

郭津生 編著

電池活性炭的 土法生產

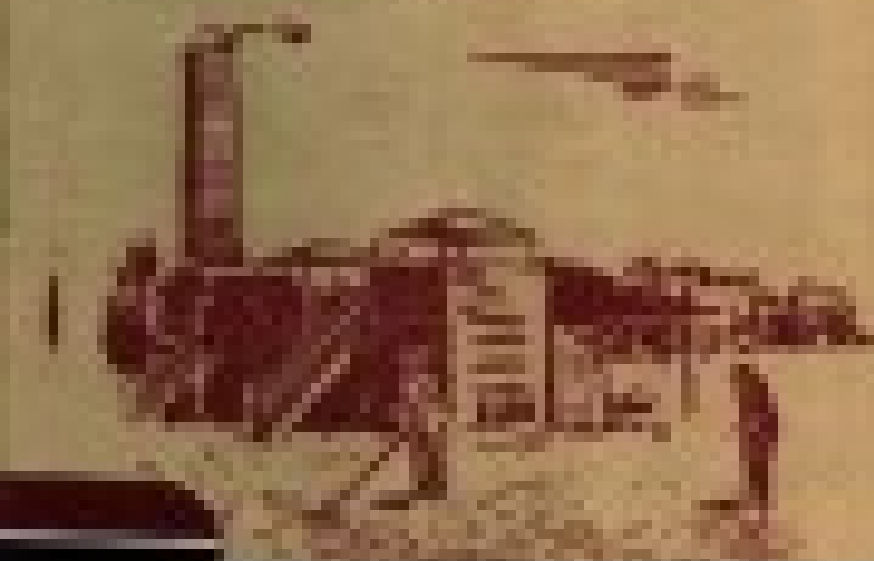
輕工業出版社



周厚昌 编写

电池活性炭的 土法生产

化学工业出版社



電池活性炭的土法生產

郭 津 生 編著

輕 工 業 出 版 社

1959年·北 京

內 容 介 紹

农林业加工的廢料，如棉籽壳、葵花籽壳、薯糠、茶籽壳、木片、木屑、甘蔗渣、以及这些廢料經水解后的残渣等、都可以用来制造电池活性炭。这些廢料在我国极为丰富，而且制造方法也很简单，不論农村或城市都可以生产。这样就可以使大量的农林业廢料变为珍贵的工业用品。这本书就是专来系统地介绍电池活性炭的土法生产的。这些方法中所采用的设备简单，容易兴建。书中分别阐述了空气电池活性炭的制造原理、原料的化学組成、生产设备及操作过程，以及其主要技术指标等。最后对生产檢驗方法也作了詳細的介绍。

本書可供有关企业的领导干部、技术人員以及工人等閱讀或参考。

电池活性炭的土法生产

郭津生 編著

*

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白廣路)

北京市書刊出版業營業許可証出字 第 099 号

輕工業出版社印刷厂印刷

新華書店發行

• *

787×1092公厘1/32 • $\frac{24}{32}$ 印張 • 14,000字

1959年8月第1版

1959年8月北京第1次印刷

印數：1—1,300 定價：(10)0.13元

統一書号：15042·764

目 錄

一、前言.....	(4)
二、空气電池活性炭的制造原理.....	(5)
三、原料.....	(7)
四、制造方法.....	(8)
五、主要技术指标.....	(16)
六、檢驗.....	(16)
附錄 生产操作要点.....	(22)

一、前 言

活性炭的种类和用途很多。它可以用于脱色、去臭、作触媒、气体吸附等。空气电池用的活性炭，是把活性炭吸附气体的性能应用在电池工业上。目前制造空气干电池或湿电池，除了使用锌片、电解液等材料之外，就需要使用活性炭。近年来空气电池的产量及新品种的增加，活性炭的需要量也相应地加大。

生产空气电池用的活性炭，有些厂采用藥品賦活法，这种方法需要大量的氯化鋅等为賦活剂。氯化鋅的供应有限，远不能满足活性炭生产的需要。同时在賦活剂的使用及回收方面还存在着一些问题，浪费很大。近来天津油脂化学厂研究成功了一种单独炭化法——不加藥品的方法，为大量生产空气电池活性炭創造了有利的条件。

