

Adsorption Technology by Activated Carbon & Its Applications
in Environmental Engineering

活性炭吸附技术 及其在环境工程中的应用

郭坤敏 谢自立 叶振华 侯立安 编著



化学工业出版社

Adsorption Technology by Activated Carbon & Its Applications
in Environmental Engineering

活性炭吸附技术 及其在环境工程中的应用

郭坤敏 谢自立 叶振华 侯立安 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书系统地论述了活性炭及其吸附技术有关的理论、工程问题以及在环境工程等领域的实际应用。主要内容包括：活性炭及新产品制备和基础性质；活性炭表面结构、化学性质和表面改性以及活性炭多孔结构测试技术；吸附理论及进展；气体吸附系统固定床模拟和设计；分子模拟（计算机模拟）；活性炭在环境工程中的应用。

本书可供化工、环保等相关领域的科技工作者及研究人员阅读参考，也可供高等学校和科研单位环境工程专业师生学习参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

活性炭吸附技术及其在环境工程中的应用/郭坤敏等编著. —北京：化学工业出版社，2016.1
ISBN 978-7-122-25480-1

I. ①活… II. ①郭… III. ①活性炭-炭吸附-应用-环境工程-研究 IV. ①TQ424.1②X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 253266 号

责任编辑：董琳
责任校对：吴静

文字编辑：林媛
装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印刷：北京永鑫印印有限责任公司

装订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 417 千字 2016 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：98.00 元

版权所有 违者必究

前言 FOREWORD

当前,环境的污染与破坏是人类面临的重大挑战之一,环境问题已成为举世瞩目的重大问题。防止和治理大气污染、水污染是当前环境保护的重要任务。

吸附技术应用范围非常广泛,发展前景十分广阔。目前它已应用到国民经济、国防建设和人民生活的各个领域。活性炭吸附技术在环境保护中起着极为重要的作用,工业上已将活性炭处理技术纳入生产工艺过程。

本书旨在结合环境保护和吸附分离在环境工程中的应用,以活性炭吸附有关的理论、工程问题为主线,讲述活性炭(含不同形态及浸渍炭)和吸附(吸着)工程。书中就吸附法在环境保护中对气、水的深度净化作用做了评述并以实例作了说明,涉及的案例具有典型性和新颖性。本书内容涉及在吸附工艺设计中的吸附剂吸附平衡与动力学、床层动力学、流体力学,以及毒物在床层内部分布等;书中还反映现代物理手段的介入,以及电子计算机运用于吸附工程,帮助人们进一步认识吸附过程,从而强化了吸附理论的准确性和预见性。

本书作者长期从事吸附领域的研究,在国家自然科学基金支持下先后较系统地开展了8项前沿课题,还从事“军事环境工程”和“化工吸附分离”两个方向的硕士生和博士生培养。同时,由于国防特殊的要求,不论在技术上,还是在理论上都要作独特的研究(高毒性和极低的允许透过浓度,也是高科技洁净室的要求)。

本书除了归纳、分析大量有关资料,还包括本书作者相关的一些理论解释和阐述,以及在科研、教学和工程实践中所获得的成果。本书共分9章:活性炭制备和基础性质(郭坤敏编著);活性炭表面结构、化学性质和表面改性(谢自立、叶振华编著);吸附理论(谢自立、叶振华编著);固体颗粒相中的扩散系数(叶振华编著);气体吸附系统固定床模拟和设计(郭坤敏、叶振华编著);分子模拟(奚红霞、叶振华编著);活性炭应用(郭坤敏、谢自立编著);活性炭性能的研究方法(郭坤敏编著);活性炭纤维制备及其应用(侯立安、李明编著)。

目前,人们心目中“脏、乱、差”的活性炭厂,通过技术改造,有的已建成花园式的工厂。作者希望本书能为我国的生态环境建设做出微薄的贡献。

本书是在北京理工大学原校长朱鹤荪教授、大连理工大学化工学院原院长袁一教授和防

化研究院原副院长商燮尔教授的鼓励下开篇的。袁存乔副研究员给予了全力帮助，朱春野博士、吴菊芳博士、张丽丹副教授、张建臣博士、高鑫博士、王永杰博士给予了协助，作者在此一并表示衷心感谢。本书受到环保公益性行业科研专项项目“室内空气颗粒物污染和健康风险评价及控制对策研究”（201409080）的资助。

