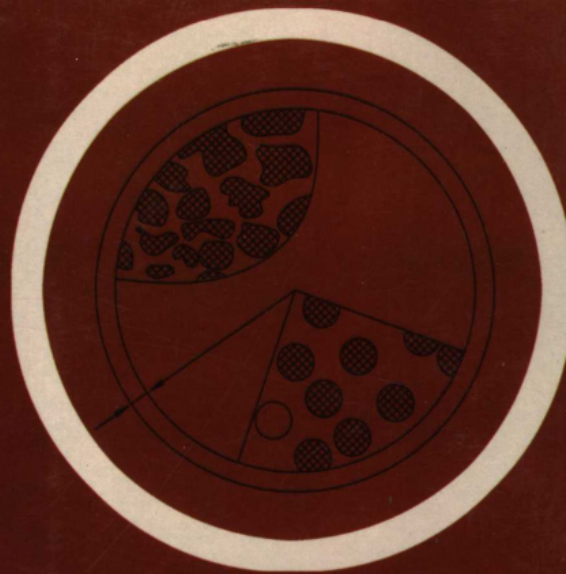
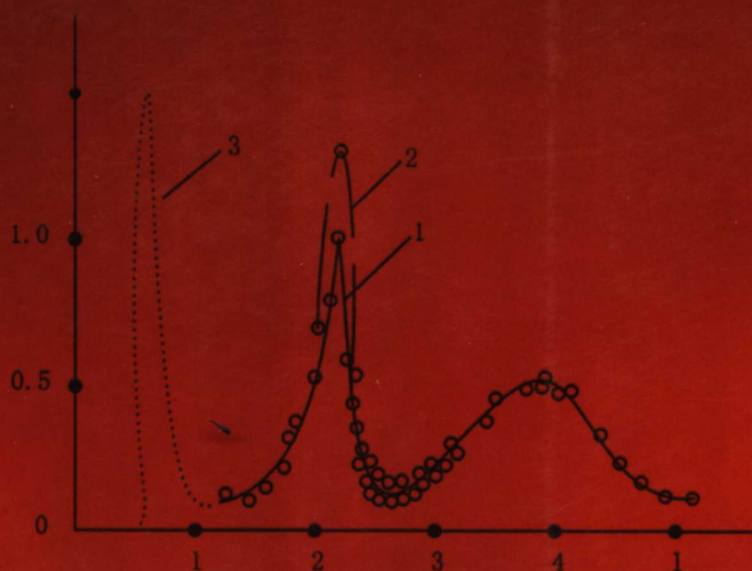


黄振兴 编著



活性炭 技术基础

HUOXINGTAN
JISHUJICHU



兵器工业出版社

责任编辑：刘燕丽
封面设计：李 晖

ISBN 7-80172-648-0



9 787801 726483 >

ISBN 7-80172-648-0

定价：110.00元

活性炭技术基础

黄振兴 编著

兵器工业出版社

内 容 简 介

本书介绍了活性炭的孔隙结构理论、吸附理论及其在制备和研究中的应用,包括活性炭性能的测定、研究方法和活性炭吸附动力学研究等方面的科研成果和最新进展。全书共分10章:概论;活性炭的孔隙结构;杜比宁吸附理论及其发展;活性炭吸附理论;活性炭的制造工艺;活性炭的质量检测方法;活性炭各种性能的试验研究方法,活化炉型;活性炭的应用;吸附动力学等。

本书对从事活性炭研究、制备、性能检测、应用等方面的科研人员和从事活性炭生产方面的人员具有一定的参考价值,也可供高等院校化学、化工、环境保护和防化等相关专业的本科生、研究生阅读和使用。

图书在版编目(CIP)数据

活性炭技术基础/黄振兴编著. —北京:兵器工业出版社,2006.6

. ISBN 7-80172-648-0

I. 活... II. 黄... III. 活性炭 IV. TQ424.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第028623号

出版发行:兵器工业出版社

发行电话:010-68962596,68962591

邮 编:100089

社 址:北京市海淀区车道沟10号

经 销:各地新华书店

印 刷:中北大学印刷厂

版 次:2006年6月第1版第1次印刷

印 数:1—2050

责任编辑:刘燕丽

封面设计:李 晖

责任校对:全 静

责任印制:赵春云

开 本:787×1092 1/16

印 张:37

字 数:918千字

定 价:110.00元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

前 言

活性炭是一种用途十分广泛的吸附剂、催化剂及催化剂载体,自20世纪初,活性炭生产工业化后,在研究、制造及应用方面得到了不断的发展和完善。特别是从第二次世界大战结束后,活性炭的用途不断扩展,并不断地发现新的用途。可以这样说,凡是一个新兴产业的出现,活性炭立即就渗透到这个产业中去,即使是尖端领域,像宇航、电子、通信、能源、生物工程和生命科学等,无一不用活性炭。可以断言,不管未来会出现什么新兴行业,它们也一定会用活性炭的。由此可知,活性炭的新用途将随着科学技术的不断发展是会不断增加的。与此同时,关于吸附作用这一基础理论也将相应获得重大发展,许多新的仪器、新的测试方法的问世,可以很成功地用来考察活性炭的孔隙结构、表面化合物的结构和基团及活性炭的内部结晶结构,也能成功地测试比表面积和吸附过程的各种表现,这样又促进了基础理论的不断发展。

