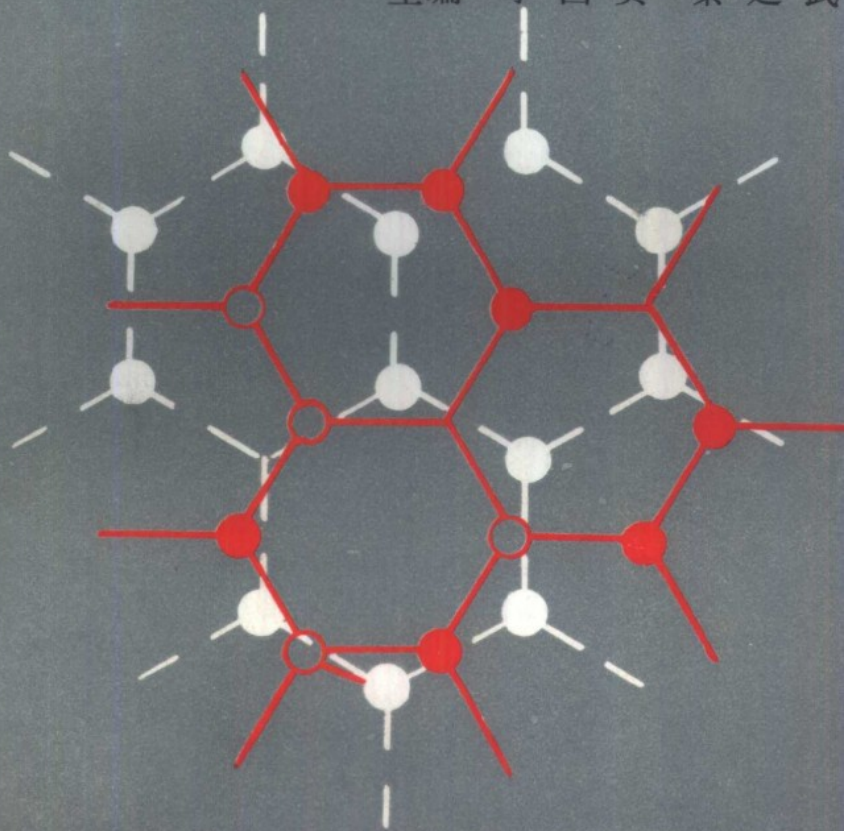


煤质活性炭

主编 李昌贤 秦廷武



煤炭工业出版社

煤 质 活 性 炭

主 编 李昌贤 秦廷武
编 写 李昌贤 秦廷武 王慎清
倪献智 周士学 李秀荣

煤 炭 工 业 出 版 社

(京)新登字042号

内 容 提 要

本书从吸附技术基础、煤质活性炭的生产与再生、煤质活性炭的应用等三个方面加以论述。概述了吸附剂的结构、性质、吸附理论及吸附剂的测试技术；对活性炭的生产工艺与再生技术，煤质活性炭的应用等方面进行了较为详细的论述。

本书可供从事煤质活性炭生产与研究的技术、管理人员参考。也可作搞煤质活性炭生产的工人培训教材之用。

煤 质 活 性 炭

主 编 李昌贤 秦廷武

责任编辑：袁 筠 刘新建

*

煤炭工业出版社 出版发行

(北京安定门外和平里北街21号)

北京市宏伟印刷厂 印刷

*

开本787×1092mm^{1/32} 印张8^{1/2}

字数188千字 印数1—1,570

1993年7月第1版 1993年7月第1次印刷

ISBN 7-5020-0841-1/TD·781

书号 3607 G0261 定价 9.50元

前 言

活性炭生产已有60多年的历史了，在德国、荷兰、美国和日本等国活性炭的发展较快。近期，一般国家年增产率为6%~8%，美国年产量约为18万t，日本年产量约7万t。

活性炭能适合多相且分子直径不一的吸附质，它是一种良好的吸附剂，已广泛应用于石油、化工、军工、医药、食品、工业废水、生活用水、大气净化等生产工艺及科学研究等各个领域。目前，活性炭应用范围越来越广，用量越来越大，与人们的衣食住行关系十分密切。

