

# 林产品化学加工

关丽涛: 13798026096, 696096, 49649701

[ltguan@scau.edu.cn](mailto:ltguan@scau.edu.cn)

[woodproductglt@126.com](mailto:woodproductglt@126.com), g123456789

## 主要参考书

- ❖ 左宋林, 《林产化学工艺学》, 中国林业出版社
- ❖ 王庆兴, 《林产化学工艺学》, 中国林业出版社
- ❖ 安鑫南, 《林产化学工艺学》, 中国林业出版社
- ❖ 刘自力, 《林产化工产品生产技术》, 江西科学技术出版社
- ❖ 伍忠萌, 《林产品加工技术》, 湖南科学技术出版社
- ❖ 陈定国, 《中国松树松脂生产技术》, 中国林业出版社

# 第7章 植物原料热解及活性炭

7.1 热解植物原料的种类

7.2 植物原料的干燥

7.3 植物原料的热解

7.4 影响植物资源热解的因素

7.5 木材和果壳的炭化

7.6 木炭的性质及用途

7.7 活性炭的结构与性能

**植物原料热解：**在隔绝空气或通入少量空气的条件下，利用热分解的方式制取各种生物质能源及各种化工产品的方法。

- 炭化
- 干馏
- 气化
- 液化

**炭化：**在有限制地供给少量空气的条件下，在炭化装置内使林产植物原料热分解，以制取木炭的操作。

产品：木炭、少量液体产品。

**干馏：**在隔绝空气的条件下，使木材在干馏釜中热分解，以制取甲醇、醋酸、丙酮、木焦油、松焦油、木炭及木煤气等多种化工产品的方法。

**气化：**在高温下利用氧气或含氧物质作氧化剂，使固体状态下的林产植物原料转化成可燃性气体的热化学过程。

**液化：**在高温、高压及催化剂的作用下，使固体状态的林产植物原料转化成液体燃料油的热化学过程。

## 7.1 热解植物原料的种类

种类多、性质差异大、分布范围广。

- (1) 薪炭林和次生林；
- (2) 森林抚育与采伐的剩余物；
- (3) 木材加工及建筑工业中的木质废弃物；
- (4) 农林业生产中的一些副产物；
- (5) 其他含碳废弃物：例如栲胶渣、糠醛渣、水解木素和浸提松香生产中的废明子木片。

## （一）薪炭林和次生林

**薪炭林：**是指以生产薪炭材和提供燃料为主要目的的林木（乔木林和灌木林）。

薪炭林是能源林的一种，是指以生产能源为主要目的，或进一步加工而提供的能源产品。

薪炭林是一种见效快的再生能源，没有固定的树种。

通常多选择耐干旱瘠薄、适应性广、萌芽力强、生长快、再生能力强、燃值高的树种进行营造和培育经营，一般以硬材阔叶为主，大多实行矮林作业。

经过3-5年的生长，直径可达5~10cm，适于木材热解工业使用。

**次生林：**是原始森林经过多次不合理采伐和严重破坏以后自然形成的森林。

## （二）森林抚育与采伐的剩余物

森林采伐时，原木仅占森林总量的30%，约70%的大量采伐剩余物留在林地中。

## （三）木材加工及建筑业中的木质废弃物

制材工业及家具工业生产中，产生大量的树皮、锯屑、板皮、刨花等木质废弃物。在建筑拆迁时，也会有大量废弃物。



#### （四）农林业生产中的一些副产物

椰子壳、核桃壳、油茶壳、杏壳、核桃及橄榄核之类果核果壳。特别是质地坚硬的椰子壳，是目前生产颗粒活性炭的最好原料。

#### （五）其它含碳废弃物

林化工业废弃物：栲胶渣、水解木素和浸提松香生产中的废明子木片；石油焦；焦炭生产中的半焦；粉煤灰；废旧橡胶轮胎，污水处理厂的活性污泥等。

## 7.2 植物原料的干燥

### 7.2.1 植物原料中的水分和含水率

林产植物原料中所含水分的数量有很大差别。

**木材：**新砍伐的木材相对含水率通常为40%~45%；在大气中长期存放的木材含水率可达30%以下。

**一些工业废渣：**如水解木质素、糠醛渣、栲胶渣等的相对含水率可高达60%以上。

含水率大的原料不能直接用于热分解，需干燥处理。

## 1. 水的存在状态

植物原料都是由许多细胞所构成的。在湿的木材及其他植物原料中，大毛细管系统及微毛细管系统中都含有水分。

(1) **自由水或游离水、毛细管水**：大毛细管系统中的水分，与细胞壁之间的亲合力比较小，容易蒸发除去。

(2) **吸着水或胶体水、结合水**：存在于微毛细管中的水分，通过氢键等作用，与细胞壁之间形成较大的亲合力，难以蒸发除去。

## 2. 纤维饱和点

在自然状态下，林产植物原料处于大气之中时，当自由水已经完全蒸发除去，而吸着水还保持着最高水平时的含水率，称作纤维饱和点。

处于纤维饱和点时植物原料的含水率随原料的种类及大气的温度、湿度等条件而异。通常，处于纤维饱和点时的木材含水率为**23%~33 %**。

植物原料（含水率通常大于35%）

加热

自由水（蒸发）

加热

纤维饱和点（原料的含水率为 23%~33%）

加热

结合水（蒸发）

### 3. 含水率

- (1) 绝对含水率：原料中所含有的水分重量占绝干原料重量的百分率；
- (2) 相对含水率：原料中所含有的水分重量占湿原料重量的百分率。

**表7-1 绝对含水率与相对含水率的对应关系**

**含水率数值的对应关系（%）**

<b>绝对含水率</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>150</b>
<b>相对含水率</b>	<b>0</b>	<b>9</b>	<b>20</b>	<b>33</b>	<b>50</b>	<b>60</b>

## 7.2.2 干燥的方法与特点

### 1. 干燥的基本概念

**干燥：**是在干燥介质的作用下，使水分蒸发除去而降低物料含水率的过程。

**干燥介质：**空气、热空气、过热水蒸气、热烟道气。

**干燥速度：**干燥过程进行的速度。干燥速度常用单位时间内蒸发除去的水分重量表示。

**平衡含水率：**在干燥介质的温度、湿度等条件固定不变的情况下，木材之类植物原料干燥至一定程度以后，其含水率将不再随着与干燥介质接触时间的延长而变化，干燥速度为零，此时的含水率称作平衡含水率。

**平衡水分：**处于平衡含水率时物料中的水分称作平衡水分。



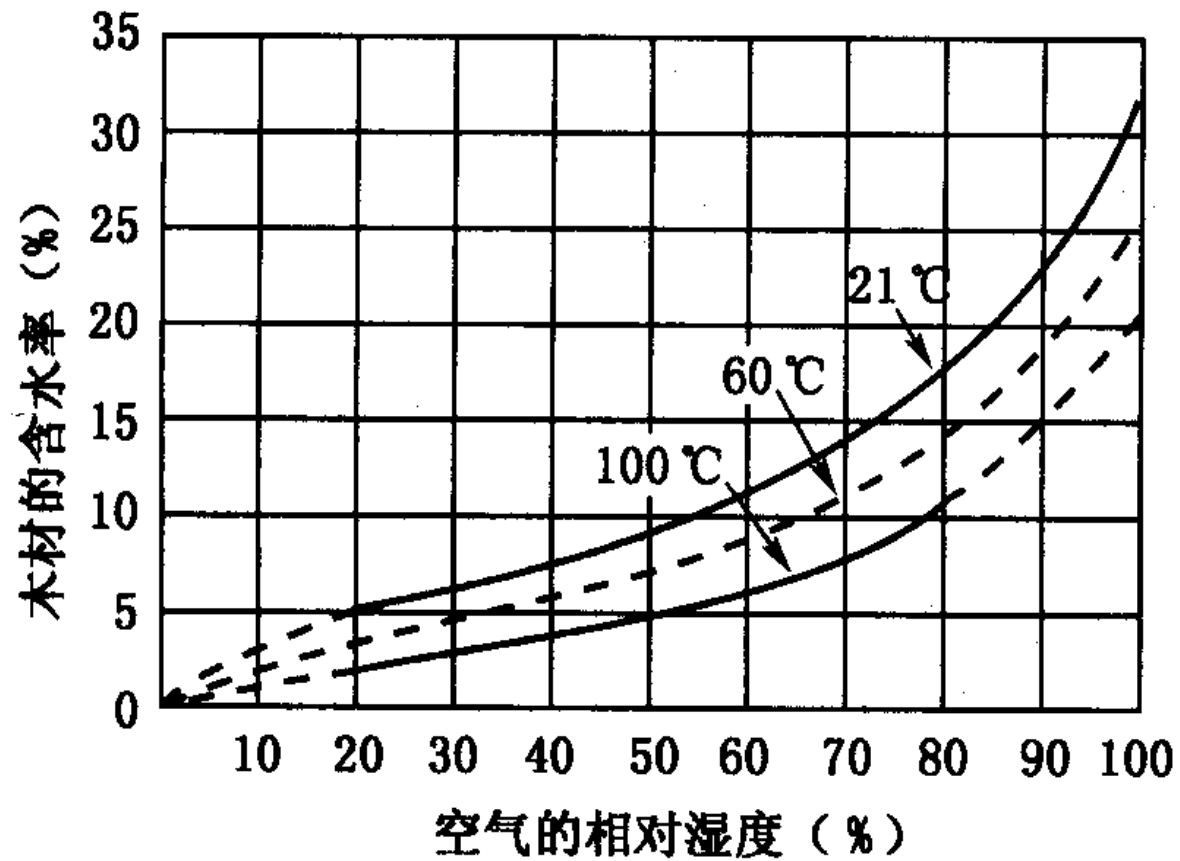


图7-1 木材的平衡含水率与干燥介质空气的温度、相对湿度之间的关系

## 2. 干燥的方法

自然干燥、人工干燥

### (1) 自然干燥

是把原料在大气中晾晒，利用太阳能蒸发原料中的水分。

空气的温度、湿度及流动速度对干燥速度起决定作用。

温度高、湿度小、风速大的天气有利于干燥。

**优点：**不需要干燥设备，操作简单、易于实施、不消耗能源、干燥成本低。

**缺点：**受气候影响大，干燥强度小、时间长，占用场地面积大，劳动强度大。

自然干燥仅适于中小型工厂使用。

## (2) 人工干燥

是在各种干燥设备中用特定的干燥介质进行干燥。

**优点：**不受气候的影响，干燥速度快、干燥程度易于控制，占地面积小。

**缺点：**要有专门的干燥设备并要消耗能源。

人工干燥用于大中型工厂使用。

### 3. 植物原料的干燥特点

以木质原料为例：自由水和吸着水同时存在的湿木材进行干燥时，在干燥介质性质固定不变的情况下，根据干燥速度变化的特点，干燥过程可以划分为下述三个时期：

- 恒速干燥时期
- 干燥的中间时期
- 内部扩散作用时期

## （1）恒速干燥时期

在湿木材干燥的初期，自由水和吸着水同时存在，木块表面覆盖着一层薄薄的水膜。当表面的水分蒸发以后，木块内部的水分能迅速地通过大毛细管系统扩散到表面进行补充，从而保持水膜的完整性和一定的干燥速度，即木材处于恒速干燥时期。

当原料木块的大小等性质不变时，与干燥介质的接触面积也固定不变。恒速干燥时期的干燥速度，主要取决于干燥介质的温度、湿度和流动速度等因素。

即取决于围绕木块四周的干燥介质所形成的边界层中的传质、传热速度。

该时期又称作外部扩散作用时期。

恒速干燥时期的长短，主要取决于原料木材中自由水含量。自由水含量越多，木材的含水率越高，恒速干燥时期越长。

## （2）干燥的中间时期

是蒸发自由水过渡到蒸发吸着水的时期。

在该时期中，干燥速度直线下降。

随着干燥过程的进行，木材中的自由水含量逐渐减少，水分通过大毛细管系统向木块表面扩散速度逐渐下降。

当扩散速度赶不上表面水分蒸发速度时，木块表面水膜的完整性遭到破坏，干燥过程便由恒速干燥时期进入中间时期。该时期持续到木块表面水膜完全消失，木块表面全部变干为止。

干燥的中间时期，通常从木材的含水率为**35%**左右时开始，至含水率达**20%**左右时结束。

### （3）内部扩散作用时期

干燥过程的后期，木材中所含有的水分已经不多，木块表面形成了一层已经达到平衡含水率的干燥层。进一步进行干燥时，木块内部的水分要穿过干燥层扩散到表面去蒸发。该干燥层的厚度随着干燥的进行而逐渐增加，导致水分的扩散速度逐渐减小，干燥速度随之下降，干燥变得越来越困难。

该时期的特点是：水分在木材内部的扩散速度是决定干燥的主要因素，干燥速度呈曲线下降，当木块的中心部位也达到平衡含水率时，干燥速度为零，干燥过程结束。

注意：木材具有干缩湿涨的特性。

在内部扩散作用时期，木块内部潮湿而表面干燥，易开裂而降低质量。

当干燥过程进入该时期以后，应该谨慎操作，防止开裂。

木材干燥工艺往往采用干燥介质与木材逆流接触的方案。

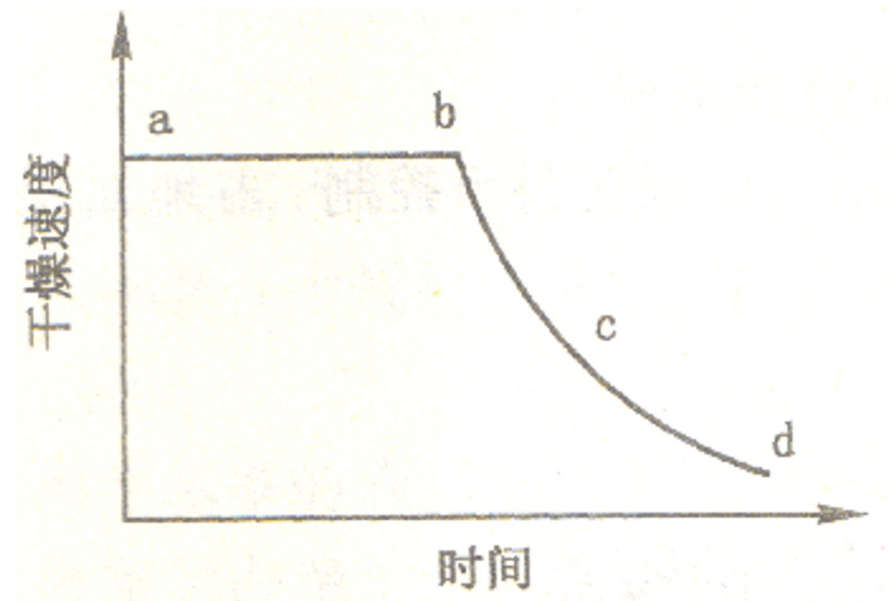


图7-2 木材的干燥速度与时间的关系



#### 4. 植物原料的人工干燥装置

- 隧道式干燥装置
- 回转式干燥装置(回转炉)
- 气流式干燥器

根据原料种类、外观形状、几何尺寸的大小及含水率等情况确定相应的干燥装置。

## (一) 隧道式干燥装置

由多辆装载原料用的料车和隧道式干燥窑组成。

属半连续式干燥装置。

干燥窑用砖砌筑，底部设有供料车运行的钢轨，窑体内可同时容纳多个料车。料车为铁笼式，由窑体的一端进入，从另一端载着干燥后的原料卸出。

干燥介质通常使用温度为 $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ 的烟道气，由风机从窑体的一端送入，与料车同向运动，进行热质交换温度降低到 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 以后，废烟气从窑体另一端排入烟道。

原料木材的含水率从 $40\%\sim 45\%$ 干燥至 $20\%\sim 25\%$ 时，约需48h。

隧道式干燥装置结构简单、操作方便、运行稳定，适于干燥木材、枝桠材、薪炭材等长度较大的原料。

其主要缺点是干燥时间长，有效容积利用系数低、干燥强度小、干燥效果程度不均匀等。

## (二) 回转式干燥装置(回转炉)

常用于干燥木片、果壳、木屑等散粒状物料。

干燥装置的本体是卧式回转圆筒，通常用钢板卷制而成。

直径1~2m、长度10~15m。

其轴线与水平倾角 $1^{\circ} \sim 5^{\circ}$ 。

筒体外侧有大齿轮，带动，以 $1 \sim 5 \text{ r/min}$ 的速度回转。

木屑之类原料由炉尾通过螺旋进料器送入回转圆筒内，随着筒体的转动逐渐向炉头移动，在移动过程中与炉头进入的热烟气直接接触逐渐干燥，最后由炉头出料装置卸出，废烟气从炉尾排出。

物料在干燥装置内的停留时间为0.5~2h。

回转式干燥装置的优点是操作简单、运行稳定、干燥作业可以连续进行也可间歇进行。

缺点是连续运行时物料在干燥装置中停留的时间较短，不适于干燥块度较大的物料等。

### (三) 气流式干燥器

适于干燥木屑之类粒度很小的原料。

其主要由风机、加料器、干燥管、旋风分离器等构成。

是一种连续式干燥装置。

**操作原理：**是在连续鼓入的热风之类干燥介质的夹带下，经过计量的木屑之类小颗粒物料随着热风一同进入干燥管，在干燥管内与热风一起流动的过程中完成了干燥过程，随后在旋风分离器内与热风分离被回收下来。

例如，含水率40%~45%的木屑，随着160℃的热风以15m/s的流速通过直径0.3m、长19m的干燥管以后，木屑的含水率即可降低至20%~25%，热风的温度降低至60℃左。

气流式干燥器的优点是结构简单，操作方便、连续作业、干燥速度快。

主要缺点是动力消耗较大，并仅适用于小颗粒状物料的干燥。

## 5. 影响植物原料干燥的主要因素

- (1) 干燥介质的种类：空气、热空气、过热水蒸气及热烟道；
- (2) 干燥介质的湿度和温度；
- (3) 干燥方法：自然干燥和人工干燥；
- (4) 干燥设备：隧道式干燥装置(适于长度较大的原料)，回转式干燥装置(回转炉)(适于木屑之类原料)，气流式干燥器(适于木屑之类粒度很小的原料)；
- (5) 原料的种类和粒度：针叶材、阔叶材、竹材等。

## 7.3 植物原料的热解

### 7.3.1 植物热解的几个阶段

热解阶段	干燥	预炭化	炭化	煅烧
反应温度	<150℃	150~275℃	275~450℃	>450℃
反应物	水分蒸发	半纤维素和纤维素	纤维素和木素	热解残余物
液体产物	水分	水、少量的醋酸、甲醇	大量的醋酸、甲醇、木焦油及其他有机物	很少
气体产物	空气及少量的二氧化碳	二氧化碳，一氧化碳、甲烷	一氧化碳、甲烷、氢气等	很少
反应热	吸热	吸热	放热	吸热

## 1. 干燥阶段

**特征：** 120 ~ 150°C；热解速度非常缓慢，主要蒸发的是水份，木材化学组成几乎不变。

吸热分解阶段。

## 2. 预炭化阶段

**特征：** 150~275°C；反应明显，木材化学组分开始变化。不稳定组分半纤维素分解，生成 **CO<sub>2</sub>**、**CO**和少量醋酸等。

吸热分解阶段。

\* 第1、2阶段是吸热分解阶段。

### 3. 炭化阶段

**特征：** 275~450°C；木材急剧热分解，产生大量的分解产物。产物含有醋酸、甲醇和木焦油。此时  $\text{CO}_2$  生成量减少，而甲烷、乙烯等可燃气体增多，反应大量放热。

生成的液体产物中，含有较大量的醋酸、甲醇和木焦油，水分含量逐渐减少。

放热反应阶段。



## 4. 煅烧阶段

**特征：** 450~500°C；此阶段对生成的木炭进行煅烧。

排除残留在木炭中的挥发物，提高固定炭含量。

生成的液体产物已经很少。

放热反应阶段。

\* 第3、4阶段是放热反应阶段。

### 7.3.2 植物资源热解的产物

#### 1. 固体产物：

如木炭、竹炭等，得率约为33%~38%。

#### 2. 液体产物及其组成：

植物原料热解液体产物的得率约为绝干原料的40~50%。水分约占液体产物的80~90%，有机物成分复杂，约有200多种。静置可分层。

热解液体产物的组成:

(1) 粗松节油 :

主要成分是萜烯类与萜烯醇类物质。如蒎烯、莰烯、双戊烯等。此外，还含有少量的醛、酮类物质。

## (2) 澄清木醋液：

含有80%~90%的水分和10%~20%的有机物质。

有机物质包括：

- 醋酸、甲酸、丙酸等饱和脂肪酸，丙烯酸之类不饱和脂肪酸，乙醇酸等醇酸，糠酸等杂环酸；
- 甲醇、丙烯醇等醇类；
- 丙酮、甲乙酮、甲丙酮、环戊酮等酮类；
- 甲醛、乙醛、糠醛等醛类；
- 甲酸甲酯、乙酸甲酯、丁内酯等酯类；
- 苯酚、甲酚、邻苯二甲酚、愈疮木酚、邻苯三酚等酚类；
- 苯、甲苯、萘等芳香族化合物；
- 呋喃、甲基呋喃等杂环化合物；
- 甲胺等胺类物质等。

### (3) 沉淀木焦油：

含酚类化合物达**10%~50%**：

- 苯酚、甲苯酚、二甲苯酚等一元酚；
- 邻苯二酚、愈疮木酚及其衍生物等二元酚；
- 邻苯三酚及其衍生物等三元酚。

### 3. 植物资源热解的气体产物

木材热解生成的不凝性气体称作木煤气，其产率约占绝干原料木材重量的16%~18%。木煤气的组成受干馏最终温度的影响。

以体积百分率计算，通常含40%~50%  $\text{CO}_2$ 、25%~35%  $\text{CO}$ 、15%~23%  $\text{CH}_4$ 、1%~5%  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、0.5%~2.5%  $\text{H}_2$ 。

随着干馏最终温度的提高，木煤气中 $\text{CO}_2$ 及 $\text{CO}$ 的含量减少， $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 及 $\text{H}_2$ 的含量增加。木煤气的热值约为13000kJ /  $\text{m}^3$ ，随着干馏最终温度的升高而增大。

### 7.3.3 植物资源热解产物的形成

1. 水分：自由水、结合水和反应水。
2. 醋酸：主要来源于成分中的乙酰基，以及二次反应所生成。
3. 甲醇：主要来源于木素中的甲氧基。
4. 焦油：纤维素、半纤维素和木素都会生成焦油。

