

# 活性炭的制备及在水处理中的应用初探

胡志强 崔方

南京国能环保工程有限公司 江苏南京 210000

DOI号: 10.18686/bd.v1i4.297

**[摘要]** 活性炭具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积, 这些特点使其具有很强的吸附能力, 被广泛应用于污水处理中。本文介绍了近年来制备活性炭的常用方法, 并对活性炭处理污水中有机物、重金属、含氮化合物等方面的应用进行了介绍。着重介绍了提高活性炭吸附性能的有效途径及其在净水处理、气相吸附等方面的应用研究进展, 并指出了活性炭应用领域中有待解决的问题和今后的发展方向。

**[关键词]** 活性炭; 物理活化; 化学活化; 污水处理

## 1. 活性炭的分类

### 1.1 按原料来源分

木质活性炭(如椰壳活性炭、杏壳活性炭、木质粉炭等)、矿物质原料活性炭(各种煤和石油及其加工产物为原料制成的活性炭)、其它原料制成的活性炭(如废橡胶、废塑料等制成的活性炭)。

### 1.2 按制造方法分

#### 1.2.1 化学法活性炭(化学炭)

将含碳原料与某些化学药品混合后进行热处理, 制取活性炭的方法叫化学法。用化学法生产的活性炭称为化学法活性炭或化学炭。可以作为化学法的化学药品又称作活化剂, 活化剂有氯化锌、氯化钙、碳酸钾、磷酸、磷酸二氢钾、硫化钾、硫酸、氢氧化钾、氢氧化钠、硼酸等, 总之许多酸、碱、盐都可以用作活化剂, 主要从活性炭的性能和经济性来考虑采用何种活化剂。

一般说来, 化学炭的孔隙中次微孔、中孔(即孔直径或孔宽大于1.5纳米的孔隙)较发达, 主要用于液相吸附精制和溶剂回收的气相(蒸汽)吸附场合。

化学法制造活性炭由于加入了化学药品在制造过程中应当极其重视环境保护以及产品中可能存在微量非原料带入的元素的影响问题。

#### 1.2.2 物理法活性炭

以炭为原料用水蒸汽、二氧化碳、空气(主要是氧)或它们的混合物(烟道气)为活化介质, 在高温下(600~1000℃)进行活化制取活性炭的方法叫物理法。物理法制造的活性炭叫物理法活性炭, 也称作物理炭。

一般说来物理炭的微孔(孔直径或孔宽小于1.5纳米

的孔隙)发达, 主要用于气相吸附场合或小分子液相吸附场合。

#### 1.2.3 化学—物理法或物理—化学法活性炭

在了解化学炭和物理炭的同时, 还应当提及化学—物理法或物理—化学法活性炭。选用不同的原料和采用不同的化学法与物理法的组合可以对活性炭的孔隙结构进行调控, 从而制取许多性能不同的活性炭。这种化学—物理法或物理—化学法在许多年来及今后相当长时期内世界各国活性炭工作者非常关注的活性炭制取方法。

### 1.3 按外观形状分

#### 1.3.1 粉状活性炭

一般将90%以上通过80目标筛或粒度小于0.175mm的活性炭通称粉状活性炭或粉状炭。粉状炭在使用时有吸附速度较快, 吸附能力使用充分等优点, 但需专有的分离方法。随着分离技术的进步和某些应用要求的出现, 粉状炭的粒度有越来越细化的倾向, 有的场合已达到微米甚至纳米级。

#### 1.3.2 颗粒活性炭

通常把粒度大于0.175mm的活性炭称作颗粒活性炭。颗粒活性炭又分为下列几种:

##### 1.3.2.1 不定型颗粒活性炭

不定型颗粒活性炭一般由颗粒状原料经炭化、活化, 然后破碎筛分至需要粒度制成, 也可以用粉状活性炭加入适当的粘结剂经适当加工而成。

##### 1.3.2.2 圆柱形活性炭

圆柱形活性炭又称柱状炭, 一般由粉状原料和粘结剂经混捏、挤压成型再经炭化、活化等工序制成。也可以用粉

工程设计不经济或存在安全隐患; 本文通过对PKPM-JC-CAD中这些容易被忽视的参数及软件理解加以总结, 便于广大设计人员在实际工程设计中合理运用。

## 参考文献

[1] 刘民易、赵兵. JCCAD基础设计中“PM恒+活”与“SATWE恒+活”的区别. [J]. PKPM新天地, 2010.2

[2] 李国胜. 混凝土结构设计禁忌及实例. [M] 中国建筑工业出版社, 2010

[3] 中国建筑科学研究院建筑工程软件研究所著. PKPM基础设计软件功能详解. [M] 中国建筑工业出版社, 2010

[4] 建筑地基基础设计规范. GB 50007-2011 [S]