由于作者水平有限，书中不足之处在所难免，恳请广大读者和同仁批评指正。

编著者
2015 年 8 月于北京

目 录 CONTENTS

第一章 活性炭制备和基础性质 1

第一节 活性炭制备.....	2
一、 原材料	2
二、 活性炭的形状与改形	7
三、 炭化	8
四、 活化.....	10
五、 活性炭制备的孔修饰和功能化.....	20
第二节 代表性的活性炭制品	22
一、 药用活性炭.....	22
二、 防毒活性炭和浸渍活性炭.....	23
三、 炭分子筛.....	27
四、 球形活性炭.....	30
五、 脱硫炭.....	37
六、 含炭泡沫塑料和泡沫炭.....	37
七、 含炭无纺布物.....	38
八、 新型半导体材料 MOCVD 净化浸渍炭.....	38
九、 中孔炭.....	39
十、 超级活性炭.....	40
十一、 蜂窝状活性炭.....	40
参考文献	42

第二章 活性炭表面结构、化学性质和表面改性 45

第一节 活性炭的分子组成、 结晶体和多孔结构.....	45
第二节 活性炭中的非碳素附加物	47
一、 矿物附加物——灰分	47
二、 与碳化学键合的异质元素.....	48
第三节 活性炭表面化学性质	48
第四节 活性炭表面化学性质对吸附性能的影响	49
一、 气相中极性吸附质的吸附.....	49
二、 从二元溶液吸附非电解质.....	50
三、 电解质吸附和活性炭的电极性质.....	50
第五节 炭表面改性	51

一、炭由氧化改性	52
二、表面浸渍改性	52
三、炭的卤化改性	54
四、由硫表面化合物改性	54
五、由氮表面化合物改性	55
参考文献	56

第三章 吸附理论 57

第一节 吸附相平衡	57
一、吸附原理、吸附作用力	57
二、吸附平衡、吸附热力学	59
三、气体吸附等温方程	61
四、吸附位势理论	66
五、复杂组分的吸附平衡	85
第二节 吸附动力学	94
一、床层外部流出浓度变化——透过曲线	94
二、应用吸附动力学方程	95
三、用理论塔板数和改进 Said 方程来表征吸附透过行为	102
四、用 Thomas 模型和 Yoon 模型表征	106
五、高衰减比下有机蒸气透过行为	110
参考文献	114

第四章 固体颗粒相中的扩散系数 117

第一节 吸附剂颗粒中的有效扩散系数	117
第二节 晶粒微孔扩散	120
第三节 颗粒的大孔扩散	124
一、线性平衡	124
二、非线性平衡	125
第四节 大孔扩散的实验测定	127
一、微分填充床法	127
二、搅拌槽法	129
参考文献	129

第五章 气体吸附系统固定床模拟和设计 131

第一节 固定床吸附理论	131
一、固定床吸附分离	132
二、吸附柱的解吸	132

三、 进料方法	134
四、 恒温或绝热吸附柱	134
五、 单组分和复杂组分吸附	134
第二节 连续性方程和平衡级段模型	135
一、 色谱柱的速度理论	135
二、 连续性方程	137
三、 简化和应用实例——床层内瞬时浓度分布、 有效传质系数及透过曲线预示	138
第三节 传质区模型、吸附等温线对透过曲线的影响	143
一、 传质区模型	143
二、 吸附等温线和其他参数对透过曲线的影响	145
第四节 传质区和透过点的求取	148
一、 由透过曲线求取	148
二、 由 D-R 方程和有效传质系数求取和实验验证	151
第五节 吸附器设计的主要参数	155
一、 气-固两相界面的传质	155
二、 传质速率表达式	155
三、 传质系数	156
第六节 扰动应答法测定吸附参数	159
第七节 固定床吸附工程计算	163
第八节 动态应答技术和滤毒罐气体流动模型	165
一、 实验测定及数据处理方法	165
二、 试验结果与讨论	168
第九节 气流速度及床层压力降的确定	171
一、 Kozeny 方程	171
二、 Ergun 半经验公式	172
三、 Минский 半经验公式	172
参考文献	173

