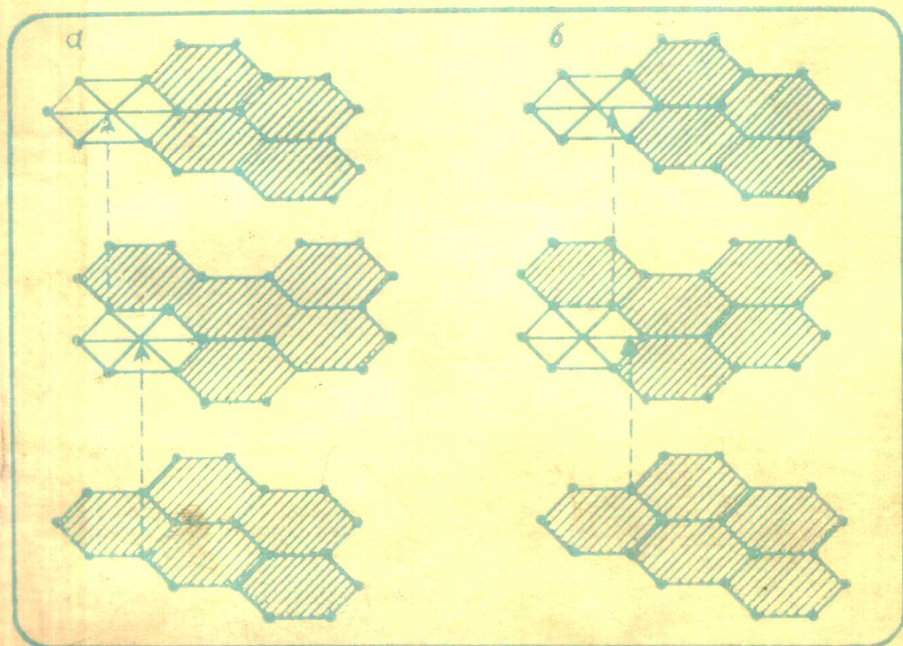


[德] H.凯利 著
E.巴德



活性炭

及其工业应用

中国煤炭工业出版社

活性炭及其工业应用

[德] H. 凯 利 著
E. 巴 德

魏同成 译

中国环境科学出版社

1990

内 容 简 介

本书详细地描述了炭吸附剂的结构和性质，并指明其与应用条件有关的特性的研究方法。还介绍了有关吸附过程理论和活性炭生产工艺方面的知识。

本书可供化学工业及其相邻部门从事吸附技术的工程技术人员和科学工作者阅读，也适用于大学生及高等学校的教师所用。本书对从事环境保护的工程技术人员和科学工作者是本十分有益的参考书。

H. Kicale E. Bader

АКТИВНЫЕ УГЛИ

И ИХ ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

活性炭及其工业应用

H. 凯利
[德] E. 巴德 著

魏同成 译

责任编辑 刘大激

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

河北大厂兴源印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1990年7月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1990年7月第一次印刷 印张 3 1/8

印数 1—2 700 字数 189千字

ISBN 7-80010-645-4/X·338

定价：3.80元

序 言

在本世纪初，随着活性炭工业生产的发展，其应用不断地增长。目前，活性炭被广泛地用于化学工艺的许多过程中。除此而外，废气和污水的净化也主要是以活性炭吸附为基础。同时也只有活性炭才能满足对饮用水净化不断增长的要求。与活性炭生产方法进一步改进相关的活性炭质量的不断提高，在很大程度上会促进现代吸附技术富有成效的进展。在许多过程中，只有当开发出相应的活性炭再生方法之后，其工业应用才有可能实现。

最近报导活性炭的德文专论发表在18年之前，本书描述了在过去这段时期内活性炭再生、应用及其生产方法的进展，从而填补了这一空白。

作者感谢所有生产设备和开发工艺过程的诸公司，感谢他们为完成本书所提供的图片说明材料。作者还感谢奥弗尔曼斯 (Офферманс) 博士对本书编写所提出的建议，以及莱茵河法兰克福市的德高沙公司 (Degussa AG)，在提供实用资料和绘制图表材料等方面所给予的大力支援。

