

活性碳净化

[美] J.W. 哈斯勒 著

林 秋 华 译

张 中 和 校

中国建筑工业出版社

本书作者 J.W. 哈斯勒是美国研究活性碳的专家。作者从1915年开始从事活性碳的研究、制造和销售工作。本书1951年第一版, 1963年再版, 1965年译成日文本。此中译本是按1974年第三版翻译。本书重点介绍活性碳吸附的基本理论, 也比较系统地介绍了活性碳的性质、制造技术以及在各方面的应用。全书共分七篇十九章。主要内容包括吸附的基本原理和特性; 吸附与解吸操作技术; 活性碳在化学、食品、医药工业、给水净化和污水处理等环境系统中的应用; 活性碳的制造与再生技术; 物理化学性质; 接触催化理论; 生物化学性质; 实验室的常规等。本书可供水处理、环境保护专业、化学、食品、医药等工业部门从事活性碳制造和应用的研究、设计和生产人员参考。

PURIFICATION WITH ACTIVATED CARBON

Industrial
Commercial
Environmental
JOHN W. HASSLER

chemical publishing co., inc.
NEW YORK, n.y. -1974

活 性 碳 净 化

林 秋 华 译
张 中 和 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米1/32 印张: 11¹/₂ 字数: 259 千字

1980年4月第一版 1980年4月第一次印刷

印数: 1—7,120 册 定价: 1.20元

统一书号: 15040·3702

目 录

第一篇 绪 言

第一章	历史和市场概况.....	1
第二章	吸附的基本情况.....	9

第二篇 在工业与环境液体系统中的应用

第三章	基本情况和概念.....	22
第四章	吸附资料的解释和评价.....	50
第五章	吸附与解吸操作.....	59
第六章	单元操作.....	69
第七章	工业上的典型应用.....	81
第八章	生活污水与工业废水的净化.....	118

第三篇 其它应用

第九章	汽相和气相应用.....	134
第十章	其它各种类型的应用.....	155

第四篇 活性碳的制备和物理化学性质

第十一章	活性碳的制造.....	160
第十二章	再生.....	192
第十三章	活性碳的性质.....	196
第十四章	接触催化.....	239

35156

第五篇 生物化学性质

第十五章	活性碳的生物化学方面.....	266
------	-----------------	-----

第六篇 实验室常规

第十六章	气体和蒸气吸附的实验室常规.....	292
第十七章	液体系统的实验室吸附试验方法.....	301
第十八章	活性碳的一般性质.....	332

第七篇 附 录

第十九章	最后拾遗.....	345
------	-----------	-----

第一篇 绪 言

第一章 历史和市场概况

一、引 言

纯净是个主观概念。早餐鸡蛋中有盐好，但一杯饮用水中有盐就不好。农药有利于庄稼的生长，洗涤剂有助于洗涤，但农药和洗涤剂排入水体时，就都会被认为是污染。

物质就其本身而言，不是污染物。但是，如果它进入一个系统中，会损坏其良好的品质和特性的话，则任何物质都可被认为是污染物。

有些类型的污染可以转变为受欢迎的形式，例如，用氯漂白可去除不需要的颜色。但一般而言，净化是靠有效的分离方法来完成的。可以从系统中提取所需要的成分，来达到分离的目的，如从盐水中蒸馏出纯水，从糖汁中结晶出白糖；或是去除污染物以达到分离的目的，如用过滤法，把从溶液中经混凝沉淀的溶解汞盐分离出去，或用与碱性溶液接触的方法，除去空气中的含酸气体。有些分离作用，是靠液体分子吸附到固体表面上的能力来完成的，即所谓吸附现象。为了实际应用，必须满足某些要求。最主要的是表面积要大，因为每平方米表面积只吸附很少重量的分子。所需的表面积可在通称为吸附剂的多孔固体上得到。活性碳吸附剂包含有无数的微孔，各种商标的每克活性碳孔壁面积有400~800平方米以上。但在大表面积以外还有更多的要求。为了

