

# 原煤粒径对炭化料孔结构及吸附性能影响的研究

程 骞<sup>1</sup>, 刘 银<sup>1</sup>, 张世鹏<sup>1</sup>, 闵凡飞<sup>1</sup>, 董国文<sup>2</sup>, 王仁章<sup>2</sup>

(1. 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001; 2. 三明学院, 福建 三明 365004)

**摘要:**以低灰分宁夏无烟煤为原料,采用箱式电阻炉制备炭化料,通过扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)对炭化料的微观结构和物相组成进行表征;并通过炭化料的亚甲基蓝吸附值来评价原煤粒径对炭化料吸附性能的影响;采用N<sub>2</sub>吸附法对炭化料的孔结构进行表征。结果表明,粒径在0.2~0.3 mm范围内的宁夏无烟煤经5℃/min升温至550℃并保温2 h制备得到的炭化料含有许多石墨微晶,这些微晶作为碳骨架构成炭化料的孔结构,且中孔和微孔分布均匀。随着原料煤粒径的减小,炭化料的比表面积和微孔比例增大,总孔容减小。

**关键词:**低灰无烟煤;粒径;炭化料;微孔;吸附

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.028

中图分类号:TD989;TQ536.1 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0124-05

随着环境问题和新能源危机的不断升级,煤炭资源的清洁利用成为我国低碳经济的重点,利用煤炭制备活性炭是其清洁利用的主要方向之一<sup>[1-5]</sup>。目前,利用木屑、果壳和竹质、煤炭等生物碳制备活性炭比较常见,制备方法有物理方法和化学方法,分为炭化和活化两部分<sup>[6-10]</sup>。炭化料作为活性炭制备的预处理阶段,炭化料的性能对后期活化有很大的影响,炭化温度和升温速率作为炭化料制备的主要因素已经有很多报道。此外,炭化料的粒径大小也会对活化产生直接的影响。本文以低灰分的宁夏无烟煤作为原料,研究原煤粒径对炭化料孔结构和吸附性能的作用和影响。宁夏无烟煤丰富,灰分低、固定碳含量高,在制备炭化料及应用方面有更大的优势<sup>[11-17]</sup>。

## 1 试 验

### 1.1 炭化料的制备

试验以宁夏大武口选煤厂无烟煤为原料,根据《煤的工业分析》方法(GB/T 212-2001)<sup>[18]</sup>测得原料灰分(Aad)为7.05%,挥发分(Vad)为8.97%,固定碳(FCad)含量为81.45%,水份(Mad)为2.53%。

原料煤经过破碎、筛分为0.2~0.3 mm、0.125~0.2 mm和0.045~0.125 mm三个粒级别原煤颗粒制备炭化料。不同粒级别原煤经80℃干燥24 h,在箱式电阻炉中以5℃/min升温至550℃,保温2 h,最后对制备得到的样品进行组成、性能分析。

### 1.2 炭化料的表征

采用箱式电阻炉(SX2系列)制备炭化料,XRD-600型X-射线衍射分析仪对炭化料的物相组成进行分析,测试条件:CuKα靶,扫描范围10~70°。通过JEM2010型扫描电子显微镜观察炭化料的形貌特征,利用比表面积及孔径分析仪(V-Sorb X800)评价其孔径大小和分布,测试条件:120℃真空干燥2 h,N<sub>2</sub>进行吸附和脱附。采用紫外分光光度计和红外光谱仪分析炭化料对亚甲基蓝的吸附效果和作用机理。

### 1.3 吸附性能

配制1.5 g/L的亚甲基蓝试验液,在超声波清洗仪中震荡吸附20 min后,将标准硫酸铜溶液(质量分数为0.4%)作为比照,在665 nm波长处进行吸光度测试。将试验测得的亚甲基蓝溶液的体积按照《煤质颗粒活性炭试验方法(亚甲基蓝吸附值测

收稿日期:2017-03-09;改回日期:2017-03-18

基金项目:国家自然科学基金(41301346),安徽省科技攻关项目(1604a0802122),福建省洁净煤气化技术协同创新中心开放课题(XK1405)

