教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

煤的炭化过程控制理论及其在煤基活性炭制备中的应用

Principles of Control over Coal Carbonization
&
Its Application in Preparation of Activated Carbon

解　强　著
边炳鑫

中国矿业大学出版社

图书在版编目（CIP）数据

煤的炭化过程控制理论及其在煤基活性炭制备中的应用／解强，边炳鑫著．—徐州：中国矿业大学出版社，2002.10

ISBN 7-81070-568-7

Ⅰ．煤…Ⅱ．①解…②边…　Ⅲ．炭化作用—过程控制—应用—活性炭—制备　Ⅳ．TQ424.1

中国版本图书馆CIP数据核字（2002）第053699号

书　　名	煤的炭化过程控制理论及其在煤基活性炭制备中的应用
著　　者	解　强　边炳鑫
责任编辑	褚建萍
责任校对	崔永春
出版发行	中国矿业大学出版社 （江苏省徐州市中国矿业大学内　邮政编码221008）
排　　版	中国矿业大学出版社排版中心
印　　刷	江苏徐州新华印刷厂
经　　销	新华书店
开　　本	850×1168　1/32　印张5.75　字数150千字
版次印次	2002年10月第1版　2002年10月第1次印刷
印　　数	1～1050册
定　　价	30.00元

（图书出现印装质量问题，本社负责调换）

序

活性炭在化工、食品、环保等领域的应用越来越广泛，世界范围对活性炭日益增长的需求，促使以自然界碳含量高、资源极其丰富的煤作为制备活性炭的主要原料成为必然趋势。

由于具有丰富的煤炭资源，我国成为煤基活性炭主要生产国之一。活性炭的生产给一些地区带来很高的经济效益，活性炭甚至是创汇的主要产品。但是，国内生产的煤基活性炭质量不高、品种单一，在国内外市场上的竞争力不强。

因此，以煤为主要原料生产优质活性炭，甚至生产具有指定结构和性能的炭质吸附材料，具有很大的意义。根据各种用途和应用领域对吸附材料的不同要求，来确定、调节、控制吸附材料的孔径及分布的活性炭定向制备技术和生产方法亟待开发。

本书作者以现代分析手段系统研究了炭质吸附材料的物质结构、孔结构与吸附性能间的关系，原料煤的组成、结构对制备的炭质吸附剂结构、性能的影响程度，详细研究了煤的炭化过程。在此基础上，提出并证实了炭化过程决定活性炭性能的观点，设计并研究了煤的炭化过程控制方法与机制，开发并完善了煤（炭化物）深度脱灰的新方法。这样，构建出煤基炭质吸附材料定向制备技术

的理论基础，确定了煤基吸附材料定向制备的工艺路线。

本书详细阐述了作者长期从事煤基活性炭制备的理论和实验研究内容，并提出了富有成效的制备方法及工艺，对从事煤化学、煤化学加工与转化的广大科研、教学和生产的科技工作者具有较大的参考价值。

中国工程院院士 



解强，1965年4月生。1986年7月毕业于中国矿业学院．留校从教，并分别于1992年1月、1996年7月获有机化工专业工学硕士和矿物加工工程专业工学博士学位。2000年5月于俄罗斯国立莫斯科矿业大学获哲学博士（Ph.D）学位。主要从事煤化学、煤化学加工与转化工艺、洁净煤技术与经济、城市固体废弃物处理与利用等方面的研究。



边炳鑫，1962年10月生，教授。中国煤炭学会选煤专业委员会委员。1983年7月毕业于黑龙江矿业学院获工学学士学位，1996年7月在中国矿业大学获工学硕士学位，2002年7月在中国矿业大学（北京校区）获工学博士学位，2002年9月到同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室从事博士后研究工作。主要从事矿物加工工程和工业固体废弃物处理技术的教学和研究工作。