第六章 分子模拟 175

第一节 物理测试技术和大型精密仪器	176
第二节 配分函数和 Boltzmann 分布	176
一、 Boltzmann 分布和配分函数	177
二、 微观状态数	178
三、 Maxwell-Boltzmann 统计	179
四、 熵的微观	180
第三节 系综和 Liouville 定理	181
一、 微正则系综	182
二、 正则系综	182

三、Maxwell 速度分布	184
四、Liouville 定理	185
五、正则系综的应用	186
六、巨正则系综	188
第四节 Monte-Carlo 模拟	192
一、确定性问题求解	193
二、定积分计算	194
三、Metropolis 抽样基本原理	197
第五节 分子动力学模拟	198
一、Hamilton 运动方程	199
二、Hamilton 运动方程推导	200
三、Lennard-Jones 位势模型	201
第六节 活性炭吸附的分子模拟	203
参考文献	206

第七章 活性炭应用 208

第一节 作为气相吸附（吸着）剂的应用	208
一、对沙林等有害气体的吸附	208
二、对氯化氰（氢氰酸）等有害气体的吸着	210
三、专用浸渍活性炭	211
四、有价值组分的回收和工业排出气的净化	212
五、天然气存储、气体混合物的分离	215
第二节 作为液相吸附剂的应用	215
一、食品工业	215
二、水和废水处理	216
三、制药工业	218
四、医学（药）	218
五、快速有效利用活性炭处理泄漏事故	219
第三节 作为电极材料应用	220
一、用作超级电容器电极材料	220
二、用作电容法脱盐装置电极材料	220
三、用作液流电池的电极材料	221
四、用作燃料电池电催化剂载体	221
五、用作锂离子电池负极材料	221
第四节 其他方面应用	222
一、作为催化剂的应用	222
二、作为离子交换剂应用	222
三、作为吸波隐身材料应用	223
参考文献	223

第八章 活性炭性能的研究方法 225

第一节 气体和蒸气吸附的测量方法.....	225
一、静态法——吸附等温线的测定	225
二、动态法——动态吸附容量	228
第二节 吸附热的测取	230
一、按 BET 方程常数 k_0 粗略计算	231
二、从一组吸附等温线求取吸附热	231
三、从等吸附量曲线求取等吸附量热	232
四、从表面扩散系数测取吸附热	232
五、色谱法测定吸附热	233
第三节 孔隙容积测定.....	234
一、真密度和颗粒密度	234
二、总孔隙度和大孔容积	234
三、压汞法——孔和孔体积按孔大小分布	235
第四节 衍射和显微技术.....	239
一、X 射线衍射	239
二、电子显微技术和透射电镜技术	239
第五节 多孔材料的孔结构测试的分形分析.....	240
一、分形分析	240
二、核磁共振测孔技术	240
参考文献.....	240

第九章 活性炭纤维制备及其应用 241

第一节 概述.....	241
一、发展历程	241
二、性能特点	242
三、结构特征	243
四、分类	243
第二节 活性炭纤维的制备.....	244
一、ACF 制备工艺基本流程	244
二、黏胶基 ACF 的制备	248
三、酚醛基 ACF 的制备	249
四、聚丙烯腈基 ACF 的制备	250
五、沥青基 ACF 的制备	250
第三节 活性炭纤维的改性.....	252
一、特殊涂层增强抗磨性能	252
二、氟化处理增加表面疏水性	252

三、 表面改性实例	252
第四节 活性炭纤维的应用.....	254
一、 空气净化	254
二、 有机溶剂回收	256
三、 饮用水净化	257
四、 废水处理	257
五、 贵金属回收	258
六、 作为催化剂及催化剂载体	258
七、 防护材料	259
八、 医学应用	259
九、 电极材料	260
参考文献.....	260

