

# 国外活性炭

中国林业出版社

TQ436

1

# 国外活性炭

中国林业科学研究院林产化学工业研究所

第七研究室 编

中国林业出版社

## **国外活性炭**

中国林业科学研究院林产化学工业研究所

第七研究室 编

---

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 9.5印张 200千字

1984年5月第1版 1984年5月遵化第1次印刷

印数 1—6000册

统一书号 15046·1107 定价 1.00元

## 前 言

本书收集了近十年来世界先进工业国家有关活性炭生产  
的文章27篇，比较系统地介绍了国外活性炭生产、应用情  
况、科技水平和发展趋势。

全书共分五个部分：（一）吸附理论；（二）生产动态及制  
造工艺；（三）用途及应用技术；（四）再生技术；（五）活性炭  
标准及检验方法。可供林产化学工业、环境保护、医药卫  
生、食品工业、宇宙航行、海洋作业以及商业、外贸等部门  
参考。

全书翻译过程中，得到南京林产工业学院、浙江省林业  
科学研究所等单位的大力支持，在此谨表谢忱。

由于我们业务知识有限，错误和不妥之处在所难免，望  
读者批评指正。

编 者

1981年7月

# 目 录

## 吸 附 理 论

活性炭在气相和液相中的吸附特性曲线

.....安部郁夫等 ( 1 )

未酸洗活性炭和酸洗活性炭对氧的化学吸附..... ( 17 )

在活性炭上吸附和在表面活性剂分子团中增溶溶解现

象的类似性.....安部郁夫等 ( 21 )

## 生产动态及制造工艺

近年来国外活性炭制造动态.....钱慧娟 刘汉超编译 ( 26 )

日本活性炭生产的工艺流程.....北川等 ( 37 )

树皮为原料制造球形活性炭 ( 第一报 ).....樽井良雄 ( 50 )

一种新活性炭的制造方法.....Kuwada Akio ( 64 )

以木炭为原料制造颗粒活性炭..... ( 69 )

以软质含碳物质生产硬粒活性炭的新方法..... ( 75 )

微波加热法制造活性炭..... ( 76 )

用流化床活化活性炭..... ( 85 )

除氯化锌法和水蒸汽法以外的几种活性炭的活化方法

.....钱慧娟编译 ( 93 )

## 用途及应用技术

|                      |            |
|----------------------|------------|
| 近年来国外活性炭的应用动态·····   | 钱慧娟编译 (99) |
| 活性炭在防治公害方面的某些应用····· | (103)      |
| 活性炭在电池和分析方面的应用·····  | (116)      |
| 用活性炭净化植物油的一种新方法····· | (121)      |
| 活性炭在其他方面的应用·····     | (124)      |
| 活性炭吸附系统的基本设计技术·····  | (135)      |

## 再生技术

|                    |             |
|--------------------|-------------|
| 颗粒活性炭再生的几种新炉型····· | 项缙农编译 (142) |
| 废粉炭热再生的几种工业方法····· | 项缙农编译 (154) |
| 废粉炭气流输送式再生法·····   | 项缙农编译 (163) |
| 废粉炭湿式催化氧化再生·····   | 项缙农编译 (175) |

## 活性炭标准及检验方法

|                                                            |       |
|------------------------------------------------------------|-------|
| 美国活性炭标准·····                                               | (187) |
| 粉状活性炭的分析方法·····                                            | (216) |
| 颗粒活性炭的分析方法·····                                            | (228) |
| 德国标准(DIN)和捷克斯洛伐克标准(ČSN)所规定的<br>活性炭化学分析法 Milan Smišek ····· | (253) |
| 净化自来水用粉末活性炭的检验方法·····                                      | (269) |

# 吸 附 理 论

## 活性炭在气相和液相中的吸附特性曲线

安部郁夫 林胜巳 北川睦夫 蒲畑俊博

### 前 言

活性炭的气相吸附特性曲线，可以根据白兰尼 (Polanyi) 的吸附势理论求得。按照这一理论，吸附空间的容积  $W_G$  (毫升/克) 由下列方程式给出：

$$W_G = aV \quad (1)$$

$$W_G = f(\epsilon) \quad (2)$$

$$\epsilon = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (3)$$

式中：a——克分子吸附量(克分子/克)