我国活性炭生产始于50年代中期，现已有100多个工厂和车间，年产量约3万多吨。

50年代，我国采用化学(氯化锌)和物理(气体)活化法生产活性炭，其中氯化锌法生产的活性炭约占50%以上。当前，生产活性炭的炉型有盘式炉、多管炉、斯列谱炉、平板炉、沸腾炉及回转炉等，我国主要用斯列谱炉，美国多用耙式多管炉。

生产活性炭的原料来源很广，如木材、锯末，椰壳、纸浆废液、石油残渣、石油焦炭、石油沥青、优质的褐煤、烟煤、无烟煤以及一些树脂类塑料均可作为生产活性炭的碳质原料。目前，我国生产活性炭的主要原料是木屑、木材、植物和煤炭。生产1t活性炭需3~4t木屑(相当于100m³木材)木材消耗量较大。我国煤炭资源丰富，可为生产活性炭提供大量的优质廉价的原料。近几年，各矿务局大搞多种经营，以煤为原料的活性炭厂相继建成投产。为满足从事煤质活性炭

的生产与研究人员的需要，我们特编写了本书，以供参考。

由于活性炭物理、化学性质稳定，既有吸附作用，又有催化作用，还可以作载体，这是其它吸附剂不能比拟的特性。随着现代科学技术的发展，有目的的控制调整孔径分布和表面络合物的性质，将使活性炭应用范围更广。

随着活性炭应用范围日趋广泛和用量的增加，活性炭的再生将成为研究课题。

今后，在不断降低能耗，提高含碳率，减少环境污染，提高产品质量的前提下，还要注意增加新品种，如大比表面积纤维活性炭、活性炭织物、活性炭纸和板等。另外在活性炭中添加碘、金属盐也能改善活性炭的吸附性能，扩大活性炭的应用范围。用活性炭还可以制取碳分子筛。

本书在总结我国活性炭生产，特别是煤质活性炭生产的基础上，提供了一些吸附技术基础理论，对吸附平衡、吸附动力学及现代测试技术在吸附领域的应用，煤质活性炭的性质，生产工艺过程，活性炭的应用及再生等方面作了介绍和论述。本书由秦廷武（前言、第一、二、五、六章）李昌贤（第四章），倪献智（第三章），王慎清（第七章），周士学（第八、九、十章）编写。李秀荣同志参加了本书的部分工作，在此表示谢意。

目 录

前 言

第一篇 吸附技术基础

第一章 吸附剂的结构与吸附剂的性质	1
第一节 吸附作用力与吸附剂的种类	1
第二节 吸附剂的结构	6
第三节 吸附剂的某些物理性质	9
第四节 气体吸附等温线的实验研究方法	13
第五节 吸附曲线	15
第六节 吸附等温方程式	20
第七节 毛细管凝结现象与开尔文公式	26
第八节 吸附热	34
第九节 比表面积和孔径分布	39
第二章 现代测试方法的应用	48
第一节 红外光谱	48
第二节 热重法	55
第三节 色谱法	58
第四节 差热分析和X光衍射.....	63
第三章 吸附动力学	69
第一节 吸附速率方程式	69
第二节 吸附动力学实验研究及动力学曲线	79
第三节 气相传质	84
第四节 吸附剂颗粒内部的质量传递	88
第五节 床层吸附动力学	95

第六节	解吸动力学	102
第七节	液相吸附	112

第二篇 煤质活性炭的生产与再生

第四章	煤质活性炭用煤	118
第一节	煤的工业分析对活性炭生产的影响	119
第二节	煤的元素分析对活性炭生产的影响	123
第三节	煤的分析基准与换算	126
第四节	煤的发热量	129
第五节	煤的物理性质	131
第六节	煤炭分类	136
第五章	活性炭的结构和性质	144
第一节	活性炭的化学组成	144
第二节	活性炭的结构	146
第三节	活性炭的含氧官能团及表面氧化物	151
第四节	活性炭的主要特性	156
第六章	煤质活性炭的生产	160
第一节	煤质活性炭生产的基本理论	160
第二节	烟煤的改性	161
第三节	气体活化原理	162
第四节	煤质活性炭的生产工艺	171
第五节	流化床生产煤质活性炭	179
第六节	生产活性炭的主要设备	181
第七章	活性炭的再生	193
第一节	活性炭再生方法的分类	193
第二节	活性炭再生方法	194
第三节	活性炭高温再生装置	200

