

梁大明 主编

HONGGUO MEIZHI HUOXINGTAN

中国煤质活性炭



化学工业出版社

中国煤质活性炭

梁大明 主编



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

中国煤质活性炭/梁大明主编. —北京：化学工业出版社，2008. 7

ISBN 978-7-122-03395-6

I. 中… II. 梁… III. 煤质-活性炭-研究-中国
IV. TQ424. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 105108 号

责任编辑：戴燕红

文字编辑：冯国庆

责任校对：凌亚男

装帧设计：周 遥

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京云浩印刷有限责任公司

装 订：三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 14 1/4 字数 298 千字 2008 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：45.00 元

版权所有 违者必究

前言

活性炭是一种具有特殊微晶结构、孔隙发达、比表面积巨大、吸附能力强的功能性碳材料。作为优良的吸附剂、催化剂和催化剂载体，已广泛应用于制糖、医药、食品、化工、国防、农业以及人们的衣食住行中。近年来，随着世界经济的快速发展和人们生活水平的不断提高，防止环境污染、净化人类生存环境日益受到重视，而活性炭的使用是达到其目标的强有力手段之一，且其用量在近 20 年来以每年约 3%~5% 的速度递增。

作为以炭为主体的吸附剂，从理论上说，所有含碳材料均可用于活性炭的生产。早期活性炭生产主要采用的是木质原料，如木炭、炭化木屑等，随着活性炭制造技术的不断发展，特别是气体活化法技术的工业应用，坚果壳（其中主要是杏壳及椰壳）开始作为活性炭生产原料用于不定型颗粒活性炭的生产。第二次世界大战后，活性炭的应用领域日趋广泛，需求量不断扩大，以煤为原料生产的活性炭由于原料来源广泛、品种多、价格相对低廉，因而在活性炭总生产量中所占比重不断增多，进入 20 世纪 80 年代后，煤质活性炭年产量已占到世界活性炭年总产量的约 2/3，是目前乃至可以预见的将来活性炭行业发展最快的领域，也是应用范围最广、最具前景的活性炭产品种类。

目前，世界上活性炭的年总产量已达 90 万吨以上，其中生产量居首位的是中国，截止 2007 年，其年生产能力已突破 40 万吨，实际生产能力在 30 万吨左右。其次是美国，其年生产能力为 18 万吨，其余主要活性炭生产国家或地区中，西欧各国年产量约 15 万吨，日本年产量为 (8~10) 万吨，俄罗斯约 8 万吨。中国的活性炭工业是建国后开始发展起来的，但至 20 世纪 70 年代末时年总产量一直在 1 万吨以下，未能形成工业规模，之后随着国内外需求量的不断增长，尤其是活性炭出口量的激增，使中国国内活性炭工业飞速发展。目前，全国除西藏、青海外的所有省、市、自治区均有活性炭生产厂家，生产的活性炭品种近百个，牌号 100 多种，其中煤质活性炭占 70% 左右；同时，我国活性炭出口能力亦为世界第一，每年的活性炭出口量在 20 万吨以上，其中煤质活性炭出口量占 80% 左右。

进入新的世纪以后，尤其是中国加入 WTO 以后，由于中国国内活性炭应用市场的快速增长以及活性炭出口量的进一步增加，中国活性炭产业正在形成蓬勃发展之势，活性炭行业的从业人员也在不断增加，但不可否认的是，我国活性炭行业整体与世界先进水平相比还有不少的差距，这种差距不仅表现在生产技术和产品品质等方面，也体现在活性炭行业的研究水平上。究其根源，国内活性炭的专著，尤其是实用的专著不多，是其原因之一。因此，作者收集和整理了近期的主要研究成果和国内外同行的相关资料编著了本书，以便给同行或有关的人员以启迪。

