

朝鮮維尼綸技術論文集

(內部刊物 注意保存)

紡織工業部合成纖維調查研究組摘譯

朝鮮維尼綸技術論文集

本所統一書號：63—22

編譯者：紡織工業部合成纖維調查研究組
出版：中國科學技術情報研究所
印刷者：北京市印刷一廠
發行處：新華書店北京發行所
訂購：各地新華書店

定價：1.80 元

維尼綸技術論文集

目 录

第 I 篇 原 料

关于活性炭的研究	1
第一报 各种活化法的预备試驗	1
第二报 各种原炭水蒸汽活化法的研究	5
第三报 各种原炭的水蒸汽法活性炭的脱色能	10
第四报 药品处理粒狀活性炭的制造	12
第五报 醋酸乙烯合成用的活性炭的气孔分布	19
关于醋酸乙烯合成的研究	23
第一报 预备試驗	23
第二报 醋酸蒸汽的空間速度、轉化率及单位時間生产量	26
第三报 乙炔空間速度及反应温度, 对轉化率的影响	29
第四报 关于触媒的寿命	32
第五报 活性炭的几种性质对触媒初期活性的影响	35
第六报 活性炭的性质对醋酸乙烯合成触媒老化的影响	41
第七报 关于触媒老化的原因	48
醋酸乙烯珠状聚合的研究	53
第一报 制得高聚合度聚乙烯醇的几个条件的研究	53
第二报 分散剂聚乙烯醇的醇解率及聚合度对聚合物粒子形成的影响	58
关于醋酸乙烯溶液聚合的研究	62
第一报 关于聚合溶剂的研討	62
第二报 关于本体—溶液聚合的研究	69
第三报 偶氮二異丁腈作为溶液聚合的引发剂	75
关于碱醇介聚乙烯醇的制造	83
湿式紡絲用聚乙烯醇的精制	85
关于聚醋酸乙烯醇介的研究	88
第一报 聚醋酸乙烯在无水甲醇中的碱醇解反应	88
第二报 聚醋酸乙烯在甲醇-醋酸甲酯或甲醇中的碱醇解反应	92
第三报 聚醋酸乙烯在硫酸中的醇解反应	96

第四报 不同醇解率的粉末状聚乙烯醇的制造.....	100
第五报 聚醋酸乙烯在氨中的醇解反应.....	107
第六报 关于聚乙烯醇水洗的损失.....	111
醇解废液中回收醋酸的研究.....	115

第 II 篇 纺 絲

关于聚乙烯醇系合成纤维的研究	124
合成一号的进展	132
维尼纶纤维性质研究.....	143
聚乙烯醇水溶液的粘度	146
关于纺丝的研究	150
聚乙烯醇纤维的纺丝.....	152
关于热处理的研究	—
聚乙烯醇纤维的热处理	165
甘油、乙二醇对聚乙烯醇纤维热处理的影响	169
各种盐类水溶液中的热处理.....	170
关于聚乙烯醇纤维高温抽伸的基础实验	172
缩醛化纤维中结合甲醛量的测定	181
聚乙烯醇纤维的气相缩醛化.....	183
聚乙烯醇纤维的缩乙醛处理.....	188
关于各种合成纤维以盐酸处理后强伸度变化	190
合成一号中间实验厂的实验.....	200
聚乙烯醇纤维高视中间实验厂的操作报告.....	202

第 I 篇 原 料

关于活性炭的研究

第 一 报 各种活化法的预备試驗

一、緒 言

由于活性炭吸附性很强，所以很早以来就广泛地用来作气体吸附、气体清淨、溶剂回收及防毒等用途。此外，在脱色精制中，用于各种液体的脱色和杂质的清淨。在有机合成中通常作为触媒的载体。因此活性炭是醋酸乙烯气相合成中必不可少的触媒载体。为此，这方面的研究工作也就特别多。但是在许多著作中，大部分是研究活性炭的物理化学性质，特别是吸附机理研究更多，而关于活性炭本身的制造方法的研究不多，有关的论文也是較少的。当然这方面的专利还是很多的，只是它们都不可靠。把现代的有关资料综合起来，活性炭的制造方法可分二类：(1)药品活化法；(2)气体活化法。活化使用的药品有各种酸类、碱类和盐类等；气体活化通常用 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 和水蒸汽等等。而碳的原料有木炭、褐煤、泥煤、砂糖和木浆废液等许多品种。但对这些原料该使用何种方法，在什么条件下加工处理以及产品的性能等都没有具体的数据和记录，即它们大都是保密的。作者为了解决醋酸乙烯气相合成用的活性炭问题，而进行了详细的研究，并参考了很多专利和田丸，Chaney 等的论文。但是 Ушаков 或山田等所发表的关于醋酸乙烯合成的论文中也没有讨论活性炭的性质和制法。这样给作者带来了许多困难。例如究竟是活性炭中的哪一性质决定了合成条件，以及关于活性炭吸附率的大小等都未曾有过任何记录。为此作者在实验中，测定苯饱和和吸附率的同时还直接试验了醋酸乙烯合成。从而确定触媒载体的价值。作者首先应用各种活化方法进行预备试验。

