

# 中国褐煤在活性焦制备及应用方面的发展前景

张旭辉<sup>1 2</sup>, 刘振强<sup>1 2</sup>, 苗文华<sup>1 2</sup>, 白中华<sup>1 2</sup>

(1. 中国电力科学研究院, 北京 100192; 2. 北京国电富通科技发展有限责任公司, 北京 100070)

**摘要:** 褐煤具有较高的挥发分、氢、氧含量以及较发达的孔隙结构, 这些特点决定了其在制备活性焦方面的天然优势。介绍了褐煤制备活性焦技术以及活性焦应用方面的进展, 分析了中国褐煤物理、化学特性以及分布情况, 提出了中国褐煤在制备活性焦方面的可行性及应用前景。

**关键词:** 褐煤; 活性焦; 吸附剂

中图分类号: TD94; TQ536

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)01-0059-03

随着世界石油资源的日益紧缺和优质煤炭资源的日益耗竭, 褐煤的综合利用问题逐渐引起世界的重视。据测算, 全球褐煤地质储量约4万亿t, 约占煤炭储量的40%。据第三次全国煤炭资源调查, 中国已探明的褐煤保有储量为1131.42亿t, 约占煤炭保有储量的13%<sup>[1]</sup>。由于褐煤属于年轻煤种, 其含水量大, 易风化, 易自燃, 发热量低, 目前对其开发利用程度不高, 大多用于坑口发电。中国褐煤资源多处于内蒙古和云南等偏远地区, 当地生态环境相当脆弱, 如何实现褐煤的洁净利用, 在保护当地生态环境的情况下实现最大经济效益是一项意义深远的课题。国内外多家研究机构开展了褐煤综合利用技术研究, 诸如褐煤干燥提质技术, 褐煤热解提质技术, 褐煤液化技术, 褐煤气化技术等。笔者对褐煤制备活性焦方面的应用前景展开初步探讨。

## 1 中国褐煤资源概况

### 1.1 资源分布

中国褐煤大多形成于中生界侏罗纪, 约占全部资源的80%左右, 主要分布在内蒙东部以及与东北紧邻的东三盟地区, 而云南褐煤形成年代要晚一些, 主要在新世代第三纪。具体褐煤资源分布见表1<sup>[2]</sup>。

表1 中国褐煤资源分布

煤炭储量比	区域名称					
	华北	东北	华东	中南	西南	西北
占全国褐煤储量/%	77.8	4.7	1.3	2	12.5	1.7
占本区煤炭储量/%	16.2	19.5	2.6	7.6	15.8	2.9

### 1.2 煤质特性

煤质特性与形成年代有着密切的关系, 总体来说, 中国北方褐煤以光亮型、半光亮型为主, 南方则以半暗型、暗淡型为主。表2和表3列出了一些地区褐煤的工业分析和元素分析。

表2 中国主要产地褐煤工业分析

产地	$M_{ad}/\%$	$V_{daf}/\%$	$A_d/\%$	$Q_{b,ad}/$ (MJ·kg <sup>-1</sup> )	$Q_{net,v,daf}/$ (MJ·kg <sup>-1</sup> )
通辽	16.66	48.83	11.16	22.4	21.08
胜利	17.36	50.48	20.93	18.74	17.47
宝日希勒	16.62	40.12	11.98	22.43	21.12
霍林河	16.70	50.9	8.97	23.6	22.22
大雁	25.67	44.79	16.09	25.2	15.38
龙口	14.49	48.87	19.69	30.92	19.21
珲春	13.85	47.24	24.67	28.14	18.72
伊敏河	14.7	44.96	21.05	21.74	14.75
小龙潭	12.41	48.19	9.24	27.95	18.59
先锋	19.26	49.3	8.26	24.84	21.04

表3 中国主要产地褐煤元素分析 %

产地	$\omega(C_{daf})$	$\omega(H_{daf})$	$\omega(O_{daf})$	$\omega(N_{daf})$	$\omega(S_{t,daf})$
扎赉诺尔	72.08	4.23	22.09	1.39	0.2
先锋	65.98	5.73	25.63	1.5	1.16
宝日希勒	79.93	4.42	14.52	0.91	0.21
呼伦贝尔	66.5	4.23	18.68	0.84	0.41