提供分离方法，显然，吸附必须有选择性，应当吸附某类分子，而不吸附其它分子。为了提供足够的净化程度，吸附剂应能吸收并容纳拟被除去物质分子，而不干扰系统中的其它成分。然而没有一种单一品种的吸附剂表面是适用于所有各种类型的污染的，所以要利用多种吸附剂来满足不同的需要。

活性炭正好能符合各种不同的要求^[1,2,3]●。存在于普通木炭中的原始形式的吸附特性，可以通过适当改变制造过程，发展成各种形式。所以制造方法不同的各种商品活性炭，其吸附特性也不同。有些适用于防毒面具，另外一些适用于蔗糖精制，还有一些最适于水的净化，等等。因此完全可以把活性炭看作一族吸附剂。这样就扩大了其潜在用途，因为如果一种活性炭试了不行，则还有另一种可能是适用的。也可考虑依照适当的条件，把碳的效能引用到各种渠道中去。在含苯胺和酚的稀释水溶液中加入活性炭，当 pH 等于 7 时，两者为等量吸附；当 pH 等于 10 时，苯胺优先被吸附；pH 等于 3 时，酚优先被吸附。

选碳时需要考虑的特点将在后文中讨论，这里应该提到粉碳和粒碳的各自应用范围。粉碳用在所谓间歇接触处理，碳和被处理物混合在一起，然后过滤分离。使用粒碳时，被处理的气体或液体连续地通过碳床。多年来粒碳（除骨炭外）主要用于气相系统，这是因为早期的商品碳缺乏净化大多数液体所需要的吸附特性。第二次世界大战以后，发展了吸附能力范围很宽广的新型粒碳，今天已在液相中广泛使用。他们已经开辟了新的市场，有着重大的发展前途。

● 1, 2, 3 —— 参考文献序号，下同。

早在“活性”和“活化”这些专用名词创造出来以前，碳的吸附性能就为人们所熟知了。在早期文献中，载有骨炭、血炭、椰壳炭等等的吸附性能数据。在较近的资料中则称为脱色碳，以及各种商品牌号。

二、历史

早期历史^[1-2]

很早以前，木炭就不仅仅是用作燃料和用于冶炼了。埃及古书记载，远在公元前1550年以前炭就用在医学上。在希波克拉底^①时期，木炭是用来医治各种疾病的。基尔在1793年讨论过用炭去除坏疽溃疡的臭味。

明确肯定吸附能力的最早日期是在1773年，当时谢勒^[1]曾记述用气体作的试验。1785年洛伊兹^[4]就注意到炭对溶液的脱色效果。几年之后，木炭就用于蔗糖净化，1808年用到初期的甜菜糖工业。菲格斯在1811年发现了骨炭有更大的脱色能力，当时很快就被制糖厂采用。起初骨炭粉，只使用一次就废弃，但由于供应有限，必须再生。这样就发展了粒状骨炭的再生方法，而且直到现在仍广泛用在蔗糖精制上。

在十九世纪中，进行了许多用别的原料制成脱色炭的研究。1822年，布西^[5]将钾碱和血加热，制成的碳脱色能力为骨炭的20~50倍。这样制成的血炭在许多试验室研究中使用了多年。1865年，亨特^[6]报导了椰壳炭吸附气体的能力。同年，斯坦豪斯^[7]将面粉、沥青和碳酸镁的混合物加热制得了脱色碳。温泽和斯温德尔斯^[8]用磷酸盐和纸厂废物混合加热。这些发现之中很多都类似于现在工业上所用的方法，

① 希腊的名医，公元前460~359或377——译注。

那么人们自然会问，为什么当时没有发展成商业规模呢？

原因之一是制造问题。虽然活性碳的制备在试验室里是比较容易的，但工业生产中伴有工程上的困难。许多活化条件的腐蚀作用需要特殊的结构材料，这在当时还不具备。况且成功的工业生产依赖于在比较窄的限度内控制制造条件的技术，而适于这种控制的仪表则是近年才出现的。而且当时骨炭的吸附能力已经够用，没有明显的必要去试制吸附能力更高的炭，这也阻碍了发展。但有趣的是，一些早期的设想今天已成了活性碳的重要用途。例如1862年利普斯科姆^[9]制备过净化饮用水的炭，而1854年斯坦豪斯描述过现代防毒面具的前身。

