

Activated carbon

Colophony Tannin extract

活性炭松香栲胶 生产试验选录

■ 黄河清 著



中国林业出版社

活性炭松香栲胶 生产试验选录

黄河清 著

中国林业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

活性炭松香栲胶生产试验选录/黄河清著. - 北京: 中国林业出版社,
2009. 1

ISBN 978-7-5038-5365-4

I. 活… II. 黄… III. ①活性炭-研究 ②松香-研究 ③栲胶-研究
IV. TQ424. 1 TQ351. 47 TQ94

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 170768 号

出版: 中国林业出版社 (100009 北京市西城区刘海胡同 7 号)

网址: <http://www.cfph.com.cn>

E-mail: forestbook@163.com 电话: 66162880

发行: 中国林业出版社

印刷: 北京林业大学印刷厂

版次: 2009 年 1 月第 1 版

印次: 2009 年 1 月第 1 次

开本: 880mm × 1230mm 1/32

印张: 8.75

字数: 260 千字

印数: 1 ~ 1 000 册

定价: 30.00 元

前 言

活性炭、松香、栲胶，是林产化工的主要工业产品，也是林业产业的重要组成部分，它们在国民经济发展中都发挥着应有的作用。尤其活性炭工业，不论是出口量还是产量，我国都跃居世界首位。其产品广泛应用于医药工业、食品工业、化工、环保等方面。除了用作脱色、精制、除臭、防污染外，当今还应用于高纯物质的分离、高密度能源物质的贮存、清除放射性物质、微电子电极材料、双电层电容、复合催化剂以及清除人体代谢过程中的有毒物质等。但国内活性炭生产企业规模不大，年产千吨以上的厂家大多以煤为原料，采用回转炉、斯列普炉生产颗粒炭。年产量在 300 ~ 500t 的中小型企业多用木质原料，采用间歇式平板炉或回转炉生产化学法活性炭。由于间歇式平板炉生产氯化锌法活性炭有污染环境、劳动强度大、能耗高、活化剂消耗多等缺点，为此进行了连续式隧道炭化、活化炉生产活性炭的试验研究。

本书前半部分介绍了隧道炉型式：第一代生产物理法颗粒活性炭的中间试验，第二代自供热生产物理法颗粒活性炭的中间试验，第三代以化学法生产颗粒活性炭和粉状活性炭的中间试验。在三代隧道炉的中间型生产性试验成功基础上，著者进行了“活化料计重新工艺”生产化学法活性炭的室内小试，小试大幅度地降低了氯化锌法和磷酸法活性炭生产的活化剂消耗，在完成小试验基础上提出了平移式隧道耙炉生产活性炭的试验模拟和设想，目的在于提供同行们降低活化剂消耗的参考。

本书中后半部分介绍了防止松香结晶、栲胶原料调研、浸提水加助剂提高栲胶产量等科研试验与成果。在以上试验过程中也经历了失败与挫折，书中提供了耙炉部分生产氯化锌法活性炭过程中，物料塑化粘结的实例作为日后改正的查考。关于本书一些初步试验研究数

据、图表和有关生产技术资料等，可供进行活性炭生产与科研有关人员作参考。

生产试验选录中，参与三代隧道炉生产活性炭中试研究工作的先后有：黄玲清、张祝平、吴奕、林伙金、刘月蓉、吴开金等；参与栲胶原料调研和试验工作的有：林连娟等；共同参与松香生产结晶试验研究工作的有：陈木水、郑豪生、胡永德等。他们对以上试验工作都付出了辛勤劳动，书中有他们的一份贡献，在此一并表示衷心的感谢！

本书出版承蒙福州泰京化工有限公司资助与支持，在此表示感谢！

由于书中内容系生产试验选录，其中的部分内容是在小试基础上结合隧道炉生产经验进行模拟与设想，可能会有不当之处仅供参考。同时由于作者水平有限，难免有错漏之处，欢迎指正。