二、实 驗 方 法

1. 药品活化法：

关于活性炭怎样会有这种特性的问题曾有过许多研究。一般认为：活性炭经活化后产生许多微細孔隙，根据 Дубинин 最近研究指出带有各种直径的孔隙形成各种分布状态，而造成它的各种特性。药品活化法是以化学药品的处理而生成各种碳的微細气孔，其孔径范围通常为 18×10^{-8} — 200×10^{-8} 厘米。根据增大吸附表面积的原则，可以提出许多种药品。

4. 充填密度的測定:

在容积为 16 毫升且有精确到 0.1 毫升刻度的瓶子中, 加入 6 毫升活性炭且輕輕置实。測定其容积后称出活性炭的重量。通过計算求得充填密度, 对同一試样其正确性可获如下結果 (即精确到小数 1—2 位):

A:	0.386	0.391	0.387	0.392
B:	0.253	0.246	0.259	0.246

三、实 驗 及 考 察

1. 药品活化:

活化剂: 氯化鋅

原木——松树、白楊树、色木槭树、橡树等

表 1 各种原木 $ZnCl_2$ 处理的吸附能

原 木 种 类		氯化鋅浓度 %	氯化鋅吸收量	碳 化 溫 度 °C	碳 化 时 間 (时)	苯 吸 附 量 毫克/克
橡	树	14	1.4	600	4	265
橡	树	20	1.6	600	1	273
橡	树	28	2.8	600	4	274
橡	树	56	7.3	450	1	373
橡	树	56	7.3	450	4	453
橡	树	56	7.3	550	1	556
橡	树	56	7.3	550	2	741
橡	树	56	9.0	650	1	755
橡	树	56	9.9	650	3	727
色 木 槭	树	56	12.3	550	1	862
白 楊	树	30	6.0	650	1	539
白 楊	树	40	8.8	650	1	572
白 楊	树	56	22	400	3	384
松	树	56	18	450	1	261

由表可知, 在适当的条件下, 無論是輕树或重树的氯化鋅处理碳的苯吸附率都在 500 以上。而橡树和色木槭树可获得 700 以上, 白楊和松树却不能达到。同时, 氯化鋅吸附量和苯吸附率之間有明显的关系: 在橡树中氯化鋅吸收量为 1.4, 1.6, 2.8 时, 苯吸附率为 270 左右; 但是当氯化鋅吸收量增为 7.3—9.9 时吸附率提高到 500 以上。此处明显地表现出氯化鋅的活化作用。可是从白楊树来看: 当氯化鋅吸收量多时, 苯吸能率反而降低。这一事实也表明氯化鋅的吸收量有最大值的存在。此外, 碳化溫度在 550°C 时較适当。在橡树中同样氯化鋅吸收量而碳化溫度为 450°C 与 650°C 所得結果有显著差异, 这說明碳化時間也有若干影响, 一般碳化 2—3 小时是很充分的。

由上述結果可知氯化鋅处理可以获得吸附能力很强的活性炭 (一般国外用气体活化的吸附能力为 400—500)。应用于醋酸乙烯合成中的效果极佳。可是氯化鋅处理碳在試驗范

国内还存在二个缺点：(1)活性炭机械强度小，在外力的作用下容易碎成粉末，以致长期使用堵塞触媒气孔，影响合成反应的进行。(2)触媒用的活性炭必须完全洗除氯化锌，而这一个过程要耗费很多工序和时间。为此我们也试用水蒸气活化法。

2. 气体活化

气体活化法通常用水蒸气来活化。而碳的制备原料，采用结实的比重较大的色木槭树。

(1) 核桃壳：将核桃壳粉碎在 500—550℃ 下碳化 3 小时，所得原碳大小应为 2—3 毫米，然后在 800℃、900℃ 和 1000℃ 等三种温度下进行活化。其结果如表 2 及图 3 所示。

表 2 水蒸气活性炭的活化条件和吸附能

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
活化温度℃	800	800	800	800	900	900	900	900	1000
收率 %	53	31	27	18	60	19	13	6	23
吸附能力	355	444	490	535	311	385	438	469	258
充填密度	0.44	0.41	0.38	0.35	0.48	0.44	0.42	0.40	0.51