霍依金斯达姆—雷姆布吕肯·哈瑞
哈特穆特·肯勒
埃里希·巴蒂尔

1979.12

译者的话

哈特穆特·肯勒和埃里希·巴蒂尔合编的《活性炭及其工业利用》一书，于一九八〇年由联邦德国的“费迪南德·恩克出版社”出版。一九八四年被译成俄文，并由苏联的“化学”出版社出版发行。本书是根据一九八四年的俄文版本译出的。

本书的二位作者是在活性炭研究、制造和应用方面造诣很深的专家，因此本书内容丰富详实，反映了近年来联邦德国在活性炭基础研究、制造及应用方面的最新成就。尤其是书中例举了大量工业应用的实例，为此具有较高的实用参考价值。

本书可供从事活性炭生产、研究和应用的科技人员阅读，也可供化学工业、食品工业的工程技术人员、环境保护工作者以及有关的大专院校师生和研究生参考。

鉴于水平所限，译文中的缺点和错谬在所难免，诚恳欢迎读者与专家学者们批评指正。

译者

1989年12月于辽阳

目 录

第一章 历史文献	(1)
第二章 活性炭的结构和化学性质	(1)
第一节 晶格结构, 孔隙率	(3)
第二节 化学性质, 表面氧化物	(7)
(一) 活性炭的元素分析	(7)
(二) 表面氧化物的化学组成	(9)
(三) 表面氧化物的性质	(10)
(四) 含硫表面化合物	(12)
第三章 吸附过程	(14)
第一节 术语和定义	(14)
第二节 物理吸附, 化学吸附	(15)
第三节 理论基础, 位能理论	(16)
第四节 毛细管凝聚作用	(23)
第五节 吸附等温线	(22)
(一) 概述	(22)
(二) 弗里德里希等温线	(24)
(三) 朗格缪尔等温线	(25)
(四) BET等温线	(26)
第六节 吸附过程中的传质与扩散	(27)
第七节 活性炭层中的动力学吸附过程	(29)
第四章 制取活性炭	(34)
第一节 概述	(34)
第二节 制取活性炭的原料	(35)
(一) 木材与木炭	(37)
(二) 泥煤和泥煤焦炭	(38)
(三) 椰子壳、水果核及木材废料	(33)

(四)煤·····	(39)
(五)褐煤·····	(41)
(六)石油产品, 沥青、炭黑·····	(41)
(七)合成材料和橡胶·····	(42)
(八)其他材料·····	(43)
第三节 化学活化·····	(43)
第四节 用气体活化·····	(46)
(一)概述·····	(46)
(二)理论·····	(47)
(三)影响孔隙分布和活化速度的因素·····	(49)
(四)催化作用·····	(50)
(五)表面氧化物·····	(51)
第五节 活化炉·····	(51)
(一)概述·····	(51)
(二)转炉·····	(52)
(三)竖炉·····	(53)
(四)多搁板炉·····	(54)
(五)沸腾床反应器·····	(54)
(六)其他类型的炉·····	(55)
第六节 后加工过程·····	(56)
第七节 浸渍过程·····	(57)
第八节 颗粒炭和成型炭·····	(58)
第九节 分子筛·····	(60)
第五章 活性炭性质的测定方法 ·····	(61)
第一节 试样的制备和取样·····	(61)
第二节 力学机械性能试验·····	(61)
(一)颗粒大小的测定·····	(61)
(二)密度测定·····	(64)
(三)强度测定·····	(67)
(四)流体层阻力的测定·····	(69)