著 者

2008 年 10 月于福州

目 录

第一部分 氯化锌法生产活性炭

1	氯化锌法活性炭生产试验和工艺探讨	(3)
2	隧道炉生产物理法和氯化锌法颗粒活性炭	(13)
3	隧道炉生产氯化锌法粉状活性炭	(22)
4	隧道炉用于生产氯化锌法活性炭进展(一)	(32)
5	隧道炉用于生产氯化锌法活性炭进展(二)	(41)
6	隧道炉用于生产氯化锌法活性炭展望(三)	(48)
7	隧道炉生产氯化锌法活性炭的废气污染治理	(54)
8	微锌耗生产氯化锌法活性炭的试验与探讨(一)	(61)
9	微锌耗生产氯化锌法活性炭的试验与探讨(二)	(71)
10	微锌耗生产氯化锌法活性炭的试验与探讨(三)	(85)
11	添加助剂提高氯化锌法活性炭质量	(91)
12	氯化锌法活性炭生产干湿炭的脱色比较	(97)
13	氯化锌法活性炭生产的能耗分析与概算	(103)
14	氯化锌法活性炭生产试验中的启示	(117)
15	氧化还原与活性炭上的电荷	(124)

第二部分 磷酸法生产活性炭

16	磷酸法生产活性炭与氯化锌法比较	(133)
17	隧道耙炉生产磷酸炭扩试与设想	(141)
18	活化料计重生产微酸耗磷酸法活性炭试验	(150)
19	降低外热式转炉生产磷酸炭的酸耗讨论	(160)
20	薄层移动床生产磷酸法活性炭探讨	(165)

第三部分 碱法生产活性炭

- 21 碱法生产活性炭试验 (175)
- 22 碱法用黑液生产高吸附亚甲基兰活性炭 (179)
- 23 碱法生产药物载体活性炭 (184)
- 24 碱法生产电化学电容活性炭初试 (190)

第四部分 活性炭性能和在医疗上的功用

- 25 活性炭性能及其医疗价值 (199)
- 26 活性炭上的自由基与自我保健的尝试 (216)

第五部分 松香、栲胶生产试验研究

- 27 树酯酸热异构与松香比旋值 (227)
- 28 松香生产过程的结晶机理调研 (236)
- 29 福建引种的黑荆树和栲胶鞣网染纱的调研 (245)
- 30 硬水对栲胶生产弊害及处理与浸提水加助剂提高栲胶
产量的试验 (254)

- 参考文献 (271)

第一部分

氯化锌法生产活性炭

1 氯化锌法活性炭生产试验和工艺探讨

活性炭制造一般分为气体活化法和药品活化法两类，药品活化法中有氯化锌法、磷酸法、碱法等。因为氯化锌法生产活性炭带来的污染比较严重，所以近年来国内外的活性炭生产，多趋向于少污染的磷酸法和气体活化法生产活性炭。不过用氯化锌法生产活性炭也有其可取之处，比起气体活化法其原料消耗少，产品得率高，灰分低，控制锌屑比可以生产出不同孔径的活性炭，所以氯化锌法生产的活性炭产品受到用户欢迎。早在 1975 年农林部林业局组织对全国活性炭生产情况进行调查统计，全国有 104 家活性炭生产单位，当时生产能力仅 1 万多 t。其中以氯化锌法生产的活性炭占总产量之 53%，闷烧法占 27%，非木屑为原料(煤等)的活性炭 20%，可见当年氯化锌法活性炭生产之盛。但由于厂家的设备大多落后，劳动强度大，能源消耗多，环境污染严重等原因，氯化锌法和闷烧法产量逐年下降。随着科学技术的进步和生产的发展，据报道 2008 年国内活性炭生产能力预计已达 40 多万 t。从环保要求来看，氯化锌法生产污染比较严重，但氯化锌法生产污染并非不可治理，多因经费、设备、条件等原因影响，未能得到很好的治理。现就氯化锌法和气体闷烧法活性炭生产，做些试验改进与工艺探讨如下：