作者简介:程骞(1992-),女,硕士研究生。

通讯作者:刘银(1975-),男,教授,主要从事碳材料研究,E-mail:yinliu@aust.edu.cn。

定)》(GB/T 7702.6-2008),带入公式(1)中计算出三个粒级炭化料的亚甲基蓝吸附值<sup>[19]</sup>。

$$A_y = (c \times V) / m \quad (1)$$

式中: $A_y$ -亚甲基蓝吸附值,mg/g; $c$ -亚甲基蓝溶液的浓度,mg/ml; $V$ -试样消耗的亚甲基蓝溶液体积,ml; $m$ -试样的质量,g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭化料的物相组成

由三个粒级原煤制备得到的炭化料的 XRD 图谱可知:在  $2\theta = 25^\circ$  和  $42.5^\circ$  附近分别出现了两个特征衍射峰,分别对应于石墨(002)晶面和(100)晶面。这两个特征衍射峰呈弥散状且强度较弱,类似于无定形石墨结构的谱图(JCPDS No. 1-640),表明利用无烟煤制备出的炭化料主要以无定型碳存在,其内部含有石墨微晶,且呈远程无序排列。

### 2.2 炭化料的形貌特征

图1是三个粒径原煤制得的炭化料的 SEM 图,在相同放大倍数下观察发现 a 为 0.2 ~ 0.3 mm 原煤制得的炭化料有明显的孔洞结构和微小的疏松裂纹;b 为 0.125 ~ 0.2 mm 原煤制得的炭化料表面没有大的孔洞,而是分布着一些小的孔洞结构;c 为 0.045 ~ 0.125 mm 原煤制得的炭化料由于颗粒较小,其表面整理呈疏松状,没有明显的孔洞结构。

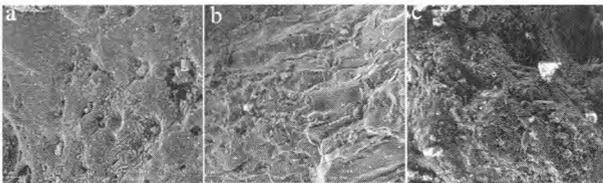


图1 三个粒级原煤制得的炭化料的 SEM

Fig.1 SEM images of three granularities carbonized materials

### 2.3 不同粒级原煤制得炭化料的吸附性能

图2为不同粒级原煤制备得到的炭化料的产率及其亚甲基蓝吸附值。由图2可知,炭化料的产率随着原煤粒度减小而减小,主要归因于原煤粒度减小,其受热的表面积和无机物挥发面积增大,最终获得的质量也就越小;炭化料的亚甲基蓝吸附值也随着粒度减小而减小,图3为不同粒级原煤制备炭化料的亚甲基蓝吸附效果图。图2和图3综合表明采用宁夏无烟煤制备炭化料的最佳粒度范围为

0.2 ~ 0.3 mm,其产率最大可以达到 76.58%,亚甲基蓝吸附值最大为 121 mg/g。

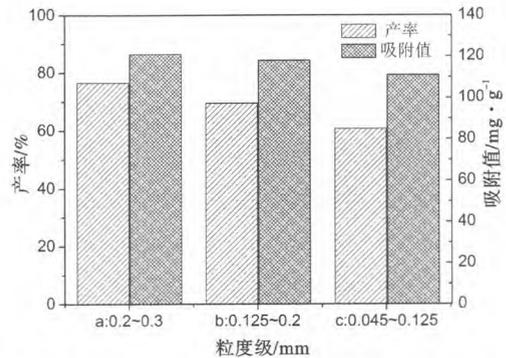


图2 三个粒级炭化料的产率和亚甲基蓝吸附值

Fig.2 The yield and methylene blue adsorption value of three granularities carbonized materials