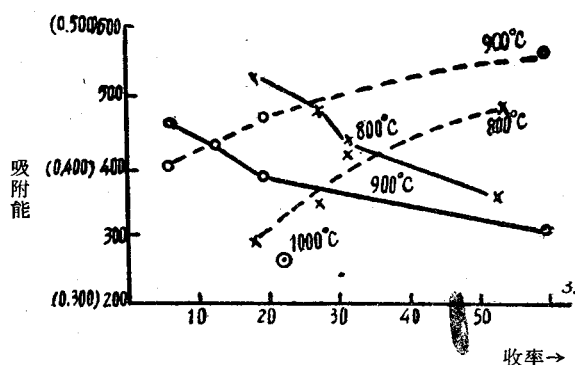


图 3. 活化温度
—— 吸附能
..... 充填密度

由表 2 及图 3 可得如下结论：

① 无论 800℃ 和 900℃，吸附能和收率成反比。

② 充填密度和吸附能成反比。

③ 同样收率下，不同活化温度的吸附能大小顺序：800℃ > 900℃ > 1000℃。

④ 同样收率下，不同活化温度的充填密度顺序：1000℃ > 900℃ > 800℃。

⑤ 以上事实说明作为活化主要反应的水煤气，反应速度的温度系数大于水蒸气扩散速度的温度系数。此

外在高温下，碳化物表面因水煤气作用而损耗。

⑥ 在 900℃ 和 800℃ 的情况下，随着收率的减少吸附曲线剧烈上升，这个事实可以用上一结论来说明。

⑦ 活化时，在较低温度下进行水煤气反应最为有效。

(2) 色木槭树 如上述一样，活化温度及原碳碳化温度对活性炭的性能有很大影响。在这种树中也不例外。色木槭树在我国用来作木炭的原木，它在工业上的应用也很广。根据 Chaney[2] 研究指出原碳碳化温度在 600℃ 以下能获得优质的活性炭。所以我们利用杠炭来作对比试验。比较结果如表 3 所示。

由实验结果可得：

1. 原炭对原木的收率和吸附能之间的关系来看，碳化温度在 300—350℃ 和 500—550℃ 的范围内具有相同的结果，而在 700—750℃ 下吸附能力显著降低。当收率为 10%

表 3 水蒸气活性炭(色木槭树)原碳化温度对吸附能的关系

序 号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
原碳碳化温度	300— 350	300— 350	300— 350	300— 350	300— 350	300— 350	500— 550	500— 550	500— 550	500— 550	700— 750	700— 750	700— 750
活化温度	800	800	800	800	800	800	790	790	790	790	800	800	800
收率%(大原碳)	70	48	44	29	22	12	56	48	30	18	62	36	8
收率%(大原木)	28	19	18	12	9	5	13	11	7	4	11	6	1.4
吸附能	251	257	297	427	490	600	455	489	485	625	298	375	454

时, 碳化温度在 300—350°C 及 500—550°C 的情况下, 已碳化的原碳吸附能不超过 300 毫克/克。

2. 尽管降低收率, 但在 700—750°C 下碳化的原炭与在低温下碳化的一样吸附能并不大, 都在 500 毫克/克以下。

3. 与 Ghency 所指出的一样, 水蒸气活化用原碳不必在 700°C 的高温下碳化。

4. 与氯化锌处理碳比较, 虽然吸附率稍有降低, 但机械性能优良且不易磨损。故水蒸气活性炭有利于用作触媒载体, 为此我们将继续研究水蒸气活化法。

5. 上述活性炭应用于醋酸乙烯合成中, 得到优良结果。

四、结 论

- 1) 已经试验了各种原碳和原木以氯化锌活化和水蒸气活化等方法来制造活性炭。
- 2) 实验结果表明这二种方法都能制得具有良好苯吸附能的活性炭。
- 3) 我们所制造的活性炭都能符合作醋酸乙烯合成用触媒的要求。
- 4) 氯化锌处理碳的机械性能较差是它最大的缺陷。
- 5) 水蒸气活化法还必须继续研究。

第二报 各种原炭水蒸汽活化法的研究

从第一报中对各种原炭进行药品处理及气体活化法试验的结果看, 这两种方法都可以做出苯吸附能相当高的活性炭, 可以预测这种活性炭能作为醋酸乙烯合成用的载体, 但因按试验方法制造的药品处理炭, 机械强度较弱, 不太适合作触媒的载体。所以我们更细致地研究了气体活化法(即使用水蒸汽活化法), 并取得了适合于我们要求的活性炭的基本试验数字。根据这一数字, 有必要进行试验室或中间试验用的活性炭的制造。

为此, 作者讨论了各种原炭的活化条件, 依此为根据确定了中间试验用原炭及其活化条件, 同时进行了中间试验并讨论了其结果。下面即叙述有关这一方面的工作。

一、实 验 方 法

原炭的气体活化法, 活性炭的吸附能及充填密度的测定法和第一报相同。中间试验使用的炉是直立炉, 是按使用无烟煤而设计的。和设计时想到的一样, 使用无烟煤做燃料效

率低，使用重油或煤气效率高而且很经济。

二、試驗及考察

对用作气相反应触媒载体的活性炭而言，我們知道对于用作吸附气体的炭所应具备的条件它都应具备。在工业用时还要考虑：1.机械强度好，这样才能不因压力而破坏，防止堵塞气体通过的小孔。2.容积吸附能应比重量吸附能高，这样才能提高单位容积气体吸附量及反应量。