## 7.3.4 植物原料中不同组分的热解

### 1. 纤维素的热解

纤维素的热解分为四个阶段：

#### (1) 水分的蒸发与干燥阶段

**温度：**小于150℃；

**反应：**纤维素所吸收的水蒸发与干燥，纤维素大分子之间所形成的氢键断裂；

**特点：**热容量增加和发生相变等作用，但纤维素的化学性质不变，吸热。



## (2) 葡萄糖基脱水阶段

**温度：**150～240℃；

**发应：**葡萄糖基发生脱水反应，并生成大量的水，过程吸热。

### (3) 热裂解阶段

**温度：**240～400 °C ；

**反应：**纤维素中的甙键断裂，并伴随着脱水、热裂解、歧化等；

**产物：**比较稳定的左旋葡萄糖酐(即1，6-脱水- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖)，以及单糖、脱水低聚糖和多糖等初级降解产物。

以及它们进一步裂解得到的一氧化碳、二氧化碳、反应水及其他产物，并且，初级裂解产物还会通过二次反应转化成醋酸、甲醇、木焦油及木炭等复杂的热解产物；

300～375°C，纤维素的热分解反应最激烈，放热。

#### (4) 聚合及芳构化阶段

**温度：**大于400°C，纤维素的热分解进入聚合及芳构化阶段；

**反应：**芳构化（初级降解产物在碳碳键和碳氧键断裂过程中释放出一氧化碳之类低分子产物以后，残留的碳碳键通过反应形成芳环结构）和缩聚（左旋葡萄糖酐，通过反应形成左旋葡聚糖，并进一步转变成液态的大分子混合物木焦油）；

**产物：**炭结构的形成和焦油的产生；吸热。

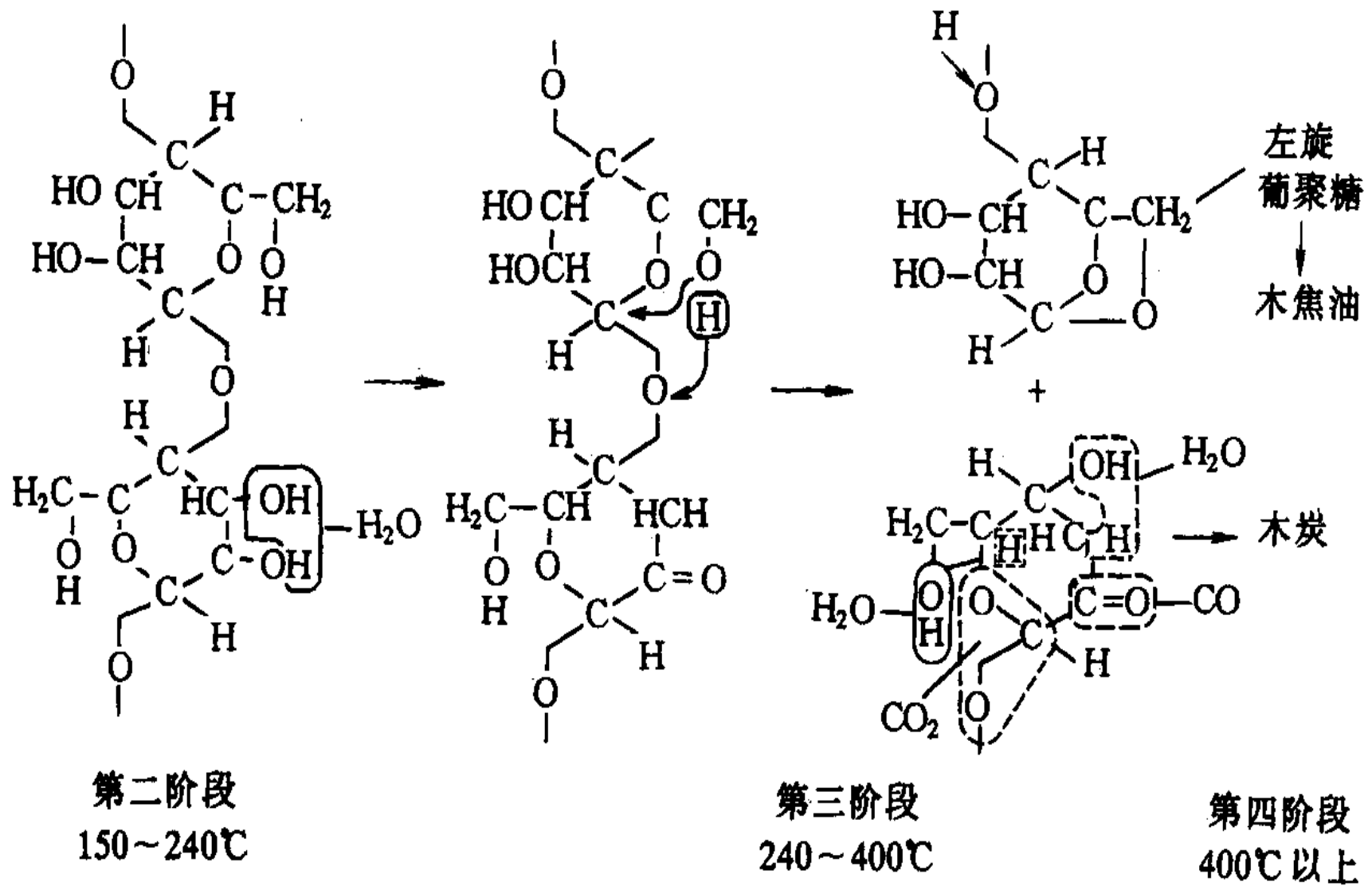


图7-3 纤维素的热分解过程

## 2. 半纤维素的热解

热解机理和过程与纤维素的热解类似，但热解发生的温度比纤维素低，在145°C时就开始热分解，激烈热分解的温度范围是225~325°C。

### 3. 木素的热解

目前对木素的热解机理了解不多。热解温度比半纤维素和纤维素高。

**250~500°C**发生热分解反应。

**310~420°C**激烈热解。

### 7.3.5 木材的热解

木材中3个主要组分的热分解状况与它们单独存在时相似，先后在250~400℃的不同温度域内发生激烈的热分解；木材的热分解过程可以看作是半纤维素、纤维素及木质素这3个主要组分热分解过程的综合体现。

## 7.4 影响植物资源热解的因素

### 7.4.1 热解温度

热解温度升高，固体残留物炭的得率下降，并且在270～400℃下降幅度最大；而酸类、木焦油、各种有机物质、反应水及不凝性气体的得率都上升。



## 7.4.2 升温速度

升温速度提高，固体产物的得率下降。液体和气体的得率和组成也发生较大的变化。

**快速热解：**在几分钟或十几分钟内升温至几百度而完成的热解过程。

快速热解有利于得到得率较高的气体产物。适用于生物质的气化。

### 7.4.3 热解压力

压力增加，热解过程中发生二次反应的几率增大，有利于生成二次反应的产物，如炭和甲醇的得率提高，而酸类和焦油等产物的得率下降。针对不同的需要，可采用真空热解、常压热解和高压热解的方式。

**真空热解：**适用于生物质资源的气化；

**常压热解：**主要用于植物资源的炭化和干馏；

**高压热解：**主要用于生物质资源的液化。

#### 7.4.4 热解气氛

(1) 热解气氛对热解产物的组成和性质有较大的影响。

热解气氛主要有惰性气氛（如氮气）、氧化性气氛（如有有限的空气）、还原性气氛（如氢气）、自发性气氛（在隔绝空气下，在原料热解所产生的气体产物中）、过热水蒸气气氛。

热解气氛对植物资源热解的影响是复杂的，目前还有大量不清楚的地方。但这也正是有效提高植物资源高效利用的有潜力的方式。

(2) 对于不同目的的四种热解方式：植物原料的炭化、干馏、气化和液化，它们所采用的气氛不同：

**炭化**（惰性气氛、氧化性气氛或自发性气氛中）、

**干馏**（自发性气氛）、

**气化**（惰性气氛或还原性气氛）、

**液化**（过热水蒸气气氛、惰性气氛或还原性气氛）。

#### 7.4.5 热解溶剂

植物资源的热解一般都在固相中进行。但在热解的方式之一：液化时，常加入有机溶剂，如苯、乙醇等，进行热解，以得到较高得率的液体产物。

## 7.4.6 植物原料的性质

### (1) 含水率

过高，增加能耗和液体产物中的水分含量；

过低，加快热解速度。

### (2) 原料的大小

原料的体积越大，则传热和传质的距离和时间越长，二次反应发生的几率越大，从而影响各种形态产物的得率、组成，降低所得炭的机械强度；

### (3) 腐朽部分的影响

腐朽的木材热解得到的木炭质地疏松、易碎、易自燃；液态有机物的得率降低；木煤气得率增加。

## 7.4.7 催化剂和化学助剂的作用

### (1) 金属催化剂

在还原性气氛的热解条件下，常用金属镍、钴、钼等重金属进行催化热解。可以大大提高液化效果。

### (2) 无机化学助剂

**质子酸和路易斯酸：**如硫酸、磷酸、盐酸，氯化锌等；

**盐：**如氯化钙、氯化镁、硫化钾、碳酸钠等；

**碱：**氢氧化钠、氢氧化钾等。



## 7.5 木材和果壳的炭化

### 一、炭窑烧炭

烧炭是最简单的一种木材热解方法，它的主要产品是木炭。

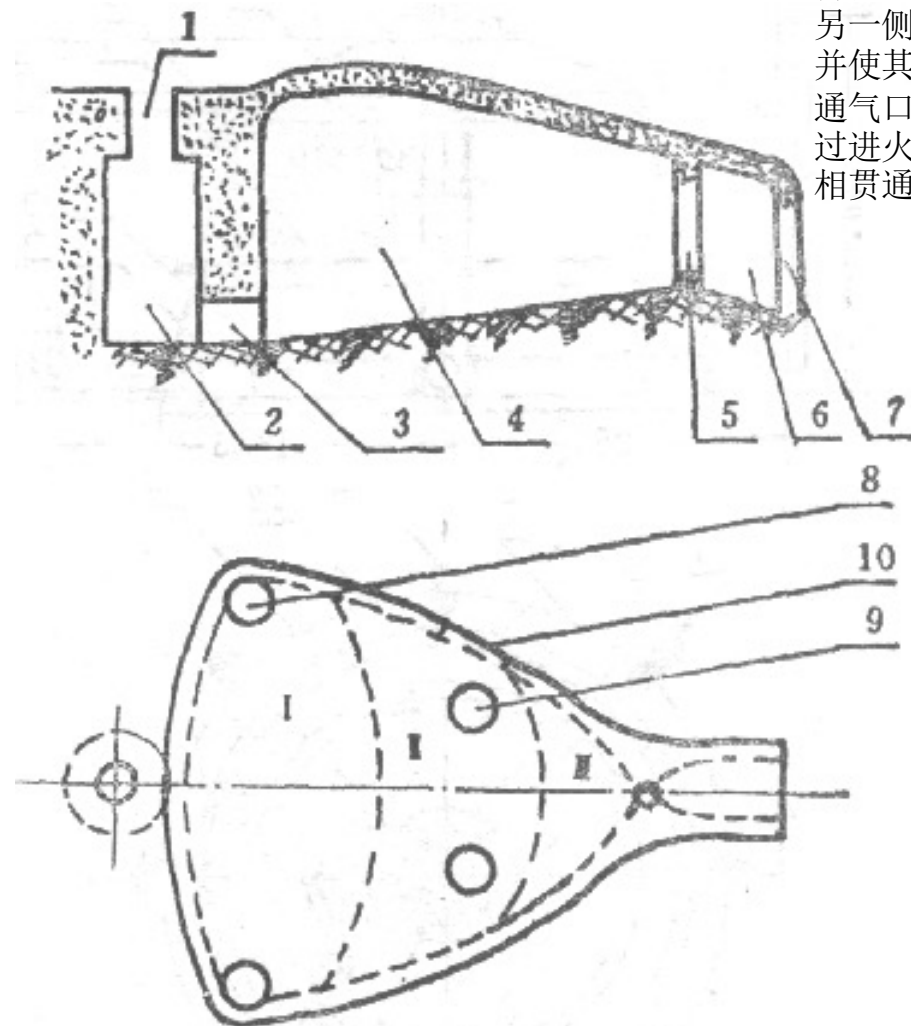
**筑窑烧炭法：**窑的形式、构造很多，如浙江窑、鲤鱼窑、木瓢窑、湖南木炭窑和四川木炭窑等。

以浙江窑图7-4为例，来说明炭窑的筑造过程。

**首先选择窑址：**要求窑址附近资源丰富，原料和产品的运输比较方便；靠近水源，而又不会被水冲毁；坡度较小，宽阔平整的地面可供堆放木柴和木炭用；土壤坚实，最好是耐火烧的粘土。

筑窑时，先向下挖出边长2-3米、深1米左右的正三角形炭化室，前端略高于后端。再挖直径约15cm的烟道口及扩大的烟道，使烟道通过排烟孔与炭化室相通。

薪材直立装入炭化室中，质量好的薪材装在工区，中等的装在II区，质量差的装在最前面III区，细端向下，粗端向上，中心略高于四周，使薪材堆成拱形。



再在进火孔顶角的另一侧挖出燃烧室并使其地平向点火通气口侧倾斜，通过进火孔与炭化室相贯通。

图7-4 浙江窑结构

1. 烟道口 2. 烟道腔 3. 排烟孔 4. 炭化室  
5. 进火口 6. 燃烧室 7. 引火口 8. 后烟孔  
9. 前烟孔 10. 出炭门

根据烟囱冒出的烟色，确定炭化终点。

最初冒出白烟，主要为干燥蒸发水分；

然后转为黄色，说明开始炭化；

最后冒青烟时为炭化终点。

当烟气变青时，即可闷窑，将所有孔口堵塞，经2d冷却后，在窑的侧面开一个出炭门，进行出炭、以后可以继续装柴烧炭，其过程和前面烘窑相同，只是烧炭时间较短，正常的烧炭周转时间约3-4d。

上述闷窑熄火的方法叫做窑内熄火法，所得到的炭称为“黑炭”。

当木材在窑内炭化完毕时，趁热从窑内扒出，然后用湿沙土熄火的方法，称为窑外熄火法。

在熄火过程中，木炭与空气接触而进行煅烧，炭的外部被氧化，生成的白色灰附在木炭上，称为“白炭”。

白炭比黑炭坚硬。

## 二、移动式炭化炉

- 炉用2mm厚的薄钢板焊接。
- 由炉下体、炉上体、顶盖叠接而成。
- 通风口和烟道各4个，4块扇形炉栅，中间竖一点火通风架。
- 炭材长1m；燃料材长50cm，点火材长25cm。含水率不得大于25%。
- 炭化周期为一昼夜，炭化最终温度为450℃，木炭得率25%左右，所得木炭符合工业用炭标准，含灰分2%左右，挥发分17%，木炭含水率6%，固定炭80%。

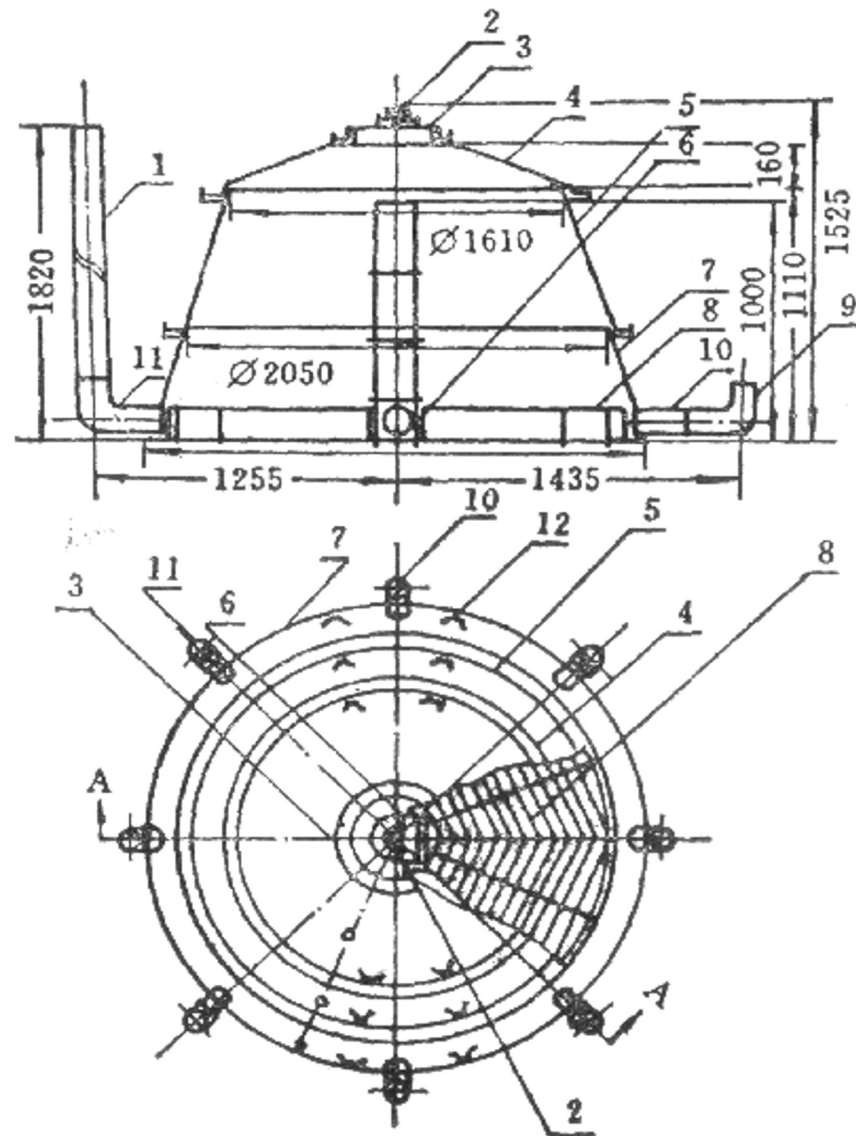


图7-5 移动式炭化炉

1. 烟囱 2. 点火口盖 3. 点火口  
 4. 炉顶盖 5. 炉上体 6. 点火通风架 7. 炉下体 8. 炉栅 9. 通风管  
 10. 通风口 11. 烟道 12. 手柄

### 三、果壳炭化炉

- 果壳：椰壳、杏核、桃核。
- 果壳炭生产的活性炭：强度高、吸附力强、杂质含量低
- 外型尺寸：长×宽×高  
=4410mm×2500mm×5090mm。  
重量约66t。

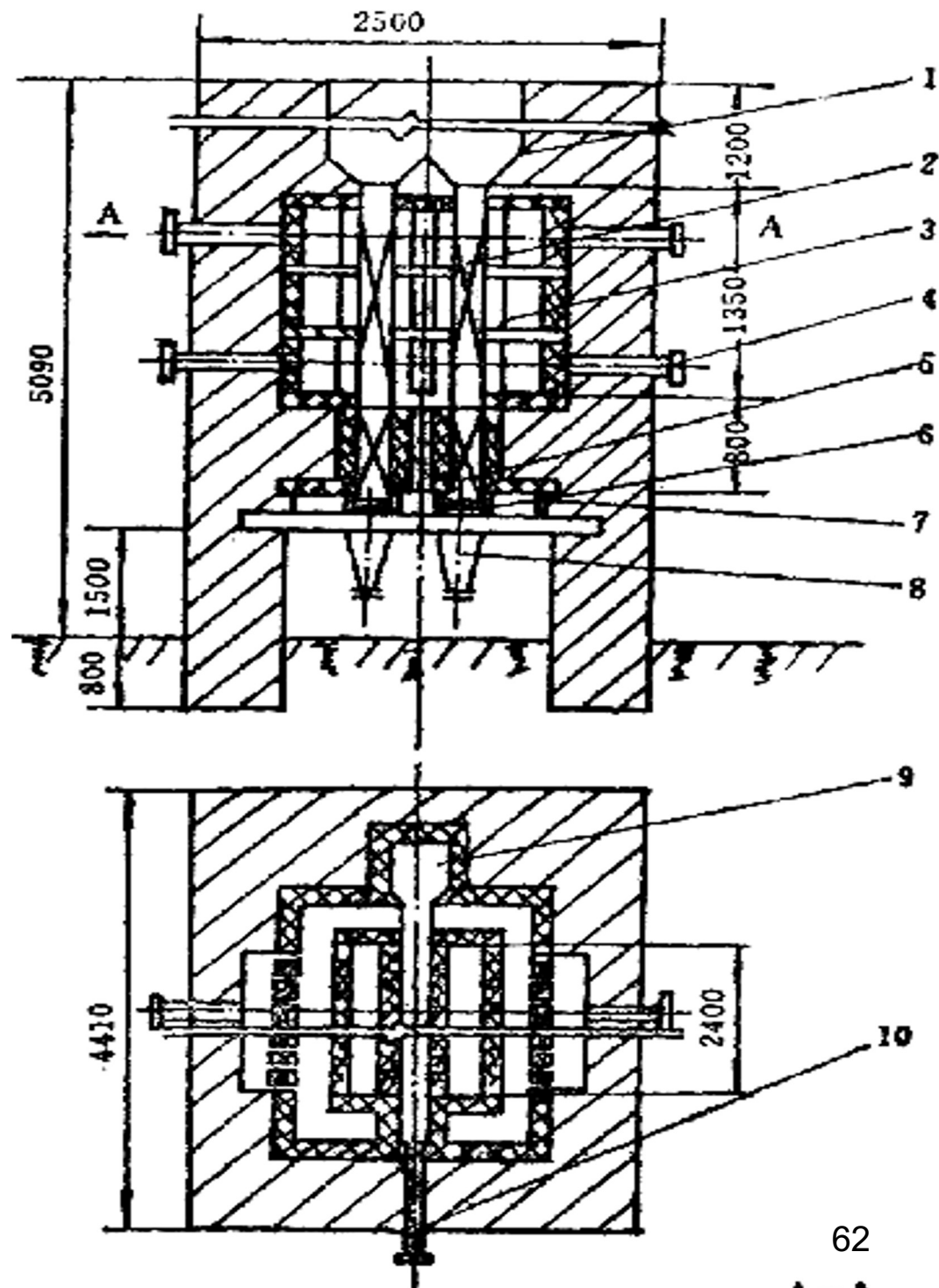


图7-6 果壳炭化炉结构  
1. 预热段 2. 炭化段  
3. 耐热混凝土预制块  
4. 进风管 5. 冷却段  
6. 出料器 7. 钢支架  
8. 卸料斗 9. 烟道 10. 测温口

- 每台炉由两个立式炭化槽组成。
- 果壳从加料到出料分三个阶段：
- I 预热段，高1250mm；
- II 炭化段，长×宽×高=2400×180×1350
- III 冷却段，高800mm。
- 炭化工艺：
- 每小时出料一次，加料一次。
- 果壳在槽内停留时间约4—5h。
- 炭化是在适量的空气条件下进行的，空气通过进风管自然吸入，进风量视炭化温度而定，炭化温度过高可适当关闭进风口的插板，反之；可适当开大。
- 炭化温度450—460℃左右。
- 炭得率可达25%—30%，灰分小于2%，挥发分为8%—15%。