1.1 关于氯化锌法生产活性炭的工艺设备方面

氯化锌法活性炭生产是用木屑原料经过氯化锌溶液浸渍、炭化、活化、回收氯化锌、烘干、粉磨等过程而成。其中活化工序是其关键，它不但决定着产品质量而且关系到车间内部的受污染程度。所以许多生产单位和科研工作者曾对氯化锌法的活化设备做过不少研究，也取得一些成就。从国内现有设备情况看，洋法者设备投资费用大，而且解决高温耐腐蚀钢材有困难；土法者能源浪费，劳动强度大，受

污染严重影响人体健康。这是当前氯化锌法活性炭生产上存在的突出问题，如能进行研究改进、创新，确是一项重要的科研项目。

氯化锌法活性炭生产中的能源利用问题：

木屑生产活性炭是一种热加工过程，其中大部分工序，如原料和产品的干燥，半成品的炭活化都需要加热。在福建林区了解当时氯化锌法或闷烧法生产活性炭，每吨约需消耗燃料(煤)6~7t，其中大部分热量是因没有合理利用而浪费掉。

众所周知，在热加工过程中，热能传递给物体的方式一般分为传导、对流和辐射三种。传导是热量通过物体内部由高温部分向低温部分移动的一种方式。对流是热量借助于流体运动进行传递的一种现象。而辐射则是热能以电磁波的形式直接由热源传递到被加热物体上，它不存在因中间介质引起的损耗。从热能的有效利用考虑，活性炭生产宜趋向于强制对流和辐射加热方面，以达到加热速度快、效率高的特点。可是国内各地目前尚未见到在活性炭工业上的应用。

就物料的加热干燥性质来说，一般又分为物理干燥、化学干燥和复合干燥三种。复合干燥：一是通过加热促进物料或制品中的溶剂或水分蒸发，二是它同时加速物料或物品的化学反应，使物料或制品能够较快地达到预期效果。例如用吸收了氯化锌的木屑和氯化锌的水溶液中前期受热蒸发去水分，后期受热进行炭活化属于化学反应过程，此时木屑经氯化锌在高温下浓缩后，促使木屑脱水塑化和完成炭活化过程。

根据以上分析，认为活性炭生产用的热源，采用辐射加热方式比较有利。许多含有水分的有机物质和高分子材料在远红外区具有强烈的吸收带，如辐射加热的波长恰为活性炭物料所吸收，则辐射加热效果更为显著。同时原料、半成品、成品的加热可以设计在特定设备内(隧道或管道内)，在不同阶段研究用不同辐射波长的加热装置达到节约能源消耗的目的。我们对远红外辐射在活性炭生产烘干方面的应用做了初步试验，效果见表 1-1。

表 1-1 远红外辐射干燥与烘箱热风干燥比较

项 目 名 称		试样 重量 (g)	干燥 温度 (℃)	蒸发 面积 (cm ²)	辐射 距离 cm	不同时间干燥蒸发水(%)							
						10 (min)	20 (min)	30 (min)	40 (min)	50 (min)	60 (min)	80 (min)	120 (min)
湿木屑	远红外干燥	10	130	24	8	19	33	43		52	绝干		
	烘箱干燥	10	130	24	—	12	22	31	36	40	44	51	52
湿物料	远红外干燥	10	130	24	8	17	37	45	46.5		48	绝干	
	烘箱干燥	10	130	24	—	6	17	26	29	35	38	41	46
湿炭料	远红外干燥	10	130	24	8	22	44	53	64		66	绝干	
	烘箱干燥	10	130	24	—	12	26	35	41	49	56	66	
备注		试样烘干时厚度为 4.2kg/m ²											

1.2 氯化锌法活性炭生产的活化规律探讨

活化工艺是生产活性炭的关键环节,因为活化工艺和设备如何,它关系着产品质量和车间受污染程度。为了提高活性炭产品的质量和减轻车间的空气污染,对活性炭在活化过程中,影响产品质量的有关因子进行了研究。从中观察到物料(指经氯化锌溶液浸渍的木屑)在辐射炉升温过程中随着炭活化时间的延续,物料自身的温度变化并不完全与炉温变化相一致,物料自身的温度变化有渐变和突变过程,突变过程中(自身化学反应)与活性炭的吸附力密切相关。现将炭化、活化阶段中炉温与料温的变化过程和料温变化与活性炭的吸附关系作对比试验分述于下:

