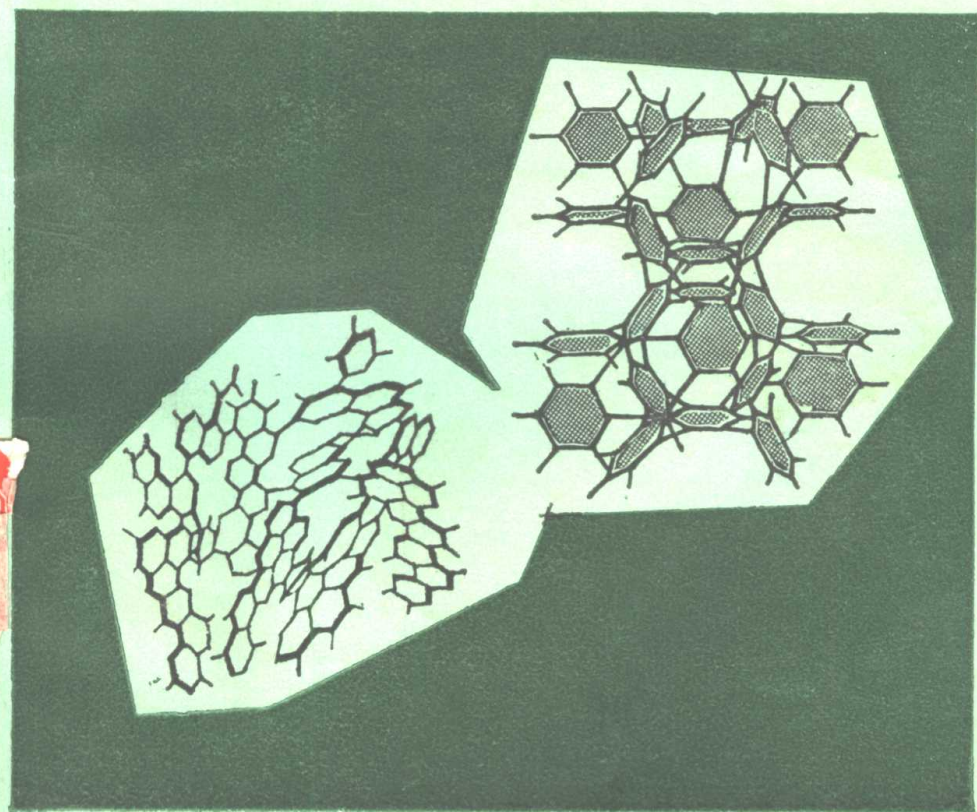


活性炭

基础与应用

〔日〕炭素材料学会 编 高尚愚 陈 维 译



中国林业出版社

活性炭基础与应用

〔日〕炭素材料学会 编
高尚愚 陈 维 译

中国林业出版社

封面设计 聂崇文

活性炭基础与应用

〔日〕炭素材料学会 编

高尚愚 陈 维 译

中国林业出版社出版（北京朝内大街130号）

新华书店北京发行所发行 遵化县印刷厂印刷

787×1092毫米32开本 16.5印张 335千字

1984年6月第1版 1984年6月遵化第1次印刷

印数 1—6,000册

统一书号15046·1076 定价1.70元

科技新书目 72—14

執筆 者 一 覧 (五十音順)

五十畑 喜 正	オルガノ (株) プロジェクト部
井 上 源之助	(財) 造水促進センター下水再生利用技術室
今 井 隆 雄	(株) 日建設計東京本社
江 口 良 友	北海道大学農学部農芸化学科
北 川 浩	公害資源研究所資源第一部
木 谷 進	日本原子力研究所安全工学部安全工学第三研究室
小 島 貞 男	(株) 日本水道コンサルタント中央研究所
後 藤 忠 一	栗田工業 (株) 水処理装置事業部技術推進部
坂 田 義 樹	味の素 (株) 川崎工場第一製造部
佐 藤 学	伊藤忠製糖 (株) 本社工場
鈴 木 基 之	東京大学生産技術研究所第四部
関 道 治	(株) 日立製作所中央研究所
高 橋 浩	東京大学生産技術研究所第四部
竹 内 雍	明治大学工学部工業化学科
長 野 早 実	三菱重工 (株) 高砂研究所第一実験課
深 尾 謹之介	千葉大学教養部
藤 元 薫	東京大学工学部合成化学科
松 村 芳 美	産業医学総合研究所労働環境部
美 坂 康 有	栗田工業 (株) 水処理装置事業部技術推進部
水 谷 昌 孝	三菱重工 (株) 高砂研究所化学研究室
水 本 和 智	オルガノ (株) 環境営業部
柳 井 弘	室蘭工業大学化学工学科
渡 真 治 郎	公害資源研究所資源第一部