目　　录

引言……1

参考文献……4

第1章　活性炭的结构与性能……6

1.1　活性炭的孔结构……6

1.1.1　活性炭的孔结构……6

1.1.2　活性炭的孔径分布及其测定……8

1.1.2.1　压汞法……8

1.1.2.2　毛细管凝聚法……9

1.2　活性炭的微晶结构……10

1.2.1　石墨的结构……10

1.2.2　活性炭的基本微晶结构……11

1.2.3　活性炭微晶结构的表征……12

1.2.3.1　微晶尺寸……13

1.2.3.2　石墨化度g ……14

1.2.4　石墨炭、非石墨炭，易石墨化炭、难石墨化炭……14

1.3　活性炭的性能及其测定……16

1.3.1　活性炭的物理性质……16

1.3.2　活性炭的吸附性能……18

1.3.2.1　活性炭比表面积的测定……18

1.3.2.2　活性炭的孔容积……19

1.3.2.3　活性炭从液相和气相中吸附物质的能力……19

1.4　活性炭微晶结构与活性炭吸附性能间的关系……20

1.5 本章小结……21
参考文献……22

第2章 煤基活性炭定向制备的理论基础……24
2.1 低温炭化过程对炭素材料结构的决定作用……24
2.1.1 有机化合物的炭化过程及产物……24
2.1.2 炭素前驱体及其取向性以及对炭素材料结构的影响……25
2.1.3 炭化路径和控制及对炭素前驱体的影响……27
2.2 煤基活性炭定向制备的途径……29
2.3 制备活性炭的适宜原料煤……30
2.3.1 煤种……30
2.3.1.1 煤结构的基本概念……30
2.3.1.2 不同变质程度煤的微晶结构特征……31
2.3.1.3 不同变质程度煤的炭化特征……33
2.3.1.4 粘结性煤的炭化过程及控制……34
2.3.1.5 煤种的选择……36
2.3.2 煤的显微组分……37
2.3.3 煤中的杂原子（O，N，S）……38
2.3.4 原料煤的选择原则……39
2.4 木质活性炭与煤基活性炭性能差异的本质原因……40
2.5 历史的回顾……41
2.5.1 活性炭制备工艺的研究……42
2.5.2 与制备活性炭有关的煤的炭化过程的研究……46
2.5.3 煤炭深度脱灰的研究……48
2.5.3.1 无机矿物质对活性炭性能、制造工艺影响的研究……48
2.5.3.2 物理和物理化学净化法深度脱灰的研究……49

2.5.3.3　化学净化法深度脱灰的研究……50
2.5.3.4　脱灰时机的选择……51
2.6　本章小结……52
参考文献……52
第3章　煤的炭化过程控制的研究……59
3.1　原料煤的选择及组成特性的研究……60
3.1.1　原料煤的选择……60
3.1.2　原料煤组成特性的研究……61
3.1.2.1　基本煤质资料……61
3.1.2.2　煤样镜下观察结果……62
3.1.2.3　煤样的X射线衍射分析研究……62
3.2　煤的氧化对煤炭化过程的影响……66
3.2.1　试验……66
3.2.1.1　氧化试验……66
3.2.1.2　煤样氧化程度的测定……66
3.2.1.3　氧化煤样的炭化试验……68
3.2.2　试验结果与讨论……70
3.2.2.1　氧化对煤组成成分的影响……70
3.2.2.2　氧化对煤性质的影响……74
3.2.2.3　氧化对煤炭化过程的影响……75
3.2.2.4　氧化对煤炭化物结构的影响……77
3.3　煤与化学品共炭化对炭化过程及炭化物结构的影响
……79
3.3.1　试验……79
3.3.1.1　煤样的制备……79
3.3.1.2　煤与化学品的混合物的炭化试验——热重分析（TGA）……80

3.3.1.3 煤与化学品共炭化产物的结构分析……80
3.3.2 试验结果与分析……81
3.3.2.1 化学品的加入对煤的挥发分的影响……81
3.3.2.2 化学品对煤炭化过程的影响……83
3.3.2.3 化学品对煤炭化产物微晶结构的影响……86
3.3.2.4 化学品对煤炭过程的控制作用：KOH和ZnCl2的比较……88
3.4 升温速度对炭化过程的影响……91
3.4.1 试验……91
3.4.1.1 试验煤样……91
3.4.1.2 煤在不同升温速度下的炭化过程试验……91
3.4.2 试验结果与讨论……92
3.5 煤炭化过程控制的机制……96
3.6 本章小结……98
参考文献……99

