

活性炭生产技术问答

陈 维 丁孝通
陈德明 李元庆 姜兆熊 编

中国林业出版社

前 言

活性炭是重要的化工原料，广泛用于化工、医药、轻工、食品、国防和环境保护等领域。我国活性炭工业发展较为迅速，并已积累了丰富的生产经验，但发展很不平衡，技术水平也参差不齐，为了普及活性炭生产技术知识，提高活性炭生产厂职工的技术水平，我们编写了这本《活性炭生产技术问答》。本书根据几个典型活性炭厂的生产实践经验，采用问答的形式，深入浅出地阐述了活性炭的生产原料、活性炭的性能、用途，并按品种分别叙述了活性炭的生产工艺过程、主要设备、分析化验方法等。本书可作为活性炭厂生产技术工人的学习资料，也可供活性炭厂管理人员以及使用活性炭的有关人员参考。

本书概论部分由丁孝通同志编写；氯化锌法制造活性炭部分由陈维同志编写；气体活化法制木质活性炭部分由陈德明同志编写；煤质颗粒活性炭部分由李元庆同志编写；质量分析检验部分由姜兆熊同志编写，最后由陈维同志进行统编。由于编者水平有限，缺点和错误难免，请广大读者批评指正。

编 者

1988年11月

目 录

概 论

1. 活性炭是什么?..... (1)
2. 活性炭是如何分类的?..... (1)
3. 活性炭有哪些基本性质?..... (3)
4. 活性炭为什么有吸附作用?..... (4)
5. 活性炭有哪些主要用途?..... (5)

氯化锌法制造活性炭

6. 氯化锌法制造活性炭活化的基本原理是什么?..... (8)
7. 氯化锌法制造活性炭可以选用哪些原料?..... (9)
8. 对原料木屑有哪些要求?..... (10)
9. 氯化锌质量对活性炭产品质量有什么影响?..... (11)
10. 氯化锌法制造活性炭包括哪些工艺过程?..... (11)
11. 木屑干燥可采用哪些方法?..... (13)
12. 氯化锌溶液的浓度与活性炭的质量有什么关系?..... (14)
13. 如何正确配制氯化锌溶液?..... (15)
14. 浸屑与拌屑有什么不同?各是如何操作的?..... (17)
15. 炭化活化各用什么设备?如何正确操作?..... (19)
16. 如何回收活化料中的氯化锌?..... (22)
17. 漂洗的目的是什么?如何正确操作?..... (23)

18. 脱水选用什么设备?如何正确操作?..... (24)
19. 干燥选用什么设备?如何正确操作?..... (25)
20. 粉碎用什么设备?..... (25)
21. 如何处理生产过程中的废水?..... (27)
22. 如何处理氯化锌废气?..... (28)
23. 如何处理氯化锌“老水”?..... (30)
24. 回转炉与平板炉各有什么优缺点?..... (31)
25. 氯化锌法生产活性炭过程中应注意哪些安全问题?
题?..... (31)

气体活化法制木质活性炭

26. 气体活化法的基本原理是什么?..... (33)
27. 气体活化法制造活性炭可以选用哪些原料?..... (35)
28. 气体活化法制粉状活性炭包括哪些工艺过程?..... (37)
29. 气体活化法制造活性炭通常使用哪几种炉型?各有
什么特点?各种炉子如何正确操作?..... (38)
30. 气体活化法制造粉状炭中的粉碎、洗炭、干燥各选
用什么设备?如何正确操作?..... (41)
31. 什么是闷烧法?它包括哪些工艺过程?它有哪些优
缺点?..... (43)
32. 以果壳(核)为原料生产无定型颗粒炭包括哪些工艺过
程?各用什么设备?..... (46)
33. 气体活化法制造活性炭应注意哪些安全问题?..... (48)

煤质颗粒活性炭

34. 煤质颗粒活性炭可分为哪些类型?..... (51)
35. 以煤为原料制造条状活性炭包括哪些工艺过程?... (51)