制造电池活性炭的原料非常丰富，例如木片、鋸屑、刨花、果核、果壳、木材水解提取酒精后之木質素、提取糠醛后之殘渣等，都可以使用。

由于电池活性炭生产方法和設備都比较简单，原料丰富，无论小区、农村或城市都可以生产。同时，电池活性炭工业的发展，对二氧化錳、石墨等工业原料的节约，都具有十分重大的意义。

二、空气电池活性炭的制造原理

活性炭一般不是純粹的碳，因为它含有很多灰分。从它的分析上来看，与市場上所出售的木炭差不多，但它的吸附性能却远远超过木炭。它的吸附力所以比木炭高的原因，是活性炭的表面積比木炭大，而呈多孔性的原故。

木炭或其他碳物質經過長時間的加熱干餾，或賦活處理，能使它的吸附作用加強。吸附力的增加与多孔性的形成有許多說法，有人認為原料在炭化時，生成一些高沸點碳氫化合物、焦油等物質，被吸附在炭的表面，因而炭的吸附力很低。如果經過長時間加熱干餾，或者在干餾時加入一些賦活劑（如藥品、氣體等），被吸著的物質就能充分除去。除去後，即所謂有了活性。這種說法如同說將炭的表面進行了一次清掃，使炭的表面露出。

也有人認為碳物質進行長時間的加熱，或加入賦活劑活化，是一種氧化作用。由於這種作用而使炭的表面積增加，吸附力也因之加大。

除了以上兩種說法外，還有其他一些說法，如，認為吸附力之由來是由於碳原子具有未結合之自由原子價以及毛管凝縮等。

根據以上原理就採取了單獨炭化法來製造電池活性炭。這種方法是將原料干餾炭化後，再繼續以高溫度長時間加熱使炭內之揮發物、焦油等物質除去，而製成具有吸附力的活性炭。

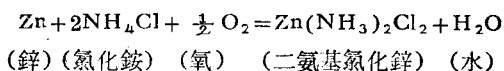
電池用活性炭是製造空氣電池的主要原料。它在電池中的作用與錳粉干電池中的二氧化錳一樣，作為電池的去極劑。製造空氣濕電池則將活性炭內加入粘結劑加壓成型。製造空氣干電

池則与炭精棒一起加壓成型。

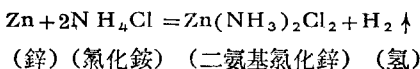
電池是藉化學作用產生電能的裝置。當電池的兩極（陰極和陽極）連接後進行放電的結果，往往由於物質的變化，電力減小，電流漸漸微弱，遂至失去放電效能。這種現象產生的主要原因，除電解液變質和陰極與電解液產生局部電流外，最主要的原因是成極作用（也叫歸極作用）。

成極作用是當電流通過時，由電極上析出的物質再成為離子。或者是由於電解液的變化生成逆電流的原因。用以除去這種現象的物質叫作去極劑。電池的成極作用多數是在陽極上析出氫，氫附在陽極上，就會阻止電流的流通。並且使電流逆流。

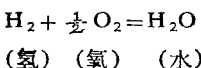
活性炭的作用，是利用它吸附氣體的性質，攝取大氣中的氧氣把積集在陽極的氫氧化成水。今以氯化銨電解液的空氣電池為例，說明它的變化如下式：



上式中陰極方面的變化是：



在陽極方面的變化是：



我們日常見到的一種錳粉干電池，它是用二氧化錳（ MnO_2 ）為去極劑的。當放電時，它將錳（Mn）化合的一部分氧，成為離子放出，與發生在陽極的氫化合成水。二氧化錳中所含的氧是有限的，氧放完電池就失效了。活性炭則是吸取空氣中的氧，空氣中的氧是取之不尽，用之不竭的，因此使用活性

炭为去極剂制成的电池，要比使用二氧化錳寿命长。它的缺点是缺少氧气的地方或密閉容器中就不能使用。

根据理論計算，空气电池放电1安培时需要0.3克或0.21升的氧气，相当於1.05升的空气。

空气电池用的活性炭須具有以下条件，方能符合使用要求，否則制成电池后，电流小、放电時間短，或因含有金属杂质，产生局部电池自行放电現象，致使电池很快就失效了。其条件如下：