译者的话

日本炭素材料学会编的《活性炭基础与应用》一书，自1975年11月10日第一次发行以来，1976年9月第二次重印，1978年9月1日又第三次重印，深受读者欢迎。本译文是根据1976年重印版本翻译的。

该书由日本二十多位在活性炭研究、制造和应用方面造诣很深的专家分别撰写而成，内容丰富，反映了活性炭基础研究、制造、应用等方面的最新成果，具有较高的实用参考价值。

参加编写的有日本知名的学者和活性炭专家。例如撰写第一章活性炭结构的高桥 浩教授，是东京大学理学博士，表面化学家，他是日本炭素材料学会编委，著有《泡沸石基础和应用》等书；撰写活性炭制造的柳井 弘是有名的活性炭专家，现为室兰工业大学教授，著有《活性炭读本》一书，还与人合著《活性炭工业》等。江口良友是北海道大学教授，日本炭素材料学会编委，与柳井 弘等合著《活性炭工业》，还翻译了Hassler的《活性炭》一书，他撰写了本书的许多章节。

本书第一章概括介绍了活性炭发展史和活性炭的概念，着重论述了活性炭的结晶结构和表面化学结构，叙述了表面官能团对表面性能的影响以及有关表面化学结构的研究方法；第二章论述了活性炭的细孔结构，对比表面、孔容、孔径分布及其测定方法作了较详细的介绍；第三章阐述了吸附理

论，并从活性炭的结构特征研究了活性炭的气相、液相吸附特性。第四章专门介绍活性炭的制造方法，系统地叙述了活性炭制造的原理、化学活化方法和水蒸汽等气体活化方法、活性炭制造的设备等。还详细介绍了煤制球形活性炭的生产工艺条件、制造设备和产品性能；第五章为活性炭的再生，介绍了各种活性炭的再生方法，其中包括较难解决的粉状炭的再生方法和新的生物再生方法等；第六章是本书内容最多的一章，分别介绍了活性炭应用的历史、现状及今后的展望。对活性炭在气相吸附、液相吸附、水处理和催化剂等方面的应用做了深入的研究和精辟的论述，并介绍了大量应用实例；第七章列出了日本工业规格（JIS）和各种活性炭的试验方法。在附录的资料部分介绍了日本主要的活性炭工厂及其生产的活性炭品种、性能和用途。

本书可供从事活性炭生产、研究和应用的科技人员阅读，还可供环境保护工作者以及有关大专院校师生参考。

由于水平有限，缺点和错误难免，欢迎读者批评指正。

译者

序 言

活性炭自本世纪初投入工业生产以来，作为吸附剂已经在食品、医药、化学等近代工业的所有领域中都占有重要的地位。特别是在最近，为了防治大气污染、水质污染和恶臭等公害以保护环境，工业上已将活性炭处理纳入生产过程。活性炭用于水的高级处理作为节省资源的一项新技术也引起了人们的注意。目前，正在开展活性炭筛分分子的能力以及将活性炭作为催化剂载体的新的、独特的应用。

另外，在活性炭制造方面，近来原料向多样化发展，产品性能的提高也相当惊人。对于从事活性炭制造和应用的工程技术人员来说，也许可以说现在是到了必须对其本质加深理解和认识的时候了。

因此，1973年2月“炭素材料研究会”主持的“关于活性炭及其应用讨论会”博得了极好的评价。尽管有这样好的形势，但是至今有关活性炭的成书，除两本翻译的以外，一本也看不到。因而迫切希望出版包括活性炭的基本物理性质、细孔结构、制造、再生及应用等方面范围广泛的成书。

幸而日本对碳类的研究在世界上也有很高的声誉。特别是“炭素材料研究会”，它是联系国内碳类研究的综合机构，由各有关碳类领域的研究人员和研究机关组成，多年来一直发行着专业机关杂志“炭素”。但是，跨越化学、物理、工程学和各专门领域的碳类研究，现在已具备了作为一种综合材料科学的性质。因此，在“炭素材料研究会”创立

二十五周年之际，修改了名称、组织，并于1974年4月设立了新的“炭素材料学会”，本书的出版成为该纪念活动的一环。本书的执笔者们，都是对活性炭造诣很深、活跃在碳类研究第一线的各方面专家。本书可供进行活性炭的制造、应用等方面的研究、技术人员以及大学理工科学生参考。