(五)其他的测试方法.....	(71)
第三节 化学分析方法	(72)
(一)湿含量的测定.....	(72)
(二)灰份含量的测定.....	(73)
(三)易挥发组份含量的测定.....	(74)
(四)pH值的测定	(74)
(五)可溶组份含量的测定.....	(74)
(六)阳离子和阴离子的测定.....	(75)
第四节 吸附试验	(77)
(一)比表面积测定.....	(78)
(二)不同大小孔隙分布的计算.....	(81)
(三)测定于溶液中的吸附量.....	(87)
第五节 活性炭的其他研究方法	(90)
(一)汞孔隙测量法.....	(90)
(二)按联邦德国工业标准 (DIN19603) 测定氯的半吸收层 长度.....	(91)
(三)苯酚的半吸收层长度的测定.....	(92)
(四)四氯化碳的吸附容量的测定.....	(93)
第六章 空气与气体的净化.....	(94)
第一节 设备的结构形式.....	(94)
(一)不需再生的空气过滤器.....	(94)
(二)炭料可再生的空气过滤器.....	(94)
(三)有外活化系统的空气和气体过滤器.....	(96)
第二节 溶剂的回收	(96)
(一)概述.....	(96)
(二)吸附器的类型和参数.....	(98)
(三)溶剂回收装置的操作规程.....	(102)
(四)回收过程的各种方案.....	(104)
(五)活性炭适宜类型的选择.....	(108)
第三节 汽车排出的汽油蒸气的吸附	(109)

第四节 从送风与排风中吸附有毒和恶臭物质	(111)
(一)概述	(111)
(二)通入室内或建筑物内的空气净化	(112)
(三)空气净化炭的保持力	(113)
(四)净化空气用的浸渍炭	(113)
(五)空气净化炭的使用期限	(114)
(六)废空气的净化	(115)
(七)脱除氮的氧化物 (NO_x)	(116)
第五节 气体脱硫	(117)
(一)概述	(117)
(二)烟道气脱硫及二氧化硫的清除	(118)
(三)粘胶纤维生产中废空气的净化	(123)
(四)克劳斯炉废气的净化——“脱硫”过程	(125)
(五)“脱硫化氢”过程	(127)
第六节 清除放射性气体和蒸气	(127)
(一)碘化物	(127)
(二)稀有气体	(129)
第七节 防毒保护	(130)
(一)概述	(130)
(二)有毒物质	(131)
(三)防毒炭的浸渍	(133)
(四)浸渍防毒炭的检验	(133)
(五)浸渍活性炭的工业应用	(134)
(六)防护织物	(135)
第八节 活性炭应用的其他领域	(135)
(一)压缩空气的净化	(135)
(二)碳酸气的净化	(136)
第七章 气体分离	(137)
第一节 历史文献	(137)
第二节 两种性质不变气体混合物的分离	(139)

第三节	在 $B\Phi$ 过程中氧和氮的分离	(142)
第四节	从水果仓库的空气中分离二氧化碳气	(143)
第八章	液体和溶液的脱色与净化	(146)
第一节	概述	(146)
(一)	粉状炭的制备与运输	(146)
(二)	粉状炭的应用工艺	(147)
(三)	预备实验, 粉末炭的类型和其用量的确定	(149)
(四)	颗粒炭的适用过程	(150)
第二节	糖浆的脱色	(152)
(一)	蔗糖	(152)
(二)	其他的糖类	(155)
第三节	食用油和脂肪的净化	(156)
第四节	化学试剂和药剂的净化与脱色	(158)
(一)	无机化学试剂	(158)
(二)	来自天然原料的有机化合物	(159)
(三)	用生物合成工艺制备的有机化学试剂	(160)
(四)	合成的有机物质	(161)
第五节	葡萄酒、啤酒和果汁的净化	(162)
(一)	葡萄酒	(162)
(二)	啤酒	(163)
(三)	果汁	(164)
第六节	酒精和酒精饮料的净化	(164)
(一)	酒精	(164)
(二)	酒精饮料	(165)
第七节	化学清洗	(165)
第八节	活性炭在电镀技术中的应用	(167)
第九章	水处理	(168)
第一节	饮用水的处理	(168)
(一)	历史文献	(168)