36. 以煤为原料制造球状活性炭包括哪些工艺过程?…(53)
37. 煤种和煤质对活性炭性能有什么影响?…(55)
38. 煤的破碎和粉碎各用什么设备?操作时应注意些什么?…(57)
39. 哪些物质可以作为制造条状、球状颗粒炭的粘结剂?各有什么特点?与活性炭的质量有什么关系?…(60)
40. 如何进行煤焦油配制?…(61)
41. 焦油和煤粉混合用什么设备?如何正确操作?…(63)
42. 颗粒炭(条状、球状)的成型可用什么设备?…(65)
43. 不同炭化条件对颗粒炭的质量有什么影响?…(67)
44. 如何处理炭化时产生的焦油气体?…(69)
45. 煤质颗粒炭生产可用哪些设备?…(71)
46. 斯列普炉的基本构造怎样?它有什么优缺点?…(71)
47. 如何正确操作斯列普活化炉?…(74)
48. 煤质颗粒炭的筛选与包装各要注意什么事项?…(75)
49. 煤质颗粒炭的制造过程中应注意哪些安全问题?…(76)

质量分析检验

50. 活性炭质量分析有什么特点?…(78)
51. 活性炭质量分析必须准备哪些最基本的仪器设备和化学试剂?…(78)
52. 活性炭质量分析常用的化学试剂是怎样配制和标定的?…(79)
53. 如何正确测定亚甲基蓝脱色力?…(81)
54. 如何正确测定焦糖脱色率?…(82)
55. 粉状炭通常应控制哪些质量指标?为什么?各是如何正确测定的?…(83)

56. 颗粒炭一般控制哪些质量指标?为什么?各是如何正确测定的?.....(84)
57. 如何注意分析过程中的安全问题?.....(87)

概 论

1. 活性炭是什么？

活性炭是一种具有发达孔隙结构和巨大内表面积含碳物质，它主要是由含碳元素的天然和人造有机质，经高温热分解和活化剂活化等一系列工艺过程加工而制得。生产活性炭的基本原料有不同地质程度的煤（泥煤、褐煤、烟煤、无烟煤等）；农林产品加工后的剩余物（木屑、薪材、稻壳、木炭等）；各种植物果壳（椰子壳、核桃壳、杏核等）；各种人造纤维和合成纤维（粘胶纤维、聚丙烯腈纤维、酚醛纤维等）；石油沥青；各类动物骨头；以及日常生活中的含碳有机废弃物（废轮胎、废塑料制品等）。

活性炭是无定型炭，是由微细的微晶结构所构成。各种形态的微晶表面又存在着反应性的自由原子价，因此活性炭不仅具有由它发达的内外表面所引起的物理吸附特性，而且也具有由它表面化学性质所引起的化学吸附特性。

作为工业上主要吸附剂之一的活性炭，和其它吸附剂（如硅胶，分子筛等）不同，它是一种疏水性吸附剂，而且其内部孔径分布范围较宽。只有当选择特定的加工工艺过程时，它的孔径分布才有可能达到较窄的范围，尤似分子筛，人们把它称为炭分子筛，用于空气中氮氧的富集。

2. 活性炭是如何分类的？

至今，国内外对活性炭均没有统一的分类标准，大都根

据各国自己的习惯叫法。如按炭的形状分类,按生产方法分类,也有的按用途分类,按使用介质分类。还有按炭的性质分类的,简要可归纳如下:

(1) 按颗粒形状分类

颗粒活性炭 { 定型:有圆柱形、球形、特殊形等
无定型:破碎形状

纤维活性炭:天然和人造的纤维状或织物状活性炭。

粉状活性炭:粉末状。

颗粒状和粉末状的粒度界限在我国还没有明确的规定,在美国大于80目的为粉状活性炭,小于80目的为颗粒活性炭。凡纤维状的不论用何种原料制成,均称纤维活性炭。

(2) 按生产方法分类

按工业上生产活性炭时采用方法不同进行分类的有“化学炭”和“物理炭”(俗称)。

所谓“化学炭”就是指含碳元素的原料(如木屑等)在活化过程中所选用的活化剂均为化学药剂,如氯化锌、硫化钾、磷酸等,由此得到的活性炭称为“化学炭”。目前,我国活性炭工业多数用此法生产粉状活性炭。此法的优点是可以得到过渡孔特别发达的活性炭产品,对于除去液相中较大的色素分子具有良好的性能。但是化学法生产活性炭时,如果生产过程中没有足够的三废处理设备由于化学药剂的流失,常常造成严重的环境污染,成为该法的致命弱点。

所谓“物理炭”,就是指含碳元素的原料,在活化过程中其选用的活化剂为水蒸汽、烟道气或者它们的混合气体。由此法得到的活性炭俗称“物理炭”。

其实,不管是“化学炭”还是“物理炭”,其活化剂在活化过

程中的作用实质上都是一个造孔过程，使炭具有发达的孔隙结构和所需要的孔径分布范围，在这一过程中，不管是化学炭还是物理炭都伴有物理过程和化学反应。

(3) 按用途分类

由于活性炭应用范围十分广泛，而且在使用过程中对口使用的现象比较突出，因此国内生产厂家往往采用用户对象来确定自己的牌号。如用于糖脱色的炭称为糖用炭，用于药物精制的称为药用炭，用于油脂精炼的活性炭称为油脂炭，还有味精炭、水处理炭等等。