### 2.4 炭化料的表面积及孔径分布

表1为三个粒级原煤制得的炭化料的结构参数,随着原煤粒级的减小,所制得炭化料的平均孔径不断减小,微孔分布的比例则不断增大。

表1 三个粒级原煤制得的炭化料的结构参数

Table 1 Porosity parameters of three granularities carbonized material

粒级/mm	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔容积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径 比例 /nm /%
0.2 ~ 0.3	78.676	0.0315	0.0524	2.939 60.115
0.125 ~ 0.2	90.880	0.0294	0.0467	2.833 62.955
0.045 ~ 0.125	126.257	0.0367	0.0450	2.435 81.556

图3为三个粒级原煤制备的炭化料的等温吸附曲线。由图3可见:炭化料等温吸附为典型的多分子层吸附过程。在相对压力( $P/P_0$ )处在低压区域(0.0 ~ 0.1),气体吸附量快速增长,说明炭化料表面对  $N_2$  分子有较强的作用力,主要是进行炭化料的微孔填充,当孔径大小与吸附质分子属同一数量级时,相对孔壁的势场叠加,使微孔具有较强的吸附力;随着  $P/P_0$  的增加,微孔填充结束,即第一层吸附接近饱和,此时等温线会出现一个比较明显的拐点,然后开始发生多分子层吸附;在中压区域(0.3 ~ 0.8),吸附量随着吸附层数的增加逐渐增加,说明存在介孔,氮气在炭化料的介孔孔道内冷凝积聚;当  $P/P_0$  达到高压区域(0.9 ~ 1.0)时吸附曲线出现上扬,说明此时的吸附压力已经达到  $N_2$  的饱和蒸汽压,  $N_2$  发生液化。由图3还可看到:相对压力( $P/P_0$ )

$P_0$ ) 在 0~0.9 之间时,吸附脱附曲线之间存在滞后环表明其中含有中孔和微孔。随着原煤粒径的减小,炭化料的比表面积增大,但滞后环面积减小,即孔隙含量少。采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法对炭化料在中压区域的吸附数据进行介孔分析,见图 4,炭化料的孔径分布较为集中,在 10 nm 范围以内,主要以中孔(2~5 nm)存在;对比三个粒径的炭化料可发现随着原煤粒径的减小,所对应炭化料的中孔分布也减少。根据 Saito-Foley (SF) 法进行微孔分析,由图 5 可以观察到三个粒径炭化料的微孔(< 2 nm)分布较为集中,其中微孔分布最多的是 c 粒级炭化料,其次是 a 粒级炭化料。综合图 4 和图 5 对比分析可以看出,a 粒级原料煤制备的炭化料孔分布更为均匀,中孔和微孔分布都比较丰富,随着原料煤粒径的减小,制得的炭化料总孔容积和中孔分布减小,相对微孔增多。

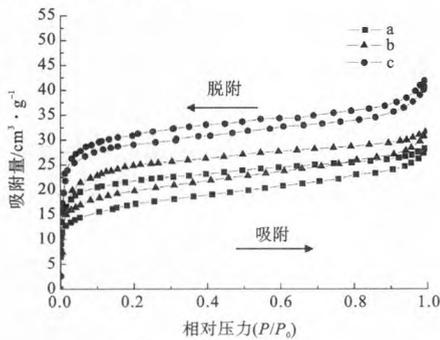


图 3 三个粒级原煤制得的炭化料的等温吸附曲线  
Fig. 3 The adsorption isotherm of three granularities carbonized materials

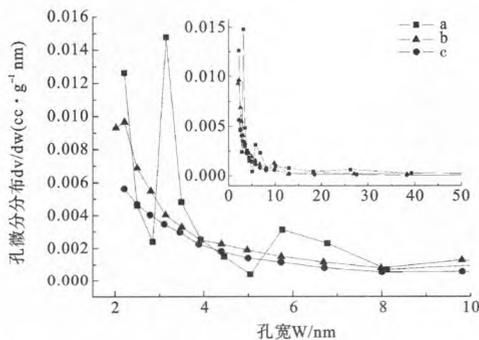


图 4 三个粒级原煤制得的炭化料的 BJH 微孔孔径分布

Fig. 4 The BJH pore size distribution of three granularities carbonized materials