## 四、其他炭化装置

### (一)流态化炉

立式圆筒形或圆锥形。

开炉前，炉子用重油加热到500-600°C(在炭化过程中停止用重油)，炭化温度由原料热分解所得的部分气体燃烧产生的热来维持。

流态化炉没有局部过热，炭化温度保持一定，而且炭化时间短，根据原料粒度的差异，可自几秒到几分钟，连续得到质量均一的炭化物。

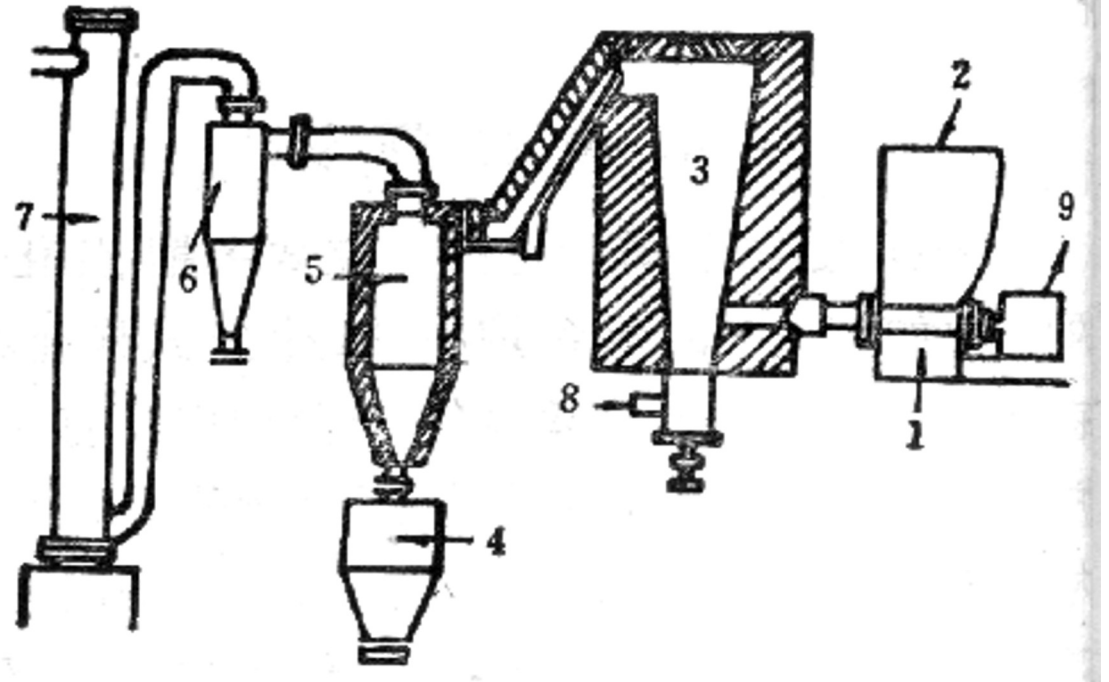


图7-7 流态化炉

- 1. 螺旋进料器    2. 料仓    3. 流态化炉
- 4. 木炭受器    5. 第一旋风分离器
- 6. 第二旋风分离器    7. 气体洗涤器
- 8. 空气入口    9. 减速箱



## (二)螺旋炉

- 螺旋炉是圆筒形，中间有螺旋输送机。
- 原料含水率在20%以下 细粒状废料，
- 炉内温度400-500℃，
- 原料在炉内停留时间为15-30min，
- 废材在炉中的装料率30%。
- 炭得率为绝干原料重的25%，质量好。

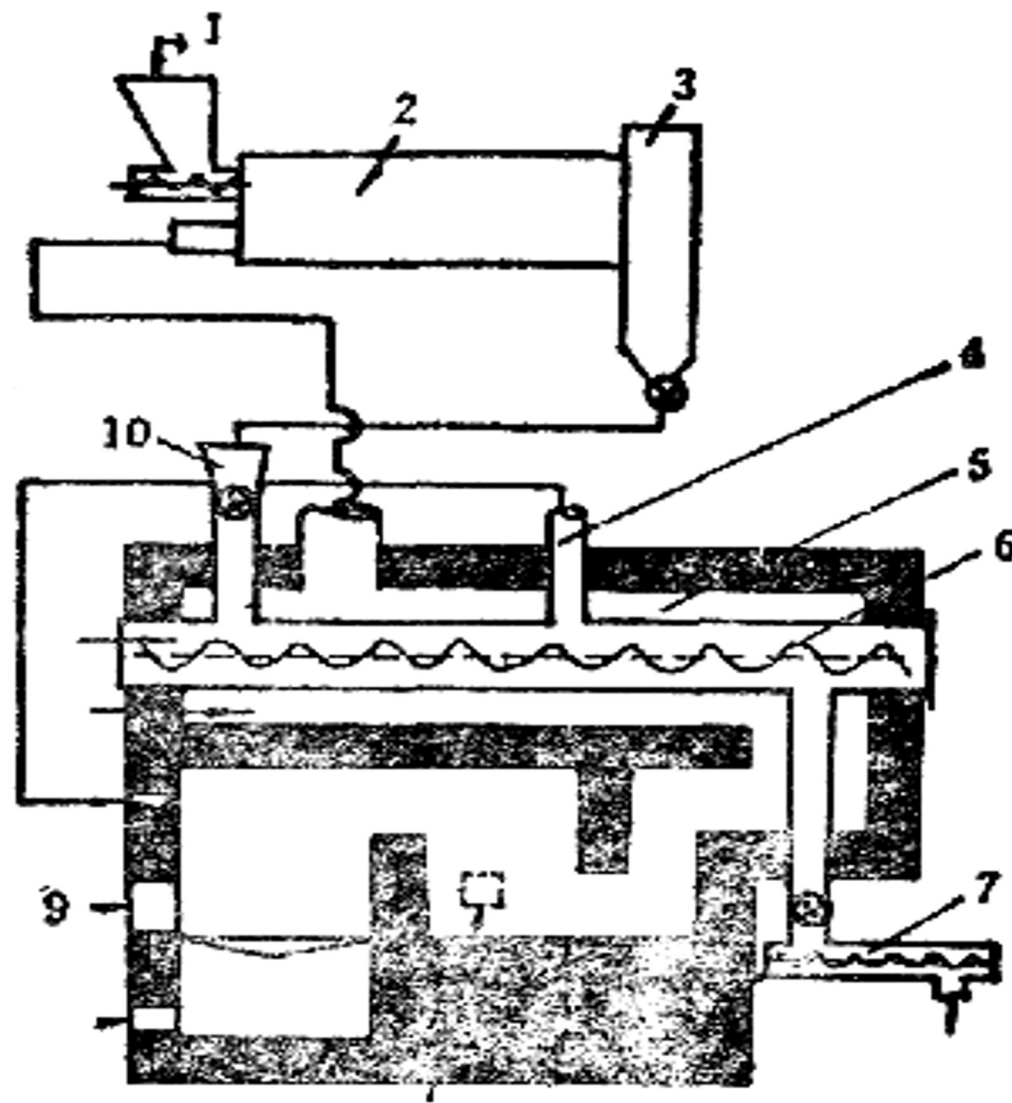


图7-8 螺旋炉

1. 加料斗 2. 滚筒干燥器 3. 排烟管 4. 干馏  
气体排出口 5. 加热室  
6. 螺旋炭化器 7. 卸炭器  
8. 二次空气进口 9. 炉门 10. 干原料进口

### (三)多层炭化炉

- 内热式连续炭化炉，用来炭化木屑、木片、树皮等。
- 炉子先用安装在各层炭化室炉壁的唇重油燃烧加热器加热，达到预定温度即停止燃烧重油。
- 炭化室层数4-12，每层炉床均有料孔
- 美国现在运行的炉子，多数是外径6.5-7.5m，4-6层，一台炉子年产炭化物1-3万吨，炭化温度500-600℃，炭得率为绝干原料量的25%-30%，挥发分为15%-20%。
- 这种炉子也用来生产活性炭与废活性炭的再生。

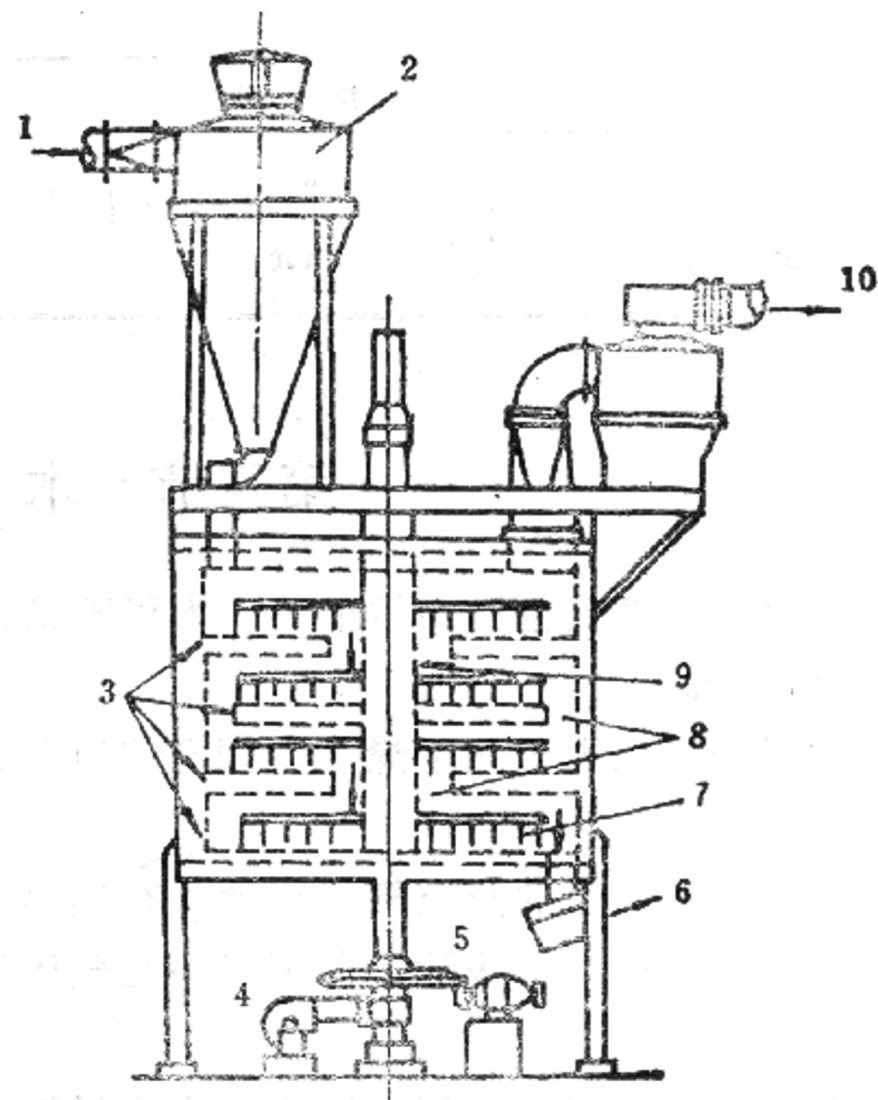


图7-9 多层炭化炉

1. 废材原料进口 2. 旋风分离器  
3. 炉床 4. 风机 5. 扇形齿轮  
6. 螺旋卸炭器 7. 搅拌耙 8. 料孔  
9. 中心转轴 10. 干馏气体出口

## 五、废材炭化物的质量

表7-2 废材炭化物的质量

来 源	炭窑名称	最高炭化 温度 (°C)	木炭种类	木炭的组成 (%)			
				水分	灰分	挥发分	固定碳
日 本	白炭窑	1000	白炭	8 - 10	3	5	80 - 85
日 本	黑炭窑	700	黑炭	6 - 8	3	10 - 20	70 - 80
欧 洲	组合窑	550	黑炭	6 - 8	3	10 - 30	60 - 80
美 国	方 窑	500	黑炭	6	3	10 - 30	60 - 80

## 7.6 木炭（热解固体产物）的性质及用途

### 7.6.1 木炭的性质

#### 1. 木炭质量标准

我国规定的木炭质量指标由水分、灰分、固定碳、颗粒度及杂质含量五项。

## 2. 元素组成

**主要元素：**碳元素，约占80%以上；

**少量元素：**氧、氢、氮、磷、硅等非金属元素和钙、镁、铁、钾、钠等金属元素。

炭化最终温度越高，则碳元素含量越高。

### 3. 挥发分

**挥发分：**高温缺氧的条件下，煅烧木炭时，释放出的一氧化碳、二氧化碳、氢气、甲烷及其它不凝性气体产物。

**来源：**木炭未完全炭化的脂肪族碳链及连接在类石墨微晶边缘上的含氧官能团和氢。

炭化最终温度越高，则挥发分越低。

## 4. 固定碳

固定碳的组成：

$$C=(1-V-A) \times 100\%$$

式中：

**C** ——固定碳含量， %；

**V** ——挥发分含量， %；

**A** ——灰分含量， %

因此，它是一个假定的概念，指在高温缺氧条件下煅烧木炭时，木炭中保留下来的碳元素（占绝大部分）和少量的氢和氧元素。

固定碳含量的大小较大程度上反映了原料炭化程度的高低。



## 5. 灰分（又称作灼烧残渣或强热残分）

**灰分：**指木炭在空气中完全燃烧后，剩下的灰白色至淡红色固体残留物。

**灰分的组成：**由多种金属氧化物和盐类组成，源自生物质原料中的无机成分。

## 6. 机械强度

木炭的机械强度分为耐压强度和耐磨强度；反映其抵抗压碎和磨损的能力。

木炭的机械强度随树种、炭化最终温度和时间以及方向而异。

当炭化温度大于400℃时，炭化时间越长、升温速度越缓慢，则木炭的耐压强度越高；耐压强度沿纤维方向的纵向最大、径向次之、弦向最小。

## 7. 密度、真密度及孔隙率

### (1) 木炭的密度

木炭的密度受原料树种、炭化的最终温度和炭化速度的影响。

### (2) 木炭的真密度

木炭的真密度表示扣除孔隙体积以后无孔木炭的密度。木炭的真密度主要受炭化最终温度的影响，与树种的关系不大，其数值为 $1.35 \sim 1.40 \text{ g / cm}^3$ 。

### (3) 木炭的孔隙率

木炭的孔隙率是指木炭中孔隙体积占总体积的百分率。它表示木炭中孔隙的发达程度。

其数值可以从木炭的密度与真密度的数值计算求得，通常在70%以上。

## 8. 木炭的发热量、导热系数及热容

### (1) 木炭的发热量

木炭的发热量随炭种而异。

通常，黑炭的发热量约为 $27100\text{kJ} / \text{kg}$ ，白炭 约为 $32500\text{kJ} / \text{kg}$ ，均小于无定形碳的发热量 $33700\text{kJ} / \text{kg}$ 。

## (2) 木炭的导热系数

木炭的导热系数具有方向性，其数值随树种及炭化的最终温度而异。其纵向导热系数通常为 $0.8 \sim 1.1 \text{ kJ} / (\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ ，横向导热系数为 $0.3 \sim 0.5 \text{ kJ} / (\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

## (3) 木炭的热容

木炭的热容随炭化温度的升高而增加。

## 9. 木炭的反应能力

木炭的反应能力：指在高温下，使二氧化碳还原成一氧化碳的能力。

木炭的反应能力取决于固定碳含量、其它元素的组成和含量、挥发分、灰分等。

反应速度常数主要取决于两相之间相互接触发生反应的表面积大小和反应温度，因此，孔隙率越高的木炭其反应速度就越快。

## 10. 木炭的导电性能

木炭的电阻值较大，比电阻值与原料的种类、炭化最终温度和方向有关。

一般为 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。纵向电阻值小，仅为径向的 $1/5 \sim 1/3$ 。



## 11. 木炭的自燃及预防

木炭自燃产生的原因：

- (1) 木炭吸附空气中的氧气（尤其是在吸附的初期所发生的化学吸附）时放出大量的吸附热，致使其温度升高；
- (2) 木炭本身的导热性能不好。使温度不断升高并达到其着火点。  
常发生在刚离开炭化装置的木炭和腐朽木炭化得到的木炭。

**预防：**严格限制使用腐朽材；减少挥发分含量；提高木炭的着火温度；贮存时应筛除炭屑，堆放在通风、遮雨、无直射阳光的场所，不宜堆得太多，必须远离火种等。

## 7.6.2 木炭的用途

### 1. 冶金工业

很早以前木炭就用来冶炼铁矿石，木炭与焦炭熔炼的生铁，即使化学组成相同，其结构与机械性质仍不相同。木炭冶炼的生铁一般具有细粒结构，铸件紧密，没有裂纹的特点，用木炭生产的生铁含杂质少，适于生产优质钢。由于木炭具有还原性，所以在冶金工业可以用来还原矿石冶炼金属。

在有色金属生产中，木炭常用作表面助熔剂，当有色金属熔融时，表面助熔剂在熔融金属表面形成保护层，使金属与气体介质分开，既可减少熔融金属的飞溅损失，又可降低熔融物中气体的饱和度。

## 2. 制造渗碳剂

凡是要求表面具有较高的硬度和耐磨性，而中心具有良好韧性的所有钢制品都要进行渗碳。用来对钢制品进行渗碳作用的含碳混合物称为渗碳剂。常用木炭作为原料，再加入一定数量的接触剂，制成渗碳剂。

### 3. 制造二硫化碳

木炭是制造二硫化碳的最好原料，用来制造二硫化碳的木炭要求坚硬、容积重大、灰分和水分含量小，固定碳含量高。

生产1吨二硫化碳约需0.5吨的木炭。

#### 4. 干燥剂

是由数种天然矿物组成，外观为灰白色小球。它无毒无害，是可降解的环保型干燥剂。

吸湿率达**50%**以上。

#### 5. 饲料添加剂

具有防治动物腹泻、痢疾和促进生长的作用。

## 6. 研磨剂

用于工艺品景泰蓝及漆器的研磨抛光作业。

## 7. 农林业中的应用

能提高土壤的通气性能和保持水分的性能；能促进微生物的繁殖，提高土壤的肥力；具有改良土壤的作用。并且，木炭还具有吸附过剩的农药、肥料以后缓慢释放，延长农药、肥料效力的作用。

## 8. 生产活性炭

# 木炭的新用途

1. 融雪
2. 水质净化
3. 调湿、保温材料
4. 水果保鲜
5. 高尔夫球场（白炭）
6. 香菇栽培
7. 烧烤
8. 油吸附材料

## 7.7 活性炭的结构和性能

不管活性炭的形状和制造方法如何，活性炭的结构与其它微晶质炭的结构都类似，因此活性炭属于炭材料中的一种；它与其它炭材料的区别是，它是具有发达孔隙结构的多孔质炭材料。