(4) 按使用介质分类

活性炭按其使用时的介质不同又可分为气相吸附用活性炭和液相吸附用活性炭。活性炭用于液相吸附时，由于溶液中吸附质的分子往往比气相吸附时被吸附的气体分子具有较大的分子有效直径，因此用于液相吸附的活性炭比用于气相吸附的活性炭要具有更发达的过渡孔结构。

在诸多的分类中，最能表达活性炭性质的分类是化学药剂活化方法(即化学炭)及高温水蒸汽活化方法(即物理炭)这两大类。

3. 活性炭有哪些基本性质？

因为活性炭具有特别发达的内外表面积，因此这些巨大的表面积中的结构形态，以及这些表面的化学特征决定了活性炭的基本性质。

(1) 巨大的内表面和发达的孔隙结构

单位体积内微孔容积大小是活性炭的主要特性数据，活性炭在吸附过程中，这些微孔将逐渐被吸附介质所填充，因此微孔容量与吸附容量呈函数关系，高度发达的孔隙容量使活

性炭具有巨大的吸附容量。与工业上其它吸附剂相比，活性炭是一种最为优良的强吸附剂。

(2) 表面化学特性

普通的活性炭在其发达的表面上具有电中性，此时活性炭在吸附过程中吸附介质的力是“范德华力”，所发生的吸附过程被称为物理吸附。

但是在活性炭生产过程中，由于某些化学反应的引入，使活性炭在形成巨大内表面的过程中也形成了相应的各种表面官能团。目前已可以通过各种方法测定这些官能团的属性和含量。在活性炭吸附过程中这些官能团亦有可能参与相应的化学反应。由活性炭的这一表面化学特性所引起的吸附过程就是通常所称的化学吸附。活性炭的这一特性常常对极性物质和可极化物质的吸附产生很大的影响。

(3) 催化特性 活性炭在某些化学反应中具有催化作用，如在光气合成过程中，用活性炭作催化剂。

(4) 离子交换特性 活性炭吸附剂在某些情况下还具有离子交换剂的性质。

4. 活性炭为什么有吸附作用？

活性炭表面上的吸附情况十分复杂，根据近代表面化学的研究所得出的假设和发表的见解都有不完整的地方，有的分歧很大，但是其中下列两种观点至今为大多数学者所接受。

其一是范德华力引起物理吸附。在对此吸附作用作解释时，苏联学者杜比宁认为：“在活性炭发达的内部孔隙结构中，他的内部孔径可设想为有大孔、过渡孔和微孔的孔径结构，当范德华力引起物理吸附时，大孔仅仅是使被吸附介质通往活性炭内部的通道，而过渡孔是大孔的分支，微孔又是过渡

孔的分支。因而在活性炭巨大表面积中，大孔和过渡孔的表面积在总表面积中所占的比例是非常小的，它的主要功能是使被吸附介质分子能迅速地进入到活性炭内部发达的微孔表面”，实际上，细小的微孔表面才真正构成了活性炭内部的巨大的表面，使它具有巨大的吸附能力。

这种由表面范德华力引起的吸附，从理论上讲，应该是可逆的。即在一定温度和压力下达到平衡的吸附体系，在高温和低压下可以被解吸出来，使吸附后的炭的内部表面又恢复到原来状态。

其二是化学键力引起的化学吸附。前面已叙述过，活性炭在制造过程中，由于发生过复杂的表面化学反应过程，在其表面上存在着各种化学官能团，这些官能团在吸附时与被吸附介质间通过化学反应而达到吸附。影响化学吸附的因素相当复杂，除吸附过程的环境条件外，基团种类和含量是主要因素。目前已可用物理化学办法测定炭表面的羧基、羰基、酚基及各种元素含量，但要从定量角度分清这些化学基团对吸附过程的影响还有待于进一步研究。

应该指出，和物理吸附不同，化学吸附是通过价电子的转移和共有所产生的力而使活性炭和被吸附介质结合在一起的，所以它的吸附力实质上是一个化学键力。

5. 活性炭有哪些主要用途？

颗粒活性炭和粉状活性炭自本世纪初(1900~1925年)先后实现了工业化生产以来，它的用途日趋广泛，至今可以说活性炭的应用范围几乎渗入到人们所涉及的各个领域，从工业、农业、医药、国防等部门到人们日常生活的饮用水处理、空气净化以及环境保护方面，因此可以说：没有活

