

煤炭洁净利用与煤化工技术丛书

煤基 活性炭

孙仲超
王鹏
主编



中國石化出版社


[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

● 煤炭洁净利用与煤化工技术丛书

煤基活性炭

主 编 ● 孙仲超 王 鹏

中国石化出版社



内 容 提 要

本书深入浅出地介绍了煤基活性炭的性质、分类、生产工艺及发展趋势,并详细介绍了目前我国最常见的几种活性炭的制备和应用现状,包括用于烟气净化的活性焦、饮用水深度净化炭、油气回收炭、碳分子筛等,最后对国内外煤基活性炭的现状和发展趋势加以分析。

本书可供从事煤基炭材料研究及生产的技术、管理人员参考,也适合环保、化工、能源等领域的相关人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

煤基活性炭 / 孙仲超, 王鹏主编. —北京:
中国石化出版社, 2016. 1
ISBN 978-7-5114-3810-2

I. ①煤… II. ①孙… ②王… III. ①活性炭
IV. ①TQ424. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 014793 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。
版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

889×1194 毫米 大 32 开本 4 印张 93 千字

2016 年 3 月第 1 版 2016 年 3 月第 1 次印刷

定价:18.00 元

编 委 会

主 编：孙仲超 王 鹏

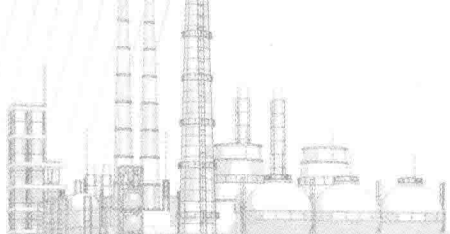
编写者：（以姓氏笔画为序）

王宇航 吴 涛 李艳芳

李兰廷 李雪飞 张进华

张浩强 国 晖 解 炜

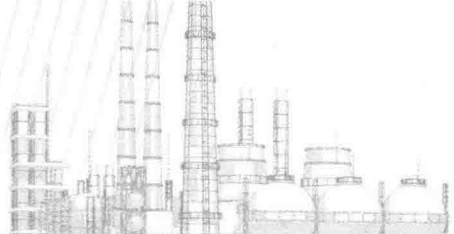
熊银伍



前言 Preface

本书深入浅出介绍了煤基活性炭的性质、分类、生产工艺及发展趋势，并详细阐述了目前我国最常见的几种活性炭的制备和应用现状，包括用于烟气净化的活性焦、饮用水深度净化炭、油气回收炭、碳分子筛等，最后对国内外煤基活性炭的现状和发展趋势加以分析。此书得以顺利出版，得到了国家科技重大专项“低浓度煤层气浓缩和安全输送技术及装备”（2011ZX05041-004）的资助。

本书适合从事煤基炭材料研究及生产的技术、管理人员，也适合环保、化工、能源等领域的相关人员参考使用。



目 录 Contents

第一章 概述	(1)
1.1 煤基活性炭的概念	(1)
1.2 煤基活性炭的结构与性质	(2)
1.3 煤基活性炭的特性	(6)
1.4 煤基活性炭的主要生产工艺与设备	(9)
1.5 煤基活性炭的质量检测	(21)
1.6 煤基活性炭的应用	(26)
第二章 烟气净化用活性焦	(29)
2.1 概述	(29)
2.2 活性焦干法烟气净化的原理	(31)
2.3 活性焦干法烟气净化的主要工艺	(33)
2.4 活性焦的制备技术	(41)
2.5 活性焦的生产现状	(45)
2.6 活性焦的应用现状	(48)
第三章 饮用水深度净化用活性炭	(50)
3.1 概述	(50)
3.2 活性炭用于饮用水深度净化的原理	(52)
3.3 活性炭用于饮用水深度净化的主要工艺	(55)
3.4 饮用水深度净化用活性炭的制备技术	(57)
3.5 饮用水深度净化用活性炭的生产现状	(59)
3.6 饮用水深度净化用活性炭的应用现状	(61)