活性炭的结构主要包括它的微观组织结构、孔隙结构和表面化学结构。



## 7.7.1 活性炭的微观组织结构

### 7.7.1.1 炭材料的微观结构

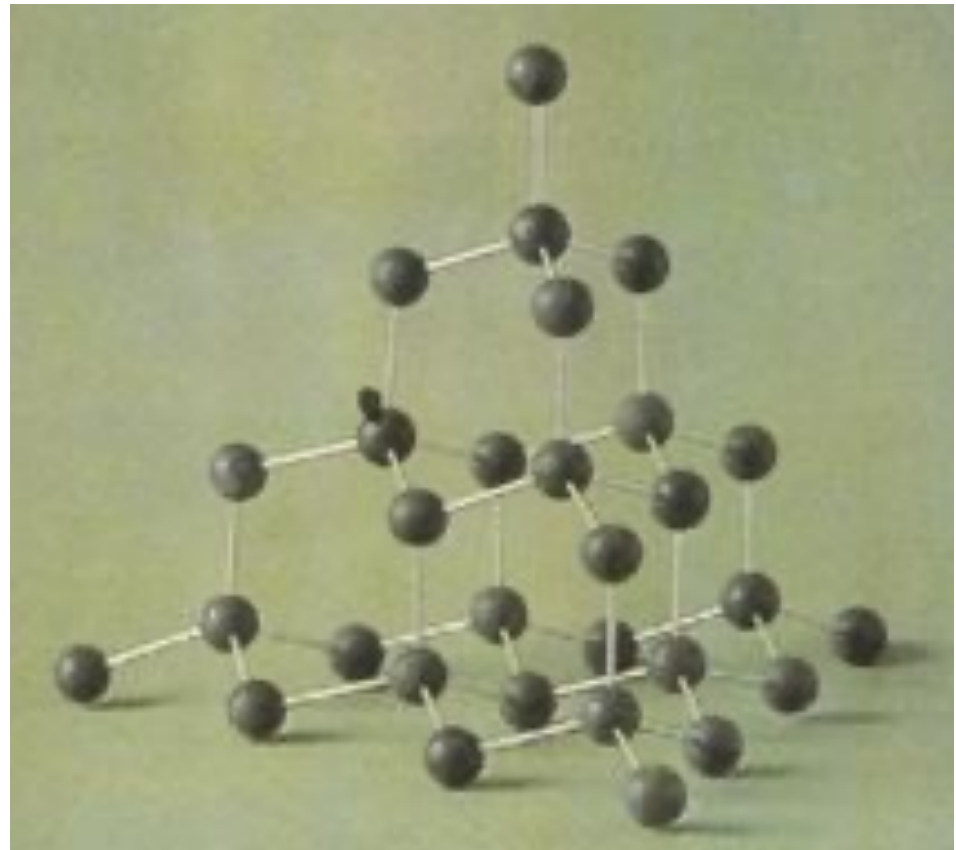
#### 1. 结晶态炭单质的微观结构

##### a. 金刚石

碳原子： $sp^3$ 杂化；

键长：0.154nm

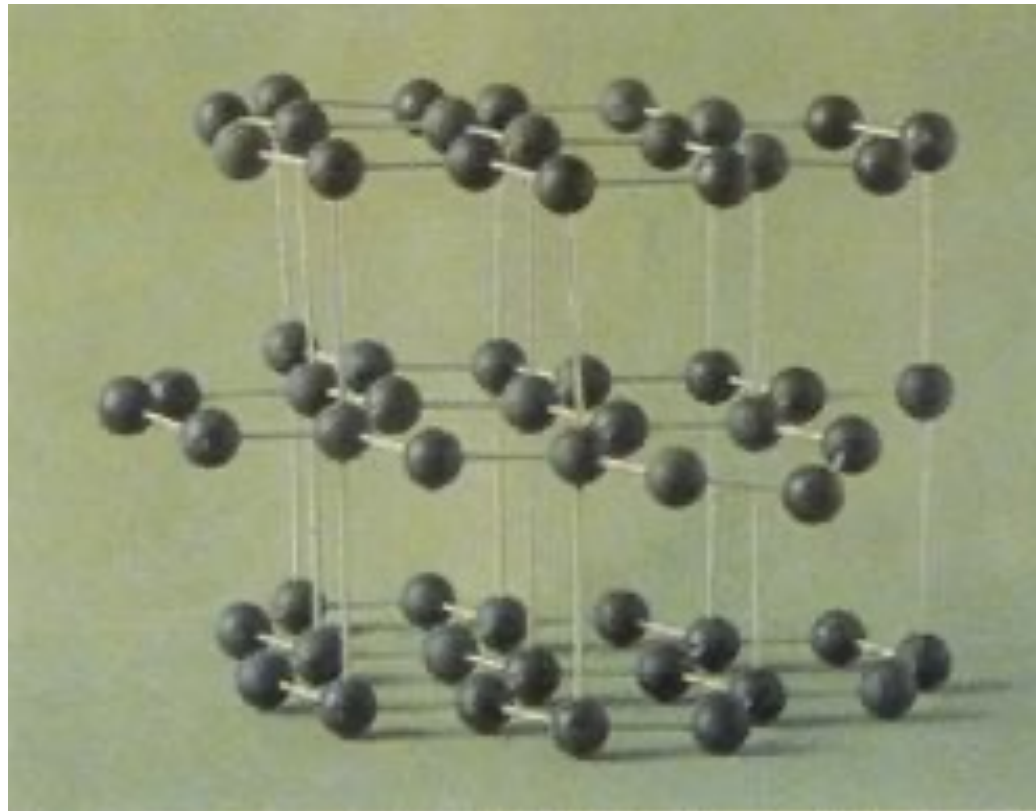
维度：三维，立体结构



## b. 石墨

碳原子：  $SP^2$ 杂化； 键长： 0.143nm

层间距： 0.335nm； 维度： 二维， 平面结构。



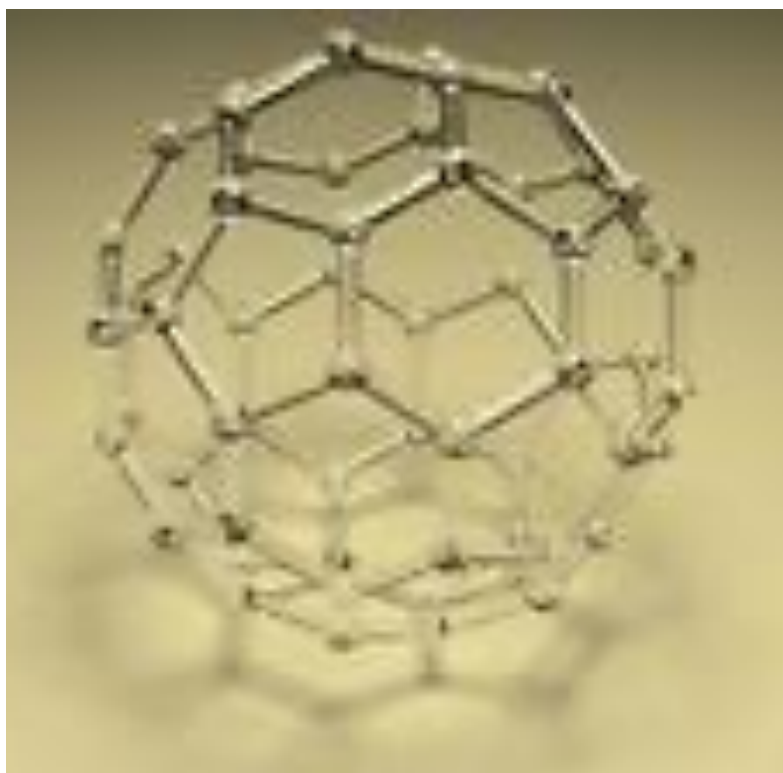
c. 富勒碳：C<sub>60</sub>（巴基球，足球烯）

碳原子：SP<sup>2</sup>杂化

键长：五边形的边为单键，键为.1455nm，六边形所共有的边为双键，键长0.1391nm。

结构：12个正五边形和20个正六边形镶嵌而成的具有32个面和60个连接点的球状分子。

维度：零维



足球烯 (C<sub>60</sub>)的结构

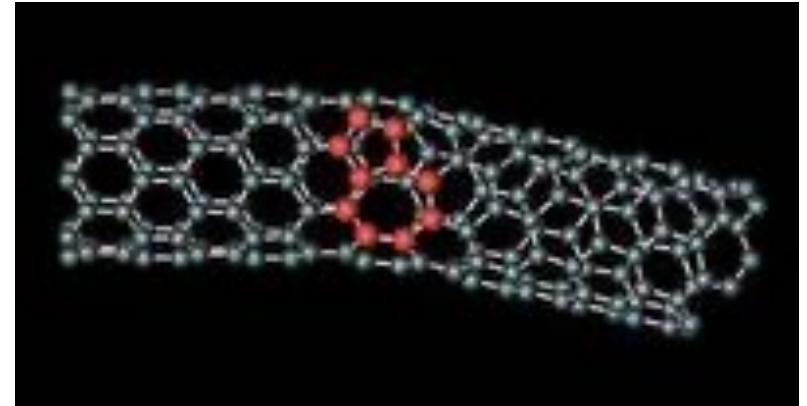
#### d. 碳纳米管

碳原子：SP<sup>2</sup>杂化；

结构：管状；

维度：一维；

分类：单壁和多壁碳纳米管；



## 2. 微晶质炭的微观结构

### a. 类石墨微晶结构（也叫乱层结构）

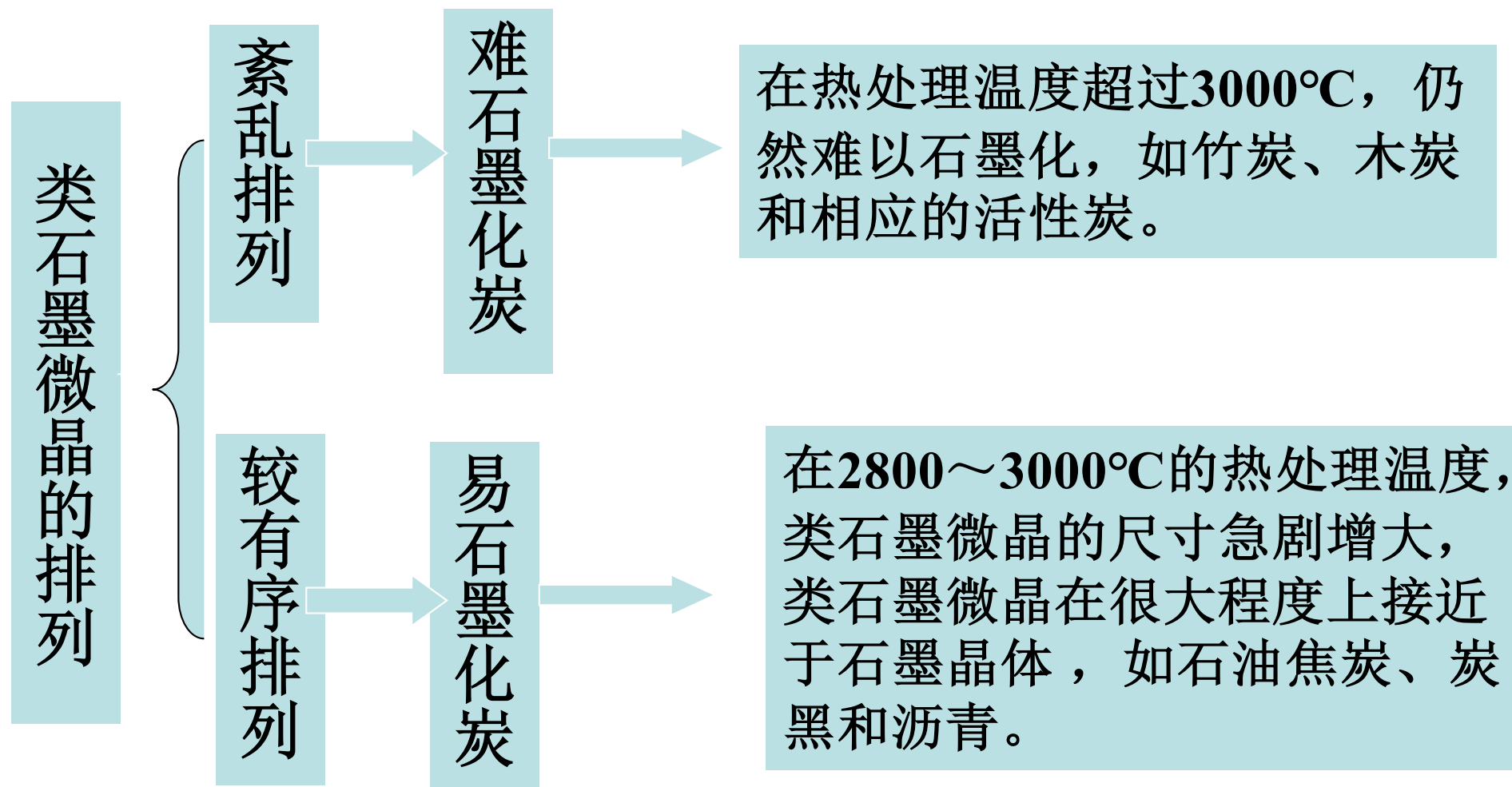
类石墨微晶也是由多层 $SP^2$ 杂化的碳原子构成的六角形网状平面层叠而成与石墨结构类似的微晶结构。

类石墨微晶与石墨晶体结构的异同之处：

- ① 类石墨微晶中相邻的六角形网状平面（以下都简称为碳网平面）之间的距离（即层间距）比石墨晶体中的层间距大，有的达到**0.35~0.37nm**，且不同部位的层间距不一定相同；
- ② 类石墨微晶中碳网平面不全部是以平行的方式进行层叠排列的。
- ③ 碳网平面绕着C轴旋转了一定的角度，类石墨微晶中不同的碳网平面所旋转的角度可能不同，且不同的碳网平面在平面内发生了一定的平移。

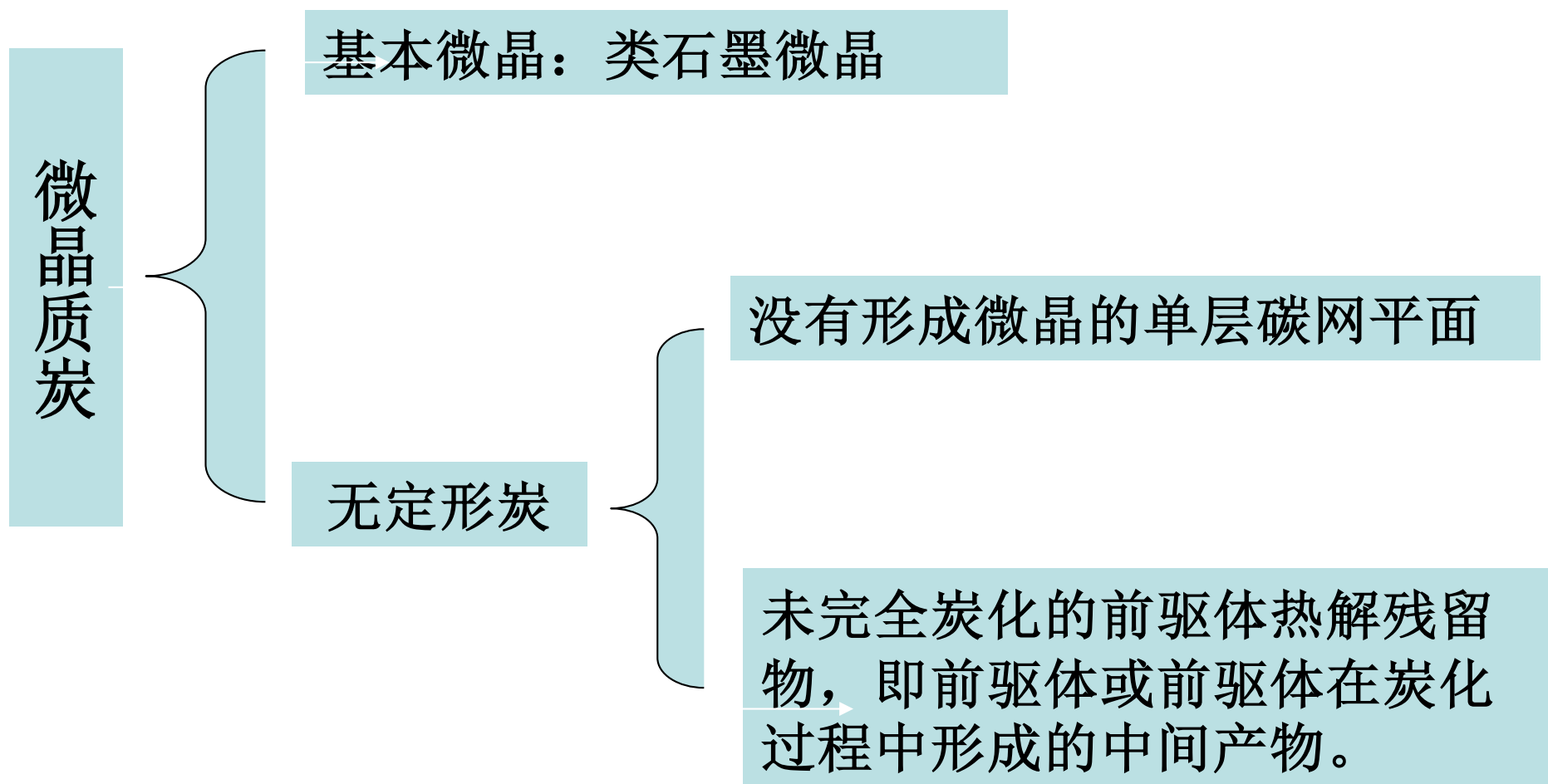
## b. 类石墨微晶的排列结构

类石墨微晶是构成微晶质炭材料的基本微晶。





### c. 微晶质炭的微观组成



### 3. 微晶质炭材料的研究手段

- (1) 微晶质炭中的元素组成、含量及存在方式的研究：元素分析、红外光谱、X射线光电电子能谱、核磁共振等。
- (2) 类石墨微晶结构及其含量的研究：高分辨率透射电子显微镜、X射线衍射、拉曼光谱等。
- (3) 炭化过程中物质形态结构和电子结构变化的研究：偏光显微镜、扫描电子显微镜、电子自旋共振。
- (4) 孔隙结构的解析：液氮吸附孔隙解析仪和压汞法解析孔隙结构。