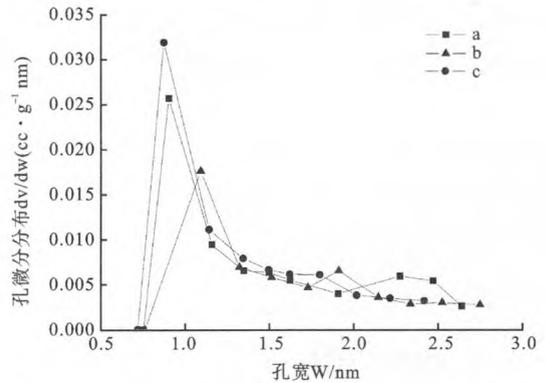


图 5 三个粒级原煤制得的炭化料的 SF 微孔孔径分布

Fig. 5 The SF pore size distribution of three granularities carbonized materials

图 6 为 0.2~0.3 mm 粒级原煤制备的炭化料吸附亚甲基蓝的红外光谱图,由图 6 可见:在 3450  $\text{cm}^{-1}$  处出现了很宽的吸收峰,归属水分子中 O-H 的伸缩振动,说明炭化料表面有水分子附着;在 2985  $\text{cm}^{-1}$  和 2759  $\text{cm}^{-1}$  两处出现较弱的峰,归属于醛类的 C-H 伸缩振动;在 2312  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰,应该属于二氧化碳在炭化料表面的物理吸附;在 1621  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰,通常应该是由酮类、醛类或酸酯类中存在的羰基导致的;在 1375  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为甲基的特征对称变形振动;1121  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰一般可能是醚键的特征吸收峰,说明炭化料表面有醚类官能团存在。综合红外光谱分析表明,0.2~0.3 mm 粒级原煤制备的炭化料表面可能存在醇或酚羟基、吸附的二氧化碳、羰基、甲基等多种官能团。

吸附亚甲基蓝后的炭化料增加了一些新的吸收峰;在 1915  $\text{cm}^{-1}$  和 1866  $\text{cm}^{-1}$  处的峰证明有 C=N 键,为伸缩振动;1770  $\text{cm}^{-1}$  和 1714  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的吸收峰属于 C=S 键;1558  $\text{cm}^{-1}$  和 1511  $\text{cm}^{-1}$  处的峰证明是 C-C 键的伸缩振动;在 669  $\text{cm}^{-1}$  和 626  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属 C-H 键之间的面外弯曲振动;578  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属 C-S-C 骨架振动。结合表 2 中 24  $^{\circ}\text{C}$  下的亚甲基蓝标准特征峰<sup>[21-22]</sup> 进行分析相比发现:0.2~0.3 mm 粒级原煤制备的炭化料在吸附亚甲基蓝试验液后多出的红外吸收峰与亚甲基蓝的标准吸收峰完全匹配,即炭化料对亚甲基蓝试验液产生了有效的吸附,从而进一步证明亚甲基蓝吸附效果的可靠性,表明 0.2~0.3 mm 粒级原煤制备的炭化料具有更好的吸附性能。

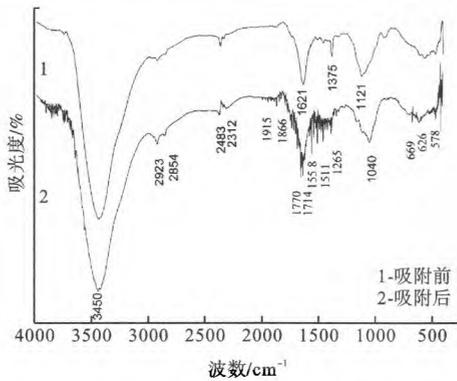


图6 粒级为0.2~0.3 mm原煤制得的炭化料吸附亚甲基蓝的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of methylene blue adsorption of carbonized material(0.2~0.3 mm)