第四章 VOCs 回收用活性炭	(64)
4.1 概述	(64)
4.2 活性炭用于 VOCs 回收原理	(68)
4.3 活性炭用于 VOCs 回收的工艺技术	(70)
4.4 VOCs 回收活性炭的制备技术	(72)
4.5 VOCs 回收用活性炭的生产现状	(76)
4.6 VOCs 回收用活性炭的应用现状	(78)
第五章 碳分子筛	(81)
5.1 概述	(81)
5.2 碳分子筛分离气体的原理	(82)
5.3 碳分子筛分离气体的主要工艺	(84)
5.4 碳分子筛的制备技术	(86)
5.5 碳分子筛的生产现状	(90)
5.6 碳分子筛的应用现状	(93)
第六章 煤基活性炭的现状与发展趋势	(96)
6.1 国外煤基活性炭现状	(96)
6.2 国内煤基活性炭现状	(104)
6.3 煤基活性炭的发展趋势	(112)

第一章 概 述

1.1 煤基活性炭的概念

煤基活性炭是一种以煤为主要原料制备的、具有丰富的孔隙结构和较大比表面积的碳质吸附剂。煤基活性炭呈暗黑色，化学稳定性和热稳定性好，能够耐酸、耐碱腐蚀，不溶于水和有机溶剂，能经受水浸、高温和高压的作用，失效后可以再生。基于这些特性，煤基活性炭被广泛应用于工业、农业、国防、交通、医药卫生、环境保护等领域，其需求量随着社会发展和人民生活水平的提高，呈逐年上升的趋势，尤其是近年来随着环境保护要求的日益提高，使得国内外煤基活性炭的需求量越来越大，逐年增长。几种煤基活性炭的特性见表 1-1。

表 1-1 国内外常用的几种煤基活性炭的特性

型 号	日本白鹭	美国 F-400	太原新华
原料与形状	煤，无定形	煤，无定形	煤，柱状
粒度/目	8~32	12~24	10~12
装填密度/(g/L)	475	480	450~530
真密度/(g/L)	2.0~2.2	—	2.2
比表面积/(m ² /g)	850	1020	900
微孔容积/(mL/g)	0.88	0.81	0.80
平均孔径/nm	4.1	2.1	—
强度/%	90	87	>75

1.2 煤基活性炭的结构与性质

1.2.1 煤基活性炭的原子结构

煤基活性炭的原子结构是一种含石墨微晶的乱层结构(图 1-1)。所谓石墨微晶乱层结构是类似于石墨的二向结构,但其结构和石墨有所不同,平行的层片对于它们的共同的垂直轴并不是完全定向的,各平面不规则地相互重叠,从而形成乱层排列结构。最常见的基本微晶约由 3~4 个平行的石墨层片组成,它的直径约为一个碳的六角体宽度的 9 倍,基本微晶的大小常由于活化或者炭化温度的升高而增大。石墨状微晶间的空隙构成了孔隙,各微晶大小不等,微晶结构并不均匀,由此赋予了活性炭宏观上的吸附能力。此外,活性炭的构成元素除碳外,还有氮、氧、氢等其他元素,它们以表面官能团的形态存在,因而导致活性炭具有不同的表面化学性质。