第一章

活性炭制备和基础性质

活性炭是用能发展其吸附性能的方法制成的含碳物质的总称，通常用含碳物质经过炭化和活化处理制备而成。它是由以石墨微晶为基础的无定形结构碳和少量灰分构成的微孔发达的多孔炭吸附剂。活性炭与石墨同属于石墨结构类物质，它是由许多碳六角环组成的微晶构成。活性炭微晶学常见尺寸是高 $9\sim 12\text{\AA}$ 宽 $20\sim 23\text{\AA}$ ^①，该微晶为二维有序结构，其中一维可能是不规则的交联碳六角形空间晶格，这种结构导致活性炭拥有很大的比表面积和细孔结构，从而具有物理吸附功能。活性炭微晶平面层边缘原子或外露晶格缺陷、移位和断层处都是活泼点，具有富集较高不成对电子，倾向于在一定条件下起化学吸附作用。

1900 年由奥司脱里杰 (Ostrejko) 首次发表两个制造活性炭方法的专利，它奠定和开拓了活性炭工业的生产技术基础。一般说，许多含碳材料都可以制造活性炭。活性炭的制造，其一就是让含碳物质中碳原子生成无序的石墨微晶，产生孔隙结构从而具备优良吸附性能；其二是使碳原子生成有序的石墨晶体结构，产生紧密结构以达到高的力学性能。活性炭化学组成的主要元素以碳为主，常含有 O、H、N、S、P 等非碳元素，它对活性炭酸碱性、润湿性、吸附选择性、催化性及导电性都有影响。活性炭按其外观可分为粉状活性炭和颗粒状活性炭两大类。颗粒状活性炭又分为定形和不定形两类。定形活性炭制法有两种：一是将原料粉碎并加黏结剂拌匀后，通过成型设备制成一定形状的颗粒，如圆柱形、球形、蜂窝状的活性炭；二是将原料粉碎成粉状并加入活化剂药品，使原料受热塑化，经捏合混合均匀，通过成型设备制成一定形状的颗粒。然后，经炭化（在高温下排除大部分非碳元素，获释元素碳原子组合成相互排列不规则微晶，从而留有空隙）、活化（利用气体或化学药品进行碳的氧化反应，使炭化物细孔更加发达的过程）制得。它的形状是有规则的圆柱形，其直径一般在 $1.0\sim 4.0\text{mm}$ 或 6.0mm （专用炭有 0.75mm ）。球形颗粒传统采用盘式造球机，一般直径 $1.5\sim 5\text{mm}$ 不等。国外还有高压悬浮分散、喷射造粒等，有 0.4mm 球炭产品，国内有乳化法、高压射流成球。粉状活性炭细度在 $0.0071\sim 0.04\text{mm}$ （大于 0.04mm 称为不定形颗粒活性炭）。目前，生产活性炭的原料主要有两大类，植物类和矿物类。植物类主要有木材、锯屑、果壳、果核等；矿物类主要有不同煤化度的煤，不同的石油加工产品。另外，还有用糖和合成树脂制备活性炭。活性炭的应用追溯到 3600 年前古埃及将炭用于医疗目的和

① $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ 。

2200 年前中国马王堆汉墓用炭作防腐剂。活性炭是最古老又是目前日益引人注目的吸附剂和载体。应用范围包括：环境保护；化学工业；食品工业；医药工业；矿业；原子能工业；农业；催化剂及其载体。近年，美国、俄罗斯、日本研制成功并批量生产纤维活性炭，它对制备高纯、超纯物质和防止大气污染有重要意义。由石油沥青、煤沥青研制的高比表面活性炭（称 $3500\sim 5000\text{m}^2/\text{g}$ ）也已出现，各种专用活性炭、浸渍炭、军用防毒炭层出不穷。

第一节 活性炭制备

一、原材料

活性炭的多种主要性质取决于所用原材料的类型和性质。制备活性炭的原材料，主要可分为两大类：植物类和矿物类。植物类有木材、锯屑、椰壳、核桃壳、杏核。利用植物类原材料的天然结构，可制得微孔发达、比表面积很高的活性炭，并且具有较高的机械强度。矿物类有不同煤化度的煤，如泥煤、褐煤、烟煤、无烟煤；不同石油加工产品，如石油焦、石油沥青等，以及合成树脂等。在欧洲所用主要原材料是木材（锯末）、炭、泥煤、泥煤焦炭、某些形式硬褐煤和半焦褐煤，其中，椰壳炭具有高的吸附容量和大的微孔容积。美国活性炭生产原料主要是褐煤、石油产物、木材、椰壳等。其他还有从污水来的含碳残渣、灰、废轮胎、聚氯乙烯和其他可聚合废料等。目前用于制备活性炭的煤种主要是某些烟煤、优质无烟煤、褐煤等。无烟煤内部含有分子大小的孔隙，是制备微孔炭的合适原料。我国有丰富的煤炭资源，成为煤质活性炭的生产大国，常用的是无烟煤、不黏煤和弱黏煤。因此，以煤为主要原料用常规生产方法获得高比表面积、高吸附量的活性炭具有重大意义。