第三篇 活性炭的应用

第八章 活性炭在液相吸附方面的应用	209
第一节 概况	209
第二节 制糖与味精工业中的净化脱色	216
第三节 植物油与酒的精制	220
第四节 镍冶金工业中净化电解液	222
第五节 上水处理	224
第六节 城市下水深度处理	229
第七节 工业废水处理	231
第九章 活性炭在气相吸附方面的应用	240
第一节 概况	240
第二节 精制工业用气体	244
第三节 回收溶剂	245
第四节 分离烃类气体	248
第五节 控制大气污染	249
第六节 净化环境空气	256
第七节 防毒面具与香烟过滤嘴	258
第十章 活性炭在催化方面的应用	262
主要参考资料	267

第一篇 吸附技术基础

吸附是脱除气体、液体介质中杂质的一种重要方法。当两相接触时，其中一个相的物质或溶解在其中的溶质，在界面上密集的现象就称为吸附。分子在小于它的饱和蒸汽压时附着在固体表面的现象称为吸附，在固体的界面上可以从气相或液相中吸附各种物质；在液体和气体间的界面上也可以发生吸附现象。具有吸附性质的物质称为吸附剂，一般为多孔或高分散度的固体，如活性炭、硅胶、分子筛、活性氧化铝和吸附树脂等吸附剂。能被吸附剂吸附的物质称为吸附质或被吸附物。把被吸附的物质释放出来就称为解吸或脱附。当吸附质分子不只停留在吸附剂表面，而是渗入固体内部结构中，这一现象就称为吸收。在一定情况下，吸附与吸收也可以同时发生，有时不论过程如何，统称为吸着。

吸附技术广泛应用于化学、化工、冶金、选矿及轻工业系统的工艺过程，从而得到纯净的产品；吸附技术也可用于环保中废气、废液的处理，以达到环保规定的标准，也可应用于饮用水和空气的净化。吸附技术在空间技术中也得到了应用。

研究吸附剂的结构与性质、吸附平衡、吸附动力学、解吸动力学等表面化学的理论对指导煤质活性炭的生产及应用技术有一定的现实意义。

第一章 吸附剂的结构与吸附剂的性质

第一节 吸附作用力与吸附剂的种类

吸附按固体表面对吸附质作用力的性质可分为物理吸附和化学吸附。化学吸附的作用力是价键力，而物理吸附是范德华力。范德华力包括取向力、诱导力和色散力。

一、物理吸附的作用力

1. 取向力

由于极性分子的取向而产生的分子运动循着一定的方向，成为异极相邻的状态。因为两个极性分子互相靠近时，同极相斥，异极相吸。这种由极性分子的取向而产生的分子间的引力称为取向力，即分子间的偶极矩产生的静电作用力，可用下式表示：

$$U_{\text{取向}} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^2 N_0}{r^6 RT} \quad (1-1)$$

式中 μ ——分子的偶极矩；

N_0 ——阿伏加德罗常数；

R ——气体常数；

T ——绝对温度；

r ——分子间距离。

由上式可以看出，分子极性愈大， μ 愈大，作用力愈大；而偶极矩与分子的对称性，与取代基位置等结构因素有关；分子支链使 r 增大，吸引力减弱，温度升高，作用力减弱。