第4章 煤（炭化物）深度脱灰新方法的研究……102
4.1 概述……102
4.1.1 煤中无机矿物质的存在方式及特点……102
4.1.2 煤（炭）深度脱灰方法……102
4.1.3 煤（炭）深度脱灰新方法的思路……104
4.1.3.1 煤基优质活性炭生产的要求与特点……104
4.1.3.2 深度脱灰新方法的思路……104
4.2 煤炭化后炭化物脱灰方法的研究……105
4.2.1 炭化试验……105
4.2.1.1 煤样……105
4.2.1.2 炭化试验……105
4.2.1.3 炭化试验结果与讨论……106

4.2.2 炭化物脱灰的初步试验研究……110
4.2.2.1 试验……110
4.2.2.2 试验结果与讨论……111
4.2.3 炭化物酸洗脱灰的试验研究……112
4.2.3.1 试验……112
4.2.3.2 炭化物酸洗脱灰试验结果与讨论……112
4.2.3.3 炭化物酸洗脱灰机理的研究……116
4.3 煤与化学品共炭化后炭化物的脱灰研究……119
4.3.1 煤样的制备……119
4.3.1.1 煤样的制备……119
4.3.1.2 化学品对煤样灰分的影响……120
4.3.2 炭化试验……123
4.3.3 煤与化学品共炭化后炭化物的脱灰……123
4.3.3.1 酸洗脱灰过程……123
4.3.3.2 试验结果与讨论……125
4.3.3.3 煤—KOH共炭化炭化物酸洗脱灰的机理……128
4.4 本章小结……130
参考文献……131

第5章 煤基活性炭制备的研究……133
5.1 活性炭料条的制备……134
5.1.1 不含添加剂的活性炭料条……134
5.1.2 含化学品的活性炭料条……135
5.2 炭化过程的试验研究……136
5.2.1 炭化试验装置……137
5.2.2 炭化试验的研究内容及参数……137
5.2.2.1 几个固定参数……137

5.2.2.2 炭化升温速度……138
5.2.2.3 炭化低温区对活性炭料条部分氧化……138
5.2.3 炭化试验总述……139
5.3 活化过程的试验研究……140
5.3.1 活化试验装置……140
5.3.2 活化试验的研究内容及参数……141
5.3.2.1 几个固定参数……141
5.3.2.2 平均活化速度……142
5.3.2.3 烧失量对活性炭质量的影响……142
5.3.3 活化试验总述……142
5.4 脱灰时机的试验研究……143
5.5 活性炭性能的测试分析……144
5.5.1 比表面积的测试……144
5.5.2 碘吸附值的测定……144
5.5.3 灰分的测定……144
5.6 实验结果与讨论……145
5.6.1 活性炭料条的工业分析指标及燃点……145
5.6.2 不合化学品的活性炭料条（QM）炭化、活化结果
……146
5.6.2.1 升温速度对活性炭制备过程的影响……146
5.6.2.2 炭化时低温区部分氧化对活性炭制备过程的影响……150
5.6.2.3 炭化物无机质含量对活性炭制备工艺及性能的影响……154
5.6.3 含ZnC12的活性炭料条（QM5Z、QM10Z）的炭化、活化试验结果……157
5.6.3.1 ZnCl 2对炭化得率的影响……158
5.6.3.2 ZnCl2对炭化物活化速率的影响……158

5.6.3.3 ZnCl2对活性炭吸附性能的影响……158
5.6.4 含KOH的活性炭料条（QM5K、QM10K）的炭化、活化结果……160
5.6.4.1 KOH对炭化料活化速率影响 ……161
5.6.4.2 KOH对活性炭吸附性能的影响 ……161
5.6.5 脱灰时机选择对制备活性炭的影响……1 64
5.7 本章小结……165
参考文献……166

第6章 结论……168
6.1 煤基活性炭的结构、性能和原料……168
6.2 煤的炭化控制理论……169
6.3 深度脱灰的新方法……170
6.4 煤基活性炭的制备……171