本书主要作者有梁大明、孙仲超、李艳芳、李雪飞、刘春兰、国晖、李书荣、邬丽琼等，全书由陈文敏教授审定。

由于活性炭，特别是煤质活性炭行业在国内属于新兴行业，且专业面广，加之编者水平所限，书中观点难免有不当之处，有的也许纯属一管之见，恳请读者和专家批评指正。

中国科学院过程工程研究所
2008年5月于北京
梁大明

中国科学院过程工程研究所
2008年5月于北京
梁大明

中国科学院过程工程研究所
2008年5月于北京
梁大明

中国科学院过程工程研究所
2008年5月于北京
梁大明

目 录

1	第1章 活性炭的结构和性质	1
1.1	活性炭的分类	1
1.2	活性炭的原子结构	3
1.3	活性炭的孔隙结构	5
1.4	活性炭孔隙结构的表征	7
1.5	活性炭的化学性质	8
1.5.1	活性炭的元素组成	8
1.5.2	活性炭的表面化学结构	9
1.5.3	活性炭的吸附性能	14
1.6	活性炭的表面改性	19
1.6.1	活性炭的物理结构改性	20
1.6.2	活性炭的表面化学改性	21
参考文献		22
第2章 活性炭吸附理论的形成与发展		24
2.1	活性炭吸附的基础知识	24
2.1.1	概述	24
2.1.2	吸附的作用力	24
2.1.3	物理吸附与化学吸附	26
2.1.4	吸附热	27
2.1.5	吸附相的性质	29
2.1.6	物理吸附中吸附剂的非均匀性	30
2.1.7	吸附平衡	31
2.1.8	孔隙的毛细凝聚和容积充填	33
2.2	吸附等温线方程	35
2.2.1	气固相单组分在均匀表面上的吸附	35
2.2.2	气固相单组分表面相分子间相互吸引的定位单层吸附	48
2.2.3	气固相单组分非均匀表面单层定位吸附	50
2.2.4	由指数等温线方程导出的总吸附等温线	55
2.2.5	具有横向相互作用非均匀表面气体单层定位吸附	59
2.2.6	均匀固体表面气体的单层移动吸附	61
2.2.7	气体的多层定位吸附	61
2.2.8	多元气体吸附	66

2.3 液相吸附	77
2.3.1 Gibbs 吸附等温线	79
2.3.2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线方程	81
2.3.3 等温平衡吸附方程	82
2.3.4 Everett 吸附等温线方程	83
2.3.5 液相吸附势理论	84
2.3.6 Stuart 液相二元组分吸附式	85
2.3.7 非均匀表面固体的液相吸附	86
2.3.8 固体在非电解质溶液中的吸附	89
2.4 吸附势理论及其发展	98
2.4.1 Polanyi 吸附势理论	98
2.4.2 活性炭-蒸气体系的特性曲线	100
2.4.3 Dubinin-Radushkevich 吸附等温线方程	103
2.4.4 关于不同温度范围内摩尔体积的修正问题	105
2.4.5 吸附热力学方程式	106
2.4.6 微孔容积充填理论	106
2.4.7 活性炭微孔结构的非均相特征	107
2.4.8 描述炭吸附剂不均匀微孔系统的特性曲线方程	107
2.4.9 普遍化的吸附特性曲线方程	111
2.4.10 二元蒸气混合物的吸附	113
2.4.11 活性炭微孔的形状与特征尺寸	114
2.4.12 活性炭微孔几何表面积的计算方法	116
2.4.13 活性炭结构特性参数的校正	117
2.4.14 微孔容积充填理论的应用和发展	118
2.5 结束语	120
参考文献	121
第3章 煤质活性炭的主要特性及影响因素	122
3.1 煤质活性炭的主要特性	122
3.2 原料煤对煤质活性炭性能影响	123
3.2.1 工业分析	123
3.2.2 元素分析	124
3.2.3 物理化学性质	126
3.2.4 煤种	126
3.3 生产工艺条件对煤质活性炭性能影响	131
3.3.1 炭化温度	132
3.3.2 活化温度	132
3.3.3 活化剂种类	132

3.3.4 活化剂流速及浓度	132
3.3.5 炭化料灰分	133
3.3.6 炭粒度	133
参考文献	134
第4章 煤质活性炭的现状及发展趋势	135
4.1 国外煤质活性炭现状	135
4.1.1 国外煤质活性炭生产现状	135
4.1.2 国外煤质活性炭市场现状	137
4.2 我国煤质活性炭现状	141
4.2.1 我国煤质活性炭生产现状	141
4.2.2 我国煤质活性炭市场现状	143
4.2.3 目前我国煤质活性炭行业存在的主要问题	144
4.3 煤质活性炭的发展趋势	145
4.3.1 煤质活性炭的生产发展趋势	145
4.3.2 煤质活性炭的应用发展趋势	147
4.4 我国煤质活性炭行业面临的机遇与挑战	149
参考文献	150
第5章 煤质活性炭的主要生产工艺	151
5.1 概述	151
5.1.1 原煤破碎活性炭生产工艺	151
5.1.2 成型活性炭生产工艺	152
5.1.3 粉状活性炭主要生产工艺	154
5.2 备煤	154
5.2.1 破碎	154
5.2.2 制粉	154
5.3 成型	155
5.3.1 混捏	155
5.3.2 成型	155
5.4 炭化	156
5.4.1 炭化	156
5.4.2 炭化尾气处理	157
5.5 活化	159
5.5.1 气体活化法	159
5.5.2 化学药品活化法	160
5.5.3 化学物理活化法	161
5.6 成品处理	162
参考文献	162