编写这本著作的目的有两个:一是纪念我尊敬的导师杜比宁(M. M. Dubinin)院士诞辰100周年。他生于20世纪的第一年第一天(1901.1.1)不幸于1993年7月14日与世长辞。在他61岁时收了我这个研究生,他那谆谆教导诲人不倦的精神,永远值得我们发扬,他那谨严的治学态度,更是我们学习的楷模;二是对我多年从事活性炭研究工作的总结,对后来人有个交代。中国活性炭事业的前景是光明的,需要一批有志者去传承和发扬光大。如今中国活性炭大国的地位已经奠定了,如何进一步去发展活性炭事业就需要我们深入实际,脚踏实地地去做深入细致的研究工作,把我国的活性炭的研究和生产推向新的高峰。

这本著作的内容有的在过去的学术会议上和相关刊物上已经发表过,这次出版略加修改,收录进来。绝大部分都是后来新写的。其中第5章和第8章的一部分,曾以我和方先章、龙国平的名义发表过,但在起草时,由龙国平高工执笔,由我做了一些修改;第10章是应我之约,由浙江大学陈诵英教授编写。

在该书编写过程中,承蒙很多同志给予我帮助,如黄英工程师为我提供了很多测试数据;成立梅、周志芳、李阳、张志斌、王京、王志平、郭艳云、李爱叶、白春河、袁庆芳、李玉琴、杨姗姗等同志为本著作打字和绘图做了大量的工作,在这里一并表示衷心感谢。

这本著作得以顺利出版,在这里特别要感谢宁夏广华奇思活性炭有限公司的程建源董事长,宁夏天福活性炭有限公司的张云兰、潘戊华两位董事长,光华活性炭有限公司的陈国军董事长和黄海容总经理,保定净化材料厂李惠田厂长及山西新华化工有限责任公司设计研究所孟凡俊所长,如果没有他们鼎力相助,这本著作也是难于问世的。

由于本著作是在较忙的工作中抽空断断续续编著而成,本人水平有限,经验不足,所以缺点和错误一定难免,衷心希望读者多提宝贵意见,不甚感谢。

黄振兴

2006年1月30日

目 录

第1章 概论	(1)
第2章 活性炭的孔隙结构	(7)
2.1 前言	(7)
2.2 活性炭的各种孔隙	(8)
2.3 各种孔隙类型的孔隙结构参数的测定	(10)
2.4 各种类型的孔隙在吸附过程中的作用	(42)
2.5 活性炭实际孔隙结构的特征	(44)
2.6 活性炭的孔隙是怎样形成的	(52)
2.7 孔隙结构与吸附滞后圈的关系	(54)
2.8 结束语	(56)
参考文献	(58)
第3章 杜比宁吸附理论及其发展	(60)
3.1 前言	(60)
3.2 吸附力的本性	(60)
3.3 波兰尼吸附势理论	(63)
3.4 活性炭—蒸气体系的特性曲线	(65)
3.5 杜比宁—拉杜施凯维奇吸附等温线方程	(68)
3.6 关于在不同温度范围内摩尔体积的修正问题	(70)
3.7 吸附热力学方程式	(70)
3.8 关于微孔容积充填理论	(71)
3.9 活性炭微孔结构的非均相特征	(72)
3.10 描述炭吸附剂不均匀微孔系统的特性曲线方程	(72)
3.11 普遍化的吸附特性曲线方程	(75)
3.12 二元蒸气混合物的吸附	(78)
3.13 活性炭微孔的形状与特征尺寸	(79)
3.14 活性炭微孔几何表面积的计算方法	(81)
3.15 活性炭结构特性参数的校正	(82)
3.16 各国学者对微孔容积充填理论的研究、应用和发展	(83)
3.17 结束语	(85)
参考文献	(86)

第4章 活性炭吸附理论	(88)
4.1 概论	(88)
4.2 物理吸附和化学吸着	(88)
4.3 吸附相(表面相)的性质	(89)
4.4 物理吸附中吸附剂的非均匀性	(90)
4.5 吸附平衡	(91)
4.6 毛细凝聚、过渡孔结构和微孔容积充填	(93)
4.7 吸附等温线方程	(96)
4.7.1 气固相单组分在均匀表面上的吸附	(97)
4.7.2 气固相单组分表面相分子间相互吸引的定位单层吸附	(109)
4.7.3 气固相单组分非均匀表面单层定位吸附	(110)
4.7.4 由指数等温线方程导出的总吸附等温线	(116)
4.7.5 具横向相互作用非均匀表面气体单层定位吸附	(120)
4.7.6 均匀固体表面气体的单层移动吸附	(122)
4.7.7 气体的多层定位吸附	(123)
4.7.8 多元气体吸附	(126)
4.7.9 液相吸附	(138)
4.7.10 非均匀表面固体的液相吸附	(146)
4.7.11 固体在非电解质溶液中的吸附	(149)
4.8 结束语	(158)
参考文献	(159)
第5章 活性炭制造工艺	(162)
5.1 原料煤	(162)
5.1.1 煤的性质	(162)
5.1.2 原煤的组分及特性对活性炭生产及性能的影响	(166)
5.1.3 各种原料特性对活性炭孔隙分布的影响	(169)
5.2 粘合剂	(174)
5.2.1 粘合剂的作用及选择	(174)
5.2.2 煤焦油的物理化学性质及组分分析	(176)
5.3 原煤破碎及制粉	(185)
5.3.1 原煤的破碎	(185)
5.3.2 煤的磨粉	(190)
5.3.3 煤粉的收集	(197)
5.4 混捏	(203)
5.4.1 煤焦油对煤粉颗粒的润湿作用	(204)
5.4.2 混合配比的选择及混捏工艺	(205)
5.4.3 混捏设备	(209)
5.5 成型	(211)