炭素材料学会会长
九州工业技术试验所所长

本田英昌

1975年7月

目 录

第一章 活性炭的结构	(1)
第一节 总论.....	(1)
第二节 结晶结构.....	(4)
第三节 表面化学结构.....	(9)
一、表面官能团的化学固定	(10)
二、用热测定法进行表面化学结构的研究	(16)
第四节 结束语.....	(21)
第二章 活性炭的细孔结构	(24)
第一节 活性炭的细孔结构.....	(24)
一、细孔的大小	(24)
二、细孔的形状	(25)
三、细孔的作用	(26)
第二节 比表面积.....	(27)
一、比表面积的测定方法	(27)
二、BET法	(28)
三、用BET法测定活性炭比表面积的问题	(35)
第三节 细孔容积.....	(36)
一、气体吸附法	(36)
二、置换法	(37)
三、细孔容积和平均细孔半径	(39)
第四节 孔径分布.....	(41)

一、孔径分布的测定方法	(41)
二、压汞法	(43)
三、毛细管凝结法	(46)
四、X射线小角散射法	(51)
五、孔径分布的实际决定	(60)
第三章 活性炭的吸附和扩散	(71)
第一节 吸附现象	(72)
一、吸附及其表示方法	(72)
二、物理吸附和化学吸附	(73)
第二节 吸附平衡	(74)
一、气相吸附平衡	(75)
二、吸附热	(82)
三、液相吸附平衡	(84)
第三节 扩散	(89)
一、气相吸附的扩散	(91)
二、液相吸附的扩散	(98)
三、用传质系数表示移动速度的方法和设计式	(99)
第四章 活性炭的制造	(109)
第一节 制造的基础知识	(109)
一、原料	(110)
二、药品活化法	(111)
三、气体活化法	(112)
四、制造条件和物理性质	(122)
第二节 制造工艺	(131)
一、多孔性结构发生的形式	(133)
二、生成活性炭的反应过程	(135)
三、气体活化炉的形式	(149)
第三节 由煤制造活性炭	(155)

一、用作粒状活性炭原料的煤·····	(156)
二、以煤为原料的球形活性炭制造方法·····	(157)
三、用流动法制造活性炭·····	(174)
第五章 活性炭的再生和再生工艺 ·····	(178)
第一节 活性炭的再生 ·····	(178)
一、再生方法·····	(178)
第二节 热再生 ·····	(184)
一、热再生原理·····	(184)
二、热再生的炉型·····	(190)
三、反复再生的效果·····	(198)
第三节 生物再生 ·····	(202)
一、用微生物的再生工艺·····	(202)
二、微生物和活性炭吸附的相互作用·····	(203)
第四节 结束语 ·····	(207)
第六章 活性炭的应用 ·····	(210)
第一节 总论 ·····	(210)
一、活性炭应用的历史和现状·····	(210)
二、从应用方面看活性炭的特征·····	(216)
第二节 作为气相吸附剂的应用 ·····	(221)
一、概论·····	(221)
二、除去有害气体·····	(233)
三、空气净化·····	(250)
四、溶剂回收·····	(270)
五、排烟脱硫·····	(286)
六、原子能·····	(300)
第三节 作为液相吸附剂的应用 ·····	(318)
一、概论·····	(318)
二、精制糖工业·····	(339)

三、谷氨酸钠工业.....	(352)
四、上水.....	(360)
五、下水的高级处理.....	(378)
六、染色废水.....	(393)
七、石油精制、石油化学排水.....	(404)
第四节 作为催化剂的应用	(418)
一、概论.....	(418)
二、活性炭的催化反应.....	(418)
三、活性炭络合物催化反应.....	(425)
四、活性炭的催化作用.....	(428)
第七章 公定试验法	(436)
第一节 总论	(436)
第二节 食品添加物公定书——活性炭	(439)
第三节 日本药典——活性炭	(442)
第四节 日本工业规格——粉状活性炭试验法.....	(445)
第五节 日本工业规格——粒状活性炭	(447)
第六节 日本水道协会规格	(449)
一、适用范围.....	(449)
二、试料的抽样.....	(449)
三、试验项目.....	(449)
四、试验方法.....	(449)
五、选定标准.....	(482)
资料.....	(485)