V——凝聚蒸汽的克分子比容(毫升/克分子)

$\epsilon$ ——吸附势(卡/克分子)

R——气体常数

T——吸附温度(K)

$P_0$ ——饱和蒸汽压

P——吸附平衡压

(2)式是吸附势的分布函数，曲线  $W = f(\epsilon)$  与温度无关，对于某一具体的活性炭——吸附质体系，是固定不变的，称为吸附特性曲线。杜比宁 (Dubinin) 等人发现，同一活

性炭对不同吸附质的吸附特性曲线有相似性，在同一W的吸附势之间有如下关系：

$$\varepsilon = \beta \varepsilon_1 \quad (4)$$

式中： $\varepsilon_1$ ——W中基准物质的吸附势

$\varepsilon$ ——任意吸附质在W中的吸附势

$\beta$ ——亲和系数，不同吸附质取不同的数值

杜比宁和雷杜赛克维奇 (Radushkevich) 把有效半径由18—20 Å以下的微孔构成的活性炭 (按杜比宁分类为第一结构类型的活性炭) 的(2)式吸附势的分布函数表示为下式这样的高斯型分布 (即正态分布——译者注)：

$$W_G = W_G^0 \exp\left[-K \left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right)^2\right] \quad (5)$$

式中： $W_G^0$ ——吸附空间的总容积，对于第一结构类型的活性炭，大致上等于18—20 Å以下的微孔的总容积

$K$ ——与吸附质无关，仅由活性炭结构决定的常数由孔径相当大的孔构成的活性炭 (按杜比宁分类是第二结构类型的活性炭)，遵循下式：

$$W_G = W'_G \exp\left[-m \left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right)\right] \quad (6)$$

式中： $W'_G$ ——吸附空间总体积，即微孔加上按杜比宁分类有效半径20 Å以上的过渡孔的总体积，但正确的孔径范围尚不清楚

$m$ ——仅由吸附剂决定的分布函数的参数

把(1)、(3)式代入(6)式，就变换成以下的弗里德里胥 (Freundlich) 式：



$$a = \frac{W'_G}{V} \exp \left[ -\frac{mRT}{\beta} \ln \frac{P_0}{P} \right]$$

$$= \frac{W'_G}{V} \left( \frac{P}{P_0} \right)^{mRT/\beta} = KP^{1/n} \quad (7)$$

式中:  $K = \left( \frac{W'_G}{V} \right) \left( \frac{1}{P_0} \right)^{mRT/\beta}$ ,  $1/n = \frac{mRT}{\beta}$

杜比宁等人注意到在相对压力高的情况下, 有的活性炭不遵循(5)式。为解释这种现象, 提出了活性炭中存在以下式表示的两类不同的微孔群的设想。

$$W_G = W^{\circ}_{G1} \exp \left[ -K_1 \left( \frac{\varepsilon}{\beta} \right)^2 \right] +$$

$$+ W^{\circ}_{G2} \exp \left[ -K_2 \left( \frac{\varepsilon}{\beta} \right)^2 \right] \quad (8)$$

杜比宁和阿思坦克霍夫 (Astakhov) 提出了如下适用于各种吸附剂的通式:

$$W_G = W^{\circ}_G \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{E_G} \right)^{n_G} \right] \quad (9)$$

式中:  $n_G$  —— 2 — 6 之间的整数

$E_G$  —— 由吸附特性能量体系决定

这样, 活性炭气相吸附特性曲线, 既可以用(5)式(简称D—R式)及(8)式来表示, 也可以用(9)式(简称D—A式)来表示。

活性炭液相吸附特性曲线, 基本上没有进行过研究。马尼斯 (Manes) 等在液相中应用白兰尼的吸附势理论, 研究

了气相吸附和液相吸附的相互关系。根据他的研究，气相吸附时，气体在活性炭的表面液化；而在液相吸附时，溶质从溶液中析出。液相吸附势由下式给出：

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C} \quad (10)$$

式中： $C_s$ 、 $C$ ——分别是溶质的饱和溶解度和吸附平衡浓度。  
因为在液相吸附中，在溶质被吸附的同时，有相同容积的溶剂脱附，溶液中溶质的吸附势 $\varepsilon_{sl}$ ，可由下式求得：

$$RT \ln \frac{C_s}{C} \cong \varepsilon_{sl} = \varepsilon_s - \varepsilon_l \frac{V_s}{V_l} \quad (11)$$