5.5.1	挤压成型	(211)
5.5.2	模压成型	(218)
5.5.3	造球成型	(221)
5.6	炭化	(223)
5.6.1	煤的热分解	(223)
5.6.2	煤热分解的化学过程	(224)
5.6.3	粘结及半焦的形成	(229)
5.6.4	炭化的一般概念	(232)
5.6.5	回转炉炭化	(234)
5.6.6	(木质)原料的炭化	(240)
5.6.7	炭化尾气处理	(242)
5.7	活化	(244)
5.7.1	气体活化的基本原理	(245)
5.7.2	化学活化法	(259)
5.7.3	化学—物理联合活化法	(274)
第6章	活性炭的质量检测方法	(279)
6.1	活性炭的性能分析	(280)
6.1.1	灰分测定	(280)
6.1.2	水分测定	(280)
6.1.3	机械强度的测定	(281)
6.1.4	煤质颗粒活性炭粒度测定方法	(283)
6.1.5	活性炭密度	(284)
6.1.6	活性炭层空隙度和活性炭的孔隙度	(286)
6.2	活性炭吸附能力的测定	(286)
6.2.1	对亚甲蓝吸附值的测定	(286)
6.2.2	对碘吸附值的测定	(287)
6.2.3	苯酚吸附值的测定	(289)
6.2.4	焦糖脱色率的测定	(289)
6.2.5	半脱氯值的测定	(290)
6.2.6	四氯化碳吸附率的测定	(291)
6.3	防护时间的测定	(292)
6.3.1	苯蒸气防护时间的测定	(293)
6.3.2	氯乙烷蒸气防护时间的测定	(294)
6.4	活性炭的化学分析	(294)
6.4.1	活性炭水溶液中pH值的测定	(294)
6.4.2	活性炭着火点的测定	(295)
6.4.3	活性炭饱和硫容量测定	(297)
6.4.4	铁含量的测定	(299)

6.4.5 氯化物的测定	(300)
参考文献	(300)
第7章 活性炭各种性能的试验研究方法	(302)
7.1 孔隙结构的试验研究	(308)
7.1.1 孔隙计法(压汞法)和大孔结构	(309)
7.1.2 毛细凝聚和中孔结构	(311)
7.1.3 微孔容积充填	(316)
7.1.4 比表面积测定	(326)
7.1.5 吸附测定方法	(330)
7.1.6 利用色谱测定吸附等温线	(333)
7.1.7 利用色谱研究动态吸附	(334)
7.1.8 利用X射线对炭材料的检测	(338)
7.1.9 电子显微镜用于炭材料的检测	(340)
7.1.10 利用各种光谱法研究炭材料	(340)
7.1.11 对炭材料的电导率和磁化系数的测量	(342)
7.2 活性炭的表面化学性能	(342)
7.3 活性炭微晶结构	(344)
参考文献	(346)
第8章 活化炉	(350)
8.1 活化炉型的分类及性能比较	(350)
8.1.1 活化炉型的分类	(350)
8.1.2 活化炉性能比较	(351)
8.2 斯列普(Slep)炉活化法	(352)
8.2.1 斯列普炉构造	(352)
8.2.2 物料和气体流程	(355)
8.2.3 斯列普炉活化工艺条件及确定依据	(356)
8.2.4 斯列普炉的操作	(357)
8.2.5 煤质柱状炭的质量指标及各项经济指标	(359)
8.2.6 斯列普炉的烘炉、开炉及停炉	(360)
8.2.7 活化炉尾气的循环利用	(368)
8.2.8 如何建造斯列普活化炉	(373)
8.3 其他气体活化法和炉型	(377)
8.3.1 斯特克(Sutcliffe)炉活化法	(377)
8.3.2 焖烧炉气体活化法	(379)
8.3.3 管式炉水蒸气活化法	(379)
8.3.4 转炉活化法	(383)
8.3.5 盘式炉混合气体活化法	(384)
8.3.6 沸腾炉空气水蒸气活化法	(386)