近期历史

1900年和1901年奥斯特来科^[10]取得专利，使现代商品活性碳得到了发展。一种方法是金属氯化物和含碳原料混合，然后进行碳化；另一专利是用二氧化碳在高温下进行选择性氧化。

早期活性碳的发展是由于人们相信蔗糖工业有着很大的潜在市场，这一信念激励了人们的兴趣。一些早期的研究似乎表明粉状活性碳能直接用于原蔗汁，因而可以取消先制成原糖，然后再溶解和结晶的中间过程。但是这个希望没有实现，通过工厂运行，发现原糖的中间阶段仍然需要。

从已有的工厂生产中可以看出粉状活性碳能有效地代替骨炭，但需要安装专门设备。因为现有生产骨炭的设备投资很大，所以很少工厂愿意改用。

第一次世界大战期间，研制了装有活性碳的防毒面具。粉状活性碳虽然生产若干年了，但不适用于防毒面具。所以必须研制粒状活性碳。在提供有效的生产方法上所取得的迅

速进展是工业化学史上辉煌的一页。

三、市 场

第一次世界大战期间对活性碳的宣传，刺激了对和平时期新市场的探求，在其后的年代里这个市场有着稳定的发展。

汽相和气相应用

在战争结束时，通过研究，人们发现了粒碳的各种工业用途，提出了从天然气中回收汽油和从工厂气体中提取苯的方法。

粒碳被用来净化各种工业气体，如去除氢气和乙炔中硫化物、从氨气中去除吡啶、制干冰的二氧化碳和充碳酸气饮料的除臭。

各种工业上用的有机溶剂蒸气的回收有很大的市场，如制造塑料、炸药的工作介质，用于涂漆和印染的药剂这类溶剂很多是挥发性的，蒸气进入工作间会危害健康，引起火灾和爆炸，大量气体蒸发掉，浪费很大，从经济上看，回收也有很大意义。

环境保护也要求停止把有害蒸气和气体排到大气中去，现在进行的大量研究是从烟气中去除二氧化硫。

应用防毒面具的原理给工作间和住所提供了新鲜空气。室内空气可以通过活性碳床连续循环来保持纯净。这样把碳用于空气调节系统可以减少夏天用室外空气通风的费用。在多雾地区，室外空气须先经过碳，然后才能进入住房。生活在雾区的人就可以到室内去呼吸新鲜空气。在潜艇上，活性碳保持空气新鲜，可重复使用多次。

液相应用

第一次世界大战时对活性碳的宣传，使人们重新去寻求

另外的液相市场。战前的努力虽然远不能达到企业家的希望，但终于实现了吸附能力很强的碳的商业生产，所获得的知识和技术也付之应用。此外，经验使人懂得了以前很少注意到的某些吸附特性的实际价值。早期使用粉状活性碳的主要目的是为了脱色，“脱色碳”这个词就反映了这种思想。但是，人们用碳脱色时也发现了其它方面的实用价值，如改善食品的味，延长包装物品的保存期限。在某些实例中，使用碳还有利于制造过程中各个阶段的运转操作。存在可吸附的微量杂质会引起如表1-1所示的困难。用适当的吸附剂对工艺液体进行预处理往往可避免这些困难。