在原材料中，煤炭资源是最丰富的，中国煤炭分类最终确定的分类有褐煤 2 小类、烟煤 12 小类、无烟煤 3 小类，如表 1-1 所示。

表 1-1 中国煤炭分类简表（GB 5751—2009）

类别	代号	编码	分类指标					
			$V_{\text{daf}}/\%$	G	Y/mm	$b/\%$	$P_M/\%$ ^②	$Q_{\text{gr,maf}}^{\text{③}}/(\text{MJ}/\text{kg})$
无烟煤	WY	01, 02, 03	≤ 10.0					
贫煤	PM	11	$>10.0\sim 20.0$	≤ 5				
贫瘦煤	PS	12	$>10.0\sim 20.0$	$>5\sim 20$				
瘦煤	SM	13, 14	$>10.0\sim 20.0$	$>20\sim 65$				
焦煤	JM	24	$>20.0\sim 28.0$	$>50.0\sim 65^{\text{①}}$	≤ 25.0	≤ 150		
		15, 25	$>10.0\sim 28.0$	$>65^{\text{①}}$				

类别	代号	编码	分类指标					
			$V_{daf}/\%$	G	Y/mm	$b/\%$	$P_M/\%^{②}$	$Q_{gr,maf}^{③}/(MJ/kg)$
肥煤	FM	16, 26, 36	$>10.0\sim37.0$	$(>85)^{①}$	>25.0			
1/3 焦煤	1/3JM	35	$>28.0\sim37.0$	$>65^{①}$	≤ 25.0	≤ 220		
气肥煤	QF	46	>37.0	$(>85)^{①}$	>25.0	>220		
气煤	QM	34	$>28.0\sim37.0$	$>50\sim65$	≤ 25.0	≤ 220		
		43, 44, 45	>37.0	>35				
1/2 中黏煤	1/2ZN	23, 33	$>20.0\sim37.0$	$>30\sim50$				
弱黏煤	RN	22, 32	$>20.0\sim37.0$	$>5\sim30$				
不黏煤	BN	21, 31	$>20.0\sim37.0$	≤ 5				
长焰煤	CY	41, 42	>37.0	≤ 35			>50	
褐煤	HM	51	>37.0				≤ 30	≤ 24
		52	>37.0				$>30\sim50$	

① 在 $G>85$ 的情况下, 用 Y 值或 b 值来区分肥煤、气肥煤与其他煤类, 当 $Y>25.00mm$ 时, 根据 V_{daf} 的大小可划分为肥煤或气肥煤; 当 $Y\leq 25.00mm$ 时, 则根据 V_{daf} 的大小可划分为焦煤、1/3 焦煤或气煤。

按 b 值划分类别时, 当 $V_{daf}\leq 28.0\%$ 时, $b>150\%$ 的为肥煤; 当 $V_{daf}>28.0\%$ 时, $b>220\%$ 的为肥煤或气肥煤。

如按 b 值和 Y 值划分的类别有矛盾时, 以 Y 值划分的类别为准。

② 对 $V_{daf}>37.0\%$, $G\leq 5$ 的煤, 再以透光率 P_M 来区分其为长焰煤或褐煤。

③ 对 $V_{daf}>37.0\%$, $P_M>30\%\sim50\%$ 的煤, 再测 $Q_{gr,maf}$, 如其值大于 $24MJ/kg$, 应划分为长焰煤, 否则为褐煤。

在活性炭生产中, 煤是制造具有高机械强度和发达微孔结构颗粒活性炭的便宜原料。煤本身具有初始的多孔结构, 并且随着变质程度(元素碳含量)增加, 碳材料孔隙度下降。但是, 煤不能直接作为常用吸附剂, 因为它们具有大多数吸附质分子进不去的很小的孔。不同的煤, 从褐煤到无烟煤都可用于制造炭吸附剂。活性炭的最终性能受原料特性和制备过程的共同影响, 制造工艺、价格、最终活性炭性质和用途都与所使用最初原材料密切相关。