1.2.1 活化阶段中炉温与料温的变化过程

试验在特制辐射炉内进行,活化时物料在同一锌屑比的条件下,炉温对物料自身温度变化进行了测试观察,通过多次反复测试结果,物料在辐射炉内加热时,物料自身的干燥、炭化、活化的温度变化全过程与炉温的变化规律如图 1-1 和表 1-2。

表 1-2 活化时间与炉温、料温、亚甲基蓝脱色力变化情况

试号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
活化时间 (min)	5	10	15	20	35	45	50	55	60	65	70	80
活化炉温度 (°C)	80	140	200	250	420	480	500	520	550	570	585	620
活化料温度 (°C)	25	50	90	100	105	120	140	350	540	580	590	625
亚甲基蓝脱色	活化料温度 (°C)			250	300	350	400	450	500	600	650	700
	产品脱色力 (ml/0.1g)					3.0	8.3	9.2	10.0	11.0	11.3	11.5
备 注	(1) 测试用活化物料为 160g。如用小坩锅装料 20g, 则因物料少, 升温快则曲线炭化段 <i>bc</i> 比较短; (2) 试验过程中采用低锌比生产亚甲基蓝脱色炭, 料温较高。											

试验过程中观测炉内物料的自身温度与炉温变化过程如图 1-1。

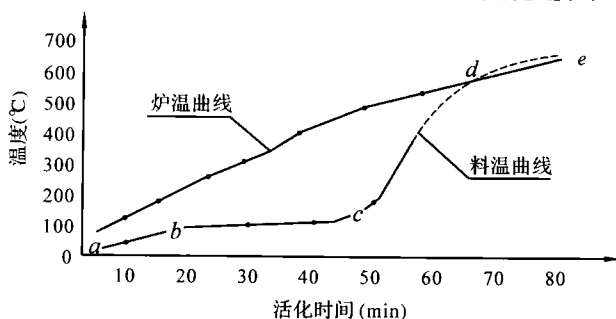


图 1-1 活化时间、炉温、料温变化曲线

说明如下:

物料初期在炉内加热升温曲线缓慢, 斜度不大, 处于渐变阶段, 经一定时间物料在炉内升温曲线急剧上升, 当升温到一定程度后曲线贴近炉温趋向平缓。若不预估活化温度, 盲目调高活化炉温, 后段料温曲线会在炉温曲线之下。

曲线 *ab* 是物料受热升温阶段, 这一段时间经历长短受物料多少, 和供热情况决定。

曲线 *bc* 是物料受热水分蒸发干燥和后期开始炭化阶段, 这一段物料升温不快, 曲线斜度不大, 它所经历的时间长短主要决定于炉

温，炉温高物料少 *bc* 段就显得短，反之则长。

曲线 *cd* 是物料受热炭化和后期活化过程，由于物料自身受热起化学反应，其温度曲线不断上升。炭对亚甲基兰等的吸附能力就在这一阶段的短促时间内明显提高。

曲线 *de* 是活化后期阶段，这一段物料自身温度有稍微超出炉温曲线的现象，超出或低于的程度随炉体功率大小和炉温的控制，同时因物料的量 and 配比等因素而异。

1.2.2 活化过程中物料自身温度变化对甲基兰的吸附关系

由试验得知，物料活化过程中随着物料升温曲线在不同温度时取样测定其亚甲基兰的吸附能力，经多次测试结果，发现氯化锌法生产活性炭时，当锌屑比一定其脱色力的形成和提高主要表现在物料自身温度达 350 ~ 600℃ 这一段区域内。物料在 200 ~ 300℃ 时物料受氯化锌作用虽已脱水发黑成炭，但对亚甲基兰的吸附能力甚微。物料在 350 ~ 600℃ 仅在短促时间内随着物料自身温度的急剧升高，对亚甲基兰的吸附能力也急剧相应地上升，再继续往下延长活化时间和保持温度则脱色力增加缓慢（表 1-2）。从以上试验推理活化物料的成熟过程，不在于炉温而在于活化料本身的温度，如果通过控制活化过程的物料温度，便能控制活化的成熟程度和产品吸附性能。