1. 要有强大的气体吸附力
2. 有良好的導电性(电阻小)
3. 杂质少
4. 要有适当大小的顆粒及坚硬度

三、原 料

制造活性炭的原料种类非常多，矿物、动物、植物都有。制造电池活性炭大都使用植物原料，如木材、木片、果壳、果核以及植物加工中的屑、渣等。工农业廢料是十分丰富的，而且到处都有，例如棉籽壳、胡桃壳、花生壳、椰子壳、杏核、桃核、木屑（鋸末等）、甘蔗渣、提取糠醛后的廢渣等都可以生产电池用活性炭。随着我国工农业生产的大跃进，农作物空前丰收，就给电池活性炭的生产提供了很丰富的原料。原料的选择最好是就地取用，避免增加运输成本，而且可以扩大资源的利用范围。但应注意不要选用粉末状或顆粒太大的原料，以免增加生产工序、人力和设备。目前我国天津、上海、山西、河南等地电池活性炭厂多以木屑及提过糠醛的棉籽壳殘渣为原料。

提过糠醛的棉籽壳残渣呈棕褐色、酸性，其成分及粒度分析如下：

(1) 提过糠醛的棉籽壳残渣成分：

水分	19.0%
挥发分	40.8%
固定碳	37.54%
灰分	2.66%
全硫	1.29%
酸度	375毫克当量/千克
发热量	4262大卡/千克

(2) 提过糠醛的棉籽壳残渣粒度：

2.0毫米 ² 以下	40%
2.0~2.5毫米 ²	30%
2.5~4.0毫米 ²	30%

四、制 造 方 法

工 艺 流 程



工艺设备及操作

1. 干燥 如果原料中含有水分，要经过干燥过程把水分去掉，例如新出水解釜的废渣含水量约50~60%，加工木材时，须在动力锯片上洒些水，因而锯末中含水分也很多。原料中含水分太多，在烧制活性炭时，加热的時間要延长，同时由於水分多，会发生大量蒸汽，易造成事故，对爐子寿命也有影响。

因此在用料前要先檢驗料內水分含量，水分愈少愈好，最多不要超过30%，如果水分太多，应先進行干燥后再使用。

干燥方法有两种簡便的土办法。一种是日晒，这种方法是把原料攤在席上或平整洁淨的地上，利用太阳光晒干。这样就不用增加設備，是最简单的办法。另一种方法是用烘干炕烘烤。生产量較大时，可以两种方法并，以免受天气限制。烘干炕的构造如图1。

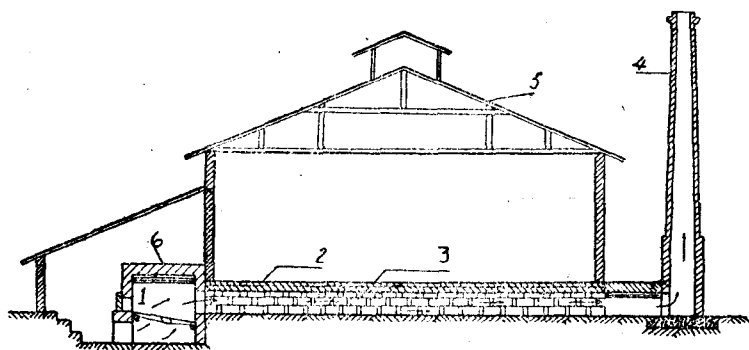


图1 烘干炕示意图(縱断面)

1—燃燒室，2—烘干炕面，3—火道，4—烟囱，5—炕房，6—烘干爐。

烘干炕与燃燒爐連接一起，用普通磚与黃泥砌成。炕面要注意平整，磚縫要緊密，以防漏料，并防止磚渣、泥土混入料內影响質量。

烘干爐可以燃燒煤炭、木柴，也可以燃燒木屑和糠醛廢渣等。炕面溫度最高部分約 200°C 上下，最低部分約 70°C 左右。原料進行干燥时，溫度高的地方多攤些，溫度低的地方少攤些，并要經常翻動，以加速水分的蒸发。