## 7.7.2活性炭的种类和结构

### 7.7.2.1 活性炭的种类

#### 活性炭

##### 按原料来源分

木质、果壳等生物质原料、煤炭等矿物质原料活性炭，以及其它的含碳原料活性炭，如骨、树脂、废旧轮胎等。

##### 按形状分

粉状活性炭、颗粒活性炭和纤维状活性炭。

##### 按制造方法分

气体活化法或称物理法活性炭、化学药品活化法或称化学法活性炭及混合活化法活性炭。

##### 按用途分

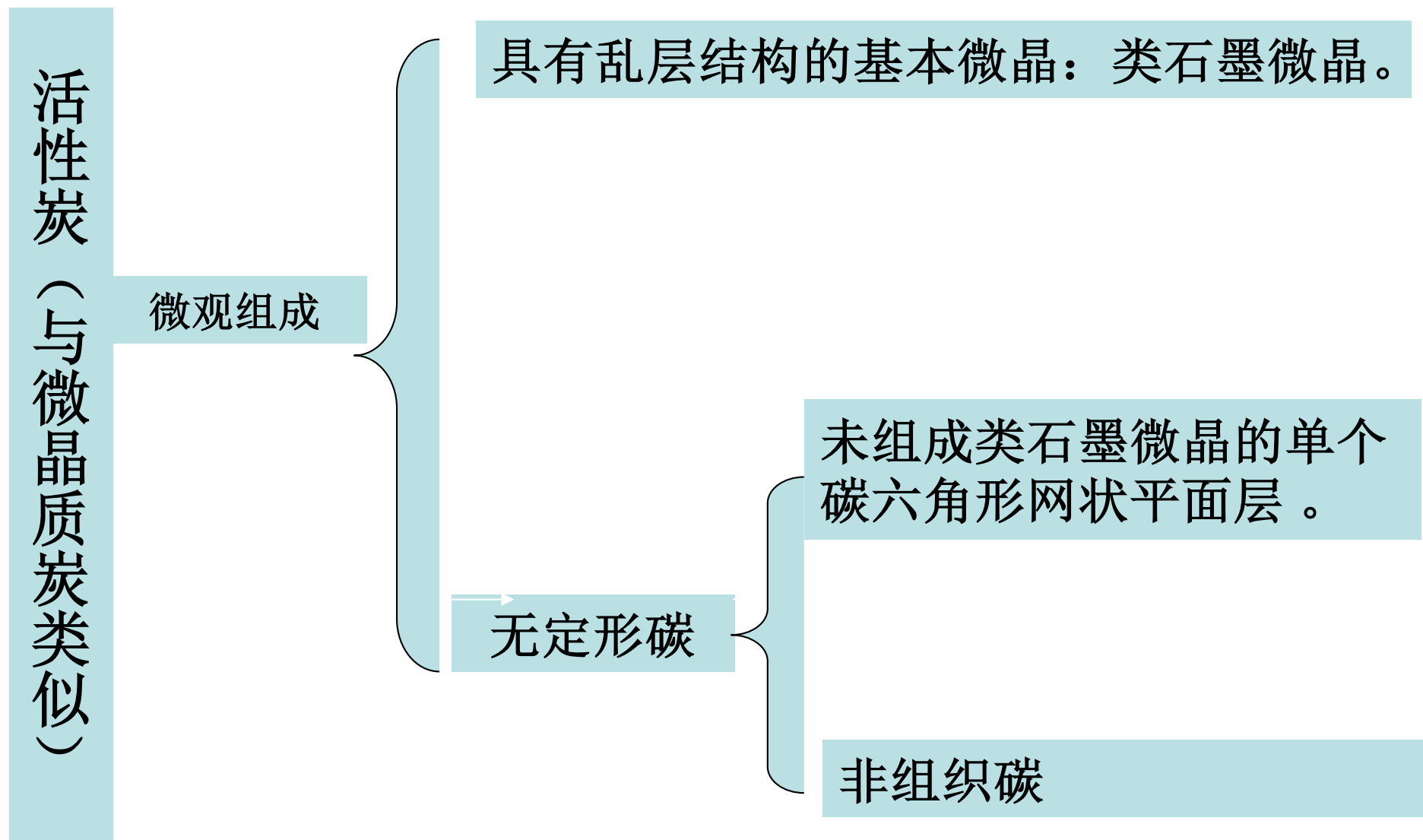
气相吸附活性炭、液相吸附活性炭、催化剂及催化剂载体活性炭。

##### 按机能分

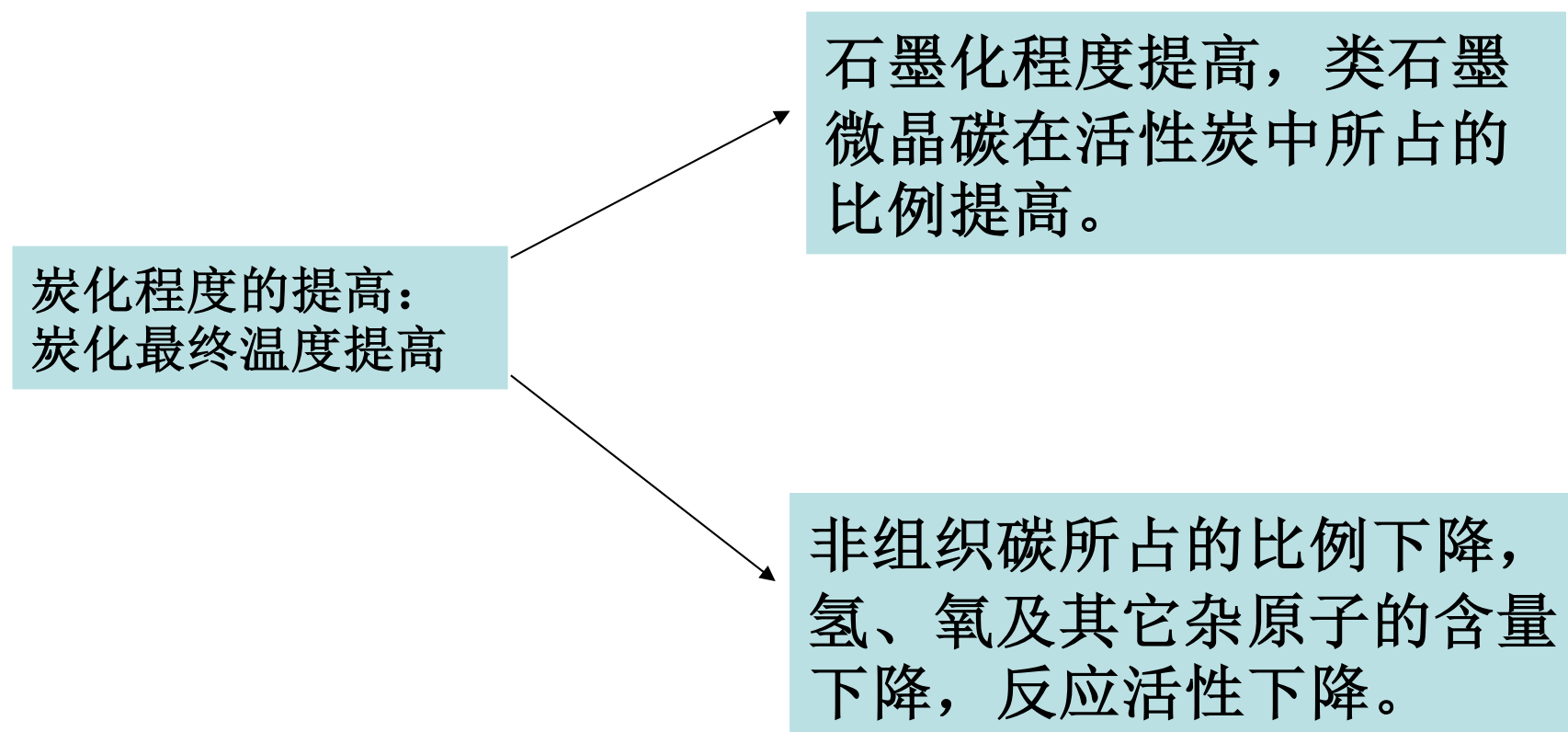
高比表面积活性炭、分子筛活性炭、添载活性炭、生物活性炭等。

## 7.7.2.2 活性炭的微观结构和组成

### 1. 活性炭的微观结构和组成

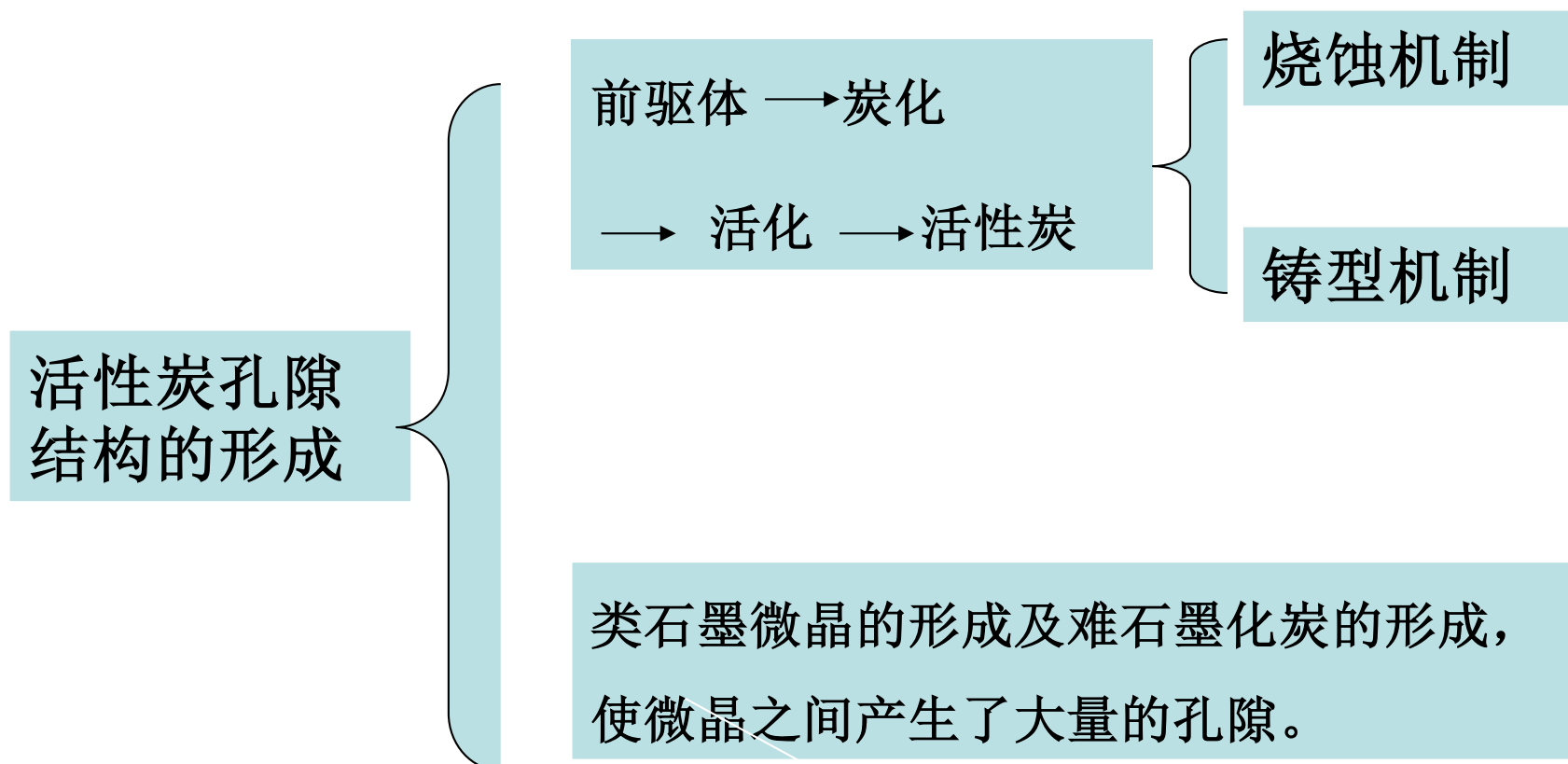


## 2. 活性炭的炭化程度对其微观结构和组成的影响



## 7.7.3 活性炭的孔隙结构

### 7.7.3.1 活性炭孔隙结构的形成

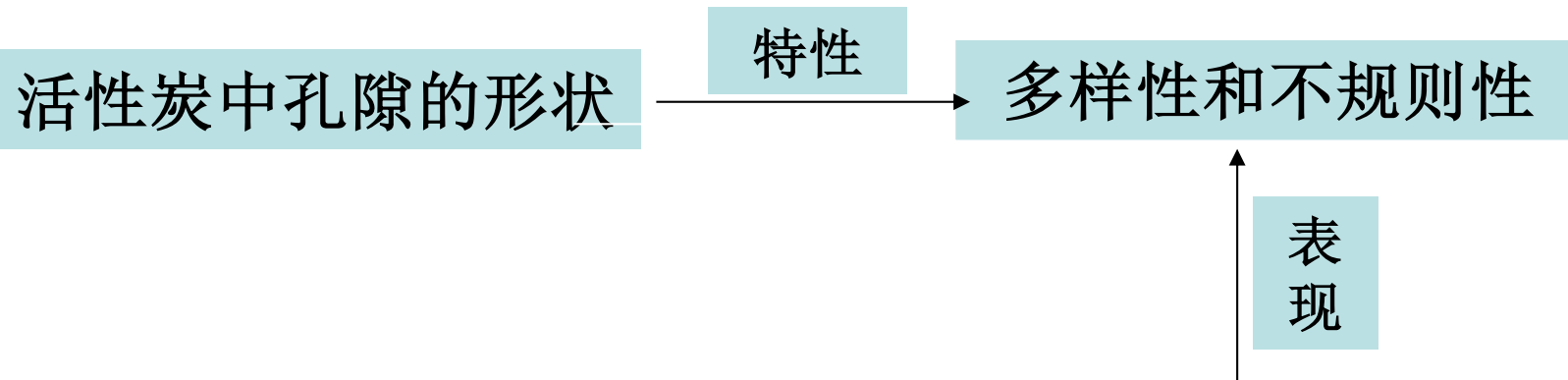


### 7.7.3.2 活性炭孔隙结构

活性炭的孔隙结构包括两个方面的内容：孔隙的形状和大小。

目前，已有很多的方法对活性炭中孔隙的大小进行解析，尽管解析过程还需要很多的假设，导致的误差也还比较大；而活性炭中孔隙的形状还没有一种有效的方法进行观察和研究，因此人们对它的了解以及它的形成规律和对活性炭应用过程的影响还远未达到对孔隙大小的了解程度。活性炭中孔隙大小和形状的多样性和复杂性是导致活性炭吸附性能非常复杂的主要原因。

## 1. 活性炭中孔隙的形状



有两端开口的毛细管状，或一端封闭的进口缩小形状的孔隙，如墨水瓶状，也有两个平面之间的裂口呈现规则形状的狭缝孔、V形孔、锥形孔和其它不规则形状等。



## 2. 活性炭的孔隙大小、分类和各类孔隙的特点和性质

### a. 活性炭的孔隙大小和分类

IUPAC 分类法	微孔	过渡孔	大孔
	孔隙直径或 孔宽小于 2nm	孔隙直径或 孔宽2-50nm	孔隙直径 或孔宽大于 50 nm
杜比宁 分类法	微孔	中孔	大孔
	孔隙直径或 孔宽小于 2nm	孔隙直径： 2nm~100nm	孔隙直径 大于 100nm

杜比宁分类法的依据：毛细凝聚理论

IUPAC分类法的依据：参考了杜比宁理论

## b. 活性炭中各类孔隙的特点和性质

孔隙种类	比表面积	比孔容积	吸附理论	作用
微孔	活性炭的比表面积90%以上	0.2—0.7 $\text{cm}^3/\text{g}$	容积充填	气相吸附的主要场所
过渡孔	20—70 $\text{m}^2/\text{g}$	0.02— 0.10 $\text{cm}^3/\text{g}$	多分子层和毛细凝聚	液相吸附，输送作用，添加催化剂
大孔	0.5—2 $\text{m}^2/\text{g}$	0.30— 0.35 $\text{cm}^3/\text{g}$	多层吸附	输送通道

### 7.7.3.3 活性炭孔隙结构的表征方法

#### 1. 比孔容积和孔隙率

##### a. 密度

多孔质材料的密度表示方法：

##### ① 堆积密度或充填密度， $\rho_B$

以规定条件下试样的充填体积为基准所表示的密度。

$$\rho_B = m/V_{\text{充}} = m/(V_{\text{真}} + V_{\text{孔}} + V_{\text{隙}})$$

② 颗粒密度或汞置换密度,  $\rho_p$

以规定条件下试样的颗粒体积为基准所表示的密度。

$$\rho_p = m / V_{\text{颗}} = m / (V_{\text{真}} + V_{\text{孔}})$$

③ 真密度 或绝对密度,  $\rho_t$

以规定条件下试样的无孔真实体积为基准所表示的密度。

$$\rho_t = m / V_{\text{真}}$$

④ 置换密度或有效密度、实际密度

以液体渗入活性炭的孔隙中的方法测定的活性炭的密度。

## b. 比孔容积和孔隙率

**比孔容积**：1g活性炭所含有的颗粒内部孔隙的总体积称作比孔容积，简称为比孔容。比孔容大的活性炭孔隙结构发达。

$$V_g = 1/\rho_p - 1/\rho_t$$

**孔隙率**：活性炭颗粒内部孔隙体积占颗粒体积的比率，常用百分率表示。孔隙率大的活性炭孔隙结构发达。

$$\theta = V_g / V_{\text{颗}} = 1 - (\rho_p / \rho_t)$$

## 2. 比表面积

**比表面积：**1g活性炭所具有的颗粒外表面积与颗粒内部孔隙的内表面积之总和。

活性炭的比表面积是所有吸附剂中最大的，通常为800 - 1500m<sup>2</sup>/g，但3000 m<sup>2</sup>/g也能制备。

**测试方法：**液氮温度下吸附氮气的BET法是常用的方法之一。

### 3. 平均孔隙半径

平均孔隙半径表示活性炭孔隙半径大小的平均值。它能在一定程度上宏观地反映活性炭孔隙的大小。

$$r=n \cdot V_g / s$$

式中： $r$ 为平均孔隙半径； $V_g$  为比孔容积； $S$ 为比表面积；

$n$ 为孔隙形状系数：球形孔隙 $n=3$ ，圆筒状孔隙 $n=2$ ，狭缝性孔隙 $n=1$ 。

## 4. 孔径分布

**孔径分布**表示随着孔隙有效半径大小而变化的孔容积分布状况，是掌握活性炭孔隙结构的最佳手段。

### 测试方法：

活性炭孔径分布的测定方法有压汞法（半径大于**10nm**以上的孔隙）、毛细凝聚法（半径**2~30nm**的孔隙）、X射线小角度散射法（小于**0.5nm**的孔隙）、电子显微镜法及分子筛法等。



## 7.7.4 活性炭的化学结构

### 7.7.4.1 活性炭的元素组成

活性炭中除碳元素外，还含有两种掺和物，一是化学结合的元素，主要是氢和氧，这些元素是由于原料未完全炭化而残留在炭中，或是在活化过程中表面发生化学反应而结合上去的。另一种掺和物是灰分，它是活性炭的无机成分。

活性炭中主要是碳，约占90-95%以上，灰分占4%以下，其余为氧和氢。

灰分中常见的金属元素有钙、镁、硅、锰、铁、铝、钾、钠等，常见的非金属元素有磷、氮、硫、砷、硼等。它们在活性炭中的存在状态对活性炭在催化、催化剂载体、电池的电极方面的应用具有较大的影响。

酸洗和水洗是去除灰分的主要工业方法。

#### 7.7.4.2 活性炭的表面化学结构

##### 1. 非碳元素的存在状态：

一种是与富于反应性的类石墨微晶端面上的碳原子或单个碳网平面边缘上的碳原子结合，形成表面化合物；

第二种是以杂原子的形态进入类石墨微晶或游离在单个碳网平面的结构之中。

## 2. 活性炭的表面氧化物的形成和种类

**表面氧化物的形成：**活性炭吸附的氧，一部分是化学吸附，形成表面氧化物，当脱附时，氧是以二氧化碳或一氧化碳的形式释放出来，这是由于生成的表面氧化物发生了热分解。

**表面氧化物的种类：**有酸性氧化物和碱性氧化物两种，它们对活性炭吸附酸或碱的影响很大。

### 3. 活性炭的有机官能团

活性炭中的氧和氢大部分是以化学键和碳原子结合形成有机官能团。测定活性炭的有机官能团主要有：羧基、酚羟基、醌型羰基。

此外还发现有醚、过氧化物、酯、内酯、环状过氧化物等。

### 3.7.5.活性炭的吸附性能

#### 3.7.5.1 吸附的几个概念

**吸附：**当两相接触时，两相的界面上出现一个组成不同于两相中任何一相的区域的現象，即两相界面上的物质的重新分配。

**吸附剂：**能将其它物质聚集到自己表面上的物质；

**吸附质：**被聚集在吸附剂表面上的物质；

**脱附或解吸：**吸附在吸附剂表面上的物质脱离吸附剂表面的过程；

### 3.7.5.2 吸附的作用力和吸附热

#### 1. 吸附的作用力：物理吸附和化学吸附

项目	物理吸附	化学吸附
吸附作用力	分子间引力	化学键力
吸附热	约10kJ/mol	几十~一百多kJ/mol
吸附层状态	单分子层或多分子层	单分子层
温度的影响	低温有利	高温有利
吸附速度	快	较慢
吸附选择性	小	大
吸附可逆性	可逆	绝大多数不可逆
脱附状态	易脱附且吸附质性质不变	难脱附，脱附后吸附质性质改变

## 2. 吸附热

### a. 积分吸附热

吸附剂吸附吸附质的数量从零开始到某一定值为止所放出热量的综合。

它表示已被吸附质所覆盖的那部分吸附剂表面，在吸附过程中吸附吸附质时放出热量的平均值。积分吸附热数值大小是区分物理吸附和化学吸附的重要依据。



## b. 微分吸附热

微分吸附热又叫等量吸附热。

它表示吸附剂吸附微量吸附质的瞬间所放出的热量。微分吸附热反映在某一特定的吸附体系中，随着吸附过程的进行，吸附强弱程度的变化情况。

活性炭对各种吸附质的微分吸附热随着吸附量的增加而减少。

### 3.7.5.3 吸附曲线和吸附等温线方程

#### 1. 吸附曲线

- a. 吸附曲线：表示平衡吸附量 $W$ 、温度 $T$ 、压力 $P$ 或者浓度 $C$ 之间关系的曲线： $W=f(P、T)$ 或  $W=f(C、T)$ 。

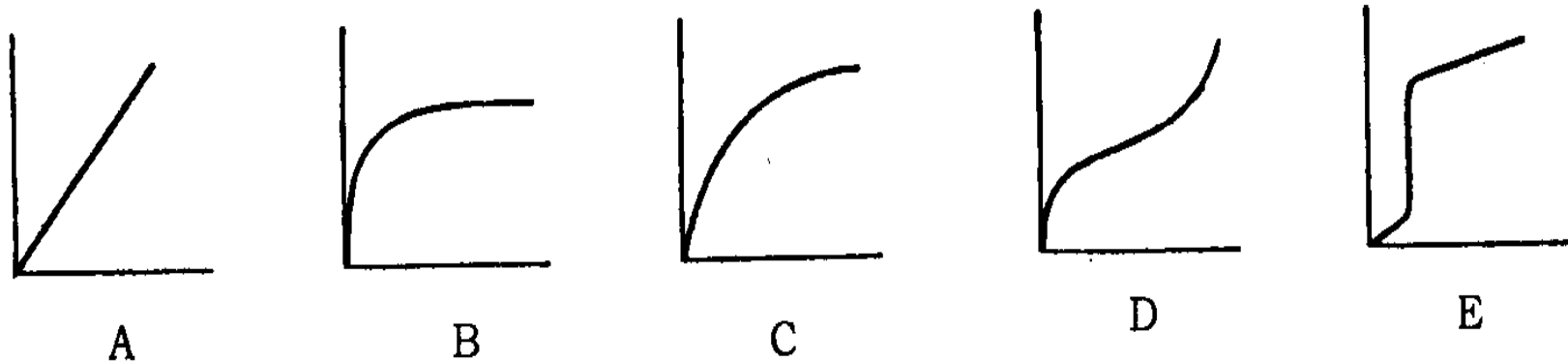
## b. 吸附曲线的种类

**吸附等温线：**在一定温度下，平衡吸附量与吸附质的压力（或浓度）之间关系的曲线；

**吸附等压线：**在一定压力下，平衡吸附量与温度之间的关系曲线称作吸附等压线；

**吸附等量线：**当平衡吸附量固定不变时，吸附质压力与温度之间的关系曲线称作吸附等量线；

### c. 吸附等温线的类型



**A型-----Henry型吸附等温线**

**B型-----兰格缪尔Langmuir型吸附等温线**

**C型-----弗来因德利希Freundlich型吸附等温线**

**D型----- BET（Brunauer-Emmet-Teller）型吸附等温线**

**E型-----阶梯型吸附等温线**

## 2. 吸附等温线方程

吸附等温线方程是吸附等温线的数学解析式。

### a. 弗来因德利希（Freundlich）经验方程

$$V=KP^{1/N}$$

$$\text{Log}V=\text{Log}K+(1/n)\text{Log}P$$

检验弗来因德利希方程是否适用于某个吸附体系。方法是通过试验测定该吸附体系在一系列平衡压力P下的吸附量V。以logP为横坐标、logV为纵坐标作图是否可得到一条直线。

## b. 兰格缪尔 (Langmuir) 方程

$$V = V_m \cdot kP / (1 + kP)$$

当吸附质气体压力很小时，即  $kP \ll 1$ ，则  $V = V_m \cdot kP$ ；

当吸附质气体压力很大时，即  $kP \gg 1$ ，则  $V = V_m$ ；

$$P/V = 1/(V_m \cdot k) + P/V_m$$

如果兰格缪尔方程适用于某个体系。则测定一系列的  $P$ 、 $V$  值后，以  $P/V$  为纵坐标、 $P$  为横坐标作图能得到一条直线。

### c. BET方程

$$V=V_m \cdot CP/\{(P-P_0)[1+(C-1) \cdot P/ P_0]\}$$

$V$ ——吸附量；

$V_m$ ——第一层饱和吸附量（即单分子层饱和吸附量）；

$P$ ——吸附质气体的压力；

$P_0$ ——试验温度下吸附质气体的饱和蒸汽压；

$C$ ——与吸附热有关的常数。

**d. 利用BET方程求比表面积**

**① 求单分子层饱和吸附量:**

兰格缪尔方程:  $P/v = 1/(V_m \cdot k) + P/V_m$

作直线, 从斜率  $= 1/V_m$  求出  $V_m$

**BET方程:**  $P/[V(P-P_0)] = 1/(V_m \cdot C) + [(C-1)/(V_m \cdot C)] \cdot P/P_0$

作直线, 从  $V_m = 1/(\text{斜率} + \text{截距})$  求出  $V_m$



② 比表面积  $S=(V_m \cdot N \cdot A_m)/(22400 \cdot G)$

**S:** 试样的比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) ;

**$V_m$ :** 试样被一层氮气分子完全覆盖时所需氮气的体积 (标准状况下) ( $\text{ml}$ ) ;

**N:** 阿伏伽德罗常数 ( $6.023 \times 10^{23}$ ) ;

**$A_m$ :** 吸附质分子的截面积 (液氮温度下氮气分子的截面积为  $0.162\text{nm}^2$ ) ( $\text{m}^2$ );

**G:** 试样的质量 ( $\text{g}$ ) ;

**22400:** 标准状况下  $1\text{mol}$  气体的体积 ( $\text{ml}$ ) 。

### 3.7.6 活性炭吸附的特点

#### 3.7.6.1 活性炭吸附剂的特点

- 1) 非极性与疏水性
- 2) 微孔发达、比表面积大、吸附能力强
- 3) 具有催化性质
- 4) 性质稳定、可以再生

### 3.7.6.2 活性炭吸附过程的主要影响因素

#### 1. 气相吸附：与汽化的逆过程液化相类似

##### ① 吸附的温度

物理吸附：高温不利于吸附，低温利于吸附；

化学吸附：高温利于吸附，低温不利于吸附；

##### ② 吸附质的沸点和临界温度：高容易被吸附

##### ③ 吸附质的压力：相对压力提高，吸附量增加

- ④ 吸附质分子的大小：吸附质的相对压力较低时，同族有机化合物的吸附量随分子量的上升而增加。
- ⑤ 多种气体吸附质共存：对单独存在时吸附量大的组分的吸附量仍然大，但小于对其单独存在时的吸附量。

## 2. 液相吸附

### 1) 溶剂的种类和吸附质的溶解度

**物理吸附：** 吸附质在某种溶剂中的溶解度越低越有利于吸附；

**化学吸附：** 主要与吸附质的化学结构有关。

## 2) 吸附质的种类和性质

溶液中对有机物质的吸附能力比较大，对无机物质的吸附能力比较小。

有机物质的分子大小及结构状况，对活性炭的吸附能力也有一定的影响。有时，有机化合物的立体异构及旋光性对吸附性能也有影响。

### 3) 多种吸附质共存的混合溶液

在一种吸附质单独构成的纯溶液中易于吸附的物质，在混合溶液中往往也能优先吸附。

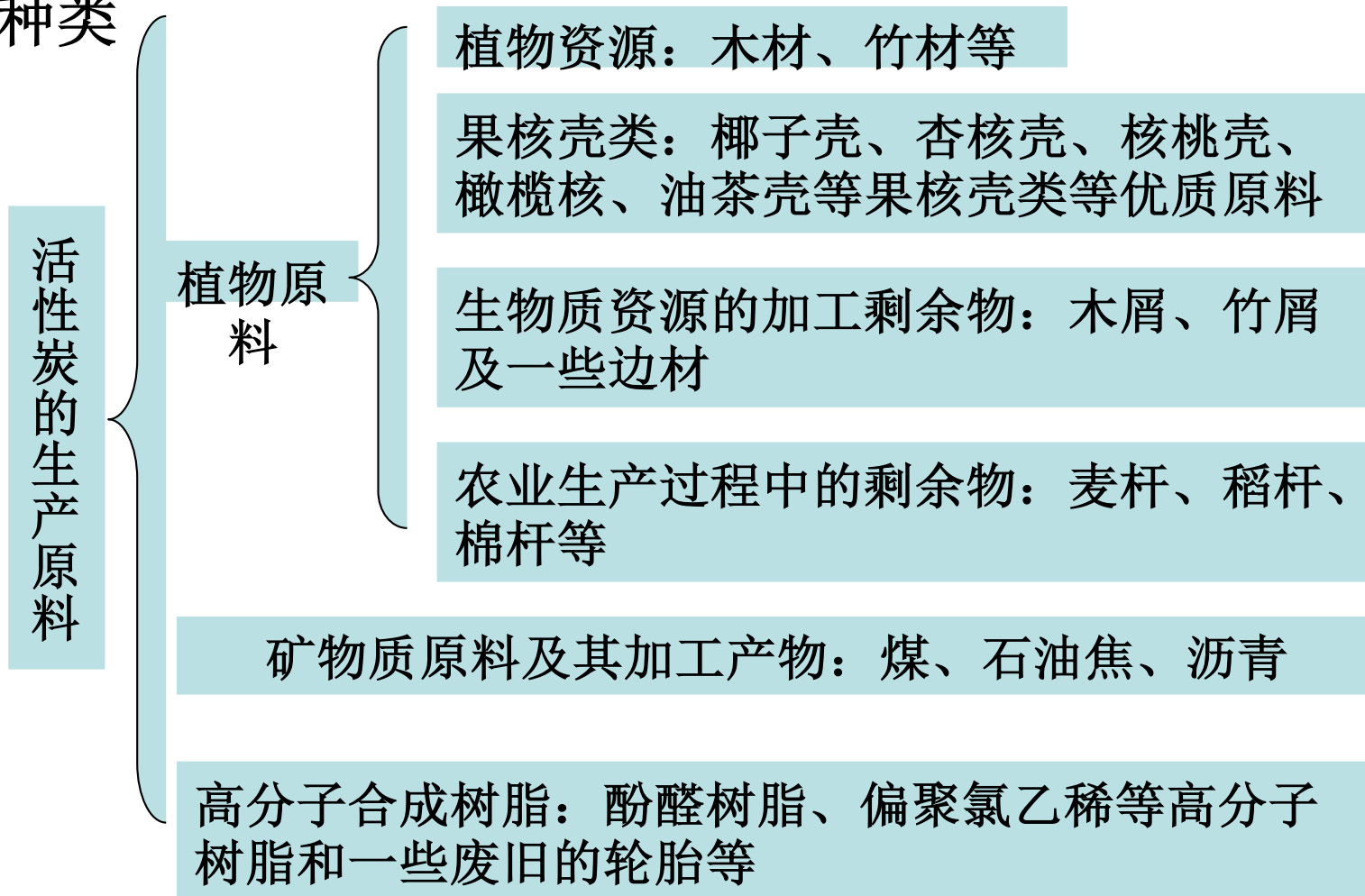
### 4) 吸附质的电离作用和溶液的pH值

吸附质的电离作用不利于吸附；对每一种吸附质都具有一定的最佳pH值范围。

## 3.7.7 活性炭的制造

### 3.7.7.1 制备活性炭的原料种类和制造方法

#### 1. 原料种类





## 2. 活性炭的制造方法

**活化：**活性炭制造中，发达孔隙结构的形成过程。

**活化剂：**活性炭制造中，制孔的试剂。

气体活化法：以水蒸汽、烟道气、空气或它们的混合气体之类的氧化性气体作为活化剂，高温下与原料的炭化料进行活化反应，进行活化的活性炭制造方法。

化学药品活化法：以氯化锌、磷酸或其它的化学药品作为活化剂，通过混合、浸渍、捏和等方法使化学药品与原料均匀混合，再经炭化、活化和精制等过程制造活性炭的方法。

混合活化法：在生产的不同阶段分别使用或在同一活化阶段同时使用气体活化法和化学药品活化法。

### 3.7.7.2 气体活化法生产活性炭

#### 1. 气体活化的基本原理

##### a. 活化原理

气体活化剂的造孔机理

烧失率小于10%：开放、畅通炭化物中原来被焦油物质堵塞的孔隙。

烧失率为10~50%：主要是选择性炭化形成新的孔隙，得到微孔为主的活性炭。

烧失率为50 ~ 75%：得到的活性炭具有混合型孔隙结构。

烧失率大于75%：孔壁被烧失，原有孔隙的扩大，得到过渡孔和大孔发达的活性炭。

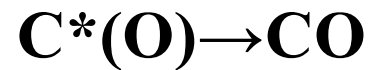
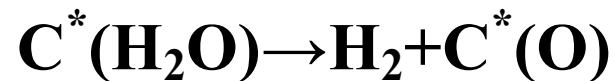
## b. 气体活化剂的活化反应

