

煤制活性炭及污染治理

曹玉登 主编

中国环境科学出版社

煤制活性炭及污染治理

曹玉登 主编



中国环境科学出版社

· 北京 ·

(京) 新登字 089 号

图书在版编目 (CIP) 数据

煤制活性炭及污染治理/曹玉登主编. —北京: 中国环境科学出版社, 1995

ISBN 7-80093-832-8

I. 煤… II. 曹… III. ①炼焦-活性炭-基本知识②炼焦-活性炭-环境污染-污染防治 N. TQ424.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 13632 号

煤制活性炭及污染治理

曹玉登 主编

责任编辑 周 煜

中国环境科学出版社出版发行

(100062 北京崇文区北岗子街 8 号)

三河市宏达印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

1995 年 12 月 第 一 版 开本 787×1092 1/32

1995 年 12 月 第一次印刷 印张 10 1/8

印数 1—15 00 字数 238 千字

ISBN 7-80093-832-8/X · 971

定价: 12.50 元

前 言

煤质活性炭是以煤为原料，经过加工成型、炭化、活化等工艺过程，制成的一种多孔性炭素物质。活性炭具有一定的机械强度和很大的比表面积，具有很强的吸附性能。它能脱色、脱臭、脱硫、脱苯，还能选择性地脱除液相或气相中某些化学杂质和机械杂质。它能吸附某些催化剂，使化学反应速度大大加快，是良好的催化剂载体。因此活性炭在国防、化工、石油、纺织、食品、医药、原子能工业、城市建设、环境保护以及人类生活的各个方面都有着广泛的用途。

活性炭的种类很多，所用原料、生产工艺、产品性能及使用范围各不相同。由于煤的资源丰富，品种多，分布广，价格低廉，不同煤种通过不同的加工工艺可以制造出各种规格性能的活性炭。因此煤质活性炭在整个活性炭工业中占有十分重要的地位。

我国活性炭工业与发达国家相比起步较晚。建国前仅有一些生产木质粉状活性炭的小工厂或小作坊。新中国成立后，50年代从原苏联引进了一套设计能力为年产1万t的煤质柱状活性炭的生产线，为我国煤质活性炭的发展打下了基础。此后煤质活性炭工业逐步发展。我国实行改革开放以来，国民经济出现了生机勃勃的发展，也带动了活性炭工业的迅猛发展。全国活性炭工厂达250多个，年产量已超过8万t。其中生产煤质活性炭的工厂有120多家，生产能力由原来的年产

1 万 t 增加到 5 万 t 以上,而且扩建新建的活性炭工厂还在不断增加。随着生产能力的增加,活性炭生产的技术水平也有一定的提高。先后引进了美、英等国的先进炉型和生产线,促进和带动了我国活性炭生产、科研的技术进步,目前仅活化炉的类型已多达十几种。

在活性炭工业蓬勃发展的形势下,我们对全国各种类型的煤质活性炭工厂进行了全面考察。不仅看到了活性炭工业热火朝天的生产和建设,同时也看到不少工厂不同程度的由于技术力量薄弱,生产管理混乱,工艺布局不合理,产品质量档次低等问题,造成资源严重浪费、产品严重积压、环境严重污染。根据活性炭生产、管理中存在的问题,在书中对活性炭的性质、用途等作了一般知识性的介绍外,侧重对活性炭工厂的生产工艺、技术管理和污染防治三方面作了较为详细具体的论述;同时也对国内外先进的工艺、设备作了简要介绍。全书注重针对性、知识性、实用性。是从事煤质活性炭生产、管理、经营的管理人员、技术人员和生产工人十分实用的学习资料。也可以供从事活性炭设计、科研以及从事煤化工的科技人员参考。由于我们经验不足,掌握的资料有限,难免有不妥之处,诚望广大读者批评指正。

本书在编写出版过程中得到了太原煤炭气化总公司科协、焦化厂的支持和帮助。总公司党委副书记邵炎国同志、科协常务副主席周才智同志十分关心和支持,总工程师胡益之同志对全文作了审阅。特别是总公司焦化厂厂长宋旗跃同志,在全书的编写中从结构安排、技术数据的提供等方面作了很多工作,给予了重要的帮助和指导。太原新华化工厂原副厂长、副总工程师殷振山同志对本书的主要章节进行了审阅,作了重要修改,提出了宝贵的意见和建议。书中插图由太原市