8.3.7 耙式炉水蒸气空气活化法	(389)
第9章 活性炭的应用	(395)
9.1 前言	(395)
9.2 活性炭在溶剂回收中的应用	(396)
9.2.1 用活性炭回收的经济性	(399)
9.2.2 溶剂回收的工业应用	(399)
9.2.3 溶剂回收过程的基本布置	(400)
9.2.4 溶剂回收用活性炭	(401)
9.3 活性炭在脱硫中的应用	(401)
9.3.1 硫化氢氧化的反应机理	(402)
9.3.2 气体中二氧化硫的脱除	(403)
9.3.3 脱除二氧化硫的工艺流程	(404)
9.3.4 活性炭烟气脱硫的工艺条件	(406)
9.3.5 脱硫用活性炭催化剂	(409)
9.3.6 活性炭的酸洗再生	(409)
9.3.7 活性炭吸附塔	(410)
9.3.8 浸没燃烧稀酸浓缩器	(411)
9.3.9 活性炭脱除硫化氢的工艺条件	(412)
9.3.10 脱硫用活性炭	(413)
9.3.11 活性炭再生和硫的提取	(413)
9.3.12 活性炭脱硫的经济分析	(414)
9.4 活性炭在二硫化碳的脱除中的应用	(415)
9.5 活性炭在化学工业上的应用	(418)
9.5.1 活性炭本身的催化作用	(419)
9.5.2 活性炭作为催化剂载体的应用	(419)
9.5.3 浸渍液的制备	(429)
9.5.4 在活性炭上载上钨和铂的应用	(431)
9.5.5 活性炭在化学工业中其他方面的应用	(437)
9.6 活性炭在水净化中的应用	(439)
9.7 活性炭在制糖业中的应用	(442)
9.8 活性炭在原子能工业中的应用	(447)
9.9 活性炭在电池制造中的应用	(448)
9.9.1 原电池	(448)
9.9.2 蓄电池	(449)
9.9.3 燃料电池	(449)
9.10 活性炭在化学防护中的应用	(449)
9.10.1 军用活性炭及其浸渍	(450)
9.10.2 工业用浸渍炭	(455)

9.11 活性炭在天然气吸附储存和回收中的应用	(457)
参考文献	(463)
第10章 吸附动力学	(465)
10.1 多孔吸附剂中的扩散	(466)
10.1.1 前言	(466)
10.1.2 多孔固体中扩散系数测量的实验方法	(467)
10.1.3 液体扩散系数测量方法	(476)
10.1.4 大孔中的扩散	(478)
10.1.5 在细孔中的扩散	(482)
10.1.6 表面扩散	(482)
10.1.7 微孔流	(484)
10.1.8 液体中的扩散	(484)
10.1.9 碳分子筛中的扩散	(485)
10.2 颗粒吸附动力学	(488)
10.2.1 前言	(488)
10.2.2 等温单组分吸附	(488)
10.2.3 单组分非等温吸附	(495)
10.3 通过吸附剂床层的流动	(500)
10.3.1 填料床层的压力降	(500)
10.3.2 填料床层中的轴向扩散	(502)
10.3.3 吸附剂粒子外表面的膜传递阻力	(505)
10.3.4 与床层壁间的传热	(506)
10.4 吸附床层动态学	(506)
10.4.1 对吸附平衡的讨论	(507)
10.4.2 平衡理论讨论等温单一过渡区的情形	(508)
10.4.3 等温、有限传质阻力条件下单一过渡区体系的分析解	(514)
10.4.4 恒定式样(constant-pattern)行为	(516)
10.4.5 动态容量和无用床层长度	(523)
10.4.6 多过渡区吸附柱动态学	(524)
10.4.7 液固体系吸附床层动态学的实验研究	(536)
10.5 吸附分离的实际应用	(547)
10.5.1 色谱分离过程	(547)
10.5.2 循环间歇式分离过程	(551)
10.5.3 连续对流吸附分离过程	(564)
参考文献	(574)
附录 符号表	(575)

第1章 概 论

活性炭是含碳物质经过炭化和活化制成的多孔性产物。它具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积,可用作吸附剂、催化剂和催化剂载体。目前认为活性炭是由类石墨微晶构成的,为螺旋形结构(Turbostratic Structure),但也有人认为活性炭是芳香三元结构(Aromatic Three-Dimensional Structure),又称瑞利结构(Riley Structure),或是中间体结构(Mesostructure),当然也有人认为活性炭是由四面体碳结构(Tetrahedral Carbon Structure)^[1]的碳微晶构成的。

根据X光衍射的大量试验,活性炭的X光衍射图和石墨衍射图类似,但它和石墨的结构不一样,为螺旋形结构。活性炭就是由这些类石墨微晶无序构成的多孔体。根据对各种炭材料测试表明,它们的孔大体上分为三类,即大孔、中孔和微孔。这些孔就是活性炭具有吸附能力的本源。如果对活性炭进行加温,当温度升至1300℃时,活性炭就开始石墨化了,无序的微晶随着温度的升高逐渐趋向整齐,当温度升到2700℃时,活性炭就完全石墨化。它的导电性能也由半导体变成良导体。由此可见活性炭就是由类石墨微晶所构成。

