

煤泥制备活性炭的研究及应用

张智敏 崔福明* 殷霄华 李秦川

(山西大学化学系, 太原, 030006)

摘 要

以洗煤厂的废料为原料制备活性炭. 结果表明, 只要其灰分含量小于 25%, 就可以制备出性能较好的粒状活性炭. 活性炭对苯的吸附容量达 $450\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 对水中对硝基苯酚的饱和吸附容量约为 $430\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 四氯化碳吸附率约 54%, 比表面积约 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 碘值 $700\text{mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$, 可用于有机溶剂回收、空气与水的净化及作催化剂载体.

关键词: 煤泥, 活性炭.

1 煤泥的组成

煤泥大部分为小于 0.5mm 的小颗粒, 一般呈蜂窝状或片状, 视比重 $0.1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 其组成为: $V_{\text{ad}} 10.24\%$, $A_{\text{ad}} 20.12\%$, $FC_{\text{d}} 67.42\%$, $S_{\text{t,ad}} 1.95\%$, $Q_{\text{b,ad}} 21.34\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$. 由于煤泥中 FC_{d} 含量较高, 在其灰分含量不超过 25% 时, 可用之作为基础原料, 加入某些粘合剂和少量混合剂 (磷酸盐类化合物), 经一定的工艺条件制成粒状活性炭.

2 活性炭制备

取洪洞县洗煤厂煤泥, 经测定其灰分含量范围为 20—35%, 选用灰分含量 25% 以下的作为制备活性炭的原料. 先将煤泥干燥, 过筛, 去掉混入的杂质, 若灰份含量高, 须先经浮选处理, 使煤泥中灰份含量小于 25% 后再用.

按比例在煤焦油中加入适量混合剂, 加热至 60—80°C, 倒入干煤泥粉中, 搅拌均匀后在前挤式双螺杆挤条机 (F-26 II 型) 上捏合若干次, 使之充分混合均匀, 然后装上直径 1.5mm 孔模板, 在大约 $300\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的挤出压力下挤压成条状.

将挤出的炭条用烘箱在 120°C 下烘 2—3h, 自然冷却后切成小于 2cm 的小段, 取一定量装入炭 (活) 化管中. 炭化时通入 N_2

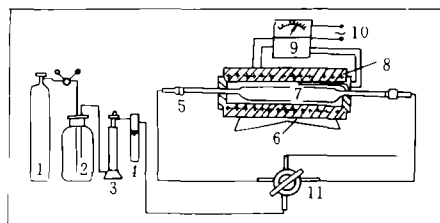


图 1 实验室制备活性炭的炭化、活化装置
1. 钢瓶 (CO_2 或 N_2), 2. 缓冲瓶, 3. 干燥塔,
4. 流量计, 5. 密封头, 6. 炉膛, 7. 活化管,
8. 热电偶, 9. 温控装置, 10. 电源, 11. 转换开关

Fig. 1 Carbonization and/or activation apparatus for preparing activated carbon in the laboratory

* 洪洞县洗煤厂.

或空气, 而后改通 CO_2 进行活化. 炭化、活化实验室装置见图 1.

3 制备条件对活性炭性能的影响

3.1 原料组成及配比

由于不同时间和批量收集的煤泥灰分含量差别较大, 对活性炭的性能有很大的影响. 当灰分含量高于 25% 时, 制成的活性炭吸附性能较差. 因此, 对于灰分含量大于 25% 的煤泥原料, 必须增加浮选工序, 以保证活性炭成品的质量. 在炭化温度 550°C , 活化温度 900°C 的条件下, 原料中不同灰分含量对活性炭性能的影响见表 1.

表 1 原料中不同灰分含量对活性炭性能的影响

Table 1 Effect of ash content in raw material on the properties of activated carbon prepared

样品号	灰分含量 (%)	微孔容积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔容积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	CCl_4 吸附率 (%)	水容量 (%)	装填密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
0943-1	25.5	0.2622	0.1586	882	44.84	89.2	0.411
0944-1	20.5	0.2984	0.2127	1092	51.67	92.9	0.423
0945-1	16.6	0.3043	0.2424	1105	54.46	98.9	0.408

在实验室制备活性炭的原料煤泥、煤焦油及混合剂的原料配比, 主要根据所用煤泥的灰分、水分含量以及煤焦油的沥青含量, 将三者控制在一定的比例范围内, 并由实验确定实际的投料量, 使混合膏料既均匀, 又易于压伸.

3.2 炭化温度

在适量空气气氛下^[1], 炭化时的平均升温速度对活性炭的吸附性能有直接影响. 当原料灰分含量为 20.5% 时, 在较低的炭化升温速度下制出的活性炭, 具有相对较大的微孔容积和比表面积 (表 2), 这是因为在低的升温速度下, 挥发物的排出较慢, 有利于发展活性炭的微孔.

表 2 制备条件对活性炭性能的影响

Table 2 Effect of preparation condition on properties of activated carbon

样品号	炭化温度 ($^\circ\text{C}$)	升温速度 ($^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	活化温度 ($^\circ\text{C}$)	水容量 (%)	装填密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	微孔容积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	强度 (%)
0943-2	700	9.0	920	89.9	0.337	0.2242	754	77.6
0943-3	600	9.8	920	95.1	0.319	0.2375	828	83.2
0944-2	600	8.8	900	99.4	0.282	0.2566	906	72.5
0944-3	600	8.0	900	80.2	0.393	0.2610	900	79.4
0944-4	500	5.2	900	88.6	0.312	0.2718	1013	88.5
0944-5	450	4.4	900	82.1	0.331	0.2754	968	88.2
0945-2	600	5.4	900	83.4	0.332	0.2855	987	84.7
0945-3	500	4.9	900	89.2	0.324	0.2746	998	89.4
0945-4	500	4.5	900	83.8	0.341	0.2801	985	90.5

从表 2 还可以看出, 炭化温度对活性炭的吸附性能影响不大, 但对活性炭的强度有较大影响^[2]. 在同一组数据中, 600℃以上炭化制出的活性炭强度较差, 根据对煤泥粉的差热分析, 其在空气中的着火点在 510℃左右, 在 540—600℃有强放热峰, 证明在此温度范围煤泥大量烧失. 因此, 在空气气氛下, 炭化温度应在 510℃以下.