用内部孔隙较小的硬质材料如无烟煤、烟煤、果壳等制成的活性炭, 其孔隙特点是孔开口处较小, 孔隙内部较长, 有较大的吸附势, 适于对小分子的吸附, 适用于作气相吸附用炭。而用原始内部孔隙较大的硬质材料如泥煤、褐煤、木屑、木炭等制成的活性炭, 孔隙开口较大, 孔隙内部粗而短, 适合作为液相吸附用炭。

1. 煤类

用于制造颗粒(挤压)和细粒活性炭。从气煤到高级烟煤到焦性煤都可用于制造活性炭。不同程度变质的煤炭化颗粒表现出活化过程不同的活性。从气煤获得最活泼颗粒而从焦性煤获得最低活性。

制造活性炭的煤原材料的选择应考虑到所要求最终产品的性质。煤的微孔随变质而增加, 于是, 具有高度变质的煤对于蒸气和气体吸附的活性炭生产是好的原料。具有低度变质

和高挥发分含量的原料用于生产具有孔体积随其半径宽广分布的活性炭。

如上，中国煤炭分类最终确定的分类有褐煤 2 小类、烟煤 12 小类、无烟煤 3 小类。

无烟煤（WY）是煤化程度最高的一类煤。挥发分低， V_{daf} 不大于 10%，含碳量最高，有较强光泽，硬度高且密度大，燃点高，无黏结性，燃烧时无烟，是较好的民用燃料和工业原料。按挥发分产率 V_{daf} 和氢含量 H_{daf} ，无烟煤分有三小类： V_{daf} 小于 3.5% 的为无烟煤一号，多数用作碳素材料等高碳材料； V_{daf} 大于 3.5%~6.5% 的为无烟煤二号，是国内生产合成煤气的主要原料； V_{daf} 大于 6.5% 的为无烟煤三号，可作为高炉喷吹燃料。灰分较低的不烟煤是生产煤基吸附材料的好原料。

各国都根据本国情况采用不同的指标和分类方法。在分类方案中对各类煤的划分都结合各国的煤炭资源特点，煤炭分类既有大体的一致性，也有各国的特殊性，如表 1-2。

表 1-2 一些国家煤炭分类指标及类别对照简表

国家	分类指标	主要类别名称	类数
英国	挥发分，格金焦型	无烟煤，低挥发分煤，中挥发分煤，高挥发分煤	4 大类 24 小类
德国	挥发分，坩埚焦特征	无烟煤，贫煤，瘦煤，肥煤，气煤，气焰煤，长焰煤	7 类
法国	挥发分，坩埚膨胀系数	无烟煤，贫煤，1/4 肥煤，1/2 肥煤，短焰肥煤，肥煤，肥焰煤，干焰煤	8 类
波兰	挥发分，罗加指数，胶质层指数，发热量	无烟煤，无烟质煤，贫煤，半焦煤，副焦煤，正焦煤，气焦煤，气煤，长焰气煤，长焰煤	10 大类 13 小类
前苏联 (顿巴斯)	挥发分，胶质层指数	无烟煤，贫煤，黏结瘦煤，焦煤，肥煤，气肥煤，气煤，长焰煤	8 大类 13 小类
美国	固定碳，挥发分，发热量	无烟煤，烟煤，次烟煤，褐煤	4 大类 13 小类
日本 (煤田探查审议会)	发热量，燃料比	无烟煤，沥青煤，亚沥青煤，褐煤	4 大类 7 小类

对于煤的分类有许多国家标准和国际标准。表 1-3 列出煤按国际公认的 ASTM D388—2005 标准分类，它考虑到煤从褐煤（lignite）到无烟煤（anthracite）变化的变质过程。