活性碳能克服的一些运转困难

表 1-1

过滤缓慢且(或)困难	形成乳浊液
结晶迟缓且不完全	浓缩和(或)蒸馏时形成泡沫

液相应应用将在第七章再讨论。碳对大部分液体系统的净化是以吸附污染物来完成的，需要净化的产品留在液体中。当贵重的可吸附物存在于稀溶液中时，可采用不同的方法。想要的物质由选择性吸附作用移出，然后在经过净化和浓缩的条件下提取。通称的解吸作用●受特定环境变化的影响，如许多蒸气可由升高温度进行解吸。从液体中吸附的物质的解吸较为复杂，这将在第五章中研究。一般特性可用第二次世界大战期间青霉素的生产来说明。在这种方法中，把活性碳加到含有约30ppm 青霉素的接种肉汤中，然后碳从肉汤中移出，并进行洗提，而得到相当浓的青霉素液。当时，吸附-解吸过程提供了大规模生产青霉素的唯一直接有效的方

● 整个过程被称为吸附-解吸。

法。但后来在液体系统中进行吸附-解吸的经验使人大为失望，原来以为大有市场的希望没有实现，对比之下，吸附-解吸方法在许多汽相应用中却是很成功的。

当加到系统中的碳量增加，加进来的分子附着在碳表面，最后实际上所有可吸附的分子都锚定在表面上不动。这个特性用在制造白边轮胎时，为防止塑料固体中有色体的迁移。在黑色橡胶的胎架上加一层白橡胶，胎架胶的色分子可以迁移而染污白边，在胎架胶中加入活性碳就可以防止这种染污。这时，色分子的迁移只到碳粒为止，在碳粒上被吸附和锚定下来。

生活污水和工业废水的高级处理是活性碳大有希望的未来市场。这一状况使人回想起为找到净化饮用水的方法和措施而进行的探索。本世纪前几十年存在的尖锐问题是自来水中有人讨厌的味和臭。因素是多方面的，其中之一是大量生活污水和工业废水排入水体，用氯消毒也是因素之一。

充分的研究表明，要供给高质量的饮用水，使用活性碳是必要的。今天用活性碳净化城市用水遍及全世界。发展中遇到了许多困难，取得迅速进展是由于给水工程工业中发扬了合作精神。

碳的大部分新的特殊应用是由工业中的工作人员开始的，因为他们所处的地位使他们知道应该做些什么去改进工艺。但是新的应用的进展往往要同碳的供应者进行磋商才能加快。

参 考 文 献

- [1] Deitz, V.R., Bibliography of Solid Adsorbents, United States Cane Sugar Refiners and Bone Char

Manufacturers and National Bureau of Standards, Washington, D. C., 1944, History of adsorbent carbon, p. ix ff; abstracts of reviews, histories, and general discussions, pp. 689-696.

- [2] Bancroft, W.D., J. Phys. Chem., 24, 127, 201, 342 (1920).
- [3] Zerban, F. W., Louisiana Agric. Exper. Sta. Bulletin, 161 (1918).
- [4] Lowitz, Crell's Chem. Ann., 1:211 (1786).
- [5] Bussy, A., J. Pharm. Sci. Accessoires, 8:257 (1822).
- [6] Hunter, J., J. Chem. Soc., 18:285 (1865).
- [7] Stenhouse, J., British Patent 1395 (1856) ., Chem. News, 3:78 (1861); 25:239 (1872).
- [8] Winsor, F., and Swindells, J., British Patent 835 (1868).
- [9] Lipscombe, F., British Patent 2887 (1862).
- [10] Ostrejko, R. von, British Patents 14224 (1900); 18040 (1900); German Patent 136,792 (1901).
- [11] Parry, Richard H., Thesis, Pennsylvania State University, Dept. Mineral Economics, Dec. 1961.
- [12] Ratcliff, J. D., Readers Digest, July 1958, Today's Living, June 22, 1958.
- [13] Taste and Odor Control in Water Purification, Industrial Chemical Sales Division, West Virginia Pulp and Paper Co., New York, 1947; contains 1063 classified references. Hassler, W.W., J. Am. Water Works, Assoc., 33:2124 (1941). Wrench, J., Eng. Contract Record, 50:610 (1935).