2. 诱导力

在极性分子的影响下,非极性分子产生诱导偶极,在极性分子和诱导偶极之间产生的吸引力称为诱导力〔见式(1-2)〕:

$$U_{\text{诱导}} = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (1-2)$$

式中 α ——极化率。

上式可以看出,当偶极矩大,极化率大,分子间距离愈小,诱导力增强。

3. 色散力

非极性分子由于外围电子运动和原子核在零点附近振动,正负电子中心出现瞬时相对位置变化时,就产生了瞬时偶极。它与邻近的另一个非极性分子产生的瞬时偶极相互影响,它们之间产生的吸引力称为色散力,色散力的大小如下:

$$U_{\text{色散}} = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha^2}{r^6} \quad (1-3)$$

式中 h ——普朗克常数;

ν_0 ——相应于能量为零时的振动频率,即 $T = 0$ 时的能量。

在极性分子和非极性分子之间有诱导作用和色散作用,在非极性分子之间有色散作用,极性分子之间则有取向、诱导和色散作用。因此,分子之间总的引力是这三种力的总和,可如下表示:

$$U_{\text{引}} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2\mu^4 N_0}{3RT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4} \right) = -\frac{n}{r^6} \quad (1-4)$$

$$\text{其中 } n = \frac{2\mu^4 N_0}{3RT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2 h\nu_0}{4}$$

当分子间距较小时,它们的电子云强烈重叠,当原子核

和电子排斥的静电力大于它们之间的相互引力时，斥力的作用变为明显，斥力可用下式表示：

$$U_{斥} = \frac{m}{r^{12}}$$

式中 m ——斥力常数。

分子间既有斥力，也有引力，当它们之间的距离 r 一定时，分子之间总的作用力可用下式表示：

$$U_{总} = U_{引} + U_{斥} = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}} \quad (1-5)$$

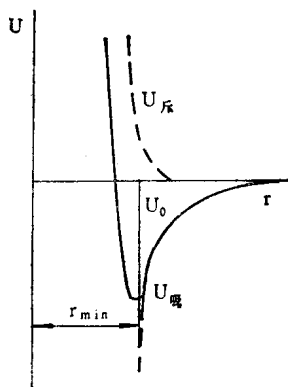


图 1-1 分子间相互作用的势能曲线
 U —作用力； r —距离

这个方程式由图1-1的曲线反映出来。组成物质的分子不停地运动，而分子间存在的作用力是物质能量的一种形式，称为势能。由于分子间的距离不同而改变着作用力的方向，如图1-1中所示，两分子间的距离由0到 r_{min} 时分子间的作用力相斥，而由 r_{min} 到无限大时分子间的作用力相吸，实际上当分子间的距离增大到 10^{-7} cm 时，相互之间的作用力就近似为零。

二、吸附的种类

1. 物理吸附

物理吸附是在以上三种力的作用下引起的，这三种力统称为范德华力。物理吸附可以是单分子层或多分子层吸附，无选择性，任何固体可以吸附任何气体，不过其吸附量随吸附剂和吸附质的种类而有差别。物理吸附是可逆的，解吸出

来的物质仍是原来被吸附的物质。低温时吸附速率较快，而随着温度的升高吸附速率降低。物理吸附可以是定点吸附，也可以是非定点吸附，物理吸附的吸附热与凝聚热接近，吸附过程中放热量小。

2. 化学吸附

化学吸附是固体表面形成化学键引起的，即由于吸附剂与吸附质的分子之间在吸附过程中有电子交换或共有电子、原子重排，化学键的形成和破坏等。化学吸附是单分子层吸附，大多是不可逆吸附，真正解吸出来的物质与原来被吸附的物质不一样，如碳的氧化过程，解吸的物质中就有 CO 、 CO_2 ，这是碳和氧化学反应的产物。

化学吸附在低温时吸附率低，这是因为化学反应速率低，一般达不到平衡，随着温度的升高吸附速率增加较快，所以吸附量随温度的升高而增加的现象比较明显，但不易达到平衡，较难脱附。化学吸附放出的热量较多，近于化学反应，约为 $40 \sim 400 \text{ kJ/mol}$ 。因此吸附热是区分物理吸附与化学吸附的最重要的标志。应该指出，在许多吸附体系中，气体在固体表面上往往同时发生物理吸附和化学吸附，如氧在钨上的吸附。有些吸附体系在低温时属物理吸附，高温时发生化学吸附，如氢在镍上的吸附。图1-2所示为 CO 在 Pt 上的吸附等压线。