2. 篩选 篩选是通过篩子將原料內夹杂的木片、結块及

大小不同的顆粒進行析離。將不合要求的顆粒或夾雜物除去，以免妨碍裝爐或炭化不均勻。

3. 炭化 這是生產活性炭最主要的一個過程。這部分的設備是炭化爐或稱活化爐。爐子的好壞關係着整個生產的產量和質量。因此爐子的設計、建造和使用，都應嚴格注意熱效率的提高和防止裂縫、漏氣、損壞等。下列圖2、3、4，為三種型式的電池活性炭製造爐。

圖2系電池用活性炭廠延用已久的一種燃煤式炭化爐。這種爐子的特點是有7只用兩節直徑相同的缸瓦管連接成的干餾炭化管。這種爐子構造簡單，砌造容易。根據一般生產情況計算，每晝夜可生產3爐，共約收得活性炭0.2噸左右。

圖3系根據前者改進的一種爐型。這種爐子的特點是有11只較高的炭化管，管用標準型耐火磚砌造，管上端帶有許多排氣孔，干餾揮發物通過排氣孔排於爐內，減少室內煙氣。此爐每晝夜能生產3爐產品，約收得電池活性炭0.75噸左右。

圖4是最近設計的一種爐型。這種爐子以制糠醛後的廢渣為燃料，廢渣中含水分不超過45%。燃燒溫度可以達到1,000°C左右。糠醛廠用廢渣作原料又用廢渣作燃料，既減少廢渣的堆集又節約了煤炭，燃燒的灰分還可以收回鉀鹽等副產品。

以上三種爐型的操作方法是相同的。將干燥原料送至爐台上，用鐵鍬填滿爐中炭化管。在加熱中，管內原料漸漸炭化下降，隨時將料添滿。經過2小時後，管內之料大部炭化，下降緩慢，停止續料。將爐上打掃干淨，管口蓋上約三分之二，以便保持管內溫度，所留之三分之一繼續排出揮發物。

由加料到炭化階段，爐溫保持800°C（指炭化管溫度）。俟原料全部炭化後，溫度提高到900~1,000°C（不要超過1,000°C）。保持高溫4小時左右。測驗爐子溫度可由爐壁所留之測溫孔用高