(二) 饮用水的工业处理.....	(168)
(三) 现代水处理站的吸附装置.....	(171)
(四) 饮用水制备的现代系统.....	(173)
第二节 废水的净化	(178)
(一) 历史文献.....	(178)
(二) 工业废水.....	(181)
(三) 城市废水.....	(184)
第三节 游泳池水的处理.....	(188)
第四节 冷凝液的净化除油.....	(189)
第五节 各种水净化过滤器.....	(190)
第十章 再活化过程	(192)
第一节 基本概念和概述.....	(192)
第二节 再活化条件, 实验与测量方法.....	(193)
第三节 加热再活化	(197)
(一) 概述.....	(197)
(二) 再活化炉.....	(198)
(三) 粉末炭的再活化.....	(204)
(四) 加热再活化的其他过程.....	(205)
第四节 无热再活化	(209)
(一) 萃取 (液相中的解吸)	(209)
(二) 化学再活化.....	(210)
第五节 经济效益	(212)
第十一章 利用活性炭作为催化剂和催化剂载体	(215)
第一节 决定活性炭催化能力的因素	(215)
第二节 氧化过程	(215)
(一) 二氧化硫的氧化.....	(216)
(二) 《Оксорбон》过程 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	(216)
(三) 清除胂.....	(216)
(四) 硫化氢的氧化.....	(216)

第三节	在卤素交换取代反应中活性炭的催化作用.....	(217)
(一)	光气的合成.....	(217)
(二)	氯化硫酰的合成.....	(217)
第四节	利用活性炭的水解反应	(218)
(一)	催化脱氯反应.....	(218)
(二)	酯的水解.....	(220)
(三)	其他的水解过程.....	(220)
第五节	异构化和环化	(220)
第六节	活性炭催化作用的各种形式	(221)
(一)	氧的去极化作用.....	(221)
(二)	过氧化氢的分解.....	(222)
(三)	臭氧的分解.....	(223)
第七节	活性炭作为催化剂载体	(223)
第十二章	活性炭应用的其他领域	(225)
第一节	活性炭在医学上的应用	(225)
(一)	治疗胃肠道疾病所用的药用炭.....	(225)
(二)	血液过滤.....	(227)
(三)	利用活性炭的血液渗析.....	(228)
第二节	金属的精选	(230)
(一)	黄金.....	(233)
(二)	其他金属.....	(232)
第三节	香烟与烟斗的过滤器	(233)
第四节	轮胎的生产	(236)
第五节	高真空技术	(237)
第六节	温度控制	(237)
(一)	吸附恒温器.....	(237)
(二)	获取超低温.....	(237)
第七节	银浸渍的活性炭的微动力学作用.....	(238)
参考文献		(239)

第一章 历史文献

18世纪末，人们首次发现木炭的吸附能力。譬如，在1773年，施特拉尔松市（Штраль-эунд）的化学家卡尔·舍列（Корл·шееле）报导了木炭吸附气体的作用。数年后，于1785年，洛维茨（Ловиц）证实木炭能使某些液体脱色。这一发现导致木炭于1794年在英国精制糖厂中首次获得工业应用。就是在1808年规定对欧洲大陆封锁之后，一家法国工厂还是把木炭用到糖浆脱色上。

1811年，菲格耶（Фигье）在制备黑靴油的实验时，发现了骨炭的脱色能力。由于这一发明的公布，嗣后骨炭便在制糖工业中得到广泛的应用。因为骨炭可用灼烧的方法获得再生，所以基于木炭的生产，便没有获得进一步的发展。但是，在1850年，曾进行过以碳酸镁加工木屑⁽¹⁾和用水蒸气加工泥炭⁽²⁾制备脱色炭的尝试。然而这些产物都竞争不过骨炭。1828年，德·勃尤西（Де·Бюсси）发现用血所制得的炭，具有极强的脱色作用，但这也不能改变上述的状况。