第6章 煤质活性炭的主要生产设备	164
6.1 备煤设备	164
6.1.1 破碎设备	164
6.1.2 磨粉设备	165
6.2 成型设备	167
6.2.1 捏合设备	167
6.2.2 成型设备	168
6.3 炭化设备	171
6.4 活化设备	172
6.4.1 耙式炉	173
6.4.2 斯列普炉	174
6.4.3 回转活化炉	175
6.5 成品处理设备	176
6.5.1 成品破碎设备	176
6.5.2 成品酸洗、水洗、脱水和烘干	176
6.5.3 成品磨粉	176
参考文献	176
第7章 煤质活性炭的质量检测方法	178
7.1 活性炭检测标准概述	178
7.2 煤质活性炭物理性能检测方法介绍	180
7.2.1 水分	180
7.2.2 灰分	180
7.2.3 强度	180
7.2.4 粒度分布	181
7.2.5 装填密度	181
7.2.6 漂浮率	182
7.2.7 着火点	182
7.2.8 pH值	182
7.2.9 水容量	183
7.3 煤质活性炭吸附性能检测方法介绍	183
7.3.1 CCl ₄ 吸附率	183
7.3.2 苯吸附率	184
7.3.3 饱和硫容量、穿透硫容量、防护时间	184
7.3.4 碘吸附值	184
7.3.5 亚甲基蓝吸附值	186
7.3.6 苯酚吸附值	187
7.3.7 焦糖脱色率	187

7.4 煤质活性炭表面结构和微量元素检测方法介绍	187
7.4.1 比表面积	188
7.4.2 孔容积	189
7.4.3 平均孔径	190
7.4.4 孔径分布	190
7.4.5 微量元素检测	190
7.5 特殊用途活性炭的检测方法	190
7.5.1 丁烷工作容量 (BWC)	191
7.5.2 二氧化硫饱和容量	192
7.5.3 单宁酸值	193
7.5.4 腐殖酸	193
7.5.5 ABS 值	193
7.5.6 酚值	194
7.5.7 酸溶灰	195
7.5.8 酸溶铁	195
7.5.9 水溶物	196
7.5.10 硫化氢穿透容量和穿透时间	196
7.5.11 氨的穿透容量和穿透时间	197
7.6 结束语	197
参考文献	198
第8章 煤质活性炭的应用	199
8.1 概述	199
8.2 液相应用	200
8.2.1 水处理	200
8.2.2 食品工业脱色	204
8.2.3 贵金属回收	205
8.3 气相应用	206
8.3.1 溶剂回收	206
8.3.2 油气回收	208
8.3.3 室内空气净化	209
8.3.4 防毒保护	210
8.3.5 烟气净化	211
8.4 用作工业催化剂或催化剂载体	213
8.5 土壤污染治理	214
8.5.1 土壤修复	214
8.5.2 土壤改良	214
8.6 用作双电层电容器电极	215