3.3 活化对活性炭性能的影响

在用 CO₂ 作活化气体时, 一般都采用 900—920℃的活化温度^[3]. 活化温度低则活化时间太长; 温度太高, 活化不易控制, 对活性炭的性能也产生不利的影响. 实验确定 CO₂ 的通入量为 2—4ml · min⁻¹ · g⁻¹-炭.

在上述实验条件下, 活化过程中活性炭的比表面积、微孔容积及强度随时间的变化见图 2. 随着活化时间的延长, 比表面积以近似直线的趋势增大; 在活化至 10h 后, 微孔容积不再有明显变化; 活性炭的颗粒强度随时间的延长而变小(用平板压力计测定), 即活化时间愈长, 活性炭的强度逐渐变差. 为使制出的活性炭既保证一定的强度, 同时又具有最大的微孔容积和比表面积, 活化时间一般控制在 9—10h, 这样制出的活性炭可基本满足应用要求.

4 对水中对硝基苯酚的吸附

在 150ml 碘量瓶中, 加入 25ml 100μg · ml⁻¹的对硝基苯酚溶液, 0.5g 活性炭, 盖紧后, 固定在恒温振荡器中, 在 25℃下以 120r · min⁻¹振荡. 振荡 5min 后, 活性炭对对硝基苯酚的去除率可达 73%左右. 说明活性炭吸附对硝基苯酚的速度很快. 当振荡时间大于 60min 时, 活性炭处理水中对硝基苯酚的去除率基本上达到最大且恒定.

在 25℃, pH7 的条件下, 采用煤泥活性炭和优质煤活性炭处理对硝基苯酚, 其饱和吸附容量分别为 430mg · g⁻¹和 470mg · g⁻¹. 由此可见, 二者的饱和吸附容量差异很小.

5 活性炭的主要性能

使用顶空气相色谱法测定活性炭对苯的吸附等温线, 结果如图 3 所示.

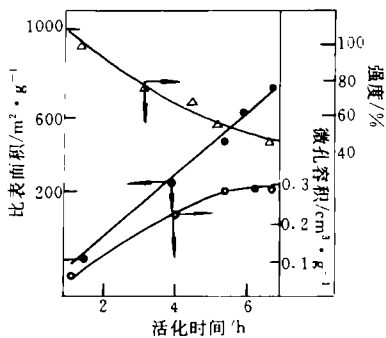


图 2 活性炭性能与活化时间的关系

Fig. 2 Performance of activated carbon vs activation time

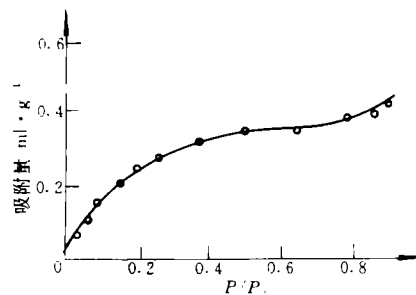


图 3 活性炭对苯的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of benzene vapor on activated carbon

根据吸附等温线并进行其它各项性能测定, 活性炭的主要性能为: 粒度 10—20 目, 装填密度 0.41g · cm⁻³, 水容量 90%, 强度 88%, 碘值 700mg · g⁻¹, 四氯化碳吸附率

54%，比表面积 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，总孔容积 $0.8\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，中孔容积 $0.2\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，微孔容积 $0.28\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。表明以洗煤厂煤泥为原料制备的活性炭基本达到国家标准(GB-7701)。可适用于空气净化、有机溶剂的吸附回收、水处理以及催化剂载体等方面。

参 考 文 献

- [1] Bonnevie Svendsen M, Sorption and Filtration Methods for Gas and Water Purification. Leyden: Noordhoff, International Publishing Company, 1975, 271—302
- [2] 许国斌, 制造粒状活性炭的基本过程与原理. 活性炭, 1990, (1) : 5
- [3] 炭素材料学会編(日), 活性炭——基礎和应用. 東京: 講談社サイエンスライブラリ, 1975, 84

1995年11月20日收到.

ACTIVATED CARBON MADE FROM COAL SLURRY AND USED

Zhang Zhimin Cui Fuming Yin Xiaohua Li Qinchuan

(Department of Chemistry, Shanxi University, Taiyuan, 030006)

ABSTRACT

The paper studied the possibility of making activated carbon from coal slurry which was wasted by the process of coal washing. The research results showed that satisfactory granular activated carbon could be made from coal slurry so long as the ash content of the coal slurry was less than 25%. The activated carbon had $450\text{mg C}_6\text{H}_6 \cdot \text{g}^{-1}$ adsorption capacity, $430\text{mg } p\text{-nitrophenol} \cdot \text{g}^{-1}$ adsorption capacity, 54% CCl_4 activity, $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ specific surface area, $700\text{mg I}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ iodine number. This activated carbon can be used for organic solvent recovery, gas/water purification and as the carries of catalysts.

Keywords: coal slurry, activated carbon.