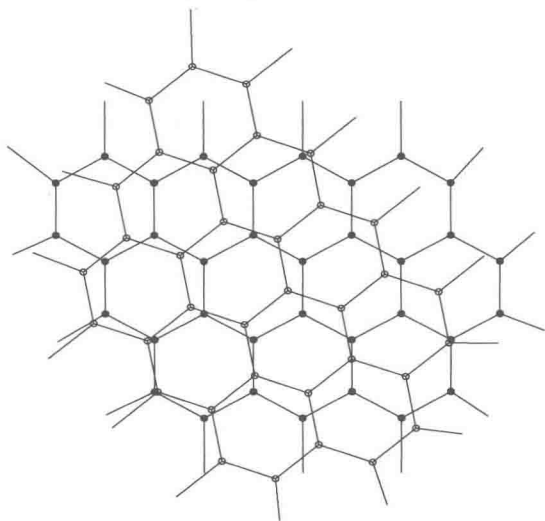


图 1-1 炭微晶中的乱层结构



1.2.2 煤基活性炭的孔隙结构

煤基活性炭具有丰富的孔隙结构，形成了巨大的比表面积，使其具有吸附气体和液体分子的能力，因此，煤基活性炭的孔隙结构对其吸附性能有非常重要的影响。依据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类标准，活性炭表面的孔隙分为三大类：孔隙直径大于 50nm 的为**大孔**；孔隙直径在 2~50nm 之间的为**中孔**；孔隙直径小于 2nm 的为**微孔**。不同的孔隙直径能够发挥出其相应的机能。

大孔是吸附发生时吸附质的通道，其比表面积一般很小，本身也无吸附作用。当活性炭用于催化领域时，较大的孔隙作为活性组分负载的场所是十分重要的，此外对于生物活性炭也可以提供微生物及菌类生存繁殖的场所。因此，催化剂载体和生物活性炭需要一定数量的大孔。

中孔在活性炭的应用中起着十分重要的作用。中孔发达的活性炭对有机大分子有很好的吸附作用，常用于除去溶液中较大的有色杂质或呈胶状分布的颗粒；其次，中孔作为吸附质进入微孔的通道，在吸附动力学中起着重要的作用。此外，在催化领域，炭的中孔是活性组分及各种化学药品的主要担载场所。中孔的比表面积一般为 20~70m²/g，也可以采用特殊的原料和工艺制得中孔发达的活性炭以增强活性炭的脱色效果和气相吸附性能，此时，其表面积可达 200~700m²/g。

微孔的比表面积一般可达 800~1000m²/g，通常约占活性炭总比表面积的 90%~95%，具有很强的吸附作用。在吸附及充填过程中，其进程不仅依赖于孔隙形态，而且受吸附质性能以及吸附质-吸附剂间相互作用的影响。因此，微孔主要决定活性炭的吸附特性。

孔结构和孔形状对于吸附都有很大影响，微孔碳结构中存在的孔隙有：开孔型与半闭孔型，如图 1-2 所示。

吸附质分子的大小与活性炭孔隙的大小相适应时有利于吸

附，一般认为当孔隙大小为吸附质分子的2~4倍时最有利于吸附，因此，可以根据吸附质分子大小选择吸附性能最好的活性炭。但一般活性炭的孔径并不均一，因而选择性吸附效果差。采用特殊的方法可以制成孔径基本均一的活性炭用于选择性吸附，这类活性炭称为碳分子筛。

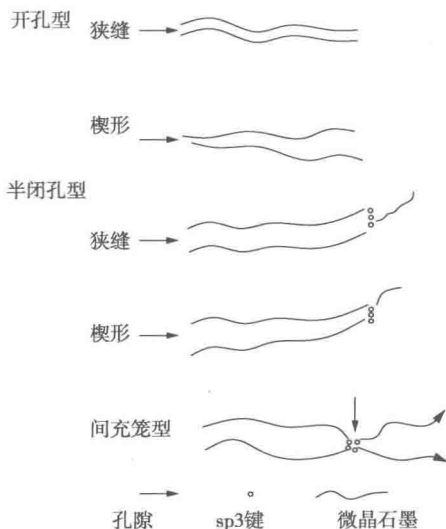


图 1-2 微晶石墨结构中可能的微孔模型示意图

1.2.3 煤基活性炭的元素组成

煤基活性炭所含的化学元素中的80%~90%以上是碳，这也是活性炭作为疏水性吸附剂的原因。此外还包含有两类其他元素；一类是化学结合的元素，主要是氧和氢，这类元素是由于原料未完全炭化而残留在炭中，或者在活化过程中，外来的非碳元素与炭表面化学结合，如用水蒸气活化时，炭表面被氧化或水蒸气氧化；另一类是灰分，主要来源于原料煤中所含的 SiO_2 、 Al_2O_3 等灰分，它是活性炭的无机部分。