状活性炭加粘结剂挤压成型。柱状炭又有实心和中空之分,中空柱状炭是柱状炭内有人造的一个或若干个有规则的小孔。

### 1.3.2.3 球形活性炭

球形活性炭顾名思义是圆球形的活性炭,它的制取方法与柱状炭类似,但有成球过程。也可以用液态含碳原料经喷雾造粒、氧化、炭化、活化制成,还可以用粉状活性炭加粘结剂成球加工而成。球形活性炭也有实心 and 空心球形活性炭之分。

### 1.3.3 其它形状的活性炭

除了粉状活性炭和颗粒活性炭两大类外,还有其他形状的,如活性炭纤维、活性炭纤维毡、活性炭布、蜂窝状活性炭、活性炭板等等。

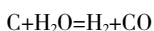
## 2. 活性炭的制备

目前,活性炭的制备方法主要有物理活化法、化学活化法。

### 2.1 物理活化法

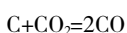
物理活化法是将炭化材料在高温下水蒸气、二氧化碳或空气等氧化性气体与炭材料发生反应,在炭材料内部形成发达的微孔结构。物理法一般使用水蒸气、二氧化碳、烟道气等作为活化剂,已在我国得到了广泛应用。由于物理活化法在制备过程中不引入化学试剂,所以用物理活化法制得的活性炭用途较广泛。物理活化反应的实质是碳的氧化反应。首先对原料进行炭化,即含碳有机物在热的作用下发生分解,非碳元素以挥发分的形式逸出,制得炭化料;然后将炭化料加热到合适温度并通入活化气体与炭发生活化反应,使炭化料的孔径疏通,进而扩大、发展,形成孔隙发达的微晶结构的活性炭。生产中炭化温度一般为 $600^{\circ}\text{C}$ ,活化温度一般在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之间。一般认为活化反应在活性炭细孔形成过程中有3个作用:①开孔作用,②扩孔作用,③某些结构经选择性活化而生成新孔。

水蒸气活化的反应方程式为:



此活化反应为吸热反应,应由外部供热,故多用过热水蒸气,在 $750\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 和隔绝氧的条件下完成,因为氧的存在会使碳烧失,所以用水蒸气活化法制得的活性炭得率较低。

二氧化碳活化反应为:



此反应也是吸热反应,反应温度比水蒸气活化还要高,达 $850\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。物理活化法具有环境污染小,产品用途广泛等优点。

### 2.2 化学活化法

化学活化法是指把化学试剂加入原料中,在惰性气体或氮气介质中进行热处理,氢和氧有选择地或完全从含碳材料中清除,与此同时进行炭化和活化的二种方法。常用的化学活化试剂有氯化锌、磷酸、碳酸钾和硫酸等。

### 2.2.1 氯化锌活化法

氯化锌法是将各种含碳原料与氯化锌均匀混合后,在适宜的温度下,经过炭化、活化、回收化学药品、漂洗、干燥、粉碎等过程制取活性炭的一种方法。氯化锌法在国内通常以木质材料作原料,在木质原料中添加氯化锌使其发生热分解。其中,纤维素与半纤维素比较容易分解,木质素较难。氯化锌法制备活性炭的特点是:①活化温度较低,一般最适合的活化温度为 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ ;②所生成碳的基本微晶较小,可以促进多孔型结构发展;③氯化锌法制备活性炭的得率较高,一般可达到40%(绝对干原料),约有80%的碳转到活性炭中来,从而提高原料的利用率;④可以通过调节氯化锌用量,来调节所产活性炭的孔隙结构。如生产糖用炭时固体木屑与固体锌之比为 $1:1.6\sim 2$ ,而生产药用炭时比例调为 $1:1\sim 1:3$ ,即氯化锌用量大时,孔径向增大(过渡孔)的方向变动;⑤氯化锌作为活化剂可以回收,循环使用,节约了生产成本。

### 2.2.2 磷酸活化法

磷酸法是将各种含碳原料与磷酸均匀混合(或浸渍)后,在适宜温度下,经过炭化、活化、回收化学药品、漂洗、干燥、粉碎等过程制取活性炭方法。磷酸法生产活性炭具有环境污染程度轻和生产成本低等优点,已经成为当今活性炭工业中化学活化法的主要生产工艺之一。磷酸作为活化剂时,磷酸在活化过程中既具有脱水的作用也起到了酸催化的作用,磷酸进入原料的内部与原料的无机物生成磷酸盐,使原料膨胀,碳微晶的距离增大。通过洗涤除去磷酸盐,可以得到发达的孔结构。同时,磷酸对于已经形成的碳能起进一步缓慢氧化的作用,侵蚀碳体而造孔。磷酸活化过程中气体介质起着关键的作用。氧对磷酸活化法有着重要的作用,能提高活性炭的比表面积。所以,在磷酸活化法制备活性炭的过程中可以在气体介质中加入适当的氧气。氧气-磷酸活化法对产品性能的影响因素主要是活化温度、活化时间、活化剂的浓度、浸渍时间、物料比等<sup>[1]</sup>。