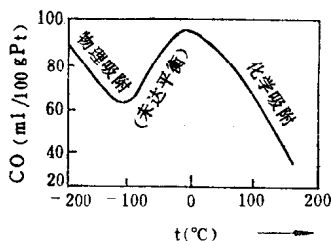


图 1-2 CO 在 Pt 上的吸附等压线

第二节 吸附剂的结构

吸附剂的结构是指吸附剂内部孔隙构成状况，它是决定吸附剂吸附特征的关键。吸附剂均具有孔隙的网状内部结构，而且单位体积或单位质量的吸附剂含有微孔的多少，决定吸附能力和吸附速度。吸附剂孔隙大小可分为三类，即微孔、过渡孔和大孔，有的国家将吸附剂的结构只分为微孔和大孔。

一、微孔

微孔是吸附剂孔隙中最小的孔隙类型，一般认为它与被吸附分子大小比较接近，微孔的有效半径一般在 $5\sim 10\text{ \AA}$ 范围内，其上限为 15 \AA ，微孔总容积一般在 $0.5\text{ m}^3/\text{g}$ 以下，例如，利用X-射线小角度散射法，从蔗糖制得活性炭的微孔有效半径，当烧失率在 $7\%\sim 35\%$ 时，变化在 $6.4\sim 6.8\text{ \AA}$ ，微孔的容积约为 $0.20\sim 0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ 。通常微孔的总比表面积，占总比表面积的 95% 以上。微孔的总比表面积可达每克几百平方米，甚至超过 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 。

微孔在相当于吸附滞后回线开始时的相对压力下，已经完全被充满，即意味着这些孔隙不发生毛细凝聚现象。

微孔的吸附较过渡孔或中孔吸附能力强，如在 20°C 试验温度下，活性炭和炭黑对正己烷的吸附，从微分热吸附曲线可以得到微孔吸附能平均为炭黑大孔吸附能的 1.6 倍，因为微孔内部空间存在较强的吸附力场。

一般活性炭中，微孔的半径为 $6\sim 8\text{ \AA}$ 。最早用聚偏二氯乙烯（或亚乙烯基氯）和氯乙烯的共聚物热分解制得，具有分子筛性质的特殊活性炭，它能大量吸附小于一定尺寸分子，对气体混合物的分离比可以达到 $10:1$ 到 $20:1$ ，与沸石分子筛

接近。由于这种活性炭孔隙较窄或者有墨水瓶状孔隙，所以吸附选择性较强。

用其它原料也可得到分子筛性质的活性炭，例如将木材低温热解的碳素中间产物，制成球形后，在非氧化性气体中进行热处理制成的碳素分子筛，它的有效孔径接近 4 \AA ，几乎不含过渡孔。如果将颗粒活性炭包一层聚合物热处理后，聚合物层可产生同样的孔隙结构($4\sim 5\text{ \AA}$)。

微孔的特征可用单位质量的微孔容积和微孔的大小，即孔径分布来表示，而用单位质量吸附剂的比表面积，不能完全表征微孔的性质，数值偏低。

二、中孔

中孔也叫过渡孔，它是吸附质进入微孔的通道，因为中孔的线性尺寸比被吸附的分子大得多，在孔隙内可形成单分子层和多分子层吸附，因此在吸附质被吸附的过程中，可以发生毛细凝结作用，形成连续分子层。

表征中孔的特征主要用比表面积，也可以用孔隙容积和孔隙分布的函数表示。

一般中孔表面的曲率半径在 $1000\sim 2000\text{ \AA}$ 至 $15\sim 16\text{ \AA}$ ，在分布曲线中最大值中孔的有效半径在 $40\sim 200\text{ \AA}$ 。从图1-3中明显看出，中孔分布曲线的最大值约相当于有效半径 140 \AA 。活性炭中孔的容积一般是比较小的，在 $0.02\sim 0.10\text{ cm}^3/\text{g}$ ，在这种情况下，中孔的比表面积不超过活性炭总比表面积的5%，一般为 $20\sim 70\text{ m}^2/\text{g}$ 。但用特殊的方法(如延长活化时间，减慢升温速度，用化学药品活化等)，可以制得中孔特别发达的活性炭，中孔的容积可达 $0.7\text{ cm}^3/\text{g}$ ，比表面积可达 $200\sim 450\text{ m}^2/\text{g}$ 。这种类型的活性炭，对大分子物质有很好的吸附效果，常用于溶液的脱色，以除去较大分子的有色