灰分的含量和组成受原料煤的影响很大，活化方法和后处理也有一定的影响，高灰活性炭的灰分可达10%左右。当原料



灰分较高时，应先对原料进行脱灰处理以后再生产活性炭。灰分不仅对活性炭成品的使用性能影响较大，而且在活性炭的生产过程中也会造成影响。

氮和硫主要来源于原料中。在炭化及活化的过程中，大部分氮和硫会逸出，但仍会有微量残存在活性炭中。在某些特殊的应用场合，微量残存的氮原子会提高活性炭的催化活性。

活性炭中所含的其他微量杂质也必须尽可能地加以控制，尤其是砷。煤基活性炭已成为饮用水处理最主要的吸附剂，如用高砷煤生产活性炭会影响产品质量。

1.2.4 煤基活性炭的表面化学结构

煤基活性炭中微晶的大小和相互取向各不相同，微晶层晶格和其他层之间形成了桥键。同时，碳原子以外的其他杂原子或者结合在微晶的端部形成表面氧化物，或者进入碳原子的层内形成杂环化合物，打断了碳原子结合的规律性排列，从而形成了各种独特的表面化学性质。

氧和氢是煤基活性炭所含最多的杂原子，大部分以化学键与碳原子结合形成有机官能团，形成了活性炭组成的有机部分。活性炭表面可能存在的几种含氧官能团如图 1-3 所示。

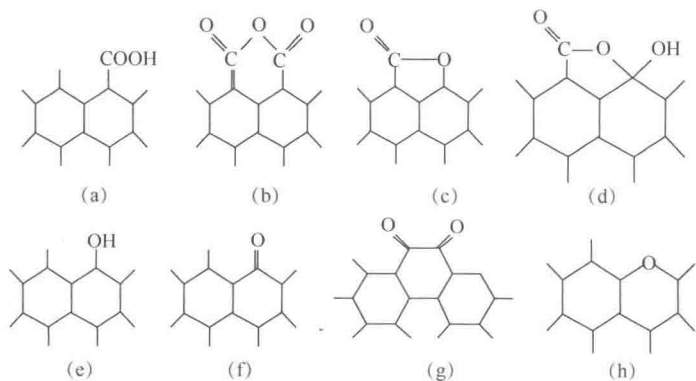


图 1-3 活性炭表面的含氧官能团

在活性炭的表面，以含氧官能团的形式，分别存在着酸性官能团、中性官能团和碱性官能团。酸性官能团里有羧基($-\text{COOH}$)、羟基($-\text{OH}$)和羰基($-\text{C}=\text{O}$)；中性官能团里有醌型羰基；碱性官能团为($-\text{CH}_2$)基或者($-\text{CHR}$)基。一般来讲，活性炭的氧含量越高，其酸性也越强。具有酸性表面基团的活性炭具有阳离子交换特性，氧含量低的活性炭表面表现出碱性特征以及阴离子交换特征。除了含氧基团以外，含氮官能团也对活性炭的性能产生显著影响，可以通过活性炭与含氮试剂反应和用含氮原料制备两种方式引入。活性炭表面可能存在的几种含氮官能团如图 1-4 所示。

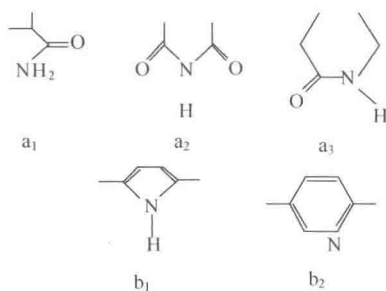


图 1-4 活性炭表面的含氮官能团

1.3 煤基活性炭的特性

1.3.1 煤基活性炭的吸附性能

煤基活性炭具有高度发达的微孔、很大的比表面积，因此其优秀的吸附性能就成为了它最显著的特性。煤基活性炭的吸附作用可分为物理吸附和化学吸附，物理吸附的作用力是范德华力，作用较弱，被吸附的分子结构变化不大，接近于原气体或液体中分子的状态；化学吸附的作用力是较强的价键力，吸附后吸附质分子与吸附剂原子之间形成吸附化学键，组成表面络合物，其结构变化较大。