表 1-3 美国煤炭分类

大类	小类	$FC_{dmmf}/\%$	$V_{dmmf}/\%$	$Q_{gt,m,mmf}/(Btu/lb)^{④}$	黏结特性
I 无烟煤	1. 超无烟煤	≥ 98	$>0 \sim \leq 2$		不黏结
	2. 无烟煤	$\geq 92 \sim < 98$	$>2 \sim \leq 8$		不黏结
	3. 半无烟煤 ^①	$\geq 86 \sim < 92$	$>8 \sim \leq 14$		不黏结
II 烟煤	1. 低挥发分烟煤	$\geq 78 \sim < 86$	$\geq 14 \sim < 22$	$\geq 14000^{②}$	通常是黏结的 ^③
	2. 中等挥发分烟煤	$\geq 69 \sim < 78$	$\geq 22 \sim < 31$	$\geq 13000^{②} \sim < 14000$	
	3. 高挥发分 A 烟煤	< 69	> 31	$\geq 11500 \sim < 13000$	黏结
	4. 高挥发分 B 烟煤			$\geq 10500 \sim < 11500$	
	5. 高挥发分 C 烟煤				

大类	小类	$FC_{\text{dmmf}}/\%$	$V_{\text{dmmf}}/\%$	$Q_{\text{gt,m,mmf}}/(\text{Btu/lb})^{\text{④}}$	黏结特性
Ⅲ 次烟煤	1. A 次烟煤			$\geq 10500 \sim < 11500$	不黏结
	2. B 次烟煤			$\geq 9500 \sim < 10500$	不黏结
	3. C 次烟煤			$\geq 8300 \sim < 9500$	不黏结
Ⅳ 褐煤	褐煤 A			$\geq 6300 \sim < 8300$	不黏结
	褐煤 B			< 6300	不黏结

- ① 如黏结，则划为低挥发分烟煤。
② 干燥无矿物质基固定碳大于或等于 69%，不采用高位发热量。
③ 高挥发分 C 烟煤中除注明黏结的以外，这组烟煤中有些可能是不黏结的。
④ $1\text{lb}=0.4534\text{kg}$ 。

各种煤的主要组分与特性如表 1-4。

表 1-4 各种煤的主要组分与特性

煤种	水分/%	挥发分/%	碳/%	氢/%	氧/%	胶质层最大厚度/mm	黏结性	膨胀性	着火点/℃	焦油产率/%	备注
泥煤		50~75	50~60	5~6	30~40	0	无	不膨胀			
褐煤	10~30	40~60	60~77	8~6.5	15~30	0	无	不膨胀	260~290	5~18	
长焰煤	5~15	$>37\sim 55$	74~80	5~5.5	9~16	0~5	无或稍有	不膨胀			
不黏结煤	3~	$>20\sim 37$	78~85	3.5~5.0	10~14	0	无	弱膨胀			
烟煤	弱黏结煤	0.5~5	$>20\sim 37$	84~89	4.5~5.6	9.8~11.5	0~9	弱	膨胀		
	气煤	1~6	$>30\sim 45$	78~85	5~6.4	8~12	~25	中等至较好	强烈膨胀		
	肥煤	0.3~2.0	26~40	80~89	5~6	3.7~7	$>25\sim 50$	很好	强烈膨胀		
	焦煤	0.3~1.5	$>18\sim 30$	87~90	4.8~5.5	3~5.4	$>8\sim 25$	好	膨胀		
	瘦煤	0.4~1.8	$>14\sim 20$	87~91	4.4~5.0	3.1~4.7	0~12	弱至中等	微膨胀		
	贫煤	0.5~25	10~20	88~92.7	4~4.6	1~2.5	0	无	微膨胀		
无烟煤	0.6~9	1.5~10	90~98	0.8~4	1.7~3.7	0	无	不膨胀			

目前用于制备活性炭的煤种主要是某些烟煤、优质无烟煤、褐煤等。无烟煤内部含有分子大小的孔隙，是制备微孔炭的合适原料，且其产品还具备分子筛特性。从无烟煤制造活性炭的过程，揭示了它甚至在未处理状态就有足够的吸附性能和高的机械强度。无烟煤和由它获得的焦炭具有发展的微孔结构而缺乏大孔。在某些情况下，无烟煤在活化之前先氧化，用空气中的氧在低温下氧化，可增加材料的反应性。