8.7 结束语	216
参考文献	216
第9章 煤质活性炭的再生	217
9.1 煤质活性炭再生的原理	217
9.2 煤质活性炭再生的方法	217
9.2.1 热再生法	218
9.2.2 化学药品再生法	219
9.2.3 生物再生法	219
9.2.4 湿式氧化再生法	220
9.2.5 电化学再生法	221
9.2.6 超临界流体再生法	221
9.2.7 微波辐射再生法	222
9.2.8 光催化再生法	222
9.2.9 超声波再生法	223
参考文献	224
附录	225
间抽放泵容积流量计标定	01.3.3
间抽放泵容积流量计校验	11.3.3
抽放泵	0.5
抽放泵参数表	1.5
瓦斯抽放泵氮气充气量	2.5
瓦斯抽放泵	3.5
瓦斯抽放泵	4.5
瓦斯抽放泵	5.5
瓦斯抽放泵	6.5
瓦斯抽放泵	7.5
瓦斯抽放泵	8.5
瓦斯抽放泵	9.5
瓦斯抽放泵	10.5
瓦斯抽放泵	11.5
瓦斯抽放泵	12.5
瓦斯抽放泵	13.5
瓦斯抽放泵	14.5
瓦斯抽放泵	15.5
瓦斯抽放泵	16.5
瓦斯抽放泵	17.5
瓦斯抽放泵	18.5
瓦斯抽放泵	19.5
瓦斯抽放泵	20.5
瓦斯抽放泵	21.5
瓦斯抽放泵	22.5
瓦斯抽放泵	23.5
瓦斯抽放泵	24.5
瓦斯抽放泵	25.5
瓦斯抽放泵	26.5
瓦斯抽放泵	27.5
瓦斯抽放泵	28.5
瓦斯抽放泵	29.5
瓦斯抽放泵	30.5
瓦斯抽放泵	31.5
瓦斯抽放泵	32.5
瓦斯抽放泵	33.5
瓦斯抽放泵	34.5
瓦斯抽放泵	35.5
瓦斯抽放泵	36.5
瓦斯抽放泵	37.5
瓦斯抽放泵	38.5
瓦斯抽放泵	39.5
瓦斯抽放泵	40.5
瓦斯抽放泵	41.5
瓦斯抽放泵	42.5
瓦斯抽放泵	43.5
瓦斯抽放泵	44.5
瓦斯抽放泵	45.5
瓦斯抽放泵	46.5
瓦斯抽放泵	47.5
瓦斯抽放泵	48.5
瓦斯抽放泵	49.5
瓦斯抽放泵	50.5
瓦斯抽放泵	51.5
瓦斯抽放泵	52.5
瓦斯抽放泵	53.5
瓦斯抽放泵	54.5
瓦斯抽放泵	55.5
瓦斯抽放泵	56.5
瓦斯抽放泵	57.5
瓦斯抽放泵	58.5
瓦斯抽放泵	59.5
瓦斯抽放泵	60.5
瓦斯抽放泵	61.5
瓦斯抽放泵	62.5
瓦斯抽放泵	63.5
瓦斯抽放泵	64.5
瓦斯抽放泵	65.5
瓦斯抽放泵	66.5
瓦斯抽放泵	67.5
瓦斯抽放泵	68.5
瓦斯抽放泵	69.5
瓦斯抽放泵	70.5
瓦斯抽放泵	71.5
瓦斯抽放泵	72.5
瓦斯抽放泵	73.5
瓦斯抽放泵	74.5
瓦斯抽放泵	75.5
瓦斯抽放泵	76.5
瓦斯抽放泵	77.5
瓦斯抽放泵	78.5
瓦斯抽放泵	79.5
瓦斯抽放泵	80.5
瓦斯抽放泵	81.5
瓦斯抽放泵	82.5
瓦斯抽放泵	83.5
瓦斯抽放泵	84.5
瓦斯抽放泵	85.5
瓦斯抽放泵	86.5
瓦斯抽放泵	87.5
瓦斯抽放泵	88.5
瓦斯抽放泵	89.5
瓦斯抽放泵	90.5
瓦斯抽放泵	91.5
瓦斯抽放泵	92.5
瓦斯抽放泵	93.5
瓦斯抽放泵	94.5
瓦斯抽放泵	95.5
瓦斯抽放泵	96.5
瓦斯抽放泵	97.5
瓦斯抽放泵	98.5
瓦斯抽放泵	99.5
瓦斯抽放泵	100.5

第1章 活性炭的结构和性质

1.1 活性炭的分类

活性炭是一种具有丰富孔隙结构和巨大比表面积的碳质吸附材料，它具有吸附能力强、化学稳定性好、机械强度高，且可方便再生等特点，被广泛应用于工业、农业、国防、交通、医药卫生、环境保护等领域，其需求量随着社会发展和人民生活水平的提高，呈逐年上升的趋势，尤其是近年来随着环境保护要求的日益提高，使得国内外活性炭的需求量越来越大，逐年增长。

活性炭随着其外观形状、制造方法及用途等不同，有各种各样的名称。从外观形状上分类，常见的活性炭有表 1-1 中所示的一些名称。目前所使用的活性炭，其制造方法是 20 世纪初期开发出来的，至今仍在使用，其间在制造方面有革新性的发明是用强碱活化法制造高比表面积的活性炭，用途方面也进行了种种的开发研究。该种活性炭的制造成本较高，未能大量生产。

表 1-1 依据形状分类的活性炭

形 状	特 征
粉状活性炭	除以木屑等为原料生产的粉状活性炭外，还包括颗粒活性炭的粉化产物等
颗粒活性炭	从形状上可分为破碎状、圆柱状、球状、中空微球状等几种
破碎状炭	椰壳活性炭、煤制活性炭属于此类，活性炭的外表面因破碎而具有棱角
球形炭	分为将炭化物作成球形以后再活化，以及以球形树脂为原料生产的活性炭两种
纤维状活性炭	以纤维状的物质为原料制成的活性炭，分为丝状、布状及毡状几种
中空微球状炭	大多以树脂为原料，有时直径在 50μm 以下
蜂巢状活性炭	挤压成蜂巢状的活性炭
活性炭成型物	将活性炭粉末附着在纸张、织物或海绵之类基材上的产品，以及将活性炭单独或与其他材料一同复合加工成各种形状的成型物