## 2 褐煤制作活性焦的研究

活性焦是区别于活性炭的一种称呼,其生产工艺与活性炭相似,只是比表面积和孔容积等参数没有达到活性炭的指标,但又具有一定吸附能力,特别是针对某些特殊场合,其吸附能力甚至超过了活性炭。生产活性焦的原料多采用褐煤,且生产工艺相对简单,成本远远低于活性炭。活性焦吸附技术于20世纪60年代开始开发应用,随着社会经济的发展 and 人们生活水平的提高,活性焦制备及应用的研究逐渐成为褐煤高效利用领域的研究热点。

### 2.1 活性焦制备工艺的研究

活性焦的原料最初多采用烟煤等优质煤炭,但

随着烟煤价格的不断上涨,人们开始关注褐煤,从1.2中对褐煤进行的工业分析和元素分析可以看出,褐煤成形年代较晚,炭化程度较弱,表面有较为发达的孔隙结构,非常适合加工制作吸附剂。王鲁敏<sup>[3]</sup>利用稀酸处理大雁褐煤得到的吸附剂用于含汞废水处理,汞吸附率可达99%。陈立杰等<sup>[4]</sup>通过在褐煤中加入金属氧化物制成改性活性焦,并用其进行脱硫脱氮的试验,研究表明脱硫率可达99%,脱氮率可达87%。国外,Goutam Chattopadhyaya等<sup>[5]</sup>对萨斯喀彻温省褐煤制作活性焦的工艺参数进行了系统研究,炭化温度控制在475℃,保温时间120min,活化温度分别为550、650和750℃,活化介质分别为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O(氮气中含饱和蒸汽),活化时间分别为15、30、45min,从炭化温度到活化温度之间的升温速度为8℃/min,活化载体流量为150mL/min。具体对比实验结果见表4。当活化温度在650~675℃之间时比表面积达到最大,而且CO<sub>2</sub>为载体的活化效果要优于水蒸气的活化效果。活性焦具有较为发达的孔隙结构,且以微孔居多。

表4 基于CO<sub>2</sub>吸附法的活性焦性能参数与活化工艺对比

活化温度/℃	550	650	750	550	650	750	650
活化时间/min	15	15	15	15	15	15	45
活化介质	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
产率(g/g褐煤)/%	64	60	51	64	57	44	—
微孔面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	158	220	219	154	186	183	203
微孔体积 <sup>a</sup> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.071	0.090	0.099	0.070	0.085	0.084	0.097
微孔体积 <sup>b</sup> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	0.073	0.089	0.101	0.071	0.085	0.086	0.095
平均孔径/nm	0.85	0.77	0.83	0.87	0.83	0.90	0.92
0~0.4nm	6	8	7	6	6	6	6
0.4~0.5nm	3	4	3	3	4	3	2
孔径分							
0.5~0.6nm	19	20	18	18	19	17	16
布比例/%							
0.6~1nm	14	13	13	13	13	14	14
1~2nm	39	39	39	42	39	39	40
>2nm	19	16	20	18	19	21	22

注: a 为 Dubinin - Astakbov 方法; b 为 Horvath - Kawazoe 方法。

### 2.2 褐煤活性焦在吸附剂方面的研究

随着对褐煤活性焦工艺研究的深入,褐煤及活性焦吸附特性的研究也在同步跟进,世界各国纷纷开展了活性焦在气相、液相重金属离子吸附方面的研究。

国内,张秀娟等<sup>[6]</sup>对褐煤活性焦的制备、改性工艺进行了研究,并对其脱硫性能进行了对比测试实验,改性后的褐煤活性焦无论是碘吸附率还是转鼓强度均高于传统的活性焦。