活性炭表面含有多种化合物,当它吸附氧时就形成各种基团,在活性炭微晶边缘棱角处的原子或外露晶格缺陷、移位和断层处,是形成氧基团的主要部分^[2]。而这些氧基团又分为酸性和碱性两类。酸性基团主要有七种结构型式:①羧基;②酚羟基;③醌型羰基;④正内酯基(n-内酯基);⑤荧光型内酯基(f-内酯基);⑥羧酸酐基;⑦环形过氧基。前三种化合物是主要的,而两种内酯基都是从羧基衍生而来的。碱性基团主要有三种,它们均是色烯结构化合物。试验表明,碱性基团形成的量较少,被覆盖的面积比起酸性基团少得多。活性炭表面除氧基团外,还有硫基团和氮基团,硫基团是硫原子和活性炭表面作用或用表面氧基团置换形成的。根据近年来的电子能谱和傅里叶变换红外光谱对经过硫处理的活性炭进行研究,证实硫化物的种类很多,而且这些化合物在酸碱溶液中的性能非常稳定。氮基团是氮原子同活性炭表面碳原子或表面氧基团作用后形成的基团。如果在一定温度下,用氨及各种有机氨、氮杂茂等处理活性炭,均可使氮原子牢固地结合在表面上。很多试验表明,凡含有氮基团的表面,在催化氧化中,特别是在二氧化硫氧化成三氧化硫的反应中起重要作用。活性炭表面不仅能形成上述几种基团,还能和氟、氯、溴和碘等元素反应,生成新的表面基团,这些基团对活性炭的吸附、催化和作为催化剂载体都有着重要的影响,是值得我们进行深入的研究和探讨的。如羧基对于氯乙烯的合成,醌型羰基对于醋酸乙烯合成均起十分有益的作用。

活性炭具有发达的孔隙结构,主要包含有三种孔隙,即大孔、中孔和微孔。大孔分布在活性炭颗粒的外表面,中孔是大孔的分支,微孔又是中孔的分支。在气相吸附中微孔起主要吸附作用,有时又被称为吸附孔,中孔和大孔为被吸附物质进入微孔提供通道,因此,又被称为输送孔。微孔还可再分为细微孔和次微孔(极微孔和超微孔)。细微孔是活性炭中最小的孔,它的特征尺寸为 $r < 0.6 \sim 0.7 \text{ nm}$,次微孔的特征尺寸为 $0.6 \sim 0.7 \text{ nm} < r < 1.5 \sim 1.6 \text{ nm}$ (国际理论与应

用化学联合会规定次微孔的上限为 $r=2.0\text{nm}$)。吸附主要在细微孔和次微孔内进行。对于一般活性炭,二者的孔容为 $0.2\sim 0.6\text{cm}^3/\text{g}$,对应的比表面积占总表面积95%以上。大于微孔的孔隙是中孔,其特征尺寸为 $1.5\sim 1.6\text{nm}<r<100\sim 200\text{nm}$,中孔容积为 $0.1\sim 0.2\text{cm}^3/\text{g}$,对应的比表面积一般不超过总表面的5%。有时通过调整活化工艺条件或其他办法也可增加中孔容积,达 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$,比表面积可达到 $200\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。中孔在气相吸附中一般起吸附质进入微孔的通道作用,但随着相对压力增高到一定高度时产生毛细凝聚,这时在吸附等温线上出现滞后圈。在液相吸附中,中孔对大分子的吸附起着重要的作用。大孔的尺寸是 $r>100\sim 200\text{nm}$,大孔容积为 $0.2\sim 0.5\text{cm}^3/\text{g}$,对应的比表面积为 $0.5\sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ 。大孔表面积占总孔表面积的比例很小,在吸附过程中不起明显的作用,通常可以忽略不计。活性炭作为载体使用时,催化剂主要沉积在中孔和大孔中。

描述活性炭吸附的理论模型很多,有单分子层吸附理论(Langmuir)、多分子层吸附理论(BET)、Frundlich 吸附理论、毛细凝聚理论、吸附势理论、微孔容积充填理论和 Jaroniec 吸附理论等。这些理论中,唯有微孔容积充填理论是最适合用来表征活性炭的吸附过程,它能够和试验数据很好地吻合,而其他理论和实验吻合较差的原因是:①那些模型的理论假设太过于理想化了;②活性炭表面的能量分布是非均匀的;③活性炭非但表面不均匀,而表面还有各种大小的孔,这各种大小的孔也是不均匀的,每种孔都在一个范围内分布,并不是均一大小,这些孔大小不一样,因而它的力场叠加效应就不一样;④活性炭表面不是单纯一种物质,而是包含有各种不同物质的基团,它们在吸附过程中,各起不同的作用,有的是正效应,有的负效应。因此,活性炭表面是不均匀的,能量分布也是不均匀的,各种基团的生成也是不均衡的。因而想用一些理想模型来表征活性炭,那是不会得出什么好的结果的。

用于生产活性炭的原材料是十分丰富的,大体上有如下几类:①植物类原料,如木材、锯末、果核、果壳和一些草本植物类等;②矿物类原料,如各种煤和石油残渣等;③各种工业废弃物,如动物的骨和血,废塑料、废橡胶、废轮胎等;④各种有机合成纤维,如聚丙烯腈纤维、人造丝、酚醛树脂纤维、沥青纤维等;⑤各种有机合成材料,如聚四氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、缩甲基纤维素聚甲醛等;⑥各种油类,如绿油、碳黑油、重油、煤焦油、木焦油、焦糖等。

活性炭的制备工艺有如下几类:①气体活化法(物理活化法);②化学药品活化法(化学活化法);③物理—化学活化法。还可以细分为水蒸气活化法、二氧化碳活化法、水蒸气—二氧化碳混合活化法、氯化锌活化法、磷酸活化法、氢氧化钾和硫化钾活化法等。