表2 亚甲基蓝标准特征峰

Table 2 The standard table of methylene blue characteristic peak

峰/cm <sup>-1</sup>	从属关系	峰/cm <sup>-1</sup>	从属关系	峰/cm <sup>-1</sup>	从属关系
3683	$\nu(\text{O-H})$	1915	$\nu(\text{C-N})$	1232	$\nu(\text{C-H})$
		1866	$\nu(\text{C-N})$	988	$\nu(\text{C-H})$
3295	$\nu(\text{C-H})$	1770	$\nu(\text{C-S})$	927	$\beta(\text{C-H})$
		1714	$\nu(\text{C-S})$	850	$\beta(\text{C-H})$
3147	$\nu(\text{C-H})$	1558	$\nu(\text{C-C})$	736	$\gamma(\text{C-H})$
2985	$\text{CH}_3$	1511	$\nu(\text{C-C})$	638	$\gamma(\text{C-H})$
2759		1265	$\alpha\text{CH}$	578	$\delta(\text{C-S-C})$

$\nu$  为伸缩振动,  $\alpha$  为面内变形振动,  $\beta$  为面内弯曲振动,  $\gamma$  为面外弯曲振动,  $\delta$  为骨架振动

### 3 结 论

(1) 将宁夏无烟煤在箱式电阻炉中进行炭化制备炭化料, 试验发现原煤粒径为0.2~0.3 mm, 以5℃/min的速率升温至550℃, 保温2h获得的炭化料对亚甲基蓝的吸附性能最佳, 孔结构分布均匀。

(2) 利用无烟煤原料制备出的炭化料, 孔径以微孔和中孔为主, 随着原煤粒级的减小, 平均孔径减小, 微孔比例增加。

(3) 根据吸附数据显示制备出的炭化料具有较好的吸附性能, 可用于有机废水的吸附和净化。因为无烟煤的灰分和挥发分都比较少, 所制备出炭化料具有较好的硬度和热稳定性, 孔径分布集中且均匀, 能够制备超电电极材料和极化电极材料。

(4) 炭化料的微孔结构大多在2 nm以内, 即能为活化提供良好的孔结构, 也可以直接作为微反应

器制备特定形貌的纳米材料。

### 参考文献:

- [1] 陈鹏. 中国煤炭性质、分类和利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 徐园园, 陆倩, 木沙江, 等. 煤基炭化料的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 煤炭转化, 2016, 39(1): 76-81.
- [3] 倪维斗, 陈贞. 煤的清洁高效利用是中国低碳经济的关键[J]. 太原理工大学学报, 2010, 41(5): 454-463.
- [4] 国家发展和改革委员会. 煤炭工业发展十二五规划[R]. 北京: 国家发展改革委, 2012.
- [5] 赵剑锋. 低碳经济视角下煤炭工业清洁利用分析及政策建议[J]. 煤炭学报, 2011, 36(3): 514-518.
- [6] 舒成. 煤基活性炭制备工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [7] 董丹丹, 杨省师, 程晓峰, 等. 煤基活性炭不同制备方法对其性质影响的研究[J]. 洁净煤技术, 2009, 16(2): 87-89.
- [8] 席冰峰, 崔丽杰, 姚常斌, 等. 多层流化床中含氧水蒸汽活化法煤基活性炭的制备[J]. 煤炭学报, 2015, 40(S2): 471-478.
- [9] 苕柳娜, 薛锐生. 一种型结构活性炭的制备及其电容特性[J]. 电源技术与设计, 2013(37): 1167-1170.
- [10] 张传祥, 张睿, 成果, 等. 煤基活性炭电极材料的制备及电化学性能[J]. 煤炭学报, 2009, 34(2): 252-256.
- [11] Zeng, C. Lin, Q. Fang, C. Xu, D. Ma, Z. Preparation and characterization of high surface area activated carbons from co-pyrolysis product of coal-tar pitch and rosin[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013(104): 372-377.
- [12] 李清等. 煤基活性炭的定向制备与再生研究[J]. 河南化工, 2011(8).
- [13] 李书荣, 张文辉, 王岭, 单晓梅. 不同变质程度的煤制活性炭孔隙结构分析[J]. 洁净煤技术, 2004, 10(1): 43-45.
- [14] Gong G Z, Xie Q, Zheng Y F, Ye S F, Chen Y F. Regulation of pore size distribution in coal-based activated carbon. New Carbon Materials, 2009, 24(2): 141-146.
- [15] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [16] Zhang, J. Jin, L. Cheng, J. Hu, H. Preparation and applications of hierarchical porous carbons from direct coal liquefaction residue[J]. Fuel, 2013(109): 2-8.
- [17] Wu, F. C. Wu, P. H. Tseng, R. L. Juang, R. S. Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption[J]. Journal of environmental management, 2010(91): 1097-1102.
- [18] GB/T 212-2001, 煤的工业分析方法[S].
- [19] GB/T 7702. 6-2008, 煤质颗粒活性炭试验方法-亚甲基蓝