哪种活性炭能具备这样的性质？在各活化条件下到底是輕原炭好，还是重原炭好应以数字来判明。

为此，我們对各种原炭进行了試驗。关于原炭的炭化温度根据第一报取 600℃。

原炭中輕的使用了盐肤木树、辽阳树、松树的炭黑。重的使用了橡树、辽东樺树的炭黑，此外使用了最重的桃核、核桃壳的炭黑。

其中，盐肤木树、核桃壳、桃核是自己使用了小炉子在 500—550℃ 中炭化 3 小时制造的。辽阳树、辽东樺树、橡树炭黑是平安北道大管郡、林产事业所制造的（炭化温度約 500—600℃）原炭粉碎到 2—3 mm 作为活化原料。

在表 1、图 1 及图 2 中表示了其結果。

表 1 各种原炭的活化条件及收率(吸附能、充填密度的变化)

实验编号	活化温度 (°C)	收率 重量%	单位重量吸附能 mg/g	单位容积吸附能 mg/ml	充填密度	备 註
A. 盐 肤 木 树					0.19	
30	800—820	56	325	55	0.17	
31		50	335	50	0.15	
32		28	475	67	0.14	
33		19	525	68	0.13	
B. 松 树					0.19	
34	800—840	50	271	49	0.18	
35	820	44	328	49	0.15	
36	800—820	33	364	55	0.15	
37	800—810	25	448	58	0.13	
38	810	18	487	59	0.12	
B. 辽 阳 树						
39	800	50	250	60	0.24	
40	780—840	40	269	62	0.23	
41	800	32	361	69	0.19	
42	790—810	28	409	70	0.17	
Г. 橡 树						
43	790—830	51	232	89	0.38	
44	800—820	44	271	92	0.34	
45	790—810	45	310	102	0.33	
46	810	42	338	112	0.33	
47	800—810	26	405	122	0.30	

(續)

实验编号	活化温度 °C	收率 重量%	单位重量吸附能 mg/g	单位容积吸附能 mg/ml	充填密度	备 註
Д. 辽 东 桦 树					0.42	
48	800	70	176	63	0.36	
49	800—820	49	320	90	0.28	
50	780—820	40	387	101	0.26	
51	800—810	29	494	128	0.26	
52	800—810	23	572	137	0.24	
53	800—810	16	622	143	0.23	
E. 桃 种 子					0.49	
54	800	82	215	103	0.48	
55	790—800	74	248	104	0.42	
56	800	56	286	120	0.42	
57	775—800	61	307	100	0.39	
58	800	44	317	114	0.36	
59	795	34	441	132	0.30	
60	800	20	446	140	0.30	
61	750—800	16	499	145	0.29	
Ж. 核 桃 树					0.50	
62	780—790	53	355	156	0.44	
63	800—820	31	444	182	0.41	
64	800	27	462	176	0.38	
65	790—800	18	535	187	0.35	

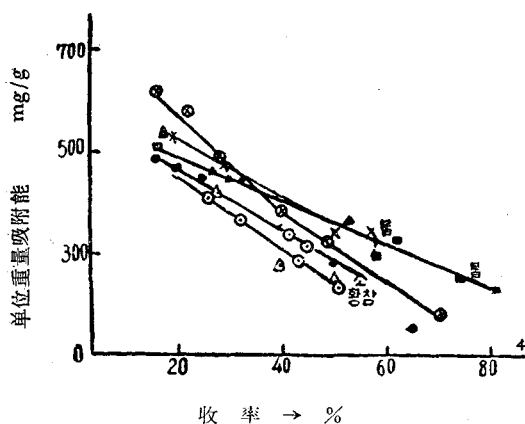


图 1. 收率和单位重量吸附能的关系

×: 盐肤木树 ●: 松树 △: 辽阳树 ⊙: 橡树
⊗: 辽东桦树 ▲: 核桃 ■: 桃种子

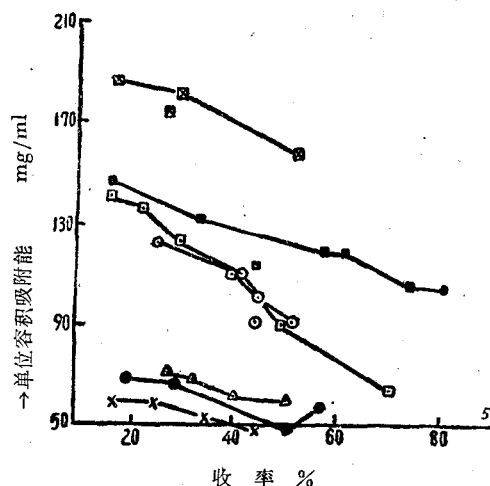


图 2. 收率和单位容积吸附能

●: 盐肤木树, ×: 松树, △: 辽阳树, ⊙: 橡树,
⊗: 辽东桦树, ■: 桃种子, ▲: 核桃

从表 1 可见, 一般在收率减少时, 单位重量吸附能显著的上升, 与此相反, 明显地表现出炭黑的充填密度降低。这个事实表明, 由于活化的关系, 在炭黑内部形成了对吸附有效的微細孔, 提高了吸附能, 减少充填密度, 使原炭的收率降低。