煤气公司设计所王毅同志描绘。在此谨表示衷心的感谢。

编 者

1995 年元月

目 录

前言

第一章 活性炭的分类、性质及用途	(1)
第一节 活性炭的分类	(1)
一、按外部形状分类	(1)
二、按原料分类	(2)
三、按用途分类	(3)
四、按制造方法分类	(4)
第二节 活性炭的性质	(4)
一、活性炭的结构	(4)
二、活性炭吸附理论概述	(13)
第三节 活性炭的用途	(18)
一、气相吸附的用途	(18)
二、液相吸附的用途	(31)
三、其他方面的用途	(35)
第二章 煤质活性炭的制造	(37)
第一节 原料	(37)
一、煤	(37)
二、粘结剂	(55)
三、添加剂和浸渍液	(67)
第二节 活性炭的制造工艺	(70)
一、活性炭的制造工艺	(70)
二、生产操作与工艺条件	(99)

三、活性炭的质量标准与分析方法	(146)
四、活性炭生产装置的试车与投产	(178)
第三节 生产活性炭的主要设备	(195)
一、原料的磨粉设备	(195)
二、原料的混捏设备	(204)
三、混合料的成型设备	(208)
四、炭化设备	(214)
五、活化设备	(217)
六、加热设备	(238)
第四节 活性炭的再生技术	(251)
一、溶液再生法	(251)
二、过热蒸汽再生法	(256)
三、高温扩孔再生法	(265)
四、其他再生方法	(274)
第三章 环境污染与治理措施	(276)
第一节 污染源及排放标准	(277)
一、污染源的分析	(277)
二、污染物的排放标准	(280)
三、煤尘和可燃性气体的性质及有关规定	(283)
第二节 煤尘的治理	(287)
一、ZC 型回转反吹扁袋除尘器	(287)
二、RFS 型布袋除尘器	(291)
第三节 炭化炉尾气的治理	(293)
一、焚烧法	(293)
二、电捕焦法	(296)
第四节 其他污染物的治理	(301)
一、二氧化硫	(301)
二、炉渣	(303)
第五节 工艺废气的回收利用	(303)

一、炭化炉尾气的返回利用	(303)
二、活化炉尾气的利用	(305)
附表 1—5	(309)
参考文献	(313)

第一章 活性炭的分类、性质及用途

第一节 活性炭的分类

活性炭的种类很多，因其原料、用途、形状、制造工艺过程、产品性能不同，活性炭的差别很大，分类的方法也很多。现将活性炭通用的分类方法介绍如下。

一、按外部形状分类

活性炭按外部形状通常分为粉状活性炭和颗粒活性炭两大类。近几年出现了新的品种：纤维活性炭。因此分为三大类较妥。

（一）粉状活性炭

活性炭经过磨粉加工使之达到规定的细度，成为均匀的粉末状。本品种多为木质活性炭。

（二）颗粒状活性炭

又称粒状活性炭，目前国内外粒状活性炭的规格较多，例如：圆柱状活性炭、无定形粒状活性炭（即破碎活性炭）、球形活性炭。此外还有空心柱形活性炭和空心球状活性炭等。由于柱形、球形和无定型活性炭的直径大小、粒度大小不同又分为许多规格。目前粒状活性炭的品种可以根据用户的实际需要生产粒径小于1毫米大于10毫米的任何规格的颗粒活性炭。

（三）纤维活性炭

纤维活性炭是在碳纤维的技术上研制和开发的新产品。在日本主要以有机化合物为原料，纤维活性炭的细度仅为头发的 $1/3$ 左右。我国已有用石油沥青作原料研制出优质纤维状活性炭的报道。关于纤维活性炭的技术性能本文在后面章节另有介绍。

二、按原料分类

所有制造活性炭的原料均为含碳物质，目前国内外所选用的制造活性炭的原料分为五大类：

（一）煤炭原料

煤炭是制造活性炭的重要原料。煤炭的种类很多，分类方法也很复杂，具体分类方法详见附表 1~3。几乎所有的煤都可以制出活性炭。其中年轻的无烟煤、弱粘煤、褐煤及泥煤都是制造活性炭的优良原料。粘结性的烟煤经过合理的工艺处理可以制得性能良好的活性炭。由于煤炭资源丰富、分布广泛、价格低廉，因此以煤为原料生产活性炭有着很好的前景。

（二）植物原料（木质原料）

活性炭的木质原料范围很广，经常选用的有：木炭、椰子壳、木屑、树皮、核桃壳、果核、棉壳、稻壳、咖啡豆梗、油棕壳、糠醛渣及纸浆废液等。木质原料在我国活性炭工业中占着十分重要的地位。

（三）石油原料

石油原料主要指石油炼制过程中的含碳产品及废料。例如：石油沥青、石油焦炭、石油油渣等。

（四）塑料类

聚氯乙烯、聚丙烯、呋喃树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、聚碳酸酯、聚四氟乙烯等。这些原料主要指工业回收废料。我国目前尚未充分应用。