低度炭化原材料中，褐煤、泥煤、木质材料和塑料是有大量生产价值的。褐煤是煤化程度最低的一类煤。褐煤具有从微孔至大孔的大的孔容的特性，具有足够的过渡孔。对于净化

废水,可用由烟煤(从烟煤获得的活性炭具有吸附小分子的高比例微孔)或从褐煤(从褐煤获得的活性炭具有大量的过渡孔,吸附较大分子)制备的颗粒活性炭。

由褐煤制得的半焦炭和焦炭,由于它们发达的孔结构可用作吸附剂。过渡孔使吸附质分子易于接近炭表面,包括从溶液吸附的大分子。可用作便宜的粒状炭作为一次性处理废水。活化褐煤,由于它们高反应性和发达的过渡孔结构,可获得均匀活化的窄孔吸附剂。褐煤用气体在转炉中活化,在美国已工业规模生产。在德国以褐煤生产活性炭,用气体活化不需任何预处理^[6]。

2. 植物类

木炭通常用来生产脱色活性炭,主要为粉末形态。我国对木炭的使用有悠久的历史,1972年在长沙马王堆出土的汉墓中,在木椁四周及上部都填满了木炭,其尸体和陪葬物保存2100多年都比较完好。这说明我们祖先在公元前已认识和利用了木炭的吸附功能。现在还有农林副产物和某些食品工业废弃物包括废木材、竹子、油茶壳、树枝、核桃壳、果核、棉壳、糠醛渣等。其中椰子壳和核桃壳所得到的活性炭具有较高的强度和发达的微孔炭。树皮炭化,紧接着用气体活化可得到便宜的用于工业废水脱色的廉价活性炭。

3. 塑料、石油等原料

塑料原料包括:聚氯乙烯、聚丙烯、呋喃树脂、酚醛树脂、聚碳酸酯等。有机树脂(树脂前驱体如苯乙烯二乙烯苯共聚物,聚偏二氯乙烯,聚丙烯酯等)为原料制备的活性炭纯度高、机械强度优于普通煤质活性炭,并具有孔径分布可控的优点,广泛用于生物医学领域;粒状酚醛树脂是制造高性能活性炭的好原料,用它生产的活性炭具有独特的微细孔,经表面处理,可用于电池电极材料、净水器。

石油原料是指石油炼制过程中含碳产品及废料,如石油沥青、石油焦、石油油渣等。特别值得关注的是石油焦作为石油加工副产物量大、价廉,且含碳量高达80%以上,杂质含量低。目前美国、日本拥有利用石油焦制备比表面积超过 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 的超级活性炭的专利技术,并实现了产业化。国内学者也作了类似的研究。

全世界每年有3.3亿汽车轮胎报废被丢弃,严重污染环境,现已有将废轮胎处理,生产活性炭作为吸附剂使用的报道。

4. 制备活性炭的黏结材料

(1) 制造活性炭的黏结剂

许多物质可以用作制造活性炭的黏结剂,例如煤焦油、木焦油、煤沥青、煤沥青加蒽油及防腐油以及各种高分子聚合物和工业废料,如聚乙烯醇、聚丙烯醇、聚苯乙烯、酚醛树脂、糠醛树脂、纸浆废液等,还有腐植酸盐、淀粉、黏土、木质磺酸钠,羧甲基纤维素以及黏结指数大的烟煤等。但是其中有的来源困难、价格高,制成的活性炭强度差。因此,真正用于活性炭生产的黏结剂为数不多,生产中用得最多,黏结性能最好的黏结剂仍是与煤结构近似的煤系高芳烃的煤焦油和煤沥青^[7]。其次,阔叶类的木焦油也是良好的黏结剂。木焦油由于馏分温度低,炭化温度相应较低,炭化时间短,生产效率比用煤焦油时高,而煤焦油制造的炭强度好,煤焦油的成分非常复杂,有人估计它所含有的单独化合物可能在一万种以上,主要是芳香族化合物,它包括苯、甲苯、二甲苯以及萘、蒽及菲等。煤焦油组成中还含有:①含氧化合物——酚、甲酚及二甲酚;②含硫化合物——噻吩、苯丙噻吩;③含氮化合物——吡啶、喹啉、吡嗪、吡咯,已被鉴定的约有480种。试验已表明,就煤焦油中沥青含