引　　言

活性炭是一种具有高度发达的孔隙结构和极大内表面积的人工炭材料制品。它主要由碳元素（87%～97%）组成，也含有氢、氧、硫、氮等元素以及一些无机矿物质。活性炭最显著的特征是吸附作用，它可以从气相或液相中吸附各种物质，并且吸附能力很强。通常，活性炭的孔容积达0.2～1.0 cm3/g，比表面积大于400～1000 m2/g [1] 。

与其他种类的吸附剂（树脂、硅胶、沸石等）相比，活性炭具有许多独特且不可替代的特性，即高度发达的孔隙结构和巨大的比表面积；炭表面上含有（或可以附加上）多种官能团（以增加活性点）；具有催化性能；性能稳定，能够在不同温度、不同酸碱度的环境中使用；可以再生。因此，活性炭的应用领域不断扩大［2，3，4］，从传统的食品、医药脱色、除味和用于防毒面具［1］，到工业上的大规模应用（如溶剂的精制、回收与分离，在有机合成工业中做催化剂和载体，在国防科学上用来防除原子能设施放出的放射性物质［5］等），特别是近20年来，活性炭在环境保护方面起到了极其重要的作用：用于净化给水和污水处理、净化空气并除去生产中排出的有害气体［1］。活性炭成为与人们生产和生活紧密相连、不可或缺的物质。西方一些发达国家在环保方面的人均活性炭需求量已达到300～400 g/（年·人）［6］。目前，全世界活性炭年消费量超过70万t，并以每年15%的速度递增着。

几乎任何一种天然或合成的含碳物质，如木质原料（木材、果核、果壳）、降解或煤化植物（泥炭、褐煤）、所有不同变质程度的煤和酚醛树脂等合成有机物［1］，都可以用于生产活性炭。传统的工艺

普遍采用的是木质原料，随着活性炭应用范围日益扩大、颗粒炭需求量日渐提高，价格昂贵的木材、硬果壳等原料必将受到资源的限制，能制备的活性炭品种也不齐全［7］。因此，从原料来源、成本及产品的性能等方面综合考虑，以自然界含碳量高、资源极为丰富的煤作为制备活性炭的主要原料已成为必然趋势［1，2，8］。当前世界上以煤为原料生产的活性炭已达活性炭总产量的2/3以上［1，8］，活性炭的主要生产国（如美国、日本、荷兰、波兰等）及其主要生产厂家（如Pittsburgh Activated Carbon Corporation，Calgon Corporation，Elf Atochem等）都以煤为主要原料［1，7，9］。

然而，目前煤基活性炭的质量远比木质活性炭的低，一些微孔容积大（0.4～0.7 cm3/g）、比表面积高（1300～1600 m2/g）、吸附性能好的高级活性炭都是以果壳类原料生产的［1，10］。另外，国内生产的煤基活性炭的质量同先进国家的相比，差距也相当明显：灰分含量高、孔容小、比表面积低、吸附性能差，见表0-1。

表0-1　国内外几种煤基活性炭主要性能指标

活性炭 / 指标	宁夏某活性炭厂[11]		山西某化工厂[11]		美国 Calgon[4]		荷兰 Norit[1]		日本[4]
	柱状炭	无定形炭	定形炭	无定形炭	BPL	F-400	Sorbonorit3	Norit R1 extra	X-7000
碘值/ $mg \cdot g^{-1}$	≥800	≥700	>550	≥700	1050	≥1000			1010
比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	800～900	900～1100	650～750	700～900	1050～1150	1050～1200	1200～1300	1200～1300	1110
灰分/%	<15	<20	<30		8	8	5	8	
孔容/ $cm^3 \cdot g^{-1}$					0.7		1.04	1.04	0.94
强度/%	>90	>90	≥90	≥70	90～93	75	99	97	98