活性炭从外观形状上看,有粉状活性炭、粒状活性炭、纤维活性炭。粒状活性炭包括无定形粒状炭、柱状活性炭、球形活性炭、空心球状活性炭及微球炭等。每种炭中又有几个或十几种不同用途的炭,如粉状炭中有化学炭、糖用炭、药用炭、针剂炭及净水用炭等;粒状炭中有净空炭、净水炭、脱硫炭、脱氯炭、脱色炭、载体炭、溶剂回收炭、味精炭、黄金冶炼炭、维尼纶载体炭及防毒面具用炭等。当然,还有一些专用炭,如微球炭(血液净化)、高比表面积活性炭(贮能用炭)和炭分子筛(用于变压吸附)等。如果要评价活性炭的性能及吸附特性,要根据活性炭的用途和要求的不同,采用合适的指标。活性炭的主要指标有粒度、比表面积、孔隙容积、孔分布、真密度、颗粒密度、堆积密度、强度、水分、灰分等;表征吸附性能的指标有苯吸附率、四氯化碳活性、碘值、酚值、糖密值、焦糖值、醋酸吸附值、醋酸锌值和亚甲蓝值等;当然,还有一些特殊用途的指标。

活性炭是在木炭和骨炭的基础上发展起来的。活性炭的用途及其吸附作用,早就被人们知道。公元前400年古埃及就把活性炭用于医疗目的。古医学创始人希波克拉底时代,活性炭就被用于清除溃疡和伤口散发出来的恶臭味。2100多年前我国已将木炭用作吸附剂了,1973年发掘的马王堆一号汉墓中就有大量木炭用作防腐和吸附剂。17世纪,李时珍著《本草纲目》中,就记述了医用木炭的作用。1771年,谢勒(Шееле)已经注意到木炭具有强烈的吸附能力。由此可知,人们早已知道炭吸附剂的制造、性能以及其在溶液中的脱色和气体中的应用。但是活性炭的工业化生产是在20世纪初开始的。1900年拉费尔·王·奥斯特莱科(Raphael Von Ostrejko)^[7]的化学活化法和物理活化法的专利在英国专利14224、18040和德国1901年专利136792号上登载。1911年门高德(C. Mangold)博士负责在维也纳附近的Stockerau的Fanto工厂开始生产活性炭,商品名叫Eponit,这就是世界上第一个品牌的活性炭,因此奥斯特莱科就是活性炭工业的创始人。世界上创建的第二和第三个活性炭工厂为Ratibor的化学工厂和Amsterdam的Norit活性炭公司,他们均采用和Fanto活性炭厂同样的原理和工艺生产活性炭,其商品名叫Norit和Ratibor。因而Eponit、Norit和Ratibor三个品牌就是世界上最早生产的几个名牌产品。活性炭工业第一次大发展是20世纪的10~30年代,当时(1914年)在欧洲爆发了第一次世界大战,1915年4月22日德国人在欧洲战场伊普雷河(Ypres)上使用毒气,5月18日在华沙附近拉夫卡河(Равка)向俄国军队施放了毒气,只有装备装有活性炭的防毒面具,才能做到有效的防护。这样就刺激了世界各国对活性炭研究和生产。一大批活性炭生产厂和研究机构诞生了,像捷克的SchH化学冶金公司、荷兰的Norit公司、德国的Leverkusen的Bayer公司、Brillonwald的HIAG公司、Ratibor的化学炭品公司等、法国巴黎的Urbain和瑞士Kanstanz的Holzverkohlungs-Industrie公司等。在SchH的工厂中,一般对活性炭和吸附研究与发展工作十分重视。第一次世界大战一结束就成立了一个研究所,在20世纪20年代发表了许多重要论文,30年代以后,世界上又出现了许多著名的公司,这里我们列举几个影响比较大的公司:在欧洲有荷兰的通用Norit公司;法国的Acticarbon公司;西德的Lurgi公司、Degussa公司;英国的Sutcliffe Speakman公司。在美国有Anticarb公司、Barneby and Sutcliffe公司、Calgan公司、American Norit公司、Wastvaco公司、Atlas chemical Industries公司和National Carbon公司等。在日本有武田株式会社等多家公司。

活性炭工业自20世纪初建立以来到今天已经有很大的发展^[4],产量、品种、质量和应用都有了很大的扩展和提升,世界活性炭年产量约在 $5 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$ t,品种也由最初的几种发展到今天的几十种,各种粒状炭(球状炭、空心炭和各种规格的无定形炭、柱状炭等),还有各种用途的粉状炭及纤维炭和炭分子筛等。质量也在不断提高,以前只能生产比表面积在 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 左右的炭,现在可生产比表面积在 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 以上的活性炭。应用范围已扩展到各行各业,不仅如此,可以这样说,凡是一个新兴产业的出现,活性炭立即就渗透到这个行业中去,即使是尖端领域,像宇航、电子、通信、能源、生物工程和生命科学等,无一不用活性炭。可以断言,不管未来会出现什么新兴行业,他们也一定会用活性炭的。由此可知,活性炭的新用途随着科学技术的不断发展会不断增加。

活性炭是一个优良的吸附剂,它的吸附过程是非常值得我们研究的。吸附进行分为两种情况,一种是静态吸附,一种是动态吸附。为了更深入地了解吸附现象和更好地应用吸附原理,我们不但要研究吸附的热力学,还必须要深入研究吸附的动力学^[5]。当两相接触时,二者界面上