（五）其他

旧轮胎、动物骨、动物血、蔗糖、糖蜜等。山东省某厂利用动物骨制胶的下脚料，制出骨炭，打入国际市场。

上述原料中我国目前以椰子壳、桃杏核作为木质活性炭的主要原料。因为它们具有灰分低、孔隙发达、比表面积大、强度和吸附性能良好等优点，是理想的木质活性炭原料，但由于原料数量的限制影响到其大量的发展。而煤则具有品种多、价格低、质量稳定、资源丰富等优点，因此以煤为原料的活性炭发展很快，煤质活性炭的应用范围和数量也在逐年扩大。

三、按用途分类

活性炭按用途可分为用于气相吸附、液相吸附和工业催化三类。

（一）气相吸附

用于气相吸附的活性炭要求微孔发达，而且主要用粒状活性炭。例如：空气净化、煤气脱硫及回收气体中的有机物等。

（二）液相吸附

用于液相吸附的活性炭要求大孔、中孔发达，多数为粉状和小颗粒状活性炭。例如：工业污水的深度净化处理，生活饮用水的净化处理，医药及食品工业中的脱色脱味等。

（三）工业催化作用

活性炭本身具有某种催化作用，可以单独作为催化剂对

一些化学反应起催化反应；也可以作为催化剂的载体或与其生成某种络合物，具有良好的催化作用。这些作用在工业上都有很多的实用事例。

四、按制造方法分类

目前活性炭的制造方法从原理上讲可以分为三类。

（一）气体活化法

将原料加工成型，经过炭化再用活化气体：水蒸汽、二氧化碳气、空气等在活化设备中活化。一般都是在高温条件下进行活化反应，使之生成孔隙发达的粒状活性炭。

（二）化学活化法

在活性炭的原料中加入一定数量的化学药品，然后加热处理，最后又将加入的化学药剂予以回收。目前木质粉状活性炭多用此法生产。通常用的化学药剂有氯化锌、硫化钾等。

（三）化学物理活化法

首先在活性炭原料中加入一定数量的化学药品（即添加剂），然后加工成型，再经过炭化和气体活化，制造出具有特殊性能的优质活性炭。通常用的添加剂有： FeSO_4 、 NaO 、 CuO 、 NaCO_3 等。

第二节 活性炭的性质

一、活性炭的结构

活性炭的结构比较复杂。它既不象石墨、金刚石那样碳原子按一定的格局规律排列，又不象一般含碳物质那样含有复杂而多种的有机物质，有着庞大的分子结构。活性炭有自

已独特的物质结构。现从：微晶结构、孔隙结构和化学结构三方面加以说明。

（一）活性炭的基本微晶结构

活性炭是一种多孔的含碳物质，它的结构具有类似石墨的层状微晶结构，但又和石墨结构有着明显的不同。石墨是由排列成正六角形的碳原子形成的平面构成的。各平面上的碳原子间的距离均相等，也有些石墨的层面是呈菱形排列的，各平面间相互平行并保持着相同的距离。这些原子层的排列是整齐而有规律的。活性炭的结构与石墨结构相比，它们都是由排列成六角形的碳原子平面层组成，这些平面层是构成活性炭的基本微晶。但活性炭的基本微晶的平面不是完全沿共同的垂直轴排列，而是一层与一层的角位移杂乱而无规律的，各层不规则地互相重叠着这种排列叫做“螺层形结构”；另一种是不规则的六联碳六角形空间晶格，它是由于石墨层面扭曲而形成的，由于杂原子的存在而使其趋于稳定。多种活性炭具有这两种结构类型。

由于含碳物质的组成和性质不同，在高温下形成“螺层形结构”和“六角形空间晶格”的情况也不同，所以并不是所有的含碳物质都可以形成符合活性炭结构的多孔物质从而适合制作活性炭。

对聚偏二氯乙烯和聚氯乙烯这两种含碳物质分别在高温下加热，制得两种结构和性质完全不同的干馏含碳物质。

前者即使加热到 3000°C 也不能形成三维石墨结构（即不发生石墨化），而聚氯乙烯只要加热至 1720°C 则微晶中平行石墨层便显著增加。证明石墨结构已经形成。它说明：聚偏二氯乙烯是非石墨化材料。

为什么两种不同含碳材料经过高温炭化会出现这两种不

同的微晶结构呢？哪一种材料的微晶结构更符合于活性炭的结构特征呢？

聚偏二氯乙烯一开始炭化时在排列无序的相邻基本微晶之间即出现强烈的交联：结果形成一种不易变动的坚硬物质，由此形成的炭是硬的，具有很发达的微孔结构，甚至在很高的温度下也保持这种结构。

聚氯乙烯炭化一开始基本微晶就是变动的，它们之间的交联是较弱的，所得到的炭比较软，其孔隙结构不发达，含有较大数量的平行石墨层的微晶，随着温度升高更趋于平行的排列。这对石墨化是有利的。这两种结构的区别如图 1 所示。