在煤基活性炭上的吸附，大多是可逆的物理吸附，在吸附、解吸过程中和吸附质不产生化学反应，解吸后活性炭表面又恢复到原来的状态。活性炭的这种物理吸附，可以用于回收和除去有机溶剂、各种气体净化、提取贵重药物等方面，用各种方法进行再生，反复使用。

与其他吸附剂相比，煤基活性炭有如下的特点：

1. 属于非极性的吸附剂

活性炭是疏水性的非极性吸附剂，能够有选择性地从空气中吸附浓度比水蒸气浓度低得多的有机化合物和除去水中的微量有机成分。

2. 比表面积大

活性炭的密度、孔隙率、孔容积、比表面积等物理性质见表 1-2。与其他吸附剂相比，活性炭的比表面积最大，平均孔径最小。一般来说，比表面积大，吸附能力大，比表面积相同的活性炭，吸附力不一定相同，这是由于它们的孔隙形状、孔径分布、表面化学性质及灰分存在差别。

表 1-2 煤基活性炭与其他几种吸附剂物理性质比较

物理性质	吸附剂			
	煤基活性炭	硅胶	矾土	活性白土(粒状)
真密度/(g/cm ³)	2.0~2.2	2.2~2.3	3.0~3.3	2.4~2.6
颗粒密度/(g/cm ³)	0.6~1.0	0.8~1.3	0.9~1.9	0.8~1.2
堆密度/(g/cm ³)	0.35~0.6	0.5~0.85	0.5~1.0	0.45~0.55
孔隙率/%	0.33~0.45	0.4~0.45	0.4~0.45	0.4~0.45
孔容积/(cm ³ /g)	0.5~1.1	0.3~0.8	0.3~0.8	0.6~0.8
平均孔径/Å	12~20	20~120	40~150	80~180
比表面积/(m ² /g)	700~1500	200~600	150~350	100~250

3. 具有较发达的孔隙结构

煤基活性炭(碳分子筛除外)的孔径分布范围较广，能吸附分子大小不同的各种物质，但选择性的吸附分离效果较差。

一般中孔发达的活性炭有利于液相吸附，而微孔发达的活性炭有利于气相吸附。吸附质分子的大小与活性炭孔隙大小相适应时有利于吸附，一般来讲，当活性炭的孔隙半径比吸附质分子的半径大2~4倍时，最有利于吸附。与其他吸附剂相比，活性炭具有巨大的比表面积和特别发达的微孔。通常活性炭的比表面积高达500~1700m²/g，这是活性炭吸附能力强，吸附容量大的主要原因。

4. 性质稳定并且容易再生

煤基活性炭的化学性质非常稳定，能耐酸、碱，可在比较大的酸碱度范围内应用；不溶于水和其他溶剂，可在水溶液和许多溶剂中使用；能经受高温和高压的作用，而且由于其催化活性，在有机合成中也常用作催化剂或载体。同时，使用失效后，可以用各种方法进行再生，使其恢复原来的吸附能力，反复使用。

1.3.2 煤基活性炭的表面改性

煤基活性炭的吸附特性取决于其表面物理结构和表面化学性质，表面物理结构决定了活性炭的物理吸附能力，而表面化学性质决定了活性炭的化学吸附能力。因此，通常对煤基活性炭进行改性处理以增强活性炭的吸附选择性和吸附容量。

活性炭的表面物理结构主要包括孔径分布、比表面积和孔容积等，这些特性决定了活性炭的物理吸附性能。不同孔径的孔在吸附过程中发挥的作用是不同的，对活性炭表面结构的改性着重于孔隙结构的调整，其目的就是使活性炭的孔径与吸附分子尺寸相当，以提高活性炭对不同吸附质的吸附速率和吸附量。孔隙调整的方法决定于活性炭的孔结构，如孔径的大小、孔容的大小等，有的需要开孔、扩孔，有的则需要缩孔。开孔和扩孔常用的方法是控制活化程度；而缩孔的方法很多，如热收缩法、浸渍覆盖法、气相热解堵孔法等。通常活性炭的表面结构改性方法主要通过强化活性炭制备过程中炭化、活化过程