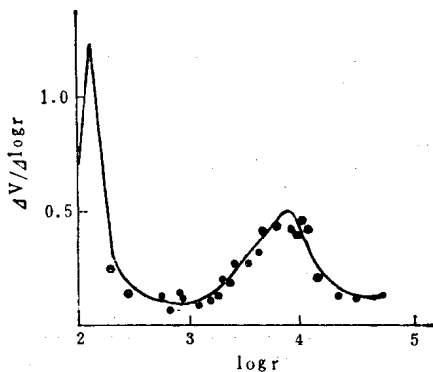


图 1-3 按孔隙大小活性炭中孔和大孔的微分容积分布曲线

V —单位为 cm^3/g ; r —单位为 \AA

杂质，或除去呈胶体分布的颗粒。

三、大孔

大孔是吸附剂孔隙中最大的孔。大孔的有效半径大于 $1000 \sim 2000 \text{\AA}$ ，比表面积为 $0.5 \sim 2 \text{m}^2/\text{g}$ ，实际上表面吸附力很弱，可以忽略不计。活性炭大孔容积为 $0.2 \sim 0.8 \text{cm}^3/\text{g}$ ，因此在大孔内不发生毛细凝聚现象。

活性炭曲率半径的下限通常为 $1000 \sim 2000 \text{\AA}$ ，只有在相对压力接近于1时，才会由于蒸汽的毛细凝聚机理而发生大孔的容积充填。在通常的吸附装置中，这种现象与平面上的弯月面正常凝聚现象没有区别，因而，在技术上不能实现由于蒸汽的毛细凝聚而产生大孔体积充填，以得到它们的孔隙结构资料。但是，将汞压入孔隙的实验，可以得到关于有效半径 $10^6 \sim 10^3 \text{\AA}$ 的大孔容积分布和它们的比表面积的资料。图1-3表示木材制得的活性炭试样，用压孔法测得的有效半

径 r 的微分孔隙容积分布曲线。曲线的 $\log r > 3$ ($r > 1000 \text{ \AA}$)的右侧部分, $r = 800 \text{ \AA}$ 处有一个反映大孔容积分布的最大值。而活性炭大孔的比表面积很小,在吸附中不会起明显的作用。当活性炭用作催化剂载体时,为催化剂的沉积提供了一定空间。活性炭,硅胶等吸附剂具有各种类型的孔隙,属混合类型的吸附剂。

一些天然的矿物也具有吸附剂的特性,均属于过渡孔吸附剂。如天然粘土、硅藻土、褐煤、烟煤、无烟煤等。

第三节 吸附剂的某些物理性质

吸附剂的物理性质是吸附剂特性的重要方面,它直接影响到吸附剂的应用。吸附剂的物理性质比较多,如光学性质、电学性质、磁学性质、热学性质、密度和机械强度等,在这里主要讨论吸附剂的密度、机械强度和比空容积。

一、吸附剂的密度

吸附剂的密度指单位体积吸附剂的质量,可用下式表示:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

式中 ρ ——吸附剂的密度;

m ——吸附剂的质量;

V ——吸附剂的体积。

吸附剂属多孔体,因此其体积除了吸附剂本身的体积,还要考虑吸附剂内部孔隙体积及吸附剂颗粒之间的空隙。根据吸附剂体积的计算方式不同可分为以下几种密度:

1. 真密度(TRD)

真密度是指在一定条件下,单位体积吸附剂的质量。真密度的体积不包括孔隙体积和颗粒间的空隙。测定方法一般采