从实验结果可明显地看出这个现象直至对原炭的收率为 18—16% 时仍表现出来。这

告訴我們，在以提高單位重量吸附能為目的時，活化進行得越厲害，得到活性炭的吸附能越大。同時單位重量吸附能的高低和原炭的輕重沒有關係，幾乎得到同樣的結果。如表中看到的一樣，鹽肤木樹、遼陽樹、松樹木炭（輕原炭）活性炭單位重量吸附能和橡樹、桃種子、核桃炭黑（重原炭）活性炭單位重量最高吸附能比較如下：

鹽肤木樹 525，松樹 487，色木槭樹 409

橡樹 405，桃種子 499，核桃 535

和上述一樣，輕原炭和重原炭的差別不很明顯。只有遼東樺樹數字高（為 622）其原因這兒不談。

這個結果表明，只以重量吸附能為目的時不必劃分重原炭及輕原炭。這一事實在圖 1 中更明了。圖 1 中表示了對原炭的活性炭收率和活性炭單位重量吸附能之間的關係。這裡看到，除了遼東樺樹外，不管重原炭或輕原炭綫的傾斜程度一樣。這些綫之間隔得不遠而相互接近。可見以單位重量吸附能為準時幾乎不必要分別原炭的種類。

那末，單位容積吸附能是怎樣的呢？對於氣相反應觸媒載體的活性炭來說，單位容積吸附能有決定性的意義。

雖然觸媒載體的性能是不是依存於活性炭的某些性質還不夠明了，可是活性炭的最重要的特徵吸附能和觸媒載體的性能之間有密切的關係是沒有疑問的。這裡，單位容積吸附能比單位重量吸附能有更重要的意義。這因為單位重量吸附能無論怎樣好，活性炭的充填密度小，則單位容積吸附能減少。這意味着在裝入一定容積的活性炭時，氣體吸附量少。同時，在作為觸媒載體時，單位容積反應量少，由此可見，作為觸媒載體的活性炭單位容積吸附能有決定的意義。

單位容積吸附能由表 1 可知，隨原炭的輕重有顯著的差別。這從我們的實驗里知道了。即鹽肤木樹、松樹、色木槭樹等輕原炭里單位容積吸附能最高不超過 70，而橡樹、遼東樺樹、桃種子、核桃等重原炭中單位容積吸附能最高為 187 mg/ml。其中容積吸附能最低的橡樹原炭也得到了 122 mg/ml。這結果說明作為觸媒用的活性炭必須使用重的原炭。

對單位重量吸附能而言，越進行活化，越能提高吸附能，這一現象一直繼續到收率為 16—18% 為止。在單位容積吸附能中，輕原炭鹽肤木樹在收率為 19%—28% 之間時，單位容積吸附能為 68, 67，幾乎沒有多大差別。松樹收率在 16%—25% 之間單位容積吸附能為 59, 58，也是沒有什麼差別。遼陽樹收率在 28%—32% 之間，單位容積吸附能為 69, 70 也幾乎沒有什麼差別。

由此可見，單位容積吸附能並不是隨收率的減少無限制的上升，而是在一定的收率下有極大值，或在一定的收率點開始停止上升。所以單位容積吸附能在使用輕炭的情況下，其炭種類不同存在不同的最低減少率，此時再提高其減少率只能消耗原炭，而不能提高單位容積吸附能。所以使用輕原炭並以單位容積吸附能為目的時，則應在適當的活化度（減少率）下停止活化。若要以單位重量吸附能為主時，則應調節活化度。但在我們的試驗中發現，重原炭橡樹、遼東樺樹、桃種子、核桃殼在收率達 26, 16, 18% 時，單位容積吸附能還上升。這也是在以單位容積吸附能為目的時，使用重原炭的另一個有利因素。即重原炭在同樣的條件下，不僅單位容積吸附能大，而且為了提高單位容積的吸附能可以比輕原炭進行更強烈的活化。

這裡我們得到這樣的結論：最適宜於做醋酸乙烯合成用觸媒載體的是遼東樺樹。當然，使用核桃殼可以得到單位容積吸附能更高的活性炭，可是要得到這樣的原料是困

难的。

图 2 表示了收率和单位容积吸附能间的关系。在图上可以清楚地看到轻原炭和重原炭之间的差别。特别是和图 1 比较时它们之间的关系很容易了解。

充填密度减少率和吸附能间的关系可由图 3 看出。在充填密度减少率增加时，不管哪一种炭其重量吸附能上升，而对同样的减少率而言单位重量吸附能是核桃、橡树最高，辽东樺树最差。即当充填密度减少率为 30% 时比较，核桃、橡树是 500—540 mg/g，而辽东樺树只有 300 mg/g。