性炭工业就没有人类的现代化生活。

活性炭的应用主要是利用了它独特的选择吸附性质，以便使被处理的气相或液相介质得到脱色、精制和净化。

在液相中使用活性炭进行脱色精制的行业主要有：制糖工业，如葡萄糖、蔗糖、甜菜糖等的脱色精制，以脱去大分子色素及发色体，除去亲液胶体，并改善结晶过程；制药工业，如除去抗菌素、激素、维生素，以及注射用针剂等药物中的色素杂质及致热原；油脂工业，如常常和活性白土共用，以达到精炼花生油、大豆油、菜籽油等食用植物油的目的。此外活性炭在酒类加工业中为提高酒的质量；在电镀工业中为了电镀液的净化以提高电镀质量，也有广泛的用途。近几年来，在冶金工业中，活性炭提金的炭浆法工艺被进一步肯定后，活性炭用于金的提取有很大的发展，今后也可能是活性炭大的潜在用途之一。活性炭用于上水和下水处理，以提高水质，这已是不足为奇的事了。

在气相介质中使用活性炭主要是为了气体净化和溶剂回收。世界各国对于环境、生态十分重视，人们对于工业废气的排放限制越来越严格。应用活性炭常常被看作是达到此一目的有效手段之一。如核电站中，排出的气体必须通过活性炭过滤后再排入大气中，以防放射性物质的污染。在使用和生产溶剂（如汽油、苯、二甲苯、酒精等）的场合，人们常常把空气净化和溶剂回收合二为一，以达到双重目的。近年来全世界酸雨成灾，其主要污染源是火力发电站等的煤燃烧时排出的二氧化硫废气。治理此一祸害，将会对活性炭行业提出越来越多的用量要求。

活性炭用于防毒面具，自第一次世界大战后已广泛地被气相防毒的任何部门所采用。

除上所述外，活性炭还有一些特殊用途，如用作催化剂及催化剂载体。其中用量最大的要算维尼纶生产中醋酸锌载体，以及聚氯乙烯合成中的氯化汞载体、石油工业和歧化松香工业中的钯触媒载体。活性炭新的用途也在不断开拓，我国新近研制的人工肝和人工肾就利用了活性炭，在医疗中应用效果很好；以活性炭为主要原料的空气电池及燃料电池用在航天技术上也有发展前景。

氯化锌法制造活性炭

6. 氯化锌法制造活性炭活化的基本原理是什么？

关于氯化锌法制造活性炭的活化原理，目前还不十分清楚，一般有下列几种解释。

(1) 脱水作用 氯化锌的作用可以改变通常的热解反应路线，促进有机物质受热分解，防止非炭化降解物(焦油)的生成。使原料中的 H_2 (氢)、 O_2 (氧)容易以水的形式逸出。这样不仅降低了活化反应温度，而且改变了通常的热解反应路线，使馏出物液相(醋酸、甲醇等)的数量比一般炭化时的液相产物少，炭化产品中炭的得率高。例如，加了氯化锌的杉木屑与不加氯化锌的原料在干馏时具有不同的干馏温度和焦油颜色(表1)。

表1

试 样	产生大量气体时的温度($^{\circ}C$)	焦油颜色
不加化学药品	250~350	赤橙
氯化锌：木屑(1:1)	150~300	淡黄

从表1可以看出，木屑加了 $ZnCl_2$ 之后，热解温度显著降低，生成的“焦油”气体呈淡黄色，说明氯化锌使产生的焦油物质催化分解。

(2) 侵蚀作用 木质原料主要由木质纤维素组成，氯化锌对纤维素具有侵蚀溶解作用。纤维素由长链大分子所组成，这种分子最长达 $18000\text{\AA}$ ，沿纵轴方向排列，组成所谓胶束聚合物，这种分子链由各种类型和强度的键横向结合起来。氯化锌等活化剂的作用是使纤维素膨胀，破坏纤维素的横向键。结果，胶束之间和胶束内部的空隙增大，直到纤维素最后被分散而形成一种胶束状态。与此同时，还发生水解、氧化等其他反应，使大分子逐渐解聚。通过这些过程，结果形成由活化剂均匀饱和的半解聚物质所组成的均匀塑性物质，从而使原料形成细孔。