式中： $\varepsilon_s$ 、 $\varepsilon_l$ ——分别是把溶质、溶剂当作气体时的吸附势  
 $V_s$ 、 $V_l$ ——分别是溶质、溶剂在液体状态的克分子容积，即把液相吸附转化为气相吸附来表示。但马尼斯并没有研究关于 $\varepsilon_{sl}$ 和 $W$ 的分布函数。

本文求出了不同孔分布的各种类型活性炭在小溶液中吸附时的 $\varepsilon$ 和 $W$ 的分布函数，并将它与同一种活性炭在气相吸附时的分布函数相比较。

## 实 验

### 1. 试料：

选择孔分布差异大的4种市售活性炭A、B、C、D。用喀拉史道—英克里（Cranston—Inkley）法求出它们的孔分布曲线，见图1所示。

各种活性炭的原料和制造法：A炭是木质氯化锌活化粉状炭；B炭和C炭是煤质水蒸汽活化粒状炭；D炭是水蒸汽

活化破碎椰子壳炭。粒状炭和破碎炭粉碎到200—350目，用蒸馏水充分洗净，干燥后使用。

吸附质，气相是用最标准的试剂苯，液相是用符合下面条件的苯甲醚：（1）为使活性炭表面氧化物的影响降到最低限度，不能带有官能基团；（2）为了采用定量分析准确度高的分光光度法，应该是能吸收紫外线的化合物，即以芳香族化合物为宜；（3）对水的溶解性适度，即单位重量活性炭的吸附量也适度，苯甲醚 25℃在水中的溶解度为 1.04%（重量）；（4）分子结构尽可能简单。

苯和苯甲醚的纯度，用气相色谱法测定结果，达99%以上。

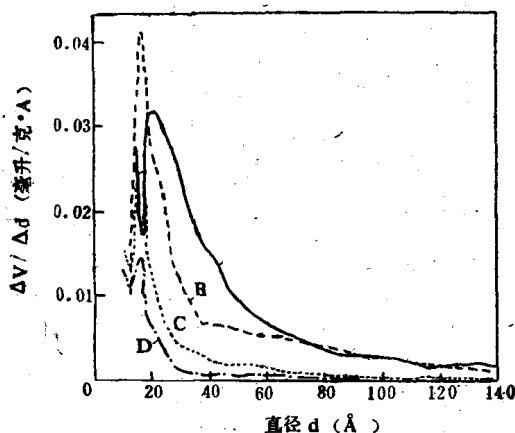


图1 活性炭试样的孔分布曲线

## 2. 气相吸附实验：

吸附量用卡亨（Cahn）公司制造的 RG—H型电动天平，作重量法测定。吸附平衡压用 MKS 公司制的巴兰脱隆

(Baratron) 压力表测定。重量变化和压力变化都用连续记录器纪录。活性炭试样在110℃干燥3小时以上，用真空泵减压至 $10^{-3}$ 毫米汞柱进行脱气处理后，吸附系统中保持 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，导入一定量苯蒸汽，待重量和压力稳定后再导入一定量的苯蒸汽，并测定相对压力渐次增高情况下的吸附量。

苯蒸汽相对压力为1情况下的吸附量，按平田等人的方法测定，即把液态苯和活性炭，在没有直接接触的条件下，加入密闭容器中，容器在 $20 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 的恒温水槽中约浸一星期，从活性炭的重量变化，求得对苯饱和蒸汽的吸附量。