第一章 活性炭的结构

第一节 总 论

自谢勒 (Sheele) 在1773年、方塔纳 (Fontana) 在1777年分别发现木炭能吸附大量的气体及空气以来, 许多人也经验性地知道, 木炭的吸附能力随种类的不同而变化, 并且有随着种类的不同, 对特定的被吸附质的吸附能力也不同的所谓选择性吸附现象。不过, 到十九世纪中期为止, 对木炭的吸附问题, 没有进行过系统的研究。十九世纪后半期, 斯坦豪斯 (Stanhouse) 和亨特 (Hunter) 分别做了木炭对多种有机蒸汽的吸附实验, 从多方面, 就不同原料木炭的吸附问题作了研究。特别是亨特, 提出了在各种原料制成的炭中, 椰壳炭具有最出色的吸附性能的报告^{1,2)}, 斯坦豪斯用吸附用炭做了净化空气的实用性试验, 随后于1872年初次对防毒面具问题作了记载³⁾。关于由木炭进行气相吸附问题, 发现了许多实验室性的用途, 最有名的是由泰特 (Tait) 和德沃 (Dewar) 提出的木炭用于制造高真空⁴⁾以及拉姆齐 (Ramsay) 提出的从空气中分离稀有气体⁵⁾。工业上最先使用木炭的领域, 与其说是气相, 不如说是液相, 其中首先是精制蔗糖。为了达到这一目的, 大量制造液相用木炭的方

法取得了进步，随后又使用水蒸汽及二氧化碳进行活化处理，并且，1900年，奥斯特雷杰科（Ostrejko）发明了氯化锌法生产活性炭的工艺。

在第一次世界大战中，由于使用了毒气，要求大量生产气体用活性炭，液相用活性炭因容易破碎，不适合做军用防毒面具。椰壳炭质地致密而坚固，是当时能得到的唯一高级吸附剂。因而，大力进行气体用活性炭研究的结果，取得了很大的进步。同样，在第二次世界大战中，由于要求可靠性更高的防毒面具，活性炭的制造技术也取得了很大进展。在这一段时期中，基础性研究也有进步，许多国家都对国产原料的炭进行了研究。战后，随着化学工业的迅速发展，作为气相及液相吸附剂使用的活性炭的研究和应用，得到了很大的提高。现在，活性炭已经广泛用于分离、精制、催化剂、溶剂回收及其它，特别是在公害治理方面正得到广泛的应用。

“炭”（charcoal）意味着木材、煤、泥煤、坚果壳等天然产物经过炭化而形成的多孔质碳类物质，最近也由合成聚合物的分解来生产。骨炭（bone char）是骨头的炭化产物，它不同于普通的炭，除碳以外还含有大量的无机化合物。活化是为了增加炭（charcoal）或炭（char）吸附气体或从溶液中吸附某种溶解物质能力的过程。活化期间，从炭上除去了对吸附有害的物质，其构造形态发生变化，使细孔容积及比表面积增加。

炭黑是碳的活性的一种表现形式，它之所以具有相当大的表面积，与其说是由于它的细孔容积造成的，还不如说是

因为它的颗粒很细的缘故。炭黑可以通过液态或气态的碳氢化合物的热分解或通过有控制的爆炸来制造，炭黑中可分为炉黑、槽铁黑、热裂法炭黑、乙炔黑等，分别用作颜料、填充剂、补强剂，基本上不用它来吸附气体。可是，炭黑能吸附气体及蒸汽，研究这些吸附，对于分析炭的表面状况和吸附过程是极其有益的。

炭黑及炭都是碳的一种无定形结构，虽然它们是不具有金刚石及石墨结构的非结晶性物质，但是，从X射线的衍射中已经查明，它们的结构中含有石墨微晶。

在第四章里将要详细说明，一般，活性炭的制造可以分为原料的炭化和活化两个阶段。坚果壳及木材之类原料，在隔绝空气或有限制地供给空气的情况下，通过在700℃以下被加热而炭化。如果温度高，生成的炭不适于活化。用这种方法制成的炭的吸附能力低，这是由于炭中含有一部分碳氢化合物、细孔容积小以及细孔被堵塞等原因所致。活化阶段通常由在大约900℃下，把炭暴露于氧化性气体介质中，进行处理而构成。氧化性气体是水蒸汽、二氧化碳，这类气体在与碳发生反应的同时，使被吸附的碳氢化合物部分性地发生分解而除去。活化的程度，对最终产物的性质有很大的影响。活化的程度越高，表观比重（又称视比重、假比重）就越小，细孔容积和比表面积也越大，结果使活性炭的吸附能力增加。活化的第一阶段，除去被吸附质并使被堵塞的细孔开放；进一步活化，使原来的细孔和通路扩大；随后，由于碳质结构反应性能高的部分的选择性氧化而形成了微孔组织。初始原料的性质，决定最终产物的最终活性。仅仅扩大