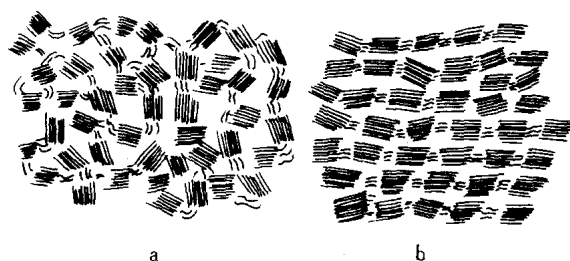


图 1 活性炭结构示意图

a ——非石墨化结构；b ——石墨化结构

为什么会出现这样的差别呢？从化学组成的角度分析，在含碳原料中氧的存在或者氧量不足，有助于微晶之间相互交联的非石墨化结构的形成。聚偏二氯乙烯的分子式是 $(C_2H_3Cl_2)_n$ 式中的氢正好使气态的氯化氢在炭化时放出，从

而得到一种在 220℃ 温度下固化的高温多孔活性炭。而聚氯乙烯的化学分子式为 $(C_2H_3Cl)_n$ ，它所含的氢比氯多，在热解时气体不能放出便会形成大量的焦油，在温度达到 450℃ 前产物一直保持粘性，形成一种致密的石墨化结构。

由此可知，对含碳原材料中含氧较多或者氢量不足都有利于非石墨化结构的形成，对制造孔隙结构发达的活性炭是有利的。相反，有利于石墨化结构形成的物质制作活性炭是不适合的。

将含碳物质分为石墨化和非石墨化两大类对我们研究活性炭的结构、活化机理和原材料选择等方面有着重要意义。

2. 孔隙度（孔容积）

由活性炭的螺旋状结构可知，这些碳的微晶体在活性炭中是无规则的排列着。在活化过程中，基本微晶之间清除了各种含碳化合物和有序碳，而且从基本微晶的石墨层中除去了一部分碳，这样便产生了孔隙。所剩余的碳它们之间堆积的相当疏松，但相互的连接却十分牢固。因此各微晶之间才有许多形状不同，大小不等又有一定强度的空隙，这便形成了活性炭的孔隙。这些孔隙，大的可用光学显微镜看出，小的和分子大小一样，根据孔隙大小，把这些孔隙分为大孔、微孔和中孔（中孔又称过渡孔），但各孔隙划分的具体尺寸比较混乱很不统一。1972 年国际精细应用化学联合会原苏联学者杜宾宁依据活性炭的物理性能把三种孔隙的分类作了具体的规定。分类情况如下表：

微孔的半径 r 小于 $15\sim 16\text{Å}$ ，它们相当于被吸附的分子的大小。微孔的容积约为 $0.2\sim 0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 孔隙数量约为 10^{20} 个/g，全部微孔的表面积约为 $500\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 。活性炭 90% 的表面积都在微孔上，所以微孔是决定活性炭吸附性能大小

的重要因素。

表 1 活性炭的孔隙分类

孔 型	联合会规定的孔隙直径 (nm)	习惯采用的孔隙半径 (Å)
微 孔	<2.0	<15~16
中 孔	2.0~50	15~16—1000~2000
大 孔	>50	>1000~2000

中孔也叫过渡孔。半径 r 在 $15 \sim 1000\text{--}2000\text{Å}$ 的范围内，中孔的半径比微孔大 $10 \sim 100$ 倍。中孔的容积约为 $0.015 \sim 0.15\text{cm}^3/\text{g}$ ，表面积只有几平米，一般只有活性炭总表面积的 5% 左右。采用一定的操作手段也可以制造出中孔比较发达的活性炭，使其中孔容积达到 $0.3 \sim 1.0\text{cm}^3/\text{g}$ ，表面积可达到 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更大。

大孔，有效半径超过 $1000 \sim 2000\text{Å}$ 的孔隙，这样大的孔隙不能被毛细凝聚所充填，活性炭中大孔的有效半径通常为 $5000 \sim 20000\text{Å}$ 范围内，容积为 $0.3 \sim 1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 、表面积为 $0.5 \sim 2\text{m}^2/\text{g}$ 。

表 2 为水蒸汽活化和氯化锌活化活性炭内多种孔隙的比表面和孔容积。

一般来说普通活性炭的结构是三分散的，即同时含有微孔、过渡孔和大孔，而且各种孔的分布并无明显的界线。

同时出现三种孔隙的原因是由于活性炭在活化时除了产生新的孔隙外原有的孔在不断扩大和变化。但这种扩大和变化并非无节制的任意变化，而是针对活性炭的性质需求采取一定的工艺措施，使三种孔隙限制在一定的比例范围内。