出现一个其内部组成不同于原来任何一相的区域。同原相内的物质浓度相比,界面上物质浓度增稠,即是吸附。固体的表面吸附气相或液相中的物质,这时固体称为吸附剂,气体或液体称为吸附质。被吸附分子离开固体表面返回气相或液相,称解吸(或脱附)。固体表面吸附,既可在吸附质与吸附剂处于静止状态下发生,也可在吸附质和吸附剂相互移动的条件下,即动态条件发生。在静态平衡下,吸附质在气相(液相)吸附相之间的分布在整个吸附剂层内是一样的,而且仅由给定温度下的吸附等温线,即由具体物质的可吸附性决定的。动态吸附就不是这样的,因为在这种情况下吸附质在两相之间的分布不仅决定于吸附等温线,而且还决定于其他一些因素,如吸附动力学。它包括吸附质向吸附剂表面扩散速度、迁移速度和吸附剂表面对分子的捕捉速度,放出的热量及其放热速度、吸附剂层上的不同位置上流体相的吸附质的浓度、混合物通过吸附剂层的速度分布等等。

关于吸附问题曾做过大量的研究工作。其中一部分是纯理论研究,一部分是具有实用目的的,而相当一部分研究工作是关于物质的净化和分离工艺以及工程计算方法的建立。工业吸附方法的发展始于俄罗斯的学者Т. Е. 洛维茨(Ловиц)。1785年他发现木炭在酒石酸内能够吸收其中的杂质,使酒石酸脱色。在食品工业上,炭开始被用来净化糖汁;在酿酒工业上,炭被用来除去酒精中的杂醇油。

1804年洛维茨逝世后,他所提的一些吸附过程和原理,逐渐为人们所应用。1808年法国糖厂采用木炭净化甜菜糖汁。1811年菲古尔(Фигуэр)实验证明骨炭精制糖汁优于木炭。

1814年瑞士学者梭秀尔(Сосюр)发现,吸附过程发生,伴有热量放出,它们属于放热反应。

1874年,梅里森(Мельсан)的研究证明,炭对硫化氢、二氧化硫、氨、溴化氢、氯乙烷和氰氢酸之类气体有吸附能力。同时他还发现一些易挥发物质被炭吸收后,在这些液体的沸点下不会从炭上析出,从而产生活性炭吸附的持附力的问题。

1879年,斯密特(Cmit)试图根据气体的可吸附性,对气体进行分类研究,他将氢的吸附性规定为1。他发现被炭吸收的气体体积按下值排列:

$$\text{H}_2 : \text{N}_2 : \text{CO} : \text{O}_2 : \text{CH}_4 : \text{N}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{SO}_2$$

$$1 : 4.25 : 6.03 : 7.99 : 10.01 : 12.90 : 22.05 : 36.95$$

19世纪,是活性炭生产工艺得到不断完善的世纪。20世纪初是活性炭逐步走向工业化生产的阶段,20世纪的中、后期是活性炭工业生产和科学研究走向发展壮大和全面成熟的时期,也是活性炭在各行各业中得到全面应用的时期。1903年俄国植物学家М. С. 茨韦特(Цвет)^[6]发现吸附具有选择性现象。他出色地解决了把叶子组成中的叶红素——色素分离成五种单独组分。茨韦特将叶红素的乙醇溶液通过硅胶层发现层内形成每种组分所特有的不同颜色区。各个区的分布与各组成的可吸附性或吸附的亲合性是完全相对应。解吸阶段于溶剂流中进行。在通入溶剂时迫使各个区域沿硅胶层移动,并使各个组分按吸附亲合性递增的顺序依次析出。这样就奠定了色谱分析的基础。

1910年蒂托夫研究了活性炭吸附氨、氮、二氧化碳和氮等的吸附等温线,得出了如下结论:愈易被炭吸附的气体,就愈易被液化。

1914年,匈牙利人波兰尼(M. Polanyi)提出吸附剂表面分层充填的假设,建立了吸附空间体积按吸附势分配的理论。他认为,表面上的吸附空间是一个吸附力场,其特征用吸附势描述。这种吸附势 ϵ 与吸附空间体积分布的关系,可用 $\epsilon=f(w)$ 的特性曲线描述。

1916年朗格缪尔(I. Langmuir)提出单分子层吸附理论,他假设吸附是定点地在吸附剂表面上能量相等的各个活性中心上进行的,每个吸附中心只吸附一个分子,各个吸附态分子间不发生相互作用。

1925年,麦克林伯格(W. Mecklenburg)博士和邱拜克(P. Kubelka)博士一起,最先发表试图从理论上解释计算活性炭滤器防护期用的经验方程^[3],是当时对活性炭领域做出的一大贡献。

1929年,俄罗斯学者希洛夫(N. A. Shilov)描述在一定实验条件下吸附剂层(或吸着剂层)厚度与防护时间关系,提出床层吸附动力学方程。其数学表达式为:

$$\theta = \frac{a_0}{V_{c0}}(L - h)$$

1938年,S. Brunauer, P. H. Emmett 和 E. Teller 提出两个以上分子厚度吸附层理论,又称 BET 理论。它是在单分子层吸附理论的基础上建立和发展起来的。多分子层理论认为,第一层,吸附属于单分子层吸附理论范畴,即吸附质分子与吸附剂表面直接作用,其余各层的吸附类似于凝聚过程,受凝聚力的作用,而不受第一层吸附动力的影响,可用 BET 方程描述。该理论适用于无孔、大孔和中孔吸附剂,不适用于微孔吸附剂,可用于比表面积的计算。多分子层理论经过长期的完善和发展,已形成完整的体系,得到了广泛的应用。