### 1) 水蒸汽活化

**反应：** 通常在750°C~950°C进行,是吸热反应:



**反应历程：**  $\text{C}^* + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}^*(\text{H}_2\text{O})$



**反应速度：**  $V = K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} / (1 + K_2 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_3 P_{\text{H}_2})$

## 2) 烟道气（二氧化碳）的活化反应

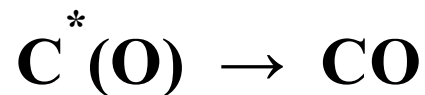
**反应：**通常在800~950°C下进行，是吸热反应。



**反应历程：**途径1  $\text{C}^* + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}^*(\text{O}) + \text{CO}$  (1)



途径2  $\text{C}^* + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C}^*(\text{O}) + \text{CO}$  (4)

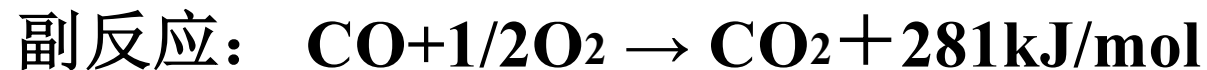
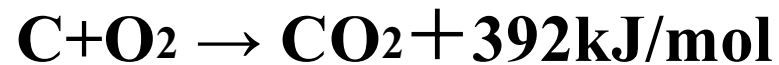


**反应速率：**  $V = K_1 P_{\text{CO}_2} / (1 + K_2 P_{\text{CO}} + K_3 P_{\text{CO}_2})$

一氧化碳对反应有抑制作用

### 3) 氧（或空气）的活化反应

通常控制在600°C左右，放热反应。



#### 4) 混合活化法

**工业上通常使用的混合活化剂：**空气与水蒸汽、烟道气与水蒸汽、烟道气和氧气等进行活化或两种单独的活化剂交替进行活化。

混合活化法的优点：

- (1) 有利于调节和控制活化温度；
- (2) 提高活性炭的吸附性能。

## 煤质颗粒炭两段活化法制得的活性炭的吸附能力

活化条件		吸附物质			
第一阶段, °C	第二阶段, °C	四氯化碳, %	苯, %	碘, mg/g	亚甲基蓝mg/g
水蒸汽, 900	水蒸汽, 900	48	25	750	110
水蒸汽, 900	空气, 600	52	28	830	132
水蒸汽, 900	水蒸汽+二氧化碳, 900	55	31	710	174



## 木炭颗粒炭两段活化法制得的活性炭的吸附能力

活化条件		吸附物质			
第一阶段, °C	第二阶段, °C	苯胺蓝, g/g	焦糖色	味精脱色	亚甲基蓝 mg/g
水蒸汽, 800	水蒸汽, 800	0.12	1.50	1 : 6	120
水蒸汽, 800	空气, 550	0.22	1.75	—	—
水蒸汽, 800	烟道气, 800	—	—	1 : 8	200

### 3. 气体活化的主要影响因素

(1) 活化剂的种类

(2) 活化剂的用量

(3) 活化温度

(4) 活化时间

(5) 原料炭的种类和性质

## 4. 活化过程的反应动力学

气体活化反应属于气固两相系统的多相反应。

整个过程中包括物理和化学两个过程，可分成下列步骤：

- (1) 气流中的活化剂向炭的表面扩散（物理过程，外扩散）；
- (2) 活化剂进入颗粒孔隙内进行内扩散（物理过程）；
- (3) 活化剂被炭表面所吸附（物理过程）；
- (4) 生成中间产物（或反应产物）（化学过程）；
- (5) 中间产物分解成反应产物（化学过程）；
- (6) 反应产物脱附（物理过程）；
- (7) 反应产物扩散到气流中由内扩散转成外扩散（物理过程）。

### 3.7.7.3 气体活化法生产活性炭的典型工艺

#### 1. 气体活化法生产不定型颗粒

不定型颗粒活性炭，又称为破碎状颗粒活性炭，常用椰子壳、杏核壳、核桃壳、橄榄壳等质地坚硬的生物质以及煤等矿物质作为原料进行生产。

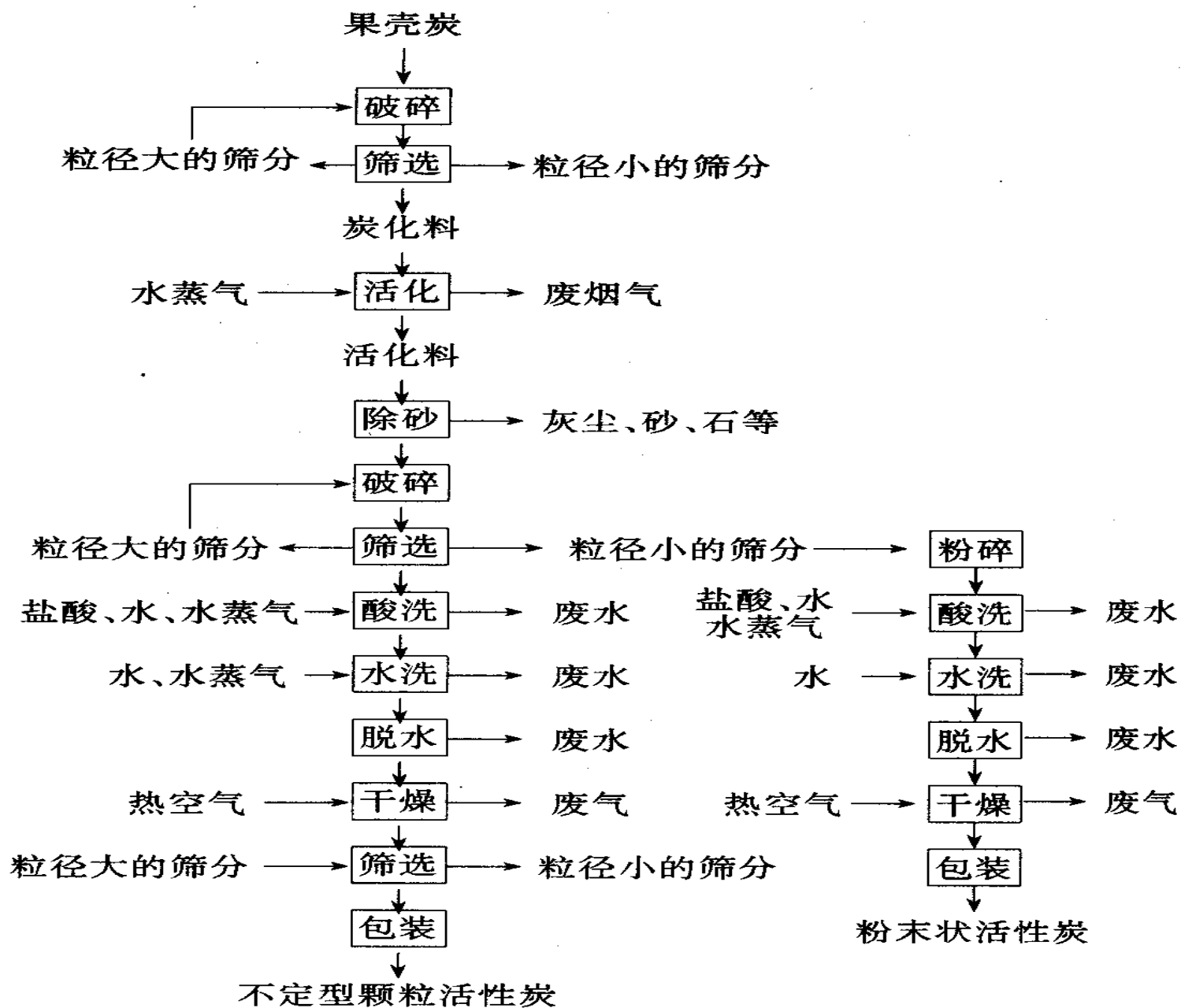


图3-10 用斯列普炉生产不定型颗粒活性炭的工艺流程

# 主要工艺操作

## (1) 备料

斯列普炉对原料的要求

具有足够的重度和强度

以保证能依靠自身的重量  
在活化道中向下移动

椰壳炭化料粒度为**0.7~4.5mm**，杏核炭化料为**0.5~3.2mm**。合格粒径的得率一般为原料炭重量的**95%**左右。原料炭中粒径小于**0.5 mm**的组分不得大于原料炭总量的**1%**。

防止活化道堵塞及均匀地  
活化及灰分在活化过程中  
熔化；防止堵塞水平气体  
通道造成膨胀事故。

## (2) 活化

制造不定型颗粒活性炭的炉型：斯列普炉（常用）、回转炉、流态化炉、或焖烧炉等；

斯列普炉使用的活化剂：水蒸汽和烟道气混合气体。



## 斯列普炉主要操作条件

蓄热室顶部温度：1000～1100 °C	每8h加料量:约1.5 t
活化段温度：850～950 °C	出料周期，1h或另作规定
活化用水蒸汽压力：0.2±10% MPa	每次出料量：约70 kg
活化用水蒸汽流速：750～950 kg/h	炭料在炉内经过的时间：50～72 h
炉内压力：10～50 Pa	活化气体流向切换周期：0.5h
二次空气压力：0.3～0.4KPa	切换用压缩空气的压力，0.3MPa
加热半炉炉气中含氧量：≤0.6 %	下连烟道温度：900～950°C
加料周期：8h或另作规定	



# 年产500t果壳活性炭斯列普炉首次开炉操作规程

序号	操作内容及要求	时间 (天)
1	点燃燃烧室至下近烟道达到250℃	3
2	下近烟道保持250℃，提高其它烟道温度	2
3	下近烟道温度由250℃升至400℃	3
4	下近烟道保持400℃，使下远烟道温度升至300℃	2
5	下近烟道由400℃升至500℃，下远烟道由300℃升至400℃	1.5
6	下近烟道由500℃升至600℃	2
7	下近烟道由600℃升至700℃，并使下远烟道>650℃	2
8	打开下远烟道的空气闸阀，使中部烟道温度达到50~700℃	2
9	打开中部烟道的空气闸阀，使上远烟道温度达到50~700℃	2
10	打开上远烟道的空气闸阀，使上近烟道温度>700℃	2
11	打开上连烟道的空气闸阀，提高蓄热室温度至900~1100℃时，开始送入活化用水蒸汽，并调节其它空气闸阀和烟道闸阀使活化气体从另一个蓄热室底部烟道进入烟囱。随后，定期切换。	8
12	按照规定要求，调整工艺参数，并使活化料质量达到标准	7

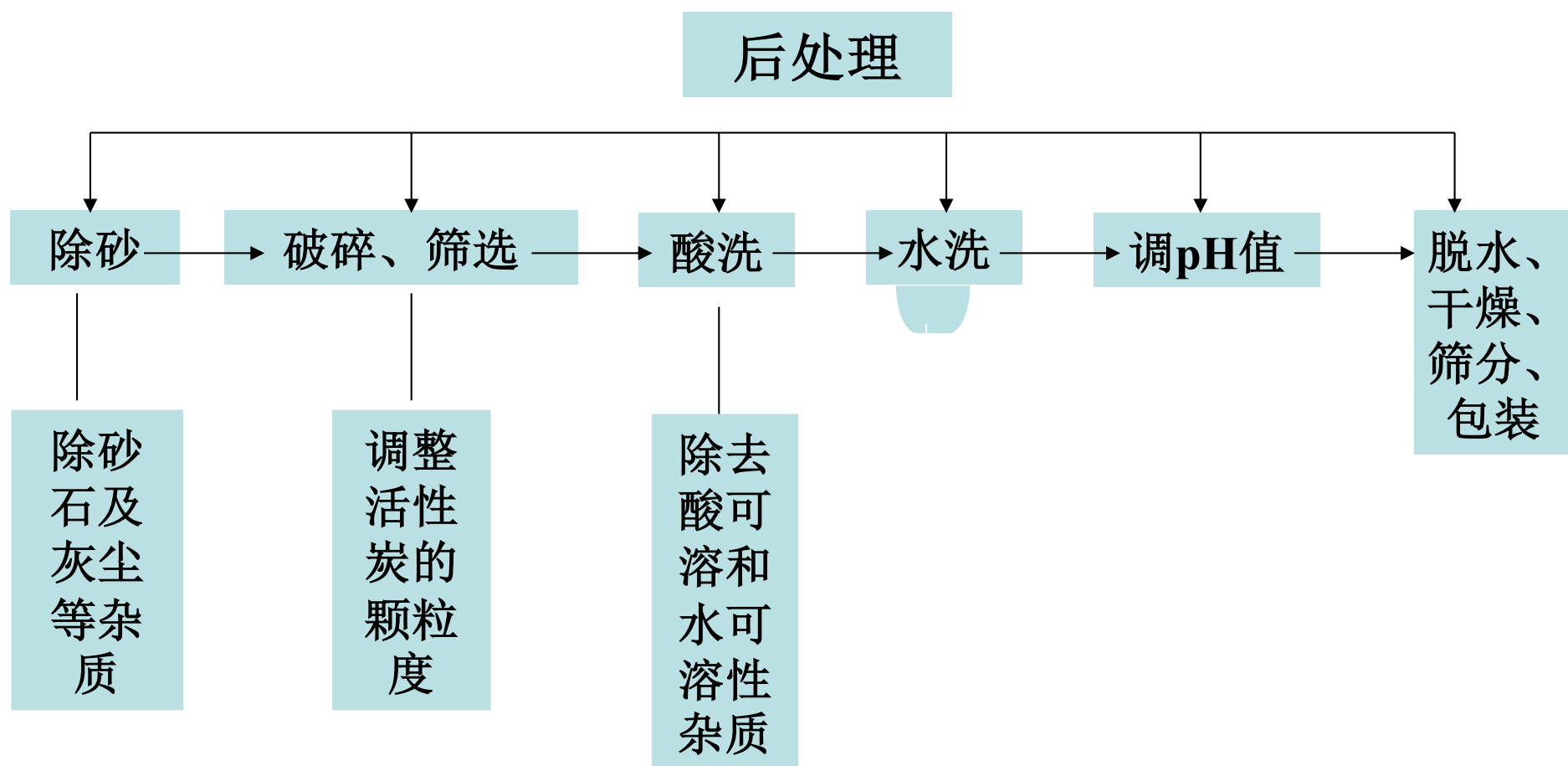
## 斯列普炉的主要优缺点：

**优点：**活化效果好，产品质量均匀、得率高，热利用率高，机械化程度高、生产能力大、使用寿命长、作业环境好。

**缺点：**筑炉技术要求高，投资大，对电、水蒸汽等的不间断连续供应能力要求高。

### (3) 活化料的后处理：即活性炭的精制

目的：满足对活性炭颗粒度大小、杂质含量及pH等性能的要求。



## 原材料消耗

原材料	消耗定额
果壳炭, t	3.8~4.5
工业盐酸, t	0.12
水, t	20~30
水蒸汽, t	30~40
电, kW·h	500~600

## 2. 气体活化法生产粉状活性炭

气体活化法生产粉状活性炭常用的方法有多管炉水蒸汽活化法、沸腾炉空气-水蒸汽活化法、焖烧炉烟道气活化法、土耙炉空气-水蒸汽活化法等多种方法。

### a. 多管炉水蒸汽活化法

多管炉适用于质地松软的颗粒状原料炭的活化。

常用的原料种类：松木炭、桦木炭等。

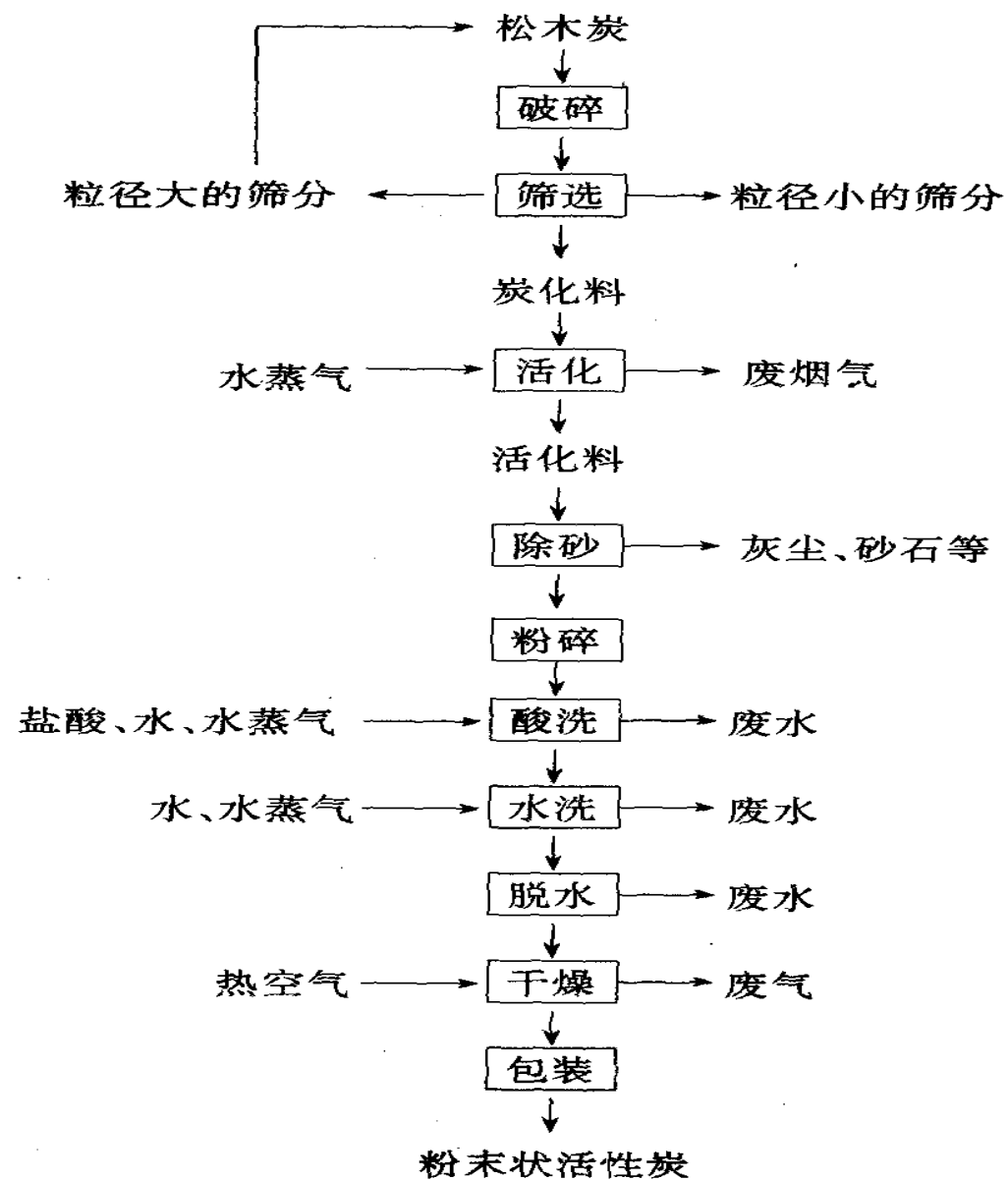
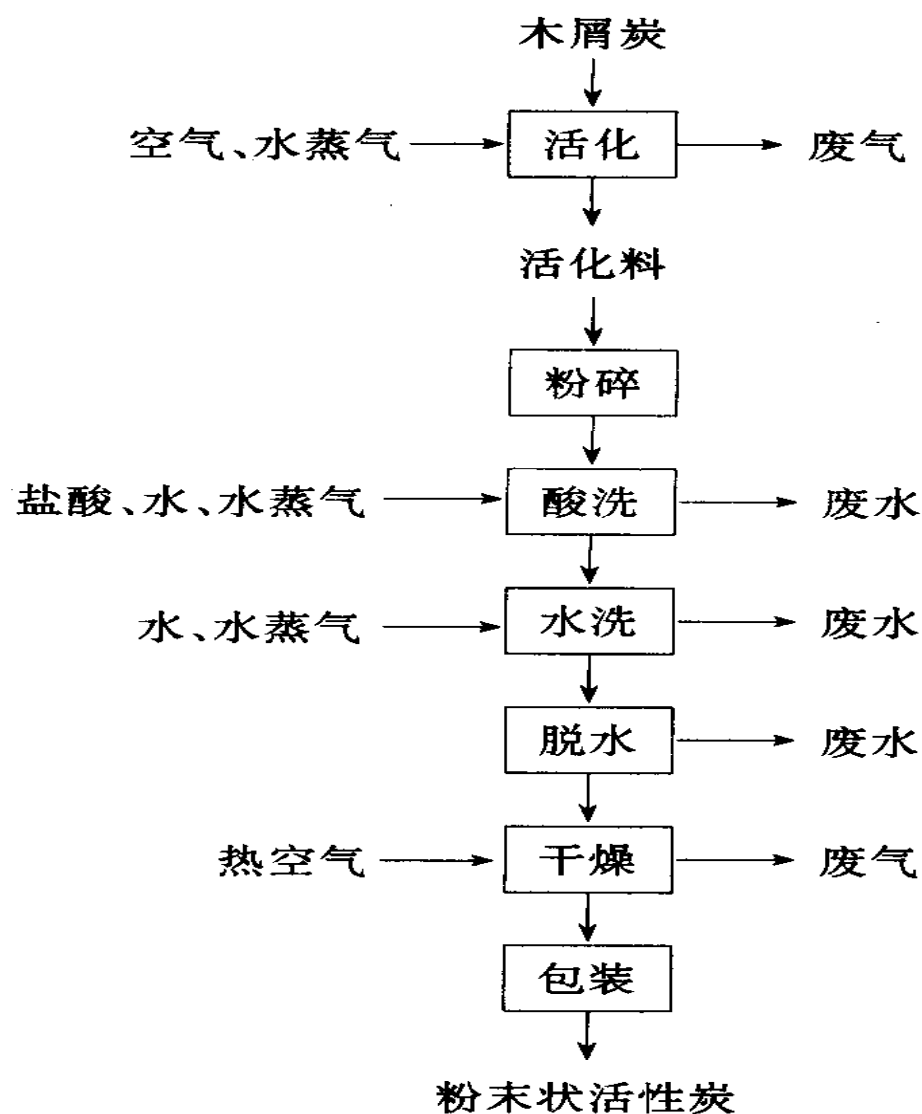