依据制造方法分类的活性炭见表 1-2。目前，尚有正处于研究阶段的活性炭的制造方法，如铸型法、聚合体烙印法及溶胶-凝胶法等，以上方法在制造成本及成品的性能方面尚有问题存在，未达到工业化的生产水平。

表 1-2 依据制造方法分类的活性炭

活 化 方 法	活 化 剂
化学药品活化法活性炭	氯化锌、磷酸、氢氧化钾、氢氧化钠等化学药品
强碱活化法活性炭	氢氧化钾、氢氧化钠等
气体活化法活性炭	水蒸气、二氧化碳、空气等
水蒸气活化法活性炭	水蒸气

活性炭的用途广泛，与其他碳材料一样，活性炭材料也在不断发展。活性炭的应用不局限于其吸附作用的净化环境领域，在与能源有关的领域也开始应用，其主要用途见表 1-3。

表 1-3 活性炭的主要用途

气相用	尾气处理、空气净化、溶剂回收、气体分离、工艺气体精制(如精制二氧化碳、压缩空气、氢气等)脱臭、脱硫脱硝半导体用气体精制、分子筛、放射性气体的保持；调湿、调香、气相色谱的充填剂、保鲜；除臭氧、天然气的吸附储存等
液相用	水质处理、纯净水制造、企业生产、生活污水处理、脱色精制、净化血液、解毒等医疗用途；游离氯去除；黄金回收、酿造业等
催化用	催化剂、催化剂载体等

活性炭也常常按照其机能分类，见表 1-4。

表 1-4 依据机能分类的活性炭

活性炭	机能
高比表面积活性炭	比表面积为 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以上的高比表面积活性炭，用强碱活化法制造
分子筛活性炭	孔径非常小，用于分离气体
负载活性炭	在活性炭上负载了金属盐之类多种化学药品，用于脱臭、催化剂等场合
生物活性炭	用于水处理，在活性炭表面形成微生物膜，通过微生物的分解作用进行净化，与臭氧处理配合，常用于净水的高度处理

