,符合长焰煤基活性炭特性。

3 结论

(1)预氧化处理可有效预脱除长焰煤水分、挥发分、焦油,与二次炭化制备工艺结合可制得优良的炭

化料。

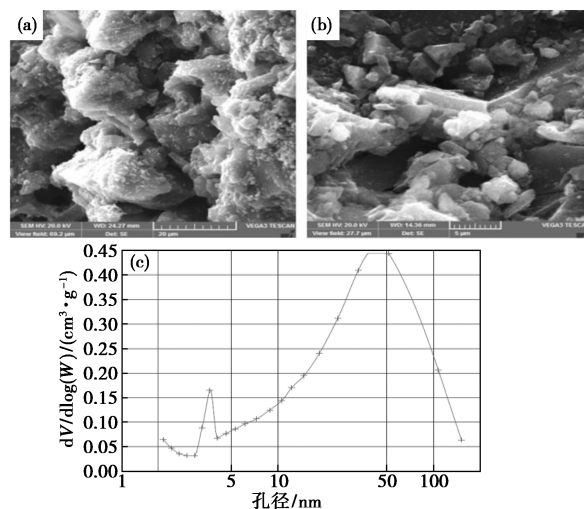


图 4 试样的 SEM 图(a—b)和物理吸附测试图(c)

[(a)×2000;(b)×5000]

(2)粘结剂、水、煤的捏合比为 31:6:63,炭化条件为 40min、500℃,活化条件为 1.5~2.0h,850~900℃时,可制备出中大孔发达的长焰煤活性炭。

(3)采用预氧化和二次炭化工艺,可有望解决工业生产中长焰煤炭化成型难题,同时对降低炭化与活化条件,节本降耗具有重要意义。

参考文献

- [1] 张兆春,管清佩.长焰煤净化印染污水的研究[J].煤炭分析及利用,1994,9(2):25-29.
- [2] 张兆春,王海军,李风起,等.长焰煤吸附焦化废水污染物的研究[J].山东矿业学院学报,1996,15(2):205-209.
- [3] 乐政.化学添加剂在制备煤基活性炭中的作用与比较[J].煤化工,1999(2):39-42,46.
- [4] 蒋剑春,孙康.活性炭制备技术及应用研究综述[J].林产化学与工业,2017,37(1):1-13.
- [5] 耿朝阳,梁锦平,丁跃华,等.中孔活性炭制备方法的研究进展[J].价值工程,2016,35(26):176-179.
- [6] 孙龙梅,张丽平,薛建华,等.活性炭制备方法及应用的研究进展[J].化学与生物工程,2016,33(3):5-8.
- [7] 陈灵智,徐建中,焦运红.高吸附性活性炭制备及应用进展[J].炭素技术,2014,33(6):37-41.
- [8] 张本铤,刘运权,叶跃元.活性炭制备及其活化机理研究进展[J].现代化工,2014,34(3):34-39.
- [9] 谷丽琴.煤基活性炭制备研究进展[J].煤炭科学技术,2008(7):107-109.
- [10] 夏洪应.优质活性炭制备及机理分析[D].昆明:昆明理工大学,2006.
- [11] 窦智峰,姚伯元.高性能活性炭制备技术新进展[J].海南大学学报(自然科学),2006,24(1):74-82.

(下转第 264 页)