此外，各种应用途径对活性炭孔结构、吸附性能的要求是不同的。气相吸附用活性炭应以微孔（孔径在2 nm以下）结构为主（微

孔容积占总孔容积的70 %～90%）、孔径分布集中；而用于水处理、食品脱色、催化剂载体、血液净化等领域时，要求活性炭含有较多（50%～70%）的中孔（2～50 nm）。因此，①能否用煤为主要原料生产出吸附性能好的优质活性炭，甚至具有指定结构、性能的炭质吸附材料；②以什么样的煤为原料，即原料煤的选择原则是什么；③如何才能以煤为原料定向生产活性炭，即生产的方法，就成为摆在我们面前的课题。这些问题的提出和解决，对指导开发活性炭生产的原料、拓宽煤化学加工的途径、提高煤的使用价值，无疑有着重大的意义，尤其是根据用途和应用领域对吸附材料的要求（见表0-2）来确定、调节、控制吸附材料的孔径及其分布，这种煤基吸附材料的制备技术将具有巨大的市场前景和经济效益。同时，与制备煤基优质活性炭工艺相关的煤的炭化过程的研究，是煤化学领域的重要分支，亦具有重大的理论意义。

表0-2　　各种用途对活性炭孔径、孔结构的要求［12～15］

活性炭的用途	对活性炭的孔径、孔结构的要求
碳分子筛	由微孔及少量大孔组成，孔径分布窄：0.5～1.0 nm
车用天然气储气	密度大，孔表面积大，孔径分布窄：< 2.0 nm
液相吸附、催化剂载体	中孔活性炭，中孔孔容：0.20～0.3 cm^3/g
吸附抗癌药物的载体活性炭	在2～8 nm 间的孔径为有效孔径

本书论述了煤的炭化过程控制理论及其在煤基活性炭制备中的应用。主要内容有：应用现代分析测试方法研究了活性炭孔结构、微晶结构、吸附性能及其之间的关系，考察煤的预氧化、向煤中添加化学药品（KOH和ZnCl2）、炭化升温速度等对煤炭化过程、炭化物结构性状的影响，设计并研究煤（炭）深度脱灰新方法，从理论上肯定了以煤为主要原料生产优质活性炭的可能性，提出了原料煤的选择原则，阐述了制取优质煤基活性炭的根本途径在于控制

煤的炭化过程的观点，研究了控制煤的炭化过程的机制。

本书第1、2、3、5、6章由解强执笔，第4章由边炳鑫执笔，全书由解强统稿。

本书是作者在煤基活性炭制备领域所做研究工作的阶段性总结，有一些粗浅的体会。由于作者水平有限，书中错误和疏漏之处在所难免，敬请批评指正。

参考文献

[1] Jankowska, H. , Swiatkowski, A. , Choma, J. ACTIVE CARBON.New York：Ellis Horwood, 1991

[2] Derbyshire, F. , Jagtoyen, M. , You Qing Fei and Kimber, G. The Production of Materials and Chemicals from Coal.ACS Div.of Fuel Chem. Preprints of Papers, 1994, 39 (1) ：113～120

[3] 李怀珠，吉建斌，郭鉴，张举民.我国煤质活性炭工业的发展趋势.煤化工，1994，（2）：6～10

[4] 许国斌，鲍轶.活性炭，1988，（4）：1～12

[5] 解强.神木煤制优质活性炭的研究：［硕士学位论文］.徐州：中国矿业大学，1992

[6] Передерий, М. А. Сорбционныіе Материаліві На Основе Нскопаемых углей. ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2000, (1) ：35～44

[7] 钱祖凡.宁夏化工，1986，（2）：13～14

[8] 加璐，程代云.制备活性炭的资源开发.新型碳材料，1994，（4）：15～20

[9] Wigmans, T. Industrial Aspects of Production and Use of Activated Carbons.Carbon, 1989, 27 (1) ：13～22

[10] 黄律先.木材热解工艺学.北京：中国林业出版社，1981

[11] 刘善荃.以太西煤为原料制取颗粒活性炭.煤炭加工利用，1987，（3）：39～42

[12] 吴明铂，郑经堂，王茂章，樊彦贞.炭分子筛概述.炭素技术，1997，（6）：19～24

[13] 李云峰，张维新，赵红阳等.煤基中孔吸附材料的研制及其吸附性能的