1947年,杜比宁和拉杜施凯维奇(L. V. Radushkevich)在综合分析了大量吸附特性曲线的基础上提出了微孔吸附空间体积按吸附势分布建立的吸附等温线方程,用来描述均匀微孔结构炭吸附剂对气体和蒸气的物理吸附。

1952年,爱代斯顾蒂和阿明德松(F. J. Edeskuty and N. R. Amundsokl),提出描述吸附剂固定层吸附柱内各过程的方程式,如在一个颗粒内扩散的质量平衡方程和颗粒表面扩散方程等。

1969年,惠勒(A. Wheeler)提出低浓度下吸附剂层穿透曲线的床层吸附动力学理论方程。其数学表达式为:

$$t_b = \frac{W_s}{C_0 F} \left[W_0 - \frac{\rho_c F}{K_v} \ln \frac{C_b}{C_0} \right]$$

1971年,由杜比宁和阿斯塔赫夫(V. A. Astakhov)提出描述各种类型微孔吸附剂对气体和蒸气吸附的普遍化方程。其数学表达式为:

$$W = W_0 \exp \left[- \left[\frac{A}{\beta E_0} \right]^n \right]$$

1977年,由斯托克利(H. F. Stoeckli)在 DR 方程的基础上建立微孔容积充填理论用来描述含有细微孔和次微孔的双微孔结构或不均匀微孔结构的吸附剂对气体或蒸气的吸附方程。其数学表达式为:

$$W = W_0 \exp[-By] \exp[0.5\Delta^2 y^2] 0.5[1 - \operatorname{erf}(z)]$$

这就是 DRS 方程。它与二项式 DR 方程用途相同,计算结果也极为一致。在微孔不均匀性大时,即 Δ 值大的情况下,用 DRS 方程求出的参数没有实际的物理意义,计算结果不正确,有较大的局限性。

1984年,由尤恩(Y. H. Yoon)提出的方程,是用来描述宽穿透率范围的吸附剂层(吸着剂

层)穿透曲线的床层吸附动力学理论方程。其数学式为:

$$t_b = \frac{W_s}{C_0 F} + \frac{W_s}{k C_0 F} \ln C_b / (C_0 - C_b)$$

1985年,杜比宁和斯托克利(H. F. Stoeckli)指出,根据狭缝形微孔模型和微孔容积按狭缝形微孔半宽度的正态高斯分布建立的微孔容积充填理论方程——DS方程,用来描述具有狭缝形微孔形状的不均匀微孔结构的炭吸附剂的吸附。同DRS方程相比,应用范围广,克服了DRS方程在微孔不均匀性大的情况下的局限性。其数学式为:

$$W = \frac{W_0^0}{2 \sqrt{1 + 2m\delta^2 A^2}} \cdot \exp \left[-\frac{m x_0^2 A^2}{1 + 2m\delta^2 A^2} \right] \cdot \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{x_0}{\delta \sqrt{2} \sqrt{1 + 2m\delta^2 A^2}} \right] \right\}$$

1987年由杜比宁和卡德莱茨(O. Kadlec)等人提出普遍化杜比宁方程。他们把微孔容积充填理论用来描述具有任意微孔形状和不同化学性质、不均匀微孔结构吸附剂对蒸气的吸附方程。其数学式为:

$$W = \frac{W_0^0}{2 \sqrt{1 + 2 \left(\frac{\Delta}{\beta} A \right)^2}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{\sqrt{1 + 2 \left(\frac{\Delta}{\beta} A \right)^2}} \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \cdot \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{1}{\sqrt{2} E_0 \Delta} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 2 \left(\frac{\Delta}{\beta} A \right)^2}} \right] \right\}$$

此方程可变换为描述均匀微孔结构炭吸附剂吸附的单项DR方程。利用 $X=K/E_0$ 的关系也可以导出用于描述具有狭缝形微孔形状的不均匀微孔结构炭吸附剂吸附的DS方程。一般说来,炭吸附剂最有可能的微孔形状为狭缝形,因此,此方程和DS方程均适用。

以上是我们对活性炭及其性能、特点特征,发展史的一个简单的介绍,同时还阐述了在活性炭发展过程中被提出的各种理论,包括活性炭孔隙结构理论、静态吸附理论和动态吸附理论。

参考文献

- 1 活性炭孔隙结构(内部资料). 新华化工厂研究所, 1979
- 2 兵器工业科学技术辞典——防化器材部分. 北京:国防工业出版社, 1991
- 3 Mecklenburg W Z and Kubelka P. Z. Elektrochem, 1925. 31, 488
- 4 黄振兴. 团结起来,为振兴我国活性炭事业而努力奋斗. 活性炭, 2000. 4, 49
- 5 陈诵英, 王琴. 吸附动力学. 活性炭, 2001. 1, 41
- 6 Кельцев Н В. Основы Адсорбционной Механики, 国营新华化工厂设计研究所,《吸附技术基础》翻译组, 1976
- 7 Smisek M. 活性炭. 活性炭翻译组, 1981
- 8 Edeskuty F J and Amundson N R. J. Phys. Chem., 1952. 56, 148