图7-10 多管炉水蒸汽活化法生产粉末状活性炭的示意流程

## b. 沸腾炉空气-水蒸汽活化法

沸腾炉是一种流态化活化炉，适用于生产粉状及细小颗粒状活性炭。

### 工艺流程



### c. 土耙炉空气-水蒸汽活化法及焖烧炉烟道气活化法

土耙炉空气-水蒸汽活化法及焖烧炉烟道气活化法，也用于生产粉状活性炭。

土耙炉和焖烧炉的优点是结构简单、容易建造、投资少、适于利用分散的原料；主要缺点是操作条件比较差、劳动强度大、得率较低、产品质量波动大等。



### 3. 气体活化法生产成型颗粒活性炭

成型颗粒活性炭是将原料炭或煤粉碎以后，与胶粘剂混合成型，再经过炭化、活化等处理而生产出来的。

最常用的原料是煤，有时也用木屑炭或木炭为原料。

## 工艺操作

### (1) 原料

**煤：**选择灰分含量低、含硫少、挥发分适当的煤作为原料；

**木炭及木炭屑：**杂质含量少的成型颗粒活性炭；

**粘接剂：**很重要的原料，要求对煤粉或木炭粉应具有良好的渗透性、浸润性及粘接性；灰分含量少；与煤粉或木炭粉的混合物应具有良好的可塑性；成型物的机械强度大等。

常用的粘接剂有煤焦油、木焦油及煤沥青等。

## (2) 破碎及粉碎

**除杂：**夹杂的石块、木块等杂质，再用电磁分离器除去铁类杂质。

**粉碎：**原料的粒度越细，成型物的强度越高。通常粉碎至180目以上（粒径在0.08mm以下）。

### （3）捏和

利用捏和机的搅拌和挤压作用，把按照一定比例配合的粘接剂与煤粉或木炭粉充分混合均匀，并最终形成可塑性物料供成型使用的操作。

捏合温度（60~90℃）。

### （4）成型

捏和后的物料用连续式螺旋挤压成型机或间歇式液压成型机成型。是生产成型颗粒活性炭的关键工序之一。

## (5) 干燥及炭化

在内热式回转炉中进行，常用煤气或重油作燃料。

内热式回转炉的温度参数：

炉头燃烧混合室为 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、

炉体中部为 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、

炉尾为 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

## (6) 活化

使用斯列普炉或回转炉等活化炉活化。

**回转炉的结构：**炉本体、炉头燃烧室、炉尾排烟及进料装置。

**回转炉的操作：**烘炉；正常运行的操作条件：炉头为900~1050℃、中部为800~900℃、炉尾为500 ~ 700℃，活化用过热水蒸汽为300~400℃，炉膛内呈负压状态，压力控制在-80~ -120Pa，物料在炉内经过的时间为2~3h；停炉。

## (7) 筛分和包装

### 3.7.7.4 化学药品活化法生产活性炭

使用氯化锌、磷酸或其他化学药品作活化剂生产活性炭的方法，简称化学药品活化法。是把木屑之类含碳原料，用氯化锌等活化剂的水溶液浸渍以后，进行炭活化、回收及精制等处理生产活性炭的一种方法。

该法对原料性质有一定的要求。例如，用氯化锌作活化剂时，要求含碳原料中氧含量应不少于25%，氢含量不少于5%。可以作为生产活性炭活化剂的化学药品，除了氯化锌及磷酸以外，硫化钾、硫酸钾、氢氧化钾、氯化钙、氧化钙、硫酸等也具有一定的活化作用。

## 一、氯化锌法生产活性炭的基础知识

### (一) 氯化锌在活化过程中的作用

#### 1. 氯化锌的润胀作用

原料中的纤维素及半纤维素，在室温下，用活化剂氯化锌水溶液进行浸渍时，发生润胀；随着温度的升高和水分的蒸发，高温下高浓度的氯化锌溶液能进一步使它们分散，直至转变成胶体状态。在此期间，还伴随着发生水解反应和氧化反应，使部分半纤维素及纤维素逐渐解聚成多糖及单糖，最终使原料变成了均匀的可塑性物料。

物料在炭化阶段初期变粘，容易粘附在炉壁上，有时甚至因此而造成回转式炭活化炉炉膛堵塞。



## 2. 氯化锌的催化脱水作用

在150℃以上的温度下，氯化锌对含碳原料中的氢和氧具有催化脱水作用，使它们更多地以水分子的形态从原料中脱除，从而减少了在热解过程中与碳元素生成有机化合物如焦油等的几率，使原料中的碳更多地保留在固体残留物炭之中。

用氯化锌法生产活性炭时，活性炭的产率高达原料木屑重量的40%左右。这等于说，原料中碳元素重量的80%左右都生成了活性炭。与气体活化法相比，大大地提高了原料的利用率。使用磷酸作活化剂时，也有类似的效果。

### 3. 氯化锌的骨架造孔作用

在400℃左右及更高的温度下，由含碳原料在上述水解、氧化、脱水及热降解过程中生成的葡萄糖、戊醛糖、糖醛酸、左旋葡萄糖酐等低分子产物及热降解形成的大分子碎片，相互之间通过芳香缩合作用等反应，进一步缩合脱水而转变成微晶质碳的结构。

氯化锌在该温度范围内呈熔融的液体状态分布在它们之中，从而为缩合生成的新的炭提供了一个可以依附的骨架，使它们在其表面逐渐聚集成特殊的微晶质碳的结构。

当炭活化生成的产物中氯化锌骨架被溶解除去以后，结果就形成了比通常的微晶质碳发达得多的孔隙结构。

氯化锌法生产活性炭时，产品活性炭的孔隙容积随着活化剂氯化锌用量的增加而增大。

化学药品活化法生产活性炭时，所使用的**活化剂种类不同**，**在活化过程中所起的作用也不完全一样**。磷酸的活化作用类似于氯化锌，生产出来的活性炭对焦糖色具有很好的吸附能力，并且，它对炭化后的原料也具有一定的活化能力，因而还可以作为气体活化法生产活性炭的辅助活化剂使用；用氯化钙作活化剂时，产品活性炭的焦糖脱色力也比较好；用氢氧化钾作活化剂时，能生产出比表面积很大的活性炭等。

充分掌握、灵活运用不同化学药品在活化过程中的特性，就能生产出具有不同特色的多种活性炭产品，以满足不同用途的需要。

## (二) 影响氯化锌法活化的主要因素

### 1. 锌屑比

锌屑比是氯化锌法生产活性炭配料时所使用的无水氯化锌与绝干原料木屑的重量之比。

它是影响氯化锌法活性炭性质的最重要的因素。

锌屑比的数值大小，对产品活性炭的孔隙结构和吸附性能有决定性的影响。

氯化锌法生产活性炭时，活化料中氯化锌所占有的体积，近似地等于产品活性炭的孔隙容积。因此，氯化锌法生产活性炭通常是通过锌屑比的大小来调节产品活性炭的孔隙结构。

表7-3 锌屑比对产品活性炭性质的影响

锌屑比	颗粒密度	比表面积	平均孔隙	最大分布孔	强度	在下列相对压力下的吸苯率(mg / g)			
(%)	(g / cm <sup>3</sup> )	(m <sup>2</sup> / g)	半径(nm)	隙半径 (nm)	(%)	0.12	0.20	0.90	1.0
100	0. 527	1 567	0. 75	1.6	85	431	448	516	519
150	0. 491	1 499	0. 93		83	409	428	605	612
200	0. 419	1 367	1. 11	2.9	76	376	391	659	669
250	0. 391	1 341	1. 37		73	337	383	795	808
350	0. 346	1 299	1. 76	4.5	63	310	323	986	1002

活性炭对苯蒸汽的吸附能力却出现两种截然相反的状况：  
在相对压力较低的0.12及0.20时，随着锌屑比的增加而减少；  
在相对压力大的0.90及1.0时，反而随着锌屑比的增加而增加

因为在相对压力较低时，苯蒸汽无法发生毛细凝聚，活性炭对它的吸附完全依靠表面吸附，因此，吸附量的大小取决于比表面积数值，而比表面积随锌屑比的增加而减少之故；在相对压力大时，能发生毛细凝聚，毛细凝聚和表面吸附在吸附中都起作用，吸苯率随锌屑比的增加而增加反映了毛细凝聚在吸附中起主导作用，因为锌屑比增加时，活性炭的颗粒密度减小，比孔容积增加，毛细凝聚的苯蒸汽的量也随之增加的缘故。

生产上锌屑比的大小是通过改变配料时氯化锌溶液的浓度及与原料木屑的相对用量比例来调节的。当木屑的含水率固定不变时，氯化锌溶液的浓度越大、相对用量越多，锌屑比就越大；反之，锌屑比就小。

配料时使用的氯化锌溶液的pH值，在一定程度上影响着产品活性炭的吸附性能。经验表明，pH值小于2时，有助于生产亚甲基蓝脱色力大的活性炭；pH值大于2时，有利于提高活性炭的焦糖脱色力。

## 2. 原料的种类和性质

### (1)原料的种类

随着树种的不同，木材中的树脂含量及坚硬程度等性质也不一样，氯化锌之类活化剂溶液对原料木屑的浸透能力就产生差异，从而对活化过程产生影响。

例如，松木屑的树脂含量比杉木屑高，不利于氯化锌溶液向木屑颗粒内渗透。质地坚硬的硬杂木屑也比质地疏松的木屑难浸透。经验表明，用氯化锌法生产糖液脱色用活性炭时，通常是杉木屑最好、松木屑次之，而硬杂木屑生产出来的活性炭焦糖脱色力则较差。

通过调整工艺条件，使用各种木屑，以及甘蔗渣、油茶壳等其他植物原料，能用化学法生产出各种合格的活性炭。



## (2) 原料的含水率

木屑含水率影响氯化锌溶液向木屑颗粒内的渗透速度，从而影响浸渍或捏和所需要的时间，**当木屑含水率处于纤维饱和点以上时，渗透速度缓慢。**

例如，间歇法生产活性炭在浸渍池中用氯化锌溶液浸渍含水率大于30%的木屑时，浸渍时间需要8h以上；连续法生产活性炭时要求木屑的含水率在15%以下，在捏和机中木屑和氯化锌溶液捏和15~30min便能达到充分浸渍。

木屑含水率较大时，配料时可以适当提高氯化锌溶液的浓度以保证所规定的锌屑比。但是，木屑含水率过大便无法采用提高锌屑比的方法来生产孔径大的活性炭品种。

此外，用氯化锌法生产成型颗粒活性炭时，木屑的含水率对成型性能及产品活性炭的强度也有一定的影响。

### (3) 原料的颗粒度大小

用氯化锌法生产粉末状活性炭时，木屑颗粒度在3.33～0.38mm (6～40目)对产品质量未观察到显著的影响。

表7-4 原料木屑颗粒度大小对氯化锌法生产成型颗粒活性炭性能的影响

木屑的颗粒度 (mm)	锌屑比为80%时		锌屑比为200%时	
	强度(%)	颗粒密度(g/cm <sup>3</sup> )	强度(%)	颗粒密度(g/cm <sup>3</sup> )
<0.2 5	93	0.732	83	0.464
0.4～0.6	91	0.728	86	0.458
0.8～1.0	91	0.726	85	0.472
1.6～2.0	86	0.658	85	0.475

### 3. 活化温度和时间

活化温度对活化反应速度、产品活性炭的性质及活化剂氯化锌的消耗量都有直接的影响。随着活化温度的提高，活化反应速度加快，活化过程需要的时间减少。

活化过程所需要的时间随活化装置的种类而异。通常，氯化锌法生产活性炭时，用间歇式平板炉进行炭活化需要2.5~4h，用连续式回转炉则仅需30~45min。

表7-5 活化温度对氯化锌法活性炭性质的影响

锌屑比 (%)	活化温度 (°C)	在下列相对压下的吸苯率 (mg / g)		耐磨强度 (%)	颗粒密度 (g / cm <sup>3</sup> )	比 孔 容 积 (cm <sup>3</sup> / g)			
		0. 12	0. 91			微孔	过渡孔	大孔	合计
80	400	451	538	88	0. 634	0. 513	0. 099	0. 384	0. 996
	500	588	544	87	0. 615	0. 555	0. 063	0. 425	1. 043
	600	466	612	88	0. 630	0. 529	0. 053	0. 430	1. 012
	700	421	454	92	0. 658	0. 478	0. 038	0. 454	0. 970
	800	409	430	93	0. 709	0. 462	0. 024	0. 398	0. 877
200	400	476	825	88	0. 499	0. 542	0. 390	0. 430	1. 490
	500	596	956	76	0. 405	0. 678	0. 410	0. 789	1. 886
	600	592	910	80	0. 427	0. 674	0. 361	0. 756	1. 791
	700	562	820	85	0. 451	0. 638	0. 294	0. 738	1. 670
	800	533	756	87	0. 501	0. 606	0. 254	0. 568	1. 441

为了生产吸附能力好的活性炭产品，活化温度以**500°C**左右为宜；若需提高活性炭的耐磨强度，则应适当提高活化温度。

### (三) 氯化锌活化法生产活性炭的特点

氯化锌活化法生产活性炭时，原料的利用率高，2.5t绝干木屑就能生产1t活性炭，仅为气体活化法的1/3到1/4；其活化温度为500℃左右，也比气体活化法低。制成的活性炭产品过渡孔发达，对焦糖之类大分子物质的吸附能力好，液相吸附速度快，适用于液相吸附；而气体活化法制成的活性炭微孔发达，对碘之类小分子物质和低浓度的有机溶剂蒸汽的吸附能力大，适用于气相吸附。

但是，氯化锌活化法生产活性炭时，对设备的耐腐蚀性能的要求很高；生产过程中产生的废气和废水必须妥善处理，以防止对环境造成污染。氯化锌法生产活性炭的上述特点，在很大程度上也适用于磷酸活化法及其他化学药品活化法。

## 二、氯化锌活化法生产活性炭的典型工艺

主要用于生产粉末状活性炭，也可以生产颗粒活性炭。

### (一) 氯化锌活化法生产粉末状活性炭

#### 1. 工艺流程

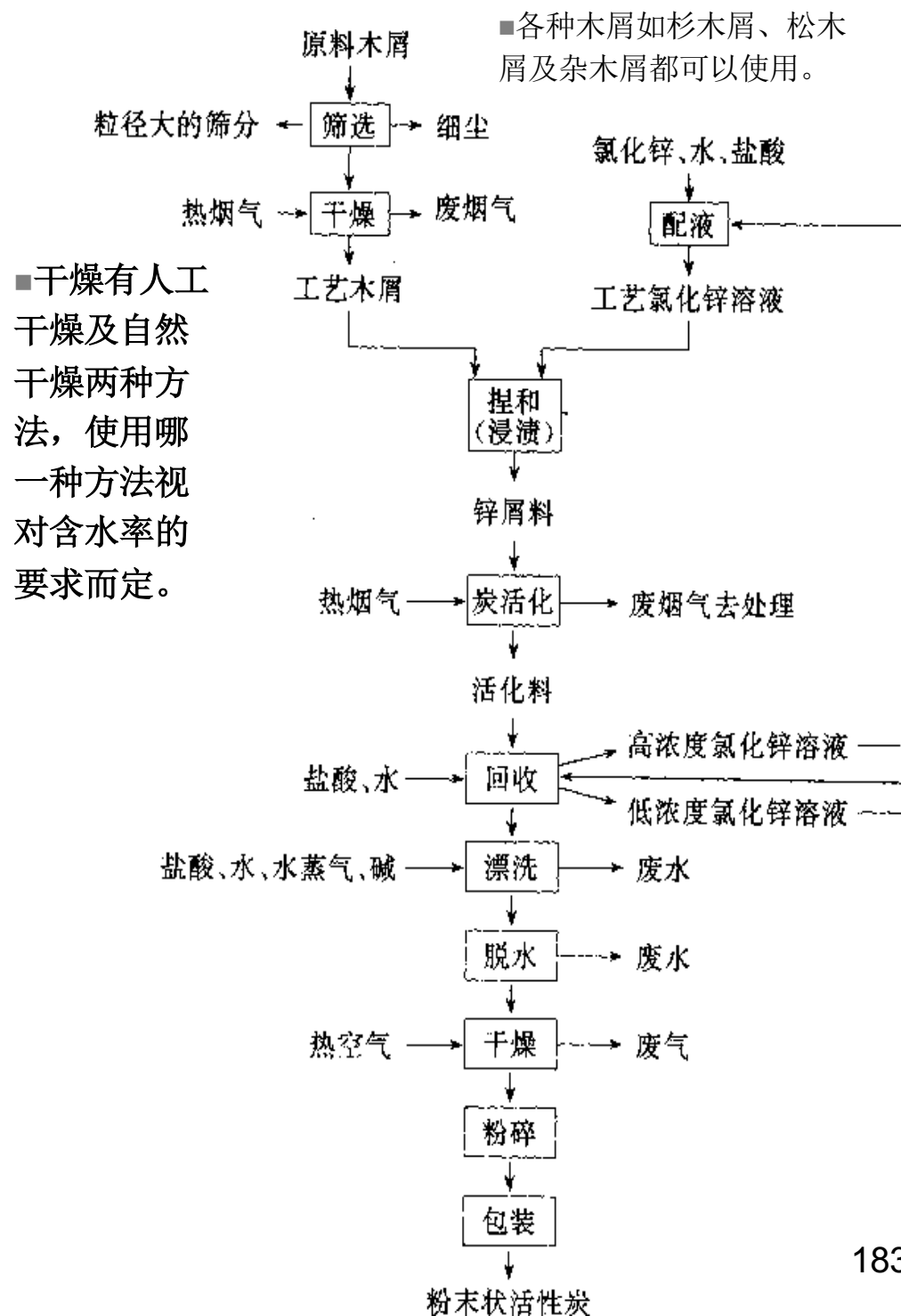
氯化锌活化法生产粉末状的工艺流程如图7-16。

## (1) 木屑的准备

经过筛选及干燥处理的木屑称作工艺木屑，其粒度应在6~40目(3.33~0.38mm)，含水率应符合工艺要求。

筛选使用双层振动筛，筛分出粒径大的树皮、木片及细小的尘埃等杂质，使工艺木屑的粒度趋于均匀一致。

图7-11 氯化锌活化法生产粉末状活性炭示意流程



## (2) 氯化锌溶液的配制

氯化锌溶液是由工业氯化锌、水及工业盐酸配制成的具有特定浓度和pH值的氯化锌水溶液，其浓度和pH值随所生产的活性炭种类而异。

工业氯化锌是白色粉末状固体。相对密度为2.91(25℃)，熔点313℃，沸点732℃。易溶于水，暴露在空气中时容易吸湿潮解；100g水在20℃时能溶解368g氯化锌，100℃时能溶解614g。在水中的溶解热为65.82kJ / mol。

浓氯化锌水溶液黏性很大，约为同温下水的100倍。除水以外，氯化锌还可以在有机溶剂中溶解。氯化锌的饱和蒸汽压在400℃以上时，随着温度的升高而迅速增加。



表7-6 氯化锌的饱和蒸汽压与温度的关系

温度(°C)	428	508	610	689	732
氯化锌饱和蒸汽压 (×133. 32Pa)	1	10	100	400	760

表7-7 氯化锌活化剂的规格

项 目	规 格	项 目	规 格
氯化锌(%) ≥	96	碱金属(%) ≤	1
重金属(%) ≤	0.001	水不溶物(%) ≤	0.5
铁盐(%) ≤	0.01	锰次氯酸根	无反应
硫酸盐(SO <sub>4</sub> )(%) ≤	0.01		