在1900到1901的两年中，只是奥斯特里科（Острейко）所公布的两项专利，才打通了活性炭生产的现代工艺途径。植物性材料同金属氯化物共热是该专利的发明主题，同时在专利中还论述了在加热到微赤热条件下，用二氧化碳和水蒸气活化木炭的方法⁽³⁾。

1909年，在拉蒂鲍尔（西里西亚）的化学工厂，根据奥斯特里科的专利生产出首批工业粉末炭（埃波尼特牌）。1911年，紧接着又生产出诺赖特（Norit）和普里特（Purit）牌

活性炭——这些都是可用水蒸气活化的泥煤炭。1914年，在阿乌希克（Ауссиг）的奥地利化学和冶金产品联合公司和1915年在巴依埃尔（Байер）染料厂，为生产炭精，首次实现以氯化镆化学活化木屑。这种粉状炭主要是在化学工业和制糖工业中用作清洁剂与脱色剂。

在第一次世界大战期间，利用椰子壳制得的活性炭，首次被用来作为防毒面具的吸附剂。在30年代中期，由于对超吸附剂和苯吸附剂型的颗粒炭生产工艺的开发与研究，使得活性炭在气体和蒸气的吸附过程中得到应用。由于可能从照明气中提取苯和其它的废气余热利用过程的开发，对扩展活性炭的应用范围，起到决定性的作用。目前活性炭的世界生产量大约为 $300 \times 10^3 \text{ t/a}$ （1977年），其中北美洲和欧洲就约占1/3⁽⁵⁾。

第二章 活性炭的结构和化学性质

第一节 晶格结构，孔隙率

在本世纪初，活性炭通常被认为是无定形的碳。虽然电子显微照片能够区分大小约为 3 nm 的极微碳粒所构成的微孔结构，不过，霍夫曼 (Hoffman)^(1,2) 的X光物质结构分析，最早就指明这些微粒是尺寸为 1~3nm 的结晶。因此，目前活性炭被认为是属于微晶类碳系。虽然石墨的晶体是间隔为 2~3nm，由六元环构成的平面所组成，于是对于石墨的单个平面点阵的标准定向，就彼此相对地被破坏。这意味着在活性炭中，层间彼此相对无秩平移，并在垂直于层平面向上不相重合 (图2-1)。层间距大于石墨 (0.3354nm)，而处于 0.344~0.365nm 之间。在一个平面内所包含的结构单元直径为 2.0~2.5nm，有时还要大些。层叠高度等于 1.0~1.3nm。因此，在活性炭中的石墨晶粒含有 3~4 个平行的碳层。

可能生成嵌入体化合物是活性炭石墨结构的化学验证；例如，弗雷登哈根 (Fredenhagen)⁽³⁾ 得到了碱金属同石墨的化合物，而鲁弗 (Ruff)⁽⁴⁾ 却制得了氟化石墨。

由于存在有序的石墨结构，活性炭通常具有明显的导电性。在某种程度上，导电性是与活化温度有关，并在高温下导电性增高，因为在高温情况下表面氧化物的绝缘性消失 (见第二章，第二节)，并生成较大的单元晶粒⁽⁵⁾。

下表说明时间 τ 和灼烧温度 t 对木炭(山毛榉木干馏所得)的比率体积电阻 ρ 的影响:

τ, h	—	3	3	3	18	3
$t, ^\circ\text{C}$	—	500	550	600	600	700
$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	$>10^6$	$>10^6$	$5.5 \cdot 10^5$	3.82	44	0.75
τ, h	18	3	18	3		
$t, ^\circ\text{C}$	700	800	800	900		
$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	0.19	0.27	0.12	0.11		