### 2.2.3 氢氧化钾活化法

活化过程中,一方面通过生成碳酸钾消耗碳使孔隙发展;另一方面,当活化温度超过金属钾沸点( $762^{\circ}\text{C}$ )时,钾蒸气会扩散入不同的碳层,形成新的孔结构,气态金属钾在微晶的层片间穿行,撑开芳香层片使其发生扭曲或变形,创造出新的微孔。由于高比表面积的吸附剂随着环保要求的日益强烈而备受重视,因而高比表面积的活性炭生产工艺的研究也是各研究机构的热点之一。以氢氧化钾等碱性化合物作为活化剂对氧化反应有促进作用,在活性炭的活化过程中,能够分解产生二氧化碳等气体,这些气体能够起到进一步的活化作用,能够大大的增加活性炭的比表面积,从而提高活性炭的质量和吸附性能。制得的活性炭比表面积可以达到 $4000\text{m}^2/\text{g}$ ,因而制备高比表面积的活性炭大多采用以氢氧化钾为活化剂。

### 2.2.4 其它化学活化法

在化学活化法制备活性炭方法中,除氯化锌法、磷酸法和氢氧化钾法外还可用碳酸钾、氢氧化钠、氯化铵、硫酸、硫化氢、硫化钾、白云石等作为活化剂来制备性能各异的优质活性炭。其具体工艺及机理因活化剂不同而有所差异。

### 3. 活性炭在水处理中的应用

#### 3.1 活性炭吸附净水原理

活性炭是一种非极性吸附剂。活性炭吸附水中溶质分子是一个复杂的过程,是几种力综合作用的结果,包括离子吸引力、范德华力、化学杂和力。根据吸附的双速率扩散理论认为,吸附是一个由迅速扩散和缓慢扩散两阶段构成的双速过程,迅速扩散在数小时内即完成,发挥了60%~80%活性炭的吸附容量。迅速扩散是溶质分子在碳粒内沿径向均匀分布的阻力小的大孔隙中扩散的过程。这些大孔隙产生径向的扩散阻力。当分子从大孔进一步进入与大孔相通的微孔中扩散时,由于受到狭窄孔径所产生的很大阻力,从而极为缓慢。微孔也是在碳粒内均匀分布,但不构成径向的扩散阻力。影响粉末活性炭吸附的因素涉及溶质分子极性、分子量大小、空间结构,这一点取决于水源水质的特征。活性炭对不同的物质分子具有选择吸附性。

活性炭可适用于去除污水中大部分有机物(如芳香族化合物、有机氯化物),溶解的有机物通常可去除90%以上,生物需氧量BOD、化学需氧量COD一般可去除30%~60%;某些无机物(如某些重金属)。

#### 3.2 活性炭对城市给水的处理

水质标准最严格的是饮用水与上水源水的标准。对有毒成分、pH值、大肠菌、生物耗氧量等都要严格控制,不允许有致臭的有害物质。水臭有两方面原因,一是湖泊、水库等水源中的营养成分使浮游生物、藻类繁殖;另一原因是河川水源因工业废水、城市废水污染造成的。自来水用活性炭处理,可除去水中的有机杂质、各种臭味,它比用氯气、漂白粉处理效果更好。因为水中加入氯后能形成含氯碳氢化物,对人体有害。所以,在实际使用中常把这两种方法结合起来,活性炭做二级处理,这不但可以有效去除水中的臭物、有害物,而且可降低处理成本<sup>[2]</sup>。

#### 3.3 活性炭对工业废水的处理

炼油厂所排放的废水中含有硫、油类、酚等有机物,采用生化曝气池和木质颗粒炭移动床吸附塔综合处理,处理后排出的水中酚含量小于0.01mg/L,油含量小于0.5mg/L,硫化物含量无,符合地面水标准,化学耗氧量低于30mg/L。此外,活性炭对金属元素如汞、锌、银、镉、镍、钴等也有较强的吸附能力,能有效去除水中这些金属离子,也可以在废水中回收这些金属。活性炭在水处理中有着广阔前途。由于活性炭对水的预处理要求高,而且活性炭的价格昂贵,因此在废水处理中,活性炭主要用来去除废水中的微量污染物,以达到深度净化的目的。