吸附值的测定[S].

[20]李兵,张立强,蒋海涛,等.粉末活性炭低温吸附氧化NO动力学研究[J].煤炭学报,2011,36(12):2092-2096.

[21]雒和明,俞树荣,冯辉霞,等.改性焦粉对亚甲基蓝吸附特性及其机理[J].煤炭学报,2009,34(7):971-976.

[22]秦艳丽,胡杰,王玉福.亚甲基蓝的变温红外光谱研究[J].沈阳理工大学学报,2010(4):41-43.

## Investigation on Effect of Raw Coal’s Granularity on Pore Structure and Adsorption Properties of Carbonized Material

Cheng Qian<sup>1</sup>, Liu Yin<sup>1</sup>, Zhang Shipeng<sup>1</sup>, Min Fanfei<sup>1</sup>, Dong Guowen<sup>2</sup>, Wang Renzhang<sup>2</sup>

(1. College of Science and Engineering, Anhui University of Science & Technology, Huainan, Anhui, China;  
2. Sanming University, Sanming, Fujian, China)

**Abstract:** The low ash anthracite from Ningxia was heated by box-type resistance furnace to prepare carbonized material. Microstructure and phase of carbonized material were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The effects of raw coal’s granularity on adsorption properties and pore distribution of carbonized material were studied by testing its methylene blue adsorption value and N<sub>2</sub> adsorption. The results show that the carbonized materials, which were prepared with 0.2 ~ 0.3 mm raw coal at 5 °C/min heating to 550 °C for 2 h, have many graphite crystallites which form pore structure as carbon-skeleton. The pores and holes distributed equably in carbonized material. As the granularity of raw coal decreased, the surface area and micropore of carbonized material increased, but total pore volume decreased.

**Keywords:** Low ash coking coal; Granularity; Carbonized material; Micropore; Adsorption

(上接 118 页)

## Design and Experiment of Moving Sieve Jig Sieve Plate Hole Shape

Zhang Yanjun<sup>1</sup>, Lei Meirong<sup>2</sup>, Wu Weicheng<sup>2</sup>

(1. Building and surveying and mapping engineering college of Shanxi Datong University, Datong, Shanxi, China;  
2. Mechanical and electrical engineering college of Shanxi Datong University, Datong, Shanxi, China)

**Abstract:** In view of the questions such as existing rectangle hole sieve plate small opening rate, poor permeability, the material easy to plug mesh, and so on, by adopting the combination of theoretical research and experimental analysis method, the sieve plate penetrating mechanism and the formation reason of screening material were analyzed and the rectangular hole opening rate of sieve plate was theoretically calculated. In order to increase the opening rate, by optimizing design of circular arc form wavy hole sieve plate, the theoretical opening rate relative to the straight bar type rectangular hole sieve plate was increased 10.2%, the industrial comparison tests which show that circular arc form wavy hole sieve plate which is of large opening rate has good permeability, which effectively reduces the screening material number and ash content. The structure of circular arc form wavy hole sieve plate provides basic reference for moving sieve jig sieve plate design.

**Keywords:** Opening rate; Sieve plate; Permeability; Screening material; Ash content