在第一报中已经指出，单位重量吸附能不是依存于活性炭的收率，而受到充填密度的减小的影响更大，这不管对哪一种炭来说都是一样的。如前述一样，随收率减小充填密度也减小。

从收率及充填密度可计算充填密度减少即生成微细孔所消耗的炭对炭耗量的百分比，如表 2 所示。

由表可见，辽东樺树、核桃树、橡树最少，只有 25—30%。盐肤木树、松树、辽阳树为 40—45%，桃树为 50—60%。

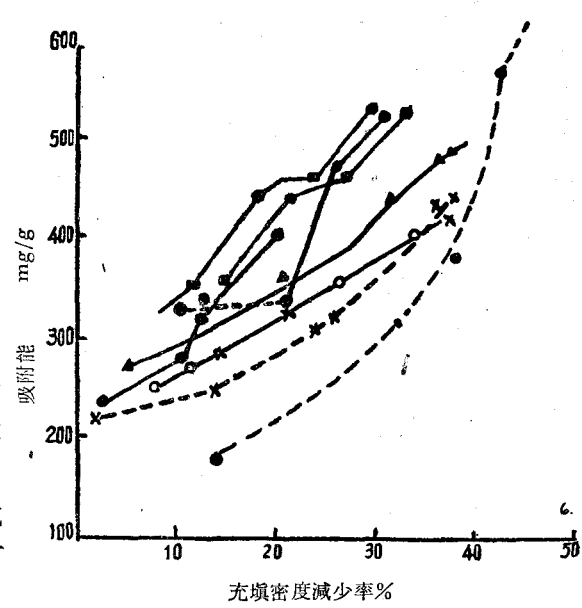


图 3. 充填密度减少率和吸附能

表 2 充填密度减少消耗的炭量 (对炭量的比例)

原炭名	活性炭收率%	充填密度减少消耗的炭 (对炭的%)	原炭名	活性炭收率%	充填密度减少消耗的炭 (对炭的%)
盐肤木树	50	45.2	橡 树	51	5.3
	28	37.6		45	28.2
	19	37.6		44	23.0
松 树	50	14.5		42	26.8
	44	41.3		26	21.8
	33	37.0	辽东樺树	70	49.6
	25	41.8		49	60.1
辽 阳 树	16	44.0		40	63.5
	50	17.7		29	55.5
桃 种 子	40	21.2	核 桃	23	56.3
	32	41.5		16	55.5
	28	47.2		53	23.4
	44	43.6		31	25.6
	34	59.5		27	33.8
	20	48.2		18	37.2
	16	48.5			

充填密度减少消耗的炭量，对炭消耗量的百分数随原炭的种类而不同，与比重的大小无关。其所以不同是可能因为化学性质及物理结构的不同。

根据以上试验的结果，建设生产能力为 5 kg/日 的装置，其运转结果示于表 3。使用的原炭是粉碎状 2—4 mm 的辽东樺树。

炉内最高部分的温度调节到 900°C。标准出炭量是以每小时出炭量而言。看试验结果时，发现每回出来的活性炭吸附能有 600 mg/g 的变动。其原因是：

(1) 温度维持不稳定，在相当范围内变动。

(2) 由于通入的水蒸汽被凝结在料斗上，使活化管内的原炭不易连续往下落。在比较 C₇, C₈, C₉ 时，它的平均温度虽没有很大差别，可是结果 C₉ 的吸附能最高。其原因可能是 C₉ 的水蒸汽通过量最低，水蒸汽预热不充分，反应层长度变小的结果。

表 3 中间试验结果

试验编号	活化温度°C	平均活化温度°C	水蒸汽通过量 克/分	单位重量吸附能 毫克/克	出炭量 升/小时
C ₇	840—750	780	45	460—370	1
C ₈	800—740	780	36	460—360	1
C ₉	830—780	800	25	520—450	1
C ₁₀	830—780	800	25	400—320	2

生成的活性炭因为含有 20—25% 的水分，为了把它做成产品，有必要在 300°C 以上的温度下隔绝空气加热一次。

三、结 论

1. 测定了各种原炭水蒸汽活性炭在不同活化情况下的吸附能。
2. 为了得到好的单位重量吸附能的活性炭，使用各种原炭没有很大差别。
3. 为了制得单位容积吸附能大的活性炭，使用充填密度大的原炭是有利的。
4. 在大量生产中，为了使产品质量均匀，应按规程操作，加热要用煤气或重油。防止活化管内水蒸汽冷凝。
5. 水蒸汽导入活化管之前，将其充分预热至反应温度是有利的。

第三报 各种原炭的水蒸汽法活性炭的脱色能

我们在第二报中讨论了各种原炭的水蒸汽活化法。单位重量的吸附能是与原炭的种类无关；而单位容积吸附能，则比重大的原炭大。但是气体吸附能高的并不一定脱色能高，同时脱色能高的也不一定气体吸附能高，所以我们认为没有万能的活性炭。