##### 3.3.1 活性炭处理含铬废水

铬是电镀中用量较大的一种金属原料,在废水中六价

铬随pH值的不同分别以不同的形式存在。

活性炭有非常发达的微孔结构和较高的比表面积,具有极强的物理吸附能力,能有效地吸附废水中的Cr(VI)。活性炭的表面存在大量的含氧基团如羟基(-OH)、羧基(-COOH)等,它们都有静电吸附功能,对Cr(VI)产生化学吸附作用,完全可以用于处理电镀废水中的Cr(VI),吸附后的废水可达到国家排放标准<sup>[3]</sup>。

研究表明:溶液中Cr(VI)质量浓度为50mg/L,pH=3,吸附时间1.5h时,活性炭的吸附性能和Cr(VI)的去除率均达到最佳效果。

因此,利用活性炭处理含铬废水的过程是活性炭对溶液中Cr(VI)的物理吸附、化学吸附、化学还原等综合作用的结果。活性炭处理含铬废水,吸附性能稳定,处理效率高,操作费用低,有一定的社会效益和经济效益。

##### 3.3.2 活性炭处理含氰废水

在工业生产中,金银的湿法提取、化学纤维的生产、炼焦、合成氨、电镀、煤气生产等行业均使用氰化物或副产氰化物,因而在生产过程中必然要排放一定数量的含氰废水。活性炭用于净化废水已有相当长的历史,应用于处理含氰废水的文献报道也越来越多。但由于CN、HCN在活性炭上的吸附容量小,一般为3mgCN/gAC~8mgCN/gAC因品种而异,在处理成本上不合算<sup>[4]</sup>。

##### 3.3.3 活性炭处理含汞废水

活性炭有吸附汞和含汞化合物的性能,但吸附能力有限,只适宜于处理含汞量低的废水<sup>[5]</sup>。如果含汞的浓度较高,可以先用化学沉淀法处理,处理后含汞约1mg/L,高时可达2~3mg/L,然后再用活性炭做进一步的处理。

##### 3.3.4 活性炭处理含酚废水

含酚废水广泛来源于石油化工厂、树脂厂、焦化厂和炼油化工厂。经实验证明:活性炭对苯酚的吸附性能好,温度升高不利于吸附,使吸附容量减小;但升高温度达到吸附平衡的时间缩短。活性炭的用量和吸附时间存在最佳值,在酸性和中性条件下,去除率变化不大;强碱性条件下,苯酚去除率急剧下降,碱性越强,吸附效果越差<sup>[6]</sup>。

##### 3.3.6 活性炭处理含甲醇废水

活性炭可以吸附甲醇,但吸附能力不强,只适宜于处理含甲醇量低的废水。工程运行结果表明,可将混合液的COD从40mg/L降至12mg/L以下,对甲醇的去除率达到93.16%~100%,其出水水质可以满足回用到锅炉脱盐水系统进水的水质要求。

##### 3.3.7 炼油厂的深度处理

炼油厂含油废水,经隔油,气浮和生物处理后,在经砂滤和活性炭过滤深度处理。废水的含酚量从0.1mg/L(经生物处理后)降至0.005mg/L,氰从0.19mg/L降至0.048mg/L,COD从85mg/L降至18mg/L。

## 4. 结语

活性炭有着许多独特而优良的性能,如今它的应用与

我们的生活息息相关,而且广泛深入到各行各业。随着人们对环保日益重视,开发新的活性炭生产工艺除了要考虑环境污染的问题外,生产成本也是一项不可忽视的重要因素。因此,如何在利用活性炭的优良性能的同时兼顾其经济效益,成为现代活性炭技术的重要课题。

#### 参考文献

[1] 金博君. 活性炭在净水处理中的应用[J]. 黑龙江科技信息. 2012, 14: 42.

[2] 赵喜柱,王振强,贺启生,等. 浅谈活性炭在污水处理中的应用[J]. 内蒙古水利. 2012(3): 93-94.

[3] 李建民,刘培斌,魏炜,等. 臭氧-生物活性炭技术在再生水深度处理中的应用 [J]. 环境工程. 2012, 30 (004): 4-6.

[4] 田大年,丁润梅. 改性煤基活性炭负载铁在高氟水处理中的应用研究 [J]. 石油化工应用. 2012, 31 (5): 69-71.

[5] 刘海燕. 高比表面积活性炭的制备及其[J]. 1999.

[6] 李坤权,李焯,郑正,等. 高比表面生物质炭的制备,表征及吸附性能[J]. 环境科学. 2013, 1: 54.