1.3 氯化锌法炭、活化炉型改正与产品质量

根据以上物料自身活化的温度曲线，为充分利用热源，曾经尝试用隧道式电热炉生产氯化锌法活性炭。隧道炉中各段（干燥段、炭化段、活化段）的温度是参考图 1-1 活化曲线中的纵坐标时间数据来设计确定的。这样在生产中要在物料配比恒定下，即可以控制使物料在既定温度、既定时间下定量进入隧道炉按要求进行活化，到预定时间达到效果后出料。这样可在保证质量基础上减低锌耗降低成本、减轻劳动强度。隧道炉的进料形式有多种，试验时是用物料盘定时定量从入料口输入。在相应时间从出料口定时连续出料，经室内小型试验产品质量比较稳定，同时炉体密闭废汽容易回收，场所无污染现象。

活化炉的结构：是由耐火材料和电热远红外辐射板构成。炉体呈

隧道型，烘干是利用隧道内余热。炭化区为单板辐射，活化区为双板上、下辐射，每块辐射板功率为 1 kW。隧道炉口的断面有效面积 $6\text{cm} \times 12\text{cm}$ ，全长为 156cm，分预热干燥段、炭化段、活化段、降温段等，每段长 34 ~ 44cm。炉体倾斜度为 18: 156。空载温度范围：预热烘干炭化段为 $30 \sim 360^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ ，活化段为 $360 \sim 510^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ ，炉温靠热电偶受热产生电动势，通过 XCT - 101 动圈式温度指示调节仪和接触器对电热隧道炉进行温度测示和控制。

试验时每 10min 进出料各一次，每次一盘 (180 ~ 200g)，全隧道共装 13 盘，每盘在隧道内经历时间从进料到出料计 130min。经初步试验隧道活化的工艺条件和产品对亚甲基兰的脱色力见表 1-3。

表 1-3 氯化锌法隧道连续活化炉产品对亚甲基兰吸附性能

试号	出料时间	炉 温 情 况				产品脱力 (ml/0.1g)	备 注
		预热区 ($^\circ\text{C}$)	炭化区 ($^\circ\text{C}$)	活化区 ($^\circ\text{C}$)	降温区 ($^\circ\text{C}$)		
1	12: 40	50 ~ 200	280	475	450 ~ 60	13.0	试验用的氯化锌浓度为 $54^\circ \text{Be}'/25^\circ\text{C}$ ； 木屑与氯化锌溶液比为 1: 3.5； 木屑含水率为 15%； 亚甲基兰浓度为 0.15%； 因供电电压升降影响负载时炉温与空载时炉温不一致。
2	12: 50	50 ~ 200	290	500	450 ~ 60	13.0	
3	12: 60	50 ~ 200	290	520	450 ~ 60	13.0	
4	13: 10	50 ~ 200	305	520	450 ~ 60	13.0	
5	13: 20	50 ~ 200	310	450	450 ~ 60	13.0	
6	13: 30	50 ~ 200	315	475	450 ~ 60	13.5	
7	13: 40	50 ~ 200	320	500	450 ~ 60	14.0	
8	13: 50	50 ~ 200	325	500	450 ~ 60	13.5	
9	13: 60	50 ~ 200	330	475	450 ~ 60	12.0	
10	14: 10	50 ~ 200	360	450	450 ~ 60	14.0	
11	14: 20	50 ~ 200	370	470	450 ~ 60	13.0	
12	14: 30	50 ~ 200	360	500	450 ~ 60	12.5	
13	14: 40	50 ~ 200	375	500	450 ~ 60	12.5	

附：隧道窑气体闷烧活化法生产活性炭试验

一、情况介绍

通过以上药品活化法在隧道炉内进行炭活化试验，联想到应用隧道窑进行气体活化生产活性炭试验，把林区落后的闷烧炉气体活化法，改为较先进的隧道窑连续气体活化法的设想。为此借用了当年三明陶瓷厂的隧道窑，在不影响生产情况下，窑车上加装供试样品罐，作为试探性试验以证明是否可行。现将试验介绍如下：