溫計或目測炭化管外壁的溫度。

高溫計有热电偶高溫計、輻射高溫計和光高溫計等。利用高溫計測驗爐溫比較准确，也比較方便。如果用目測就很難以

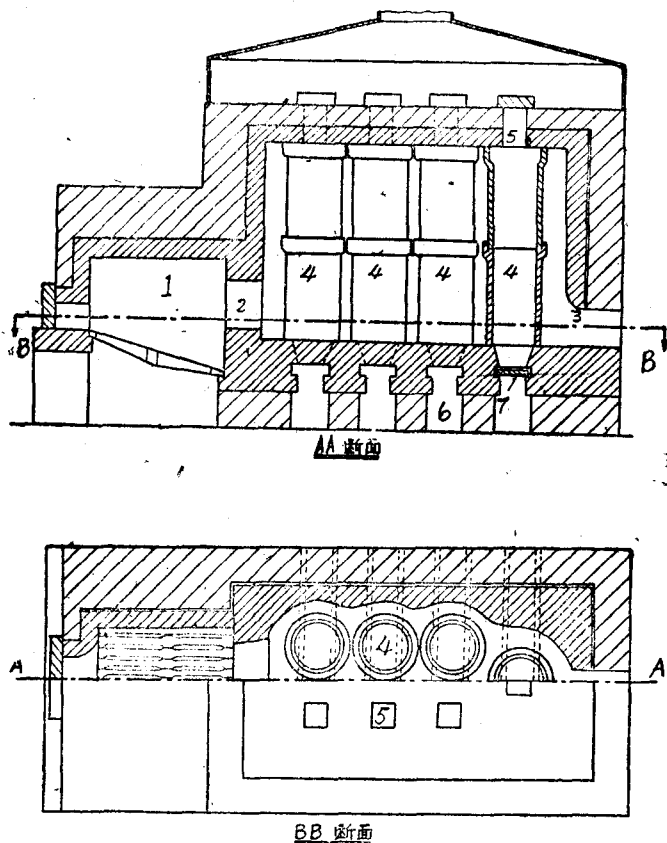


图2 7管活性炭爐

1—燃燒室，2—火口，3—烟道，4—炭化管(直徑300高1,300公厘)，
5—加料口，6—出炭口，7—隔板(平五枚耐火磚)。

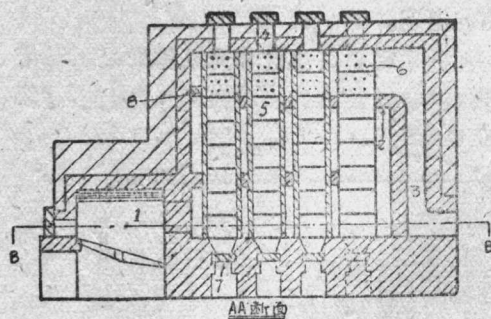
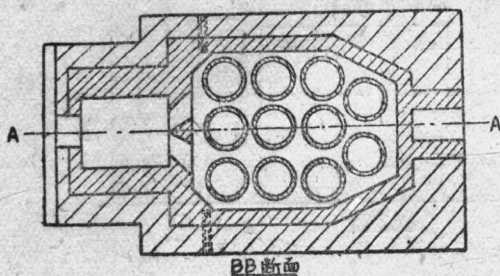


图3 11管活性炭爐

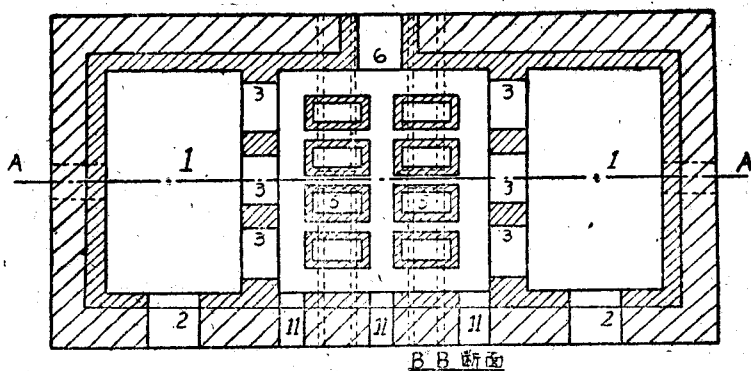
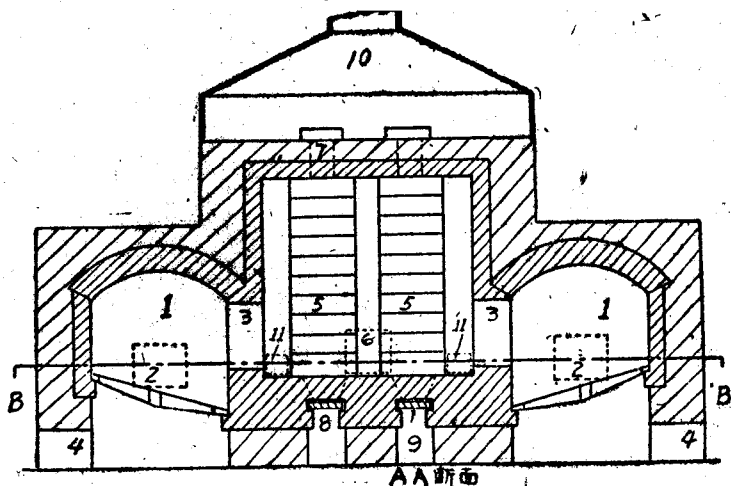
1—燃燒室, 2—
擋火層, 3—烟道, 4—
加料口, 5—炭化管 (直
徑300高2,000公厘),
6—排氣孔, 7—閘板
(平五枚耐火磚), 8—
二次空氣孔。