那么，为了知道脱色能和原炭种类间的关系，在这里报告了我们的试验结果。当然，不同的活化法有些差别，这里谈的是水蒸汽活化法。

一、实 验 方 法

1. 活性炭的制造：

原炭中轻质树有盐肤木树、松树，重质树有橡树、辽东桦树，最重质的有核桃壳，使用第二报的装置以水蒸汽活化法制造。其中盐肤木树和核桃壳是在 500—550° 中炭化 3 小

时，橡树、辽东樺树、辽阳树是平安北道大管郡林产事业所制造的木炭。炭化温度可能是500—600°C。

2. 吸附能测定法：和第二报相同。

3. 脱色能的测定法：

(1) 把活性炭粉碎，取通过120目筛子的粉末在120°C中干燥一小时后使用。

(2) 脱色方法是（按旁条写）

将0.1克的活性炭放入0.15%浓度的甲基试验橙溶液中，在5分钟内能脱去标准的毫升数表示*

二、試驗結果及討論

表 1 原炭种类和脱色能的关系

試驗 編 号	原 炭	收 率 %	吸附能 mg	脱色能 ml	充 填 密 度
307	盐 肤 木 树	56.4	325	9.2	0.17
303	盐 肤 木 树	50.0	335	10.4	0.15
364	盐 肤 木 树	28.0	465	15.3	0.12
310	盐 肤 木 树	19.0	525	18.2	0.13
803	松 树	50.1	271	5.3	0.18
804	松 树	42	328	7.5	0.15
810	松 树	36	364	7.9	0.15
811	松 树	23	448	12.0	0.13
806	松 树	16	487	14.0	0.12
907	橡 树	51	232	6.7	0.38
903	橡 树	46	271	6.2	0.34
905	橡 树	41	310	8.4	0.33
908	橡 树	38	338	8.9	0.33
902	橡 树	27	405	10.0	0.30
41	辽 东 樺 树	49	320	7.6	0.28
38	辽 东 樺 树	40	387	8.2	0.26
43	辽 东 樺 树	29	483	15.3	0.25
42	辽 东 樺 树	16	646	18.3	0.22
108	核 桃	60	312	5.0	0.49
104	核 桃	50	355	6.9	0.44
102	核 桃	34	444	9.6	0.41
106	核 桃	18	535	11.9	0.35

註 * 标准色是0.1毫升0.15%甲基橙溶液甲1升水稀释时的颜色。

由表可见，所有的原炭随收率的减少，脱色能和吸附能提高，但充填密度减少。由我们的试验可以看出，这一现象直至收率达18%—16%这样的低数高时还存在。若以获得高脱色能为目的活性炭，活化进行得越深，则活性炭脱色能越高。各种原炭的收率和脱色能如表1所示，在收率中松树、橡树、核桃几乎相同，而盐肤木树有更高的脱色能。例如，收率在20%时，松树、橡树、核桃脱色能是10—12ml，而盐肤木树是16ml，即脱色能高50%。辽东樺树在收率为50%时，几乎和橡树、松树、核桃相同。随着收率的减少，脱色能上升，当收率在20%左右时脱色能接近于15ml。这个事实说明，为了制造高

脱色能的活性炭使用轻树比重树有利一些。单位重量吸附能和脱色能之间的关系由图 2 看到曲线几乎成平行。即脱色能的上升率差不多相同。同时，在同一原炭中脱色能和吸附能成正比。这在我们试验范围内脱色能增加的原因和吸附能增加的原因相同。而在同样的吸附能下，一般说比重越小的原木其脱色能越高。

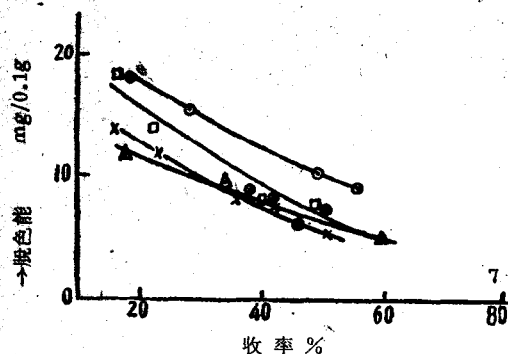


图 1 脱色能和收率

○ 盐肤木树 × 松树 ⊙ 橡树
□ 辽东樺树 △ 核桃

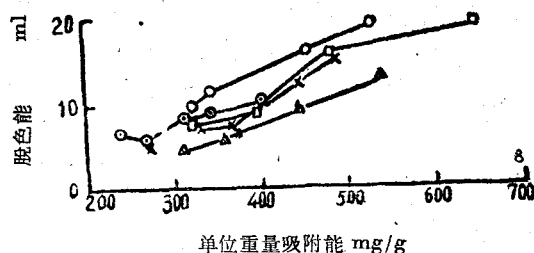


图 2 脱色能和单位重量吸附能

× 松树 ⊙ 橡树 □ 辽东樺树
△ 核桃

这原因是比重大的树制成的炭内部毛细管直径比轻树制成的炭小，又我们测定吸附能使用的苯分子比测定脱色能使用的甲基橙分子小。所以活性炭的细孔或毛细管内苯分子可以进去的甲基橙不一定可以进去。当细孔或毛细管的大小正好在甲基橙分子不能进去时，甲基橙脱色能降低。