第二章 吸附的基本情况

一、引言

固体中的原子和分子是靠内聚力结合在一起，内聚力包括从强的价键力到比较弱的范德瓦尔斯力。固体内部的分子完全被包围，所以其引力在各个不同方向互相抵销。吸引力不全在表面上突然终止，而是向外延伸，并能捕获徘徊的流体分子——这种现象通常称为吸附。所谓吸附剂和被吸附物就是指这种固体和被捕获的分子。

但从固体表面发出的力不会单独作用，它们和流体分子发出的引力相联合，这种联合吸引构成一种吸附亲合力。结果，如果没有其它力干扰的话，亲合力大的物质就比亲合力小的物质优先吸附。其它的性质，如蒸气的冷凝性，或溶质的溶解度，有时可增大某一吸附和减小另一吸附。

吸附被看成一种表面现象，最好了解这一概念的全部意义。我们下意识地认为表面就是物质的外面。但实际上表面是一个界面，因为一个物体的质量在那里终止，另一物体的质量则从那里开始。试考虑一个固体浸没在液体中，此时固体的表面对着相应的液体表面，这两层表面包围的区间是一个界面（接触面）。就在这界面区内，产生了吸附。

基于这点，一般认为吸附出现在表面，这也许是不利的，但只有学究才会去改变这一习惯。然而，应该记住，固体表面只是界面区的一部分，而且理解为界面两边的质量都参与了吸附。把分子拉到界面的吸附亲合力可由界面另一边

的力所加强或抵销。举一个简单的例子：溶剂的溶解能力把分子由固体表面拉开，而且可溶性越大，其拉力也就越强。我们对作用在界面所有各种力的相互作用的了解是含糊不清的。但经验已经给了我们方法和手段，借此我们能经常提高吸附方法的效率。

二、气或汽相吸附特性^[1,2]

由于运动分子内含有分离能和转移能，分子保持气(汽)体状态。为了依附于界面，该能量必须被置换，以使分子处于静止状态。在系统中有活性碳时，可以看到吸附亲和力挤出能量，而以吸附热的形式放出。

如果碳量不足，某些气(汽)体分子不被吸附而停留在界面的气(汽)相一边。如果加入更多的碳或降低系统的温度，这些分子就能被吸附。温度降低，能量从运动分子上消失，置换每一分子的剩余能需要的吸引力就比较小。这样省下的力可使更多的气(汽)体分子进入静止状态。

我们现在关于气体和蒸气吸附的知识的特点，在1814年发表的德索舒赫^[3]的研究报告中已有概述。他发现，多孔物质，如木炭能吸附很多种气体，只是吸附的量不同，而且还发现越是容易压缩的气体吸附的量也越多。后来的许多研究已经证实，在相同温度如20°C进行吸附时，在吸附性和沸点之间存在相互关系，临界温度时也同样存在这种关系。或者我们也可以用别的方式来解释，易于凝结成液态的蒸气，比只有冷却到低温才液化的气体更容易被吸附。这种相互依赖关系是可以料想到的，因为运动速度比较易于减慢到相对静止或液态的分子，由于同样的特征也就更易于为固体表面所捕获。

早期的研究者把吸附称为表面凝结；现在人们普遍承认束缚分子或液体的力（范德瓦尔斯力）在固体表面的物理①吸附中是一个重大因素。一种强吸引力是由固体表面所产生，这可由下面的事实来说明：在不足以产生正常凝结为液体的条件下，蒸气在固体表面凝结。下面的说明是人们所熟悉的，即灰尘颗粒能使过饱和蒸气冷凝成液体，或当湿度不足以凝结成雾时，在固体表面形成了露。在说明固体表面的作用时，不应忽视的事实是蒸气分子的协作是必要的，比较容易凝结成液体的分子能提供更大的助力。

沸点和临界温度低的气体，在 0°C 时吸附的不多。但是在温度足够低时，能大量地被吸附。适当地调整温度，往往能靠吸附来分离这样的气体。合适的温度取决于拟分离的气体。亚吉^[4]指出，温度在 -90°C 和 -110°C 之间，二氧化碳能有效地从空气中分离出来；在较高温度下，二氧化碳的吸附不完全，而在较低温度下，出现氮和氧的吸附。