国外,Goutam Chattopadhyaya等<sup>[7]</sup>对加拿大萨

斯喀彻温省褐煤进行了  $\text{SO}_2$  吸附特性试验,结果表明,原料褐煤对  $\text{SO}_2$  的吸附值为  $15 \text{ mg/g}$ , 而用褐煤制备的半焦 ( $475 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 对  $\text{SO}_2$  的吸附值为  $26 \text{ mg/g}$ , 用水蒸气活化后的吸附值则达到了  $93 \text{ mg/g}$ 。D. Pentari 等<sup>[8]</sup>对希腊不同地区的褐煤吸附废水中 Pb, Cd, Cu, Zn 等重金属离子特性进行了研究,分析了孔径结构、比表面积、表面官能团和污水 pH 值对离子吸附的影响,并对吸附过程的动态过程和平衡过程进行了研究,研究表明 45 min 后褐煤即可达到吸附平衡。在室温环境下,对于离子含量  $1000 \times 10^{-6}$  的废水, pH 值为 4~5 的范围内,褐煤对 Pb, Cd, Cu, Zn 的吸附率分别达到 100, 40, 50, 20  $\text{mg/g}$ , 其中对铅的吸附效率高达 98.5%。A. Wießner 等<sup>[9]</sup>利用莱茵河公司的活性焦 (Rhein Braun AG) 对褐煤高温热解产生的焦化废水进行吸附试验,结果表明其对大分子有机物有较高的吸附能力,吸附率高达 94%。

### 3 结 论

褐煤特殊的物理性质和化学性质使其非常适合制备活性焦,为此世界各国纷纷开展了相关方面的研究,但由于褐煤机械强度低,灰分大,导致目前的研究尚处于实验室阶段,大规模工业应用尚不多见。目前仅有德国的 RWE 公司成功利用莱茵河褐煤生产出活性焦系列产品 (HOK), 美国也正积极对褐煤制备活性焦进行工业化。在中国,随着人们生活水平的提高和环保意识的增强,对活性焦的需求将进一步增加,充分利用中国丰富的褐煤资源制备活性焦,不仅可以促进中国环保技术的发展,还可

以改善生态环境,加速中国能源的战略调整。

参考文献:

- [1] 尹立群. 我国褐煤资源及其利用前景 [J]. 煤炭科学技术, 2004, 32(8): 12-15.
- [2] 赵振新, 朱书全, 马名杰, 等. 中国褐煤的综合优化利用 [J]. 洁净煤技术, 2008, 14(1): 28-31.
- [3] 王鲁敏. 龙口褐煤净化含汞废水的研究 [J]. 烟台大学学报(自然科学与工程版), 1998(2): 153-156.
- [4] 陈立杰, 陈健, 高健, 等. 以褐煤为原料制备活性焦及其脱硫脱氮性能的研究 [J]. 煤矿安全, 2006, 37(7): 6-8.
- [5] Goutam Chattopadhyaya, Douglas G. Macdonald, Narendra N. Bakhshi, et al. Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite [J]. Fuel processing technology, 2006, 87(11): 997-1006.
- [6] 张秀娟, 苏永渤, 邹鹏. 活性焦的改性及其脱硫性能的研究 [J]. 环境保护科学, 2000, 26(5): 4-6.
- [7] Goutam Chattopadhyaya, Douglas G. Macdonald, Narendra N. Bakhshi, et al. Adsorptive removal of sulfur dioxide by Saskatchewan lignite and its derivatives [J]. Fuel, 2006, 85(12-13): 1803-1810.
- [8] D. Pentari, V. Perdikatsis, D. Katsimicha, et al. Sorption properties of low calorific value Greek lignites: Removal of lead, cadmium, zinc and copper ions from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2-3): 1017-1021.
- [9] A. Wießner, M. Remmler, P. Kuschik, et al. The treatment of a deposited lignite pyrolysis wastewater by adsorption using activated carbon and activated coke [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998, 139(1): 91-97.

## Development prospect on preparation and application of activated coke with China's lignite

ZHANG Xu-hui<sup>1,2</sup>, LIU Zhen-qiang<sup>1,2</sup>, MIAO Wen-hua<sup>1,2</sup>, BAI Zhong-hua<sup>1,2</sup>

(1. China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China;

2. Beijing Guodian Futong Science and Technology Development Co., Ltd. Beijing 100070, China)

**Abstract:** With high volatile, hydrogen and oxygen contents and well-developed pore structure, lignite is suit for making activated coke. The preparation progress of activated coke with lignite and its application as sorbents are presented. Analyze the physical properties, chemical properties and distribution of China's lignite. The result indicates that the project is feasible, and will get a widely use.

**Key words:** lignite; activated coke; sorbent