与其他亲水性吸附剂不同，活性炭被认为是疏水性吸附剂。图 1-1 按照吸附剂

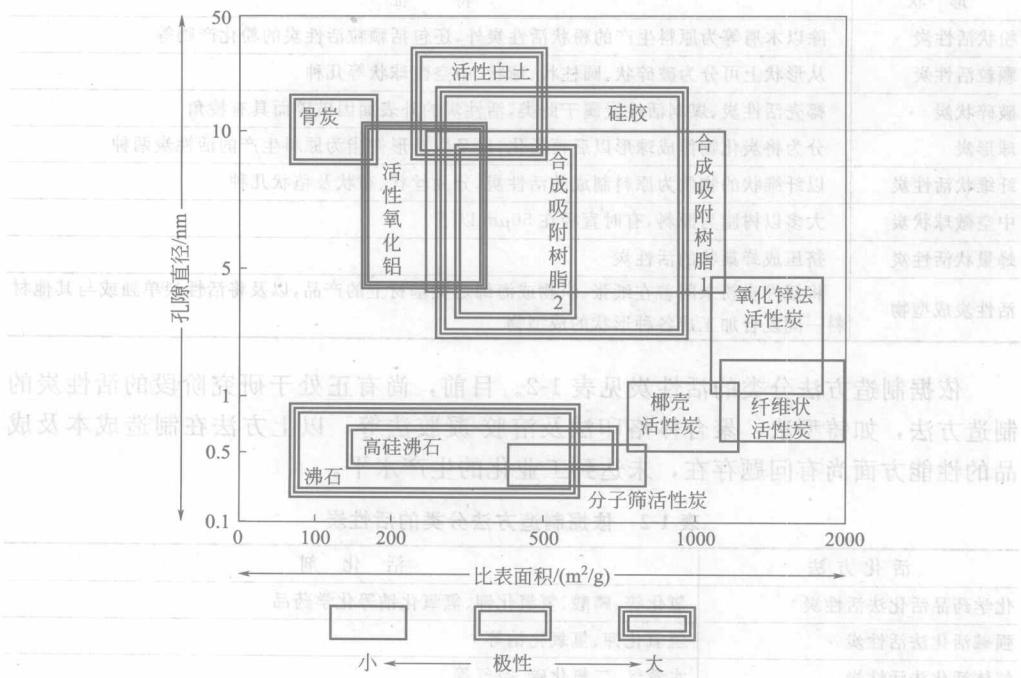


图 1-1 常见吸附剂的结构与极性

的比表面积、平均孔径以及亲水性与疏水性的程度三个基本物理性质为基础进行了分类。由图可见，活性炭的比表面积大、孔径小、呈疏水性。

而活性炭和木炭的结构、机能及利用方法归纳见表 1-5。

表 1-5 活性炭和木炭的结构、机能及利用方法

结构		机能	利用方法
多孔体	微孔及中间孔	吸附	生活上下水处理、工业废水处理、药品精制、食品的脱色、净水器、超纯水的制造、废气处理(包括二噁英类化合物、汞等)脱臭、钚及放射性碘的吸附剂、化学防护服、呼吸用防毒面具、香烟过滤嘴、净化土壤
		吸附脱附	容积回收、汽车用防治汽油挥发装置、调解湿度、防止结露水、吸附储存天然气、吸附式热泵
		分离筛分	空气和氢气的精致、二氧化碳气体的回收、乙烯的回收、原子能排气的吸附保存、白酒调香、重金属回收、色谱充填
		徐徐释放	持续保持药物的疗效
		解毒	吸附型血液净化器、引发尿毒症物质的吸附剂、透析液的再生
	大孔	载体	催化剂及药剂的载体,各种有机合成反应载体
		微生物载体	生物活性炭及生物木炭、生物反应装置、生物脱臭、改良土壤、渔礁
		绝热、隔音	绝热耐火板、隔音板
		研磨	漆器的研磨、印刷用铜板及锌板的研磨、景泰蓝的研磨及装饰
炭及微量成分	黑色	黑色燃料、素描用具(炭棒)	
	吸光	融雪材料、地温上升材料	
	燃烧发热	固体燃料	
	爆燃	黑火药、焰火	
	气化	制造燃料气的原料	
	还原	炼铁、制造金属硅、自来水除氯、处理废弃臭氧	
	催化	有机合成反应、排烟的脱硫脱硝	
	离子交换	离子交换体	
	导电性	遮蔽电磁波、通电发热体、电偶层电容器、离子回收、锂二次电池负极材料	
	肥料	肥料、改良土壤	
颗粒、形状	灰	釉药、染色助剂	
	过滤	过滤材料	
	装饰	花炭、装饰炭、枝炭	

1.2 活性炭的原子结构

在自然界中，以游离状态存在的碳有三种同素异形体，即：金刚石（等轴晶系结晶）、石墨（六方晶系结晶）和无定型碳。

在金刚石的晶体中，所有碳原子相互之间用强的共价键成等距离（0.154nm）

排列，每个碳原子位于一个正四面体的中心，周围4个碳原子位于4个顶点上，在空间构成连续的、坚固的骨架结构。在这类晶体中是分辨不出单个分子的，只能把整个晶体看成一个巨大的三向分子。金刚石碳原子的所有价电子，都形成共价键而没有自由电子，所以没有导电性。不受酸碱的作用。

在石墨晶体中，碳原子排列成层状结构，在一个平面层片上碳原子排列成正六角形，碳原子就分布在各六角环的顶点上。彼此间的距离比苯环中碳原子的距离 0.139nm 稍大一些，为 0.142nm ，石墨是由许多这样相互平行的层片构成。

对每个碳原子来说，它的4个电子只有3个与它在同一平面层内的另3个碳原子形成共价键，在层与层之间，由于距离较近它们不是以化学键相联结，而是以较弱的分子间引力相联结。因此，各层间容易滑移和分离，使石墨具有质较滑腻的特性。由于石墨有一个比较自由的、未成键的电子，故石墨能传热、导电。由于石墨的层状结构使其许多特征显方向性。

研究表明，作为无定型碳，活性炭结构中含有微晶石墨。所谓石墨微晶是类似于石墨的二向结构，但其结构和石墨有所不同，平行的网面对于它们的共同的垂直轴并不是完全定向的，一层对另一层的角位移是紊乱的，各网平面是不规则地相互重叠。一般把这种排列称为乱层结构。最常见的基本微晶约由3~4个平行的石墨层片所组成，它的直径约为一个碳的六角体宽度的9倍。基本微晶的大小常由于活化或者炭化温度的升高而增大。

进一步的研究表明，活性炭一类的无定形碳并不是微晶的集合体，而是由数层平行的碳网平面组成的微晶群、其他未组成平行层的单个网平面组成的微晶群、其他未组成平行层的单个网平面以及无序碳等部分构成的。所谓无序碳是指具有脂肪族链状结构的碳、附着在芳香族结构边缘上的碳以及参与微晶相互之间架桥结构的碳等。