存在于炭中的大孔*的那种活化，不增加比表面积。与此相反，微孔的生成，对应于微量的重量损失就能形成非常大的比表面积。微孔*一般是随着小股碳原子的氧化而增加，这是因为与石墨结构相比，炭的反应性能更高的缘故。如果初始原料通过炭化具有广泛的细孔分布的结构，那么制得的活性炭也有很大的比表面积和很大的细孔容积。

近年来，对由合成高分子化合物，特别是由萨冉树脂炭化制造萨冉树脂炭，非常引人关注。如把聚偏氯乙烯树脂在真空下或惰性气体中加热时，能得到质地致密、具有很大细孔容积的炭，这种炭不经活化就有很高的活性。对于它的炭化机理，温斯洛 (Winslow) 等人暗示是代尔斯·艾德勒 (Diels—Adler) 型反应⁶⁾。

第二节 结晶结构

活性炭、炭黑等碳类物质被称为无定形碳。现已查明，在它们的结构中含有石墨微晶。但是，沃伦 (Warren) 等人首先指出，这类无定形碳不是石墨微晶的集合体⁷⁾。和石墨化炭黑相对照的无定形碳的X射线衍射图，如图1—1，图中表明，无定形碳的衍射线，全部被包含在石墨的衍射线中，但是出现的衍射线仅限于石墨衍射线中的 (001) 或 (hko) 部分，而相当于 (hkl) 的部分没有出现。通过无定形碳的加热处理的石墨化，开始的 (001) 的宽幅反射移向高角一侧，同时逐渐变锐，而且在其它的衍射线也变锐的同

• 详细情况参阅第二章第一节之一。

时，顺次地显现出(hkl)衍射线。这表示，通过加热处理，碳的网平面的间隔逐渐靠近，微晶逐渐成长变大，网平面的重叠从一个网一个网杂乱地重叠状态趋于很有规则的状态。首先提出网平面重叠结构模型的是富兰克林(Franklin)⁸。富兰克林把网平面的重叠情况分为无规律的重叠和规则性的排列重叠两种，并假定，在以图1—2中C那种状态下重叠着的所谓乱

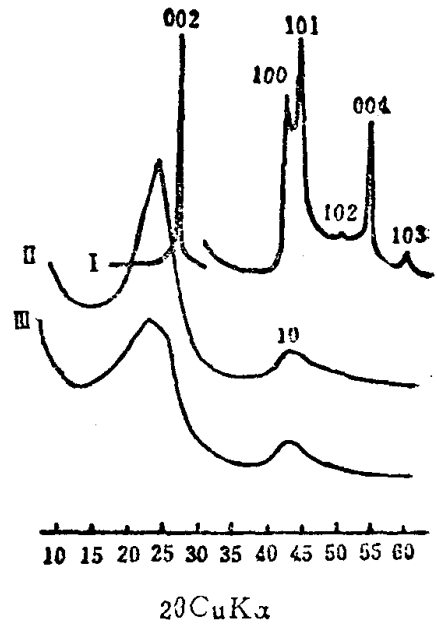


图1—1 无定形碳的X射线衍射图
I. 石墨化炭黑 II. 炭黑 III. 活性炭

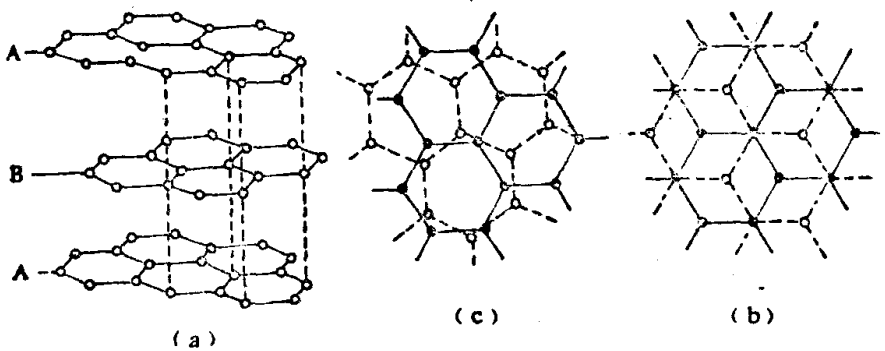


图1—2 石墨结晶和乱层结构
(a)、(b) 石墨 (c) 乱层结构

层结构的情况下，网平面的间隔是3.44 Å，而图1—2中