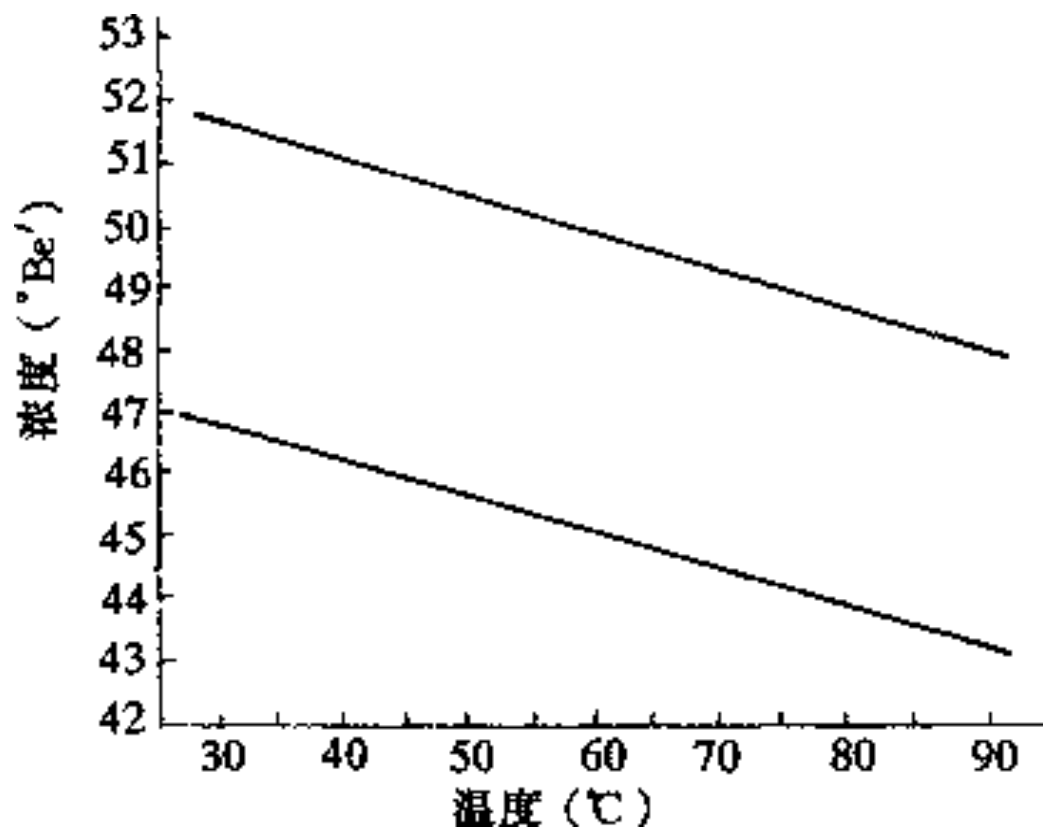


图7-12 温度对氯化锌水溶液浓度的影响

注意：对于同一种浓度的氯化锌溶液而言，其波美度的数值随着溶液温度的升高而减少。

## 工艺氯化锌溶液的配置方法

将工业氯化锌粉末溶解在水中或回收工段回收的高浓度氯化锌溶液中，达到规定的浓度数值以后，再用工业盐酸将溶液的pH值调节到规定数值。所配制的工艺氯化锌溶液的浓度随生产的活性炭品种而异。

通常，生产吸附大分子类杂质用的活性炭，即平均孔隙半径比较大的活性炭，应使用浓度较高的氯化锌溶液；反之，则用浓度较低的溶液。

活性炭用途	氯化锌的重量浓度	pH值
糖液脱色用	50.6%~58.2% (相当于50~57 ° Be' / 60°C)	3~3.5
药品类脱色精制用活性炭	45.3%~47.4% (相当于45~47 ° Be' / 60°C)	1~1.5

为了便于测定，生产上常用波美度(° Be')表示氯化锌溶液的浓度。

表7-8 氯化锌水溶液的波美度与相对密度和百分浓度之间的关系(15.6°C)

波美度(°Be')	相对密度	百分浓度(%)	波美度(°Be')	相对密度	百分浓度(%)
0	1. 0000	0	49	1. 5104	46. 37
1	1. 0069	0. 76	50	1. 5263	47. 43
10	1. 0741	7. 91	51	1. 5426	48. 48
20	1. 1600	16. 98	52	1. 5591	49. 54
30	1. 2609	26. 90	53	1. 5761	50. 60
35	1. 3182	31. 93	54	1. 5934	51. 65
40	1. 3810	36. 98	55	1. 6111	52. 72
41	1. 3942	38. 02	56	1. 6292	53. 80
42	1. 4078	39. 05	57	1. 6477	54. 88
43	1. 4216	40. 09	58	1. 6667	55. 97
44	1. 4356	41. 12	59	1. 6860	57. 06
45	1. 4500	42. 16	60	1. 7059	58. 15
46	1. 4646	43. 21	62	1. 7470	60. 30
47	1. 4796	44. 26	65	1. 8125	63. 52
48	1. 4948	45. 32	70	1. 9333	69. 36

在15.6℃温度下，氯化锌溶液的波美度(° Be')与相对密度( $\gamma$ )之间，还存在下列关系式：

$$^{\circ} \text{Be}' = 145 - 145 / \gamma$$

工艺氯化锌溶液除了按照上述方法由工业氯化锌进行配制以外，也可以通过金属锌与盐酸按下列反应制备：

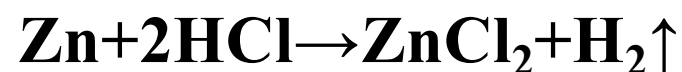


表7-9 对盐酸的质量要求

项 目	规 格
氯化氢含量(%) $\geq$	28
重金属(%) $\leq$	0.005
铁(%) $\leq$	0.02

**氯化锌和盐酸都具有毒性和腐蚀性。**吸入氯化锌或氯化氢的蒸汽或烟雾会导致鼻膜和呼吸道的损伤；人体直接接触氯化锌固体、氯化锌水溶液或盐酸时，都会造成皮肤灼伤或溃烂。因此，进行有关作业时，应穿戴劳保防护用品，并谨慎操作。

### (3) 捏和或浸渍

捏和是通过捏和机的挤压和剪切力，使工艺木屑与工艺氯化锌水溶液搅拌混合均匀，并加速溶液向木屑颗粒内部渗透的操作。

捏和机有连续式和间歇式两种。它们通常都是通过机壳内一对平行的之字状搅拌臂，以相反的方向转动进行工作的。

捏和或浸渍时，使用的工艺木屑与工艺氯化锌溶液的重量之比称作料液比。工艺中规定的锌屑比就是通过控制料液比达到的。

使用间歇式炭活化炉生产活性炭时，常用浸渍或人工拌料的方法代替捏和操作。

浸渍法是在耐酸材料制作的浸渍池中，将工艺木屑用工艺氯化锌溶液浸渍8h以上，供炭活化使用。

人工拌料法是用人工将工艺木屑与工艺氯化锌溶液拌和均匀后，存放一段时间供炭活化使用。

这两种方法主要靠人工操作，劳动强度大，浸渍时间长，但可以使用含水率较大的原料木屑进行生产。

捏和或者浸渍以后的物料称作锌屑料，供炭活化使用。



生产糖液脱色用活性炭及工业用活性炭时，捏和操作工艺条件的一例见表7-26。

表7-10 捏和操作工艺条件之一例

项 目	指 标	
	糖液脱色用活性炭	工业用活性炭
工艺氯化锌溶液		
浓度(°Be ' / 60°C)	50~57	45~47
pH值	3~3. 5	1~1. 5
工艺木屑含水率(%)	1 5	1 5
料液比	1: 4~5	1: 3
捏和时间(min)	10~15	10~15

#### (4) 炭活化

常用的炭活化装置有连续式回转炉和间歇式平板炉两种。

间歇操作的平板炉**优点**：结构简单、容易建造及活化剂氯化锌或磷酸的消耗量较低；

**缺点**：手工操作，劳动强度大，特别是炭活化过程中生成的废气难以集中处理，不容易解决对周围环境的污染问题。

以回转炉炭活化为例：

用于化学药品活化法生产活性炭的回转炉有内热式和外热式两种。

目前我国使用的是内热式回转炉，其结构的一例如图7-18。

■用氯化锌活化法生产糖液脱色用活性炭的回转炉炉膛内，**需要设置用链条串联着的刮刀**，以防止物料粘接在炉壁上形成堵塞事故。

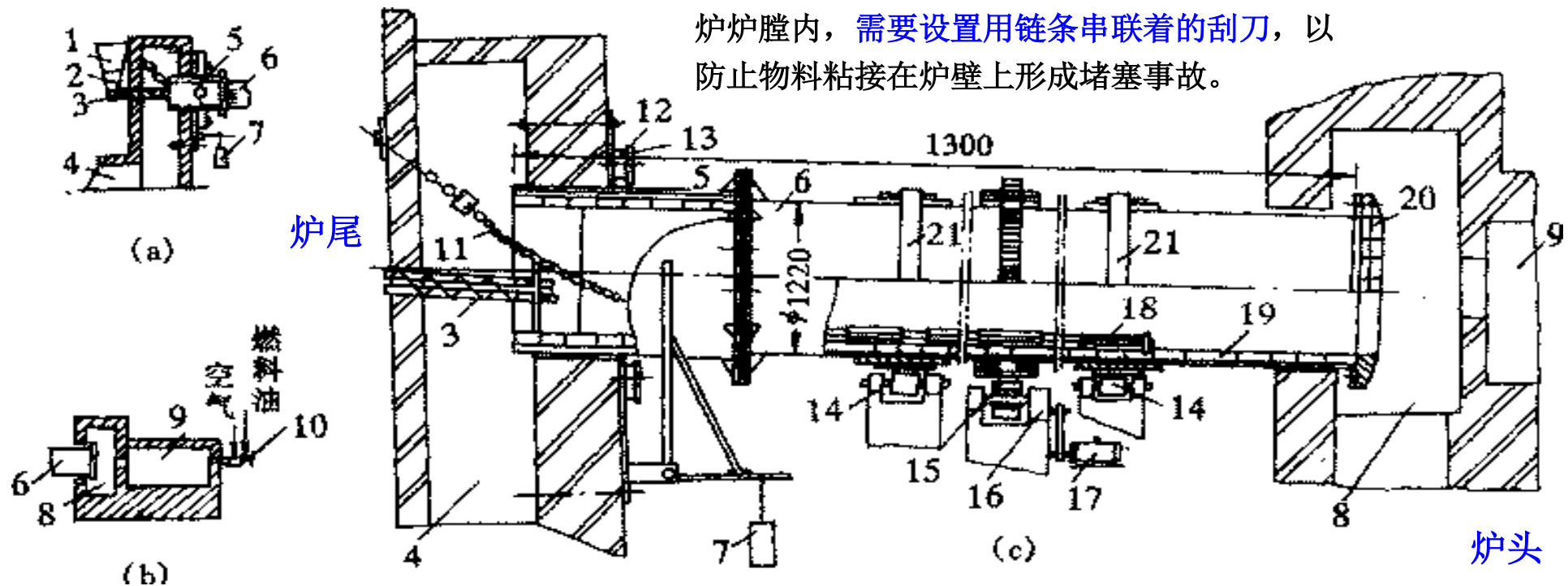


图7-13化学药品活化法生产活性炭的内热式回转炉之一例

**(a)炉尾全貌 (b)炉头全貌 (c)炉本体及其安装**

1. 加料斗 2. 圆盘加料器 3. 螺旋进料器 4. 烟道 5. 套筒 6. 炉本体 7. 平衡锤 8. 出料室 9. 燃烧室 10. 烧嘴 11. 链条 12. 密封填料 13. 压圈 14. 托轮 15. 回转齿轮 16. 变速器 17. 电动机 18. 刮刀 19. 耐火砖 20. 炉头异形耐火砖 21. 支承轮

主要结构与前述气体活化法生产活性炭的内热式回转炉相似，由炉头、炉尾及炉本体三部分构成。两者的主要区别有下列几方面：它没有水蒸气预热及供给装置；进料装置改用螺旋进料器，出料则直接落入炉头出料室中。

炭活化时，捏和后的锌屑料从加料斗经圆盘加料器计量后，用螺旋进料器连续不断地加入炉本体的炉膛中，随着炉本体的转动而逐渐由炉尾向炉头运动。

在运动过程中，与炉头燃烧室生成的高温烟道气接触升温并完成炭活化反应，转变成活化料，最后落入炉头出料室，定期取出送至后处理车间进行进一步加工。

活化过程中生成的废烟气从炉尾烟道导出，经废气处理系统处理后排放。炭活化过程中，物料中的氯化锌和盐酸在高温作用下不断挥发并随烟气排出。为了减少氯化锌的损失，除了严格控制炭活化的温度、压力之类操作条件以外，对回转炉排出的废烟气应进行有效的处理。否则，污染环境。

内热式回转炉进行炭活化时，主要操作条件见表7-27。

表7-11 内热式回转炉生产氯化锌法活性炭的主要操作条件

项 目	指 标	项 目	指 标
炉头热烟道气温度(°C)	700~800	炉膛的物料容积充填系数(%)	15~20
活化区物料温度(°C)	500~600	物料在炉膛内经过的时间(min)	30~45
炉尾废烟气温度(°C)	200~300	炉本体回转速度(rpm)	1~3
炉膛内的压力(Pa)	略呈负压		

用内径1m、长度15m的回转炉进行炭活化时，每年可生产粉末状活性炭500~800t。

## 活化料中活化剂氯化锌的回收

氯化锌法生产出来的活化料中，含氯化锌、氧化锌之类含锌化合物达70%~90%，活性炭部分仅占活化料重量的10%~30%，因此不能直接作为活性炭使用。必须从活化料中回收活化剂氯化锌供反复使用，同时让活性炭从活化料中分离出来，这种操作称作回收。

**回收的原理：**是用水及少量的盐酸进行萃取（浸提），让活化料中的氯化锌及氧化锌之类含锌化合物溶解下来。

回收使用的设备是回收桶或回收池，两者的操作方法相似。下面以某厂所使用的回收桶为例，对回收的方法进行说明。

回收桶由钢板外壳制作的圆筒体，内衬辉绿岩板之类耐酸材料以防腐蚀。底部为锥形，具有假底。

操作时，从加料口加入一定量的活化料，再加入上一批回收时保存下来的浓度最高的氯化锌“梯度液”，直至浸没活化料料面为止，而后加入活化料重量5%左右的工业盐酸。

加料完毕后，定期进行搅拌，促进回收能够均匀地进行。

活化料中的固体氯化锌便逐渐溶解到回收液中；同时，活化料中的氧化锌与盐酸按下式反应，也由不溶于水的状态转变成可以溶解的氯化锌而溶解到回收液中。

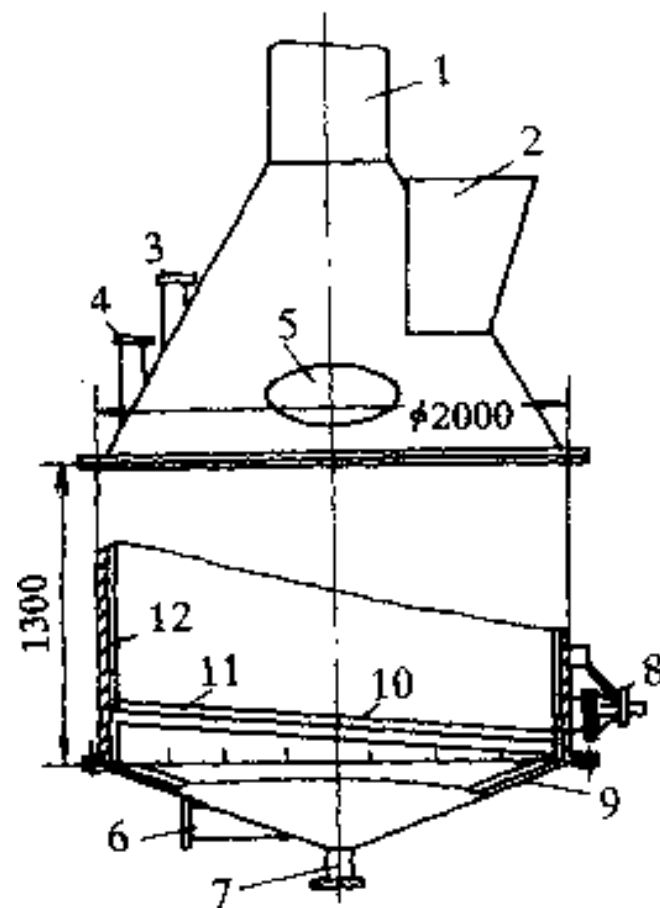


图7-14 回收桶的结构

- |          |         |          |
|----------|---------|----------|
| 1. 排气管   | 2. 加料口  | 3. 盐酸入口  |
| 4. 回收液入口 | 5. 搅拌孔  | 6. 回收液出口 |
| 7. 排污口   | 8. 炭料出口 | 9. 钢板外壳  |
| 10. 假底   | 11. 滤布  | 12. 耐酸内衬 |



第一次回收得到的回收液中，氯化锌的浓度可达40～56° Be' / 60°C，送至配液工段供配置工艺氯化锌溶液使用。

再将上一批回收时保存下来的氯化锌“梯度液”，按照由浓到稀的顺序，依次加入回收桶中对活化料反复进行回收，并将回收得到的回收液分别贮存在梯度液贮槽中，供下一批活化料进行回收时使用。

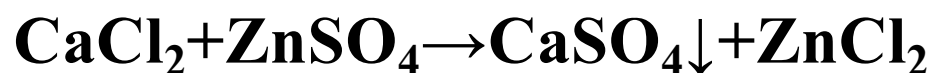
最后，将水加入回收桶中，回收活化料中残存的氯化锌。得到的回收液也贮存在梯度液贮槽中供下一批使用，直至物料中的氯化锌含量小于1%或回收液的浓度低于1° Be'为止。

每一批活化料通常需要如此反复地回收6～8次，共计需要1.5～4h。

在回收过程中，其他一些金属化合物也会与盐酸反应，转变成可溶性的盐类而进入回收液中。含量会不断累积增加，会影响产品活性炭的质量。应及时处理。

**处理方法：**向回收液中加入一定数量的硫酸锌，让它与可溶性氯化钙之类杂质生成硫酸钙之类沉淀，再过滤除去。

即：



## (5) 漂洗

漂洗包括酸处理、水洗和调节pH值三个步骤。

目的是降低活化料中的铁及其他杂质含量，提高纯度，让产品活性炭的铁盐、氯化物、灰分及pH值等指标，达到质量标准的规定。

漂洗的设备与操作，与气体活化法生产不定型颗粒活性炭的酸洗及水洗类似。

## (6) 脱水、干燥、包装

与气体活化法生产不定型颗粒活性炭时相似。

在漂洗和脱水工序中排出的废水，含有细微的活性炭粉末，进行沉淀回收，最后将废水进行处理以后排放。

### 3. 主要原材料消耗定额及产品质量标准

#### (1) 主要原材料消耗定额

表7-12 氯化锌活化法生产1t粉末状活性炭的主要原材料消耗定额

项 目	指 标	
	回转炉	平板炉
木屑(含水率<40%)(t)	约3.5	约3.5
工业氯化锌(t)	0.5~0.6	0.25~0.4
工业盐酸(t)	1.0	1.0
水蒸气(t)	1~1.5	1~1.5
燃料煤(t)	V	7.5
电(kW·h)	500~800	300~500
水(t)	60~100	60~100

## (2) 产品质量标准

用氯化锌法生产的粉末状活性炭有许多品种，如糖液脱色用活性炭、工业炭、针剂炭、水处理炭等。

表7-13 GB / T13803.3—1999糖液脱色用活性炭质量标准

项 目	指 标		
	优级品	一级品	二级品
A法焦糖脱色率①(%) ≥	1 00	90	80
B法焦糖脱色率(%) ≥	1 00	90	80
水分②(%) ≤	1 0. 0	10.0	10.0
pH 值	3.0~5.0	3.0~5.0	3.0~5.0
灰分含量⑧(%) ≤	3.0	4.0	5.0
酸溶物(%) ≤	1.00	1.50	2.00
铁含量(%) ≤	0.05	0.10	0.15
氯化物含量(%) ≤	0.20	0.25	0.30

①A法焦糖脱色率与B法焦糖脱色率任取其一为脱色率指标。

②水分以10%为核算标准。

⑧磷酸法生产的活性炭灰分可在7%~9%(不论何级)。

### 三、其他化学药品活化法生产活性炭

#### (一) 磷酸活化法生产活性炭

磷酸及磷酸钠之类磷酸盐具有与氯化锌相类似的活化能力。用它们的水溶液浸渍含碳原料后进行炭活化时，通过磷酸或磷酸盐的脱水作用，能生成孔隙结构非常发达的活性炭。

磷酸有正磷酸、偏磷酸、焦磷酸及聚磷酸几种。一般所说的磷酸是指正磷酸，作为生产活性炭的活化剂使用的也是正磷酸。

工业用商品磷酸是含水分的正磷酸，为浓稠液体，正磷酸含量约85%(57~58° Be')。例如，85%的食用磷酸可以作为生产活性炭的活化剂。

表7-18 磷酸水溶液的主要性质

浓 度(%)		密 度		沸点(°C)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\rho_{25}(\text{g} / \text{cm}^3)$	温度系数( $-\text{d}\rho / \text{d}t$ )	
0	0	0. 9971		1 00. 0
5	3. 62	1. 0241	0. 000 29	1 00. 1
10	7. 24	1. 0523	0. 000 34	1 00. 2
20	14. 49	1. 1129	0. 000 38	1 00. 8
30	21. 73	1. 1794	0. 000 45	1 01. 8
50	36. 22	1. 3334	0. 000 59	1 08
75	54. 32	1. 5725	0. 000 73	1 35
85	61. 57	1. 6850	0. 000 78	1 58
100	72. 43	1. 8741	0. 000 84	2 61
115	83. 29	2. 044	0. 000 90	



用磷酸作活化剂生产活性炭的工艺步骤与氯化锌法相似。即将浓度为85%左右的工业磷酸用水稀释至一定浓度后，与原料木屑混合浸渍或捏和，而后在400~500 °C下炭活化。

得到的活化料经回收、水洗、脱水、干燥、粉碎及包装，便制成粉末状活性炭。

生产糖液脱色用活性炭时，使用浓度40~44° Be'的磷酸水溶液，料液比为1:2.4~2.6。

磷酸也可以反复回收使用。通过控制磷酸与绝干木屑的用量比，即控制浸渍或捏和时磷酸溶液的浓度和用量的方法，可以调节产品活性炭的孔隙结构和吸附特性。

试验表明，活化温度对磷酸活化法活性炭的性能也有显著影响。在105~110℃下干燥3h的松木木屑，用50%的磷酸溶液，按磷酸与绝干木屑的重量比为170%的比例浸渍后，在温度为400~700℃下进行炭活化，所制得活性炭的性质见下表。

表7-19 活化温度对磷酸法活性炭性质的影响

活化温度 (°C)	得率(%)	灰分(%)	微孔容积 (ml/g)	比孔容积 (ml/g)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)
400	35.3	2.16	0.215	0.296	470
500	34.7	3.85	0.434	1.008	1190
600	34.4	5.16	0.459	1.053	1270
700	32.8	6.08	0.470	0.948	1250

磷酸活化法每生产1t粉末状活性炭:

需绝干木屑	2~2.5t
85%的工业磷酸约	0.3t
燃料煤	3.5~4t
电	500~800kW·h
水	60~80t

活性炭的得率较高，炭活化的温度较低，活化料漂洗时不需要加盐酸，炭活化产生的废烟气对环境的危害程度大大减轻；生产糖液脱色用活性炭效果较好，生产其他炭种效果欠佳；活性炭的灰分含量往往较高。

此外，磷酸对炭化后的原料也有一定的活化能力，因此，可以作为气体活化法生产活性炭的辅助活化剂使用。

## (二) 其他化学药品活化法

除了氯化锌和磷酸以外，硫化钾、硫酸钾、氯化钙以及其他一些具有脱水、氧化、侵蚀性能的化学药品，也可以作为生产活性炭的活化剂使用，但是工业上很少使用。

例如，用硫酸钾和硫化钾的水溶液浸渍木屑，在800～900℃下进行炭活化以后，再经过回收、盐酸脱硫、水洗、二氧化碳气体脱硫、水洗、干燥等处理以后，也能生产出纯度很高的药用活性炭。

但由于该法的工艺步骤多、操作复杂，活性炭得率仅占绝干原料木屑重量的8%左右，成本高，工业上用的很少。