X射线衍射研究结果表明，不同的含碳材料在加热过程中，微晶相互间的排列以及其与微晶轴的方法有两种不同的方式：一种是基本整齐的，并且与微晶轴的方向总体一致；另一种是杂乱的，无论是微晶间的排列还是微晶与轴的方向，前者叫易石墨化炭，后者叫难石墨化炭。易石墨化炭制得的炭比较软，孔隙不太发达，而难石墨化炭微晶间孔隙发达，结构牢固。一般来说，活性炭兼具有两种结构，大部分活性炭以难石墨化结构为主，尤其是以无烟煤为主要原料制成的煤基活性炭。

以下从理论入手，由活性炭结构的最小单位原子开始，而后解析其结构单元，对活性炭的机能基础的原子性结构进行说明。

碳原子具有 $(2s)2$ 、 $(2p)2$ 两种价电子，化学结合时形成 sp 、 sp^2 、 sp^3 三种混合轨道。特别是构成活性炭的基本结构单元的结构，是由 sp^2 混合轨道所形成的、结合角为 120° 的平面结构。严格说来，如图1-2所示的那样的一种二元格子结构，可以说是活性炭的碳原子排列中所能见到的唯一的规则结构。由这样排列的碳原子所形成的基底面规则性地积层结构所构成的三元结晶称作石墨。在X射线衍射中能观察到三元结构形成的峰。但是，构成活性炭的孔壁的碳素固体虽然叫做石

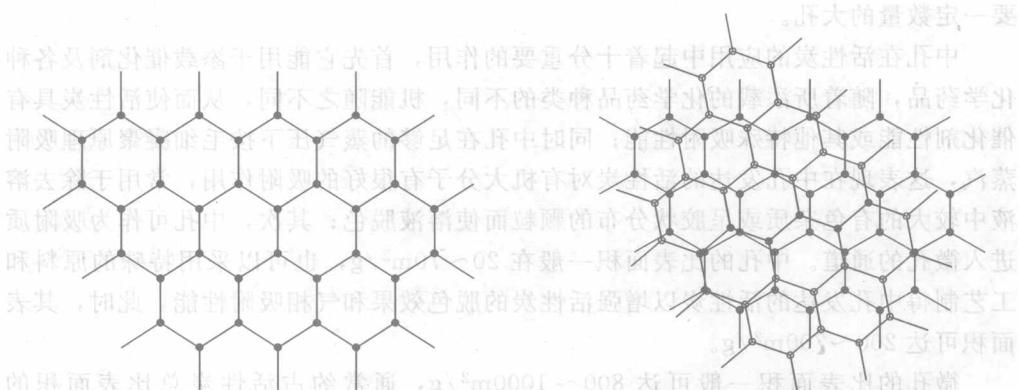


图 1-2 石墨状二元结晶结构

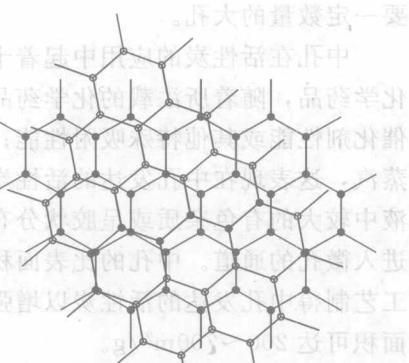


图 1-3 碳微晶中的乱层结构

石墨状微晶，二元格子却没有采取石墨那样规则性的积层结构，而形成如图 1-3 中所示的乱层结构。

由活性炭的 X 射线衍射图可见，在活性炭中不存在严格意义上的三元性规则结构。从结晶的本来定义是原子具有三元空间性规则配列结构的固体来衡量，活性炭孔壁中的固体便不能叫做结晶。在本节中，为叙述方便，仍按照惯例将其称作微晶。

据研究，用 X 射线衍射能够求得形成活性炭的石墨状微晶的三元性的大小。其微晶间的空隙便构成了孔隙。活性炭的结构不是单纯的，各个微晶大小不等，微晶结构不均一；另一方面，活性炭的构成元素不仅有碳，还有氮、氧、氢等其他元素，它们以表面官能团的形态存在。而且，活性炭的结构不一定就是坚固的结构。活性炭的微晶随着对其他分子进行吸附和脱附，其结构也将发生变化。

1.3 活性炭的孔隙结构

活性炭具有丰富的空隙结构，形成了活性炭巨大的比表面积，使活性炭具有吸附气体和液体分子的能力，因此，活性炭的空隙结构对活性炭的吸附性能有非常重要的影响。

活性炭不同的孔径能够发挥出相应的机能。国际纯粹与应用联合会(IUPAC1972)依据不同的尺寸空隙中分子吸附剂的不同，将孔分为三类：孔隙直径大于 5nm 的为大孔；孔隙直径在 2~50nm 之间的为中孔；直径小于 2nm 的为微孔。