或者通过对成品进行碳沉积等过程进行孔隙调整来实现。

活性炭的化学性质主要取决于其表面的化学官能团、表面杂原子和化合物，不同的化学官能团、杂原子和化合物在活性炭表面形成不同的活性中心，对不同的吸附质具有明显的吸附差异。通过表面化学改性来改变活性炭的表面酸、碱性，引入或除去某些表面官能团，能够使活性炭具有某种特殊的吸附或催化性能。常见的改性方法有氧化改性、热处理改性、还原改性、酸碱处理改性、负载金属离子改性、酸碱改性、等离子体改性等。

需要注意的是，煤基活性炭在发生表面化学改性的同时，其表面基团、孔容积和孔径分布等物理性质往往也会发生改变，这也会大大影响活性炭的吸附性。因此，在进行表面化学改性时要考虑物理结构和化学性质双重变化造成的影响。

1.4 煤基活性炭的主要生产工艺与设备

煤基活性炭的大规模工业生产始于 20 世纪 40 年代的美国，目前煤基活性炭的生产工艺和设备已经比较成熟和完善。我国的煤基活性炭工业起步于 20 世纪 50 年代后期，在 80 年代中期开始较快发展，工艺和设备已经较为成熟。

1.4.1 煤基活性炭的主要生产工艺

目前国内外以无烟煤、烟煤和褐煤为原料生产活性炭的企业基本都采用气体活化法，主要生产工艺可分为原煤破碎活性炭、成型活性炭和粉状活性炭生产工艺 3 种，其中粉状活性炭工艺很少单独采用，一般作为其他工艺的副产品处理。成型活性炭生产工艺根据产品形态的不同又可以分为几种，比较常见的是柱状活性炭和压块活性炭生产工艺。在不同的生产工艺流程中，一般都包括备煤、成型、炭化、活化、成品处理 5 个过程(原煤破碎活性炭工艺不含成型过程)。我国最常见的煤基

活性炭生产工艺有原煤破碎活性炭生产工艺、柱状活性炭生产工艺和压块活性炭生产工艺。

1. 原煤破碎活性炭生产工艺

原煤破碎活性炭生产工艺是煤基活性炭生产中较为简单的一种生产工艺，具有生产成本较低，设备投资较少的优点。该工艺以合格粒度原料煤为原料，直接通过炭化、活化生产得到破碎状、不定型颗粒活性炭，其生产工艺流程见图 1-5。



图 1-5 原煤破碎活性炭生产工艺流程图

原煤破碎活性炭工艺对原料煤的性质要求较高，较适合具有较高物理强度和反应活性的弱黏煤或不黏煤、无烟煤，其他煤种并不适合。该工艺生产的最终产品为不规则、颗粒状活性炭，主要用于工业废水处理，也可用于焦糖脱色、味精处理；其副产品——粉状活性炭可用于水处理，也可用于垃圾焚烧净化处理。

该工艺以前主要在我国山西大同地区应用，原因在于大同煤是化学活性较高的弱黏结性烟煤，因而形成了我国煤基活性炭生产最为集中的区域，不过随着开采煤层的深入和综采技术的推广，合适的原料煤越来越少，现在单纯采用原煤破碎活性炭工艺的生产企业已经越来越少。

2. 柱状活性炭生产工艺

与原煤破碎活性炭生产工艺不同，成型活性炭生产工艺需要先通过成型造粒，将原料煤制成一定的形状再进行生产，柱状活性炭生产工艺即是如此。

该工艺流程为：①将原料煤磨粉到一定细度（一般为 95% 以上通过 180 目），加入一定数量的黏结剂和水（采用催化活化法时则同时添加一定数量的催化剂）在一定温度下捏合一定时间；②待加入的黏结剂和水与煤粉充分地浸润、渗透和分散均