在相应于制取活性炭的高温条件下, 其比电阻较 400~500 $^\circ\text{C}$ 条件下, 低若干数量级。灼烧的试样是被研成粉末, 并在18MPa的压力下, 以压制品形式进行试验。

根据里利 (Riley) 的X射线分析数据^[6], 除了石墨晶粒而外, 活性炭还含有一到二三个无定形碳, 并且还含有杂原子, 譬如说, 氧原子。由富氧原料所制得的炭中, 氧含量同样也是很高的。

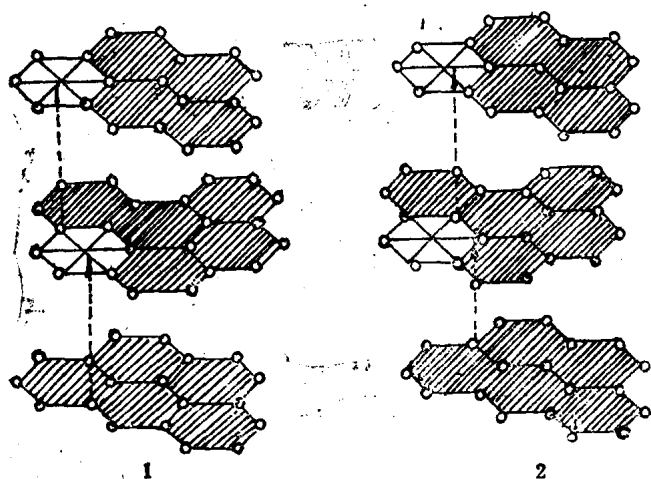


图2-1 石墨层的结构

1——石墨的有序结构; 2——微晶碳的无序结构(活性炭)

由石墨晶粒和无定形碳所构成的多相物质决定着活性炭独特的结构。单个微粒间呈现宽为 $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ m}$ 的裂缝和孔隙。这些中间孔隙原先称为“微孔”^[7]，而直径大到 $1 \mu \text{ m}$ 的孔则称为“大孔”。在含碳材料的内表面上所进行的一切传质过程，就是借助这些孔隙系统而实现的。与外表面不通的孔称之为“隐孔”。从吸附的观点来看，这些隐孔是没有任何意义的。最初采用微孔和大孔的分类来描述吸附过程是很粗略的。因此，杜比宁 (Дубинин)^[8] 提出了下述的孔隙分类：微孔、过渡孔和大孔。根据这种分类法，微孔便是极细小的孔，该孔即便在较低的分压下，在毛细管凝聚作用发生之前，也可被吸附物充满其中（见第三章第四节）。过渡孔是发生毛细管凝聚作用的孔，而大孔则具有较大的直径，以致使毛细管凝聚现象成为不可能。

目前，这种分类法，主要是根据国际纯理论与应用化学联合会 (IUPAC)^[9] 所提出的分析技术观点。直径到 0.4 nm 的孔称之为亚微孔，直径在 $0.4 \sim 2.0 \text{ nm}$ 的孔称为微孔。对于直径为 $2 \sim 50 \text{ nm}$ 者叫做中孔，直径大于 50 nm 的孔称为大孔。如果利用孔直径或者孔半径的概念作为重要参数的话，那么就可假定孔仅是圆筒形的。然而，在活性炭中除了不规则形状的孔而外，还具有V型和缝隙型的孔。在大多数工业活性炭中，还同时存在各种不同形状的孔。此外，在很多研究工作中还证实了那种具有较窄入口的所谓瓶状孔的存在，尤其在传统的氯化锌活化过程中，可以形成大量的瓶状孔。

在某些活性炭中：孔按其半径的分布可能会大不相同。据此人们把活性炭分为大孔型的（不过，其中还含有某些细孔）和细孔型的（除了微孔之外还可能含有大孔）。下表所列数据为活性炭中，孔的典型分布（孔体积， ml/g ）：