大孔是吸附发生时吸附质的通道，其比表面积一般很小，约 $0.5\sim2\text{m}^2/\text{g}$ ，本身也无吸附作用。但当活性炭用于催化领域时，较大的孔隙作为催化剂沉积的场所是十分重要的，通过让微生物及菌类在其中繁殖，使得无机的碳材料能发挥生物质机能，而且，随着微生物及菌的种类不同，其机能相应变化。因此，生物活性炭需

要一定数量的大孔。

中孔在活性炭的应用中起着十分重要的作用，首先它能用于添载催化剂及各种化学药品，随着所添载的化学药品种类的不同，机能随之不同，从而使活性炭具有催化剂性能或其他特殊吸附性能；同时中孔在足够的蒸气压下按毛细凝聚原理吸附蒸汽，这表现在中孔发达的活性炭对有机大分子有很好的吸附作用，常用于除去溶液中较大的有色杂质或呈胶状分布的颗粒而使溶液脱色；其次，中孔可作为吸附质进入微孔的通道。中孔的比表面积一般在 $20\sim70\text{m}^2/\text{g}$ ，也可以采用特殊的原料和工艺制得中孔发达的活性炭以增强活性炭的脱色效果和气相吸附性能，此时，其表面积可达 $200\sim700\text{m}^2/\text{g}$ 。

微孔的比表面积一般可达 $800\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ ，通常约占活性炭总比表面积的 90%~95%，呈现出很强的吸附作用。在吸附及充填过程中，其进程不仅依赖于空隙形态，而且受吸附质性能以及吸附质-吸附剂间相互作用的影响。因此，微孔主要决定活性炭的吸附特性。

孔结构和孔形状对于吸附都有很大影响，微孔碳结构中存在的几种空隙有：开孔型、部分闭孔型和间充笼型，如图 1-4 所示。

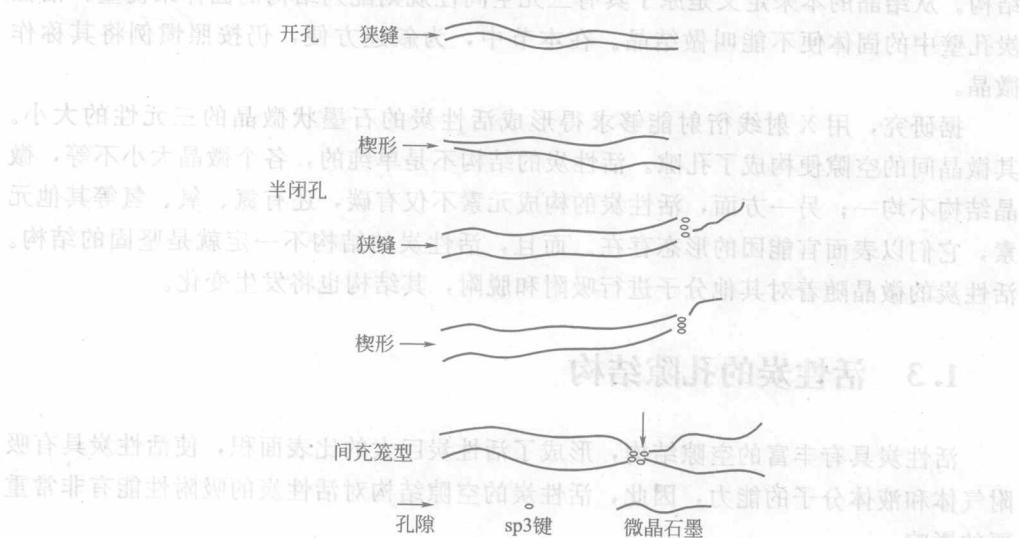


图 1-4 微晶石墨结构中可能的微孔模型示意图

由于特殊的碳结构，使得碳质吸附剂的孔隙具有狭缝型的特征，这与其他类型吸附剂的孔隙有明显区别：如苯分子是一种片状分子，可以被孔隙尺寸为 0.4nm 的碳分子筛吸附而不被空隙尺寸为 0.4nm 的沸石所吸附；碳分子筛可优先吸附扁平的苯分子而不吸附椅型或船型的环己烷分子或异丁烷分子，后两种分子不能进入狭缝型孔隙。

按照分子大小尺度和吸附剂之间的关系所划分的吸附状态主要有 4 种：

- ① 分子尺度 $>$ 细孔直径，此时因分子筛的作用，分子无法进入空隙，故不起