借用做气体活化试验的隧道炉(窑)情况：

隧道窑的热源是采用燃油喷嘴进行加热，用 0 号或 20 号油每 24h 耗油量为 2t，燃烧带最高温度为 1350℃。隧道窑全长 52m，中宽 96cm，窑车车身长 1m，车面宽 80cm，车上装载高度约 1m，全窑可容纳 52 辆窑车，进车速度 26 ~ 28min 出车一次。

用于隧道窑生产试验的供试样品情况：

试验前把准备好的木炭粉装罐放在窑车上记下车号，以便出窑时查车取样。各供试炭样品活化前处理情况见表 1-4。

表 1-4 供试用炭样品活化前处理情况

炭号	原料炭名称	木屑规格	炭细度	稀酸处理	水洗涤	炭含水率
3(3 罐)	木屑炭	4 ~ 40 目	1.2 mm	有	有	60%
5(3 罐)	木屑炭	4 ~ 40 目	1.2 mm	无	无	10% (浅罐)
7(3 罐)	木屑炭	4 ~ 40 目	1.2 mm	—	—	10% (满罐)
9(3 罐)	木屑炭	4 ~ 40 目	0.3 mm	有	有	10% (烘干)
10(3 罐)	木屑炭	4 ~ 40 目	1.2 mm	有	有	10% (烘干)
8(3 罐)	商品炭	—	1.2 mm	无	无	10%
4(3 罐)	商品炭	—	0.3 mm	5°Be/ZnCl ₂ 处理	—	60%

二、用作气体闷烧活化试验的隧道窑情况

(1) 炭样在隧道窑内活化过程的温度和时间见表 1-5 和曲线图 1-2。

表 1-5 隧道炉内各测温点不同时刻的温度记录表

隧道窑 测温点	0	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	0#
测温点 (时、分)	9:52	12:22	13:56	15:06	17:20	18:50	19:12	19:57	20:41	21:25	23:16	10:36
测温点 温度(℃)	进车	420	540	650	1180	—	1230	1340	1330	—	980	出车

注：表 1-5 和图 1-2 温度曲线是三明陶瓷厂用于陶瓷烧成曲线，并非适用于活性炭活化曲线，只是因为我们借用它来作为活化试验而已，目的用以推断(预料) 陶瓷隧道炉能否应用于活性炭生产。

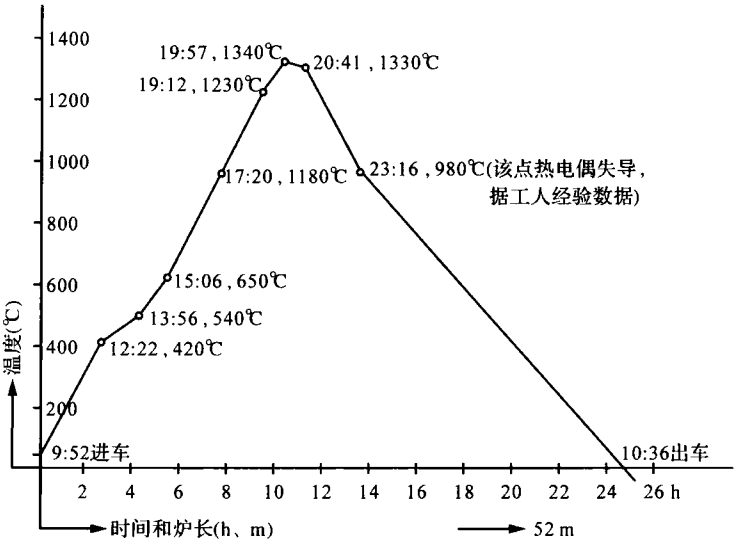


图 1-2 隧道炉内温度分布曲线

(2) 隧道炉用作活化试验所得活性炭对亚甲基兰吸附性能的测定：样品出炉后我们经过取样筛选、炭化、磨细并酸浸、水洗、烘干