(3) 缩合作用 氯化锌对原料还有缩合作用。最初原料物质被氯化锌溶解并水解成低分子葡萄糖等糖类，进一步被氯化成糖醛酸，由糖醛酸和戊醛糖再缩合生成糠醛，再进一步多环芳香族化。这种凝缩系碳素在不溶解于氯化锌溶液的条件下进行活化，形成乱层微晶结构。

(4) 骨架作用 浸渍于木质中的氯化锌在炭化活化过程中起到一种骨架作用，碳沉积在骨架上，当用水除去氯化锌之后，碳便形成了多孔结构。

(5) 保护作用 氯化锌是一种很好的阻燃剂，在原料进行高温炭化活化时，可以阻止其被氧化，从而提高炭的收得率。

7. 氯化锌法制造活性炭可以选用哪些原料？

氯化锌法制造活性炭，原则上含碳的有机物都可以用作生产原料。应根据具体情况选择容易获得、廉价的原料。大致分为如下几类：

木材类：锯木屑、树皮等，以杉、松等针叶种类最佳。

农副产品：甘蔗渣、稻草、稻壳、麦秸、棉杆、棉子壳、玉米芯、麻杆等。

果核、果壳：椰子壳、核桃壳、杏核、茶子壳等。

矿物质：低灰分的泥煤、褐煤、石油沥青等。

水解产物：木质素、糠醛渣等。

如何选择以及选择何种原料，应根据易于取得，成本低廉等为原则。同时还要考虑到产品的性能指标，特别是原料的灰分会影响到产品的灰分，所以宜选择低灰分的原料，如稻壳等灰分较高的原料一般不宜用作生产原料。国内主要以各种木屑作原料，因为木屑是木材加工废料，属废物利用，生产成本低，且很容易吸收氯化锌，能制得优质活性炭。以甘蔗渣、棉杆、玉米芯等作原料时，必须粉碎至一定的颗粒。如以各种果壳、果核为原料生产粉状炭时，同样须进行破碎；如以果壳、果核为原料生产颗粒炭时，则不必先破碎，直接浸渍氯化锌之后再进行炭化活化处理。

8. 对原料木屑有哪些要求？

木屑以针叶树种杉木、松木屑最好。尤其杉木屑，质地疏松，最宜生产糖用脱色活性炭。但杉木屑较少。采用各种松木屑也能制出质量很高的脱色活性炭。

木屑粒度以10~25目为宜，不含泥砂、碎石、金属等机械杂质。

木屑的水分含量对生产过程和产品质量影响很大，当水分高于25~30%时，贮存时可能发生自燃。水分含量高，使木屑吸收氯化锌的能力降低，影响生产过程和最终产品质量。在生产时应控制木屑水分在20%以下，如果超过20%，则必须进行干燥。

9. 氯化锌质量对活性炭产品质量有什么影响?

氯化锌是活化剂,其质量的好坏直接影响到生产过程中的工艺操作以及最终产品质量。要求氯化锌外观洁白、干燥、松散、不结块、不潮解、易溶解。氯化锌的含量和杂质要求应符合HGI—1176—78标准,即:

氯化锌(ZnCl_2)(%)	≥ 98.0
氧氯化锌(换算为 ZnO)(%)	≤ 2.2
重金属(Pb)(%)	≤ 0.00
铁(Fe)(%)	≤ 0.001
硫酸根(SO_4)(%)	≤ 0.01
钡(Ba)(%)	≤ 0.1

如果氯化锌的质量达不到上述要求,则会影响生产过程的工艺操作和活性炭产品质量。例如,已潮解的氯化锌容易结块,使溶解困难;如果氯化锌含量低,则其他杂质含量高,所配制的氯化锌溶液中氯化锌所占比例偏低,这将影响活化效果,降低活性炭的吸附率。其他杂质高,还会将这些杂质带入活性炭成品中,造成产品杂质含量高,降低了质量;同时,如果氯化锌中的其他杂质高,还会加速循环套用氯化锌溶液的老化,缩短其处理周期,造成生产成本的上升。

10. 氯化锌法制造活性炭包括哪些工艺过程?

氯化锌法制造活性炭的主要工艺过程如图所示,包括原料的准备,活化剂氯化锌溶液的配制,原料木屑与活化剂的混合(浸渍或拌和),炭化活化,氯化锌回收,除铁,漂洗,离心脱水,干燥,粉碎和包装各个工序。氯化锌法制造活性炭由于炭活化设备不同,在我国又分为平板炉法和回转炉法,前者为间歇式炭化活化,后者为连续式炭化活化;前者