所以要用吸附来除去杂质时，必须选择其分子或胶体粒子充分能通过的直径。同时得出这样的结论：必须制造微细孔或毛细管多的炭。

三、结 论

1. 使用各种原木，原炭，测定了水蒸汽活化法活性炭的脱色能。
2. 活化进行得越深其脱色能越高。
3. 为了制造脱色炭在我们的试验范围内，从经济上看松树是最好的。
4. 活性炭内部微细孔的大小必须比被吸附物质分子大。

第四报 药品处理粒状活性炭的制造

在第二报⁽¹⁾中我们发现以水蒸汽活化法制造单位容积吸附能大的活性炭时，必须使用充填密度大的原炭。所以不能用粉碎的炭来制造吸附能大的活性炭，这样在原料方面受到很大的限制。作者为了解决这个问题，开始试验了成型活性炭的制造。

按使用的原料，成型活性炭的制法大体上可分为：

- (1) 炭粉粉末使用适当的粘剂成型后，进行气体活化的方法。
- (2) 含炭的物质用适当的药品处理，然后进行炭化活化的方法。

在(1)法中炭粉末本身的充填密度大是有利的。(2)法是可以锯末和硫酸⁽²⁾，盐酸⁽³⁾，氯化锌⁽⁴⁾，磷酸⁽⁵⁾，二氯化铁⁽⁵⁾等处理制成糊状物，经成型后进行炭化活化。但是

該法中使用的硫酸，鹽酸，氯化鋅，磷酸等，會使纖維素溶解或起分解作用，則有可能使炭化后原料本身組織被破壞。同時予期生成的活性炭的性質與原料沒有多大關係。所以我們在這里採取了藥品處理的活化法。

與前述一樣，在藥品處理活化法中有不同種類的活化劑，我們選擇了認為工業上能使用的氯化鋅和化學性質近似于氯化鋅的氯化鈣。

關於氯化鋅處理活性炭製造法的專利是很多的，但其方法都不夠成熟，只能以今井⁽⁷⁾的研究論文作為參考。

在氯化鋅處理活性炭的製造中對含炭物質種類、氯化鋅含量和生成活性炭的單位容積吸附能等研究是找不到的。因此我們為了製造單位容積吸附能大的活性炭，進行了關於這一方面的研究，下面報告其研究結果。

一、試驗方法

1. 前處理：

在二氯化鈣或氯化鋅的水溶液中，將鋸末完全浸濕，加熱至所需溫度，為了防止液縮，設置迴流冷凝器，並保證處理的必要時間。把處理物經過過濾、壓榨除去液體后，取殘渣放至自制的磨子上磨碎，取小於100目的粒子加水洗滌或再加 CaCl_2 或 ZnCl_2 水溶液，使炭含有所需量的 CaCl_2 或 ZnCl_2 后，混合成型。

CaCl_2 和 ZnCl_2 的含量是這樣決定的：取試料2克左右，用溫水將 CaCl_2 或 ZnCl_2 萃出，萃出的 CaCl_2 或 ZnCl_2 用 $0.1\text{N}-\text{AgNO}_3$ 溶液滴定。把殘渣放至 105°C 的干燥器中干燥至熱量。再求 ZnCl_2 或 CaCl_2 的百分比。

2. 成型及炭化：

含有需要量的 CaCl_2 或 ZnCl_2 后，把它進行攪拌，然後通過內徑為6mm的玻璃管做成細條，將其放至電爐上，在隔絕空氣的條件下在所需溫度下炭化一定時間。並以3%的 HCl 水溶液洗1小時。用蒸餾水洗滌，直至用 AgNO_3 試驗到沒有 Cl^- 為止。干燥后切斷到3—4mm長。這時活性炭的直徑為3—4mm。

3. 吸附能及充填密度的測定。

測定法同第一報⁽⁸⁾。

二、試驗結果

1. 關於氯化鈣的活化：

松樹鋸末和 CaCl_2 溶液混合，在 125°C 中處理8小時，粉碎后造型，在 700°C 中加熱炭化1小時。其結果如表1。

由表1看到，當氯化鈣的量從50%增加至150%時，苯吸附能只增加55mg/g。同時所得的炭易碎，所以含有100%以上的 CaCl_2 作為粒狀活性炭使用是不可能的。

保持粒狀的 №1 活性炭，其充填密度為 0.24 g/ml 單位容積吸附能為 20 mg/ml ，但