虽然凝结性是一个主要因素，但是被吸附的气体或蒸气的量不总是与沸点或临界温度严格相关。出现的偏差列于表2-1中，班克罗夫特^[5]和曼特尔^[6]提醒人们注意。这种偏差反映我们对所涉及的所有的力，缺乏充分了解。在许多研究中，不同蒸气的吸附是在相同温度下计量的，这一条件扩大了凝结性因素的影响。这可以通过甲烷（沸点 -160°C ）和甲醇（沸点 64°C ）的比较来说明。如果二者都在 25°C 被吸附，则显然，由于甲醇在这一温度下相对地容易凝结，所以其吸附作用就大得多。

曾经探索过各种方法使凝结性因素相等。一种方法是在

① 在吸附现象中物理和化学力的作用将在第十三章中评述。

木炭在0°C时对气体的吸附作用

表 2-1

气 体	沸 点 (°C)	临界温度 (°C)	被吸附的气体(毫升/克炭)	
			木炭(10厘米压力)	椰壳炭(76厘米压力)
氮	-268	-267	—	2
氢	-253	-241	0.3	4
氮	-196	-149	1.5	15
一氧化碳	-190	-136	—	21
氧	-183	-119	2	18
氩	-186	-117	—	12
二氧化碳	-78	+131	20	—
氨	-33.5	+130	50	—

分压与饱和压力比例相等时计量蒸气的吸附作用。

皮尔斯^[7]曾试使每一种蒸气在与沸点有着相同的固定比例的温度下进行吸附,以便使凝结性的影响相等。他发现在分子结构与吸附量之间存在相关性,但这种关系与测定吸附作用时的压力有关。

在低压下,吸附作用与同系列分子大小成正比增加。当氧、氯、氮原子被加到有机化学分子中时,吸附作用也增加,这一效应被解释为,这样的取代基原子,对碳有直接的吸引力。

如前所述的作用只在低压下出现。增大压力有助于较小分子的吸附,并最终颠倒了在低压时发现的次序,这一颠倒据认为是由于大分子较早出现拥挤效应的原故,而这种大分子是具有较大遮盖力和占据较大空间的。

在评价蒸气的相对吸附性时,数据的说明可取决于计算吸附量是用克分子还是用克。这样,碳N吸附氯仿(三氯甲烷)的毫克分子数和吸附四氯化碳的毫克分子数大致相同,

因此，在这一基础上两种蒸气的可吸附性可看作相等的，但以克表示时，可判断四氯化碳具有更大的可吸附性，因其分子量较大^[8]。

气体和蒸气的混合物

对于两种气体或蒸气的混合物，在纯态时，较易被吸附者，通常也会优先从混合物中被吸附。但是每一种气体或蒸气在混合物中被吸附的量，可能小于分别在纯态中相同分压下所吸附的量。在大部分工业应用中，有些组分的吸附量小到可以忽略，可吸附的成分可视为单独存在。从空气中吸附有机蒸气就是一个例子。

高压的影响

对具有较大吸附性的蒸气而言，大幅度增大压力对其吸附性影响不大，大多数接近于正常压力下的饱和吸附量。但对于吸附性较小的气体，在高压下吸附量却显著增大。从混合物中吸附的量可能随着压力而变化。洛伦茨和威德布劳克^[9]在研究乙烯和二氧化碳的混合物时，发现在低压下乙烯的吸附量较大，而在高压下则相反。理查森和伍德豪斯^[10]观察到在2870毫米压力下，二氧化碳和一氧化二氮几乎是以相同体积被吸附的；而在72毫米压力下，被吸附的气体中三分之二是一氧化二氮。

三、液相吸附特性

作用于固液界面的各种各样的力，构成了难以分析的复杂现象。所有这些力（表2-2）的代数和系由一定量的碳所吸附的物质质量来测量。我们对单一因素，即溶剂、商品碳和被吸附的溶质的分离强度，缺乏定量的知识。但是凭经验已经发展出一些指导准则，可借以选用适当的操作条件。