結構圖



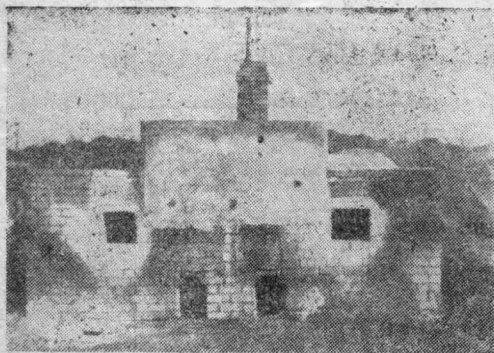
外觀圖



(甲) 結構圖

图4 以制糖后的废渣为燃料的活性炭爐

1—燃燒室，2—燃料投入口，3—火口，4—吹風口（使用鼓風机），
5—炭化管（ $400 \times 170 \times 1,500$ 公厘）6—烟道口，7—加料口 8—出炭口，
9—隔板，10—烟罩，11—清灰口。



乙) 外觀圖

觀測出正確的溫度。不過製造空氣電池用活性炭的爐溫幅度很大，雖相差幾十度也沒有多大關係。司爐人員能夠掌握一些目測的經驗是比較方便的。目測爐溫是觀察溫度與色的變化來判斷爐溫的高低的。爐溫高低與料色的變化如下：

初期的赤熱	500°C
暗赤熱	700°C
淡赤熱	900°C
鮮明的淡赤熱	1,000°C
橙黃熱	1,100°C
鮮明的橙黃熱	1,200°C
白熱	1,300°C
耀眼的白熱	1,500°C以上

在炭化2小時至保持高溫4小時後，用長柄鐵勺伸入炭化管內，取出樣品檢驗導電度，達到要求時即可出爐（檢驗方法見導電度試驗）。如果電阻大，要延長燒爐時間或檢查爐溫是否太低及其他原因。合格出爐後，爐子不必熄火，可以繼續加料生產。正常生產時，圖2與圖3爐型每生產1爐，自加料至出炭約6~7小時。

出炭時，把盛炭箱送至爐底之出炭口，用長柄鐵鉤徐徐拉開

出炭插板，讓熾熱的炭慢慢落到炭箱內，將炭倒在一旁冷卻。
在炭上少洒些水使其迅速冷卻，以防氧化。

4. 篩選： 經過干燥、炭化、冷卻等過程，炭內難免混入一些土塊、煤屑等雜質。這些雜質須除去，除去的方法是篩選。篩孔的大小要根據活性炭粒子的大小程度來決定。

如果炭內雜質太多，除了篩選外，還可以用水簸法進行淘洗。經過淘洗，炭內的灰分雜質大部分可以除掉。用水簸法除去雜質的炭要進行烘干。

5. 去鐵： 在生產操作中，由於使用鐵質工具，難免混入活性炭內一些鐵質。鐵質對電池影響很大，如果活性炭內含有鐵質，制成的電池會自行放電。也就是說電池在存放中會把電耗盡。以下是含鐵活性炭與去鐵活性炭制成電池的放電比較：

1) 去鐵活性炭空氣干電池

存放日期 3 個月 開路電壓 1.44 伏

放電時間(10 歐姆電阻連續放電至 0.9 伏) 504 小時

2) 含鐵 1% 的活性炭空氣干電池

存放日期 3 個月 開路電壓 1.4 伏

放電時間(10 歐姆電阻連續放電至 0.9 伏) 291 小時

以上兩種電池所用的材料和制法是相同的，僅由於活性炭內含有鐵，存放一個時期後，電容量就減少許多。

除去鐵質的方法，是用磁力析離的。小規模生產一般採用馬蹄磁鐵吸取。每次將活性炭 2 公斤左右倒在敷有一層布の木盤內，用馬蹄磁鐵反復將鐵吸淨。

用馬蹄磁鐵的吸鐵方法雖然簡單，但效率不高，每人每天(8 小時)只能處理活性炭 100 餘公斤。圖 5 系用磁鐵制成的吸鐵機。有一隻轉動的磁性輪，在輪上掛上傳送帶，活性炭通過漏斗隨傳送帶送至磁性輪處，磁性物質——鐵屑，則被磁性輪吸