### 3. 液相吸附实验：

苯甲醚的吸附平衡试验，是在密塞的三角瓶中，保持 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，接触14小时以上。然后过滤分离出活性炭时，为防止过滤时苯甲醚的蒸发，采用注射器型加压过滤装置。滤纸用孔径0.45微米的耐溶剂滤膜，考虑到有苯甲醚沾在滤纸上，弃去初滤液10毫升。虽然因蒸发和滤纸滞留引起的误差可以忽略不计，但还是用空白试验作了修正。滤液中苯甲醚，用日立牌200—20型分光光度计，通过测定269毫微米波长的光密度来定量。

## 结 果 和 讨 论

### 1. 气相吸附：

图2表示4种活性炭对苯蒸汽的吸附等温线。

活性炭对气体的吸附等温线，多数情况下是用(5)式整理。(5)式还可以转化为以下的直线形式：

$$\lg W_G = \lg W_G^\circ - K \left( \frac{\varepsilon}{\beta} \right)^2 \quad (12)$$

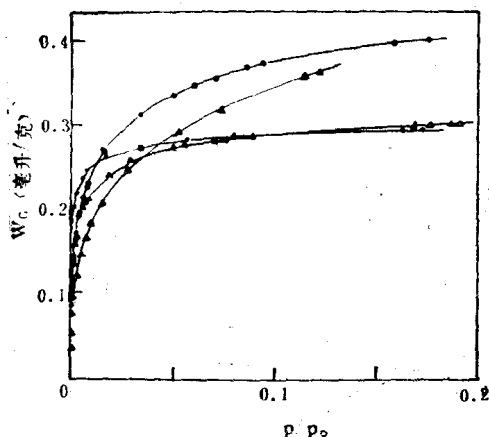


图2 活性炭在30°C时对苯蒸汽的吸附等温线

▲: A炭      ○: B炭  
△: C炭      ●: D炭

$\lg W_G$ 和 $\epsilon^2$ 的关系见图3所示。

应用(12)式, 活性炭C为一直线, 但其他活性炭并不适用, 从而考虑采用(8)式或(9)式(即D—A式)。(8)式中活性炭的吸附特性用 $W^{\circ}_{G1}$ 、 $W^{\circ}_{G2}$ 、 $K_1$ 、 $K_2$  4个常数表示; D—A式中活性炭吸附特性用 $W^{\circ}_G$ 、 $E_G$ 、 $n_G$  3个常数表示。决定采用常数个数少的D—A式。然而, 由于 $n_G$ 是2—6的整数, 与(12)式一样, 除C炭外, 其他活性炭用D—A式也不能正确地表达出吸附特性, 因而有人提出了既用 $n_G$ 值的整数, 又用它们之间的小数, 正确地描述若干吸附系统的方法。图2的吸附等温线就用具备这种 $n_G$ 值的D—A式来整理。各常数通过非线性的最小二乘法(即非线性——译者注)求得, 列于表1。 $n_G$ 值随着活性炭的不同, 在1.47—

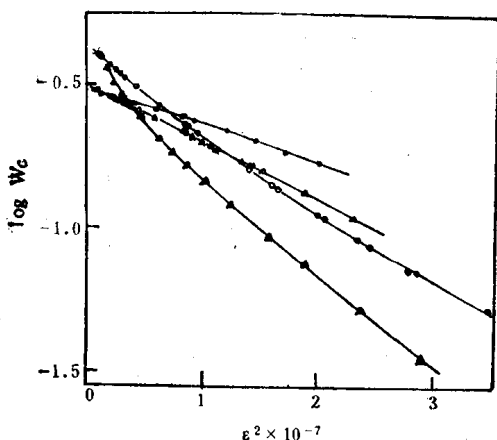


图3 活性炭对苯吸附的D—R图

▲: A炭      ○: B炭  
△: C炭      ●: D炭

2.29波动。从相关系数很高(平均-0.99987)可知,用表1  $n_G$ 值的D—A式可以正确地表达这些炭的吸附等温线。D—A式中,当 $n_G = 2$ 时,变得和D—R式〔即(5)式——译者注〕的形式相同。D—A式中的 $W^\circ_G$ 与D—R式中的 $W^\circ_G$ 同是表示半径18—20 Å以下微孔的总容积。但 $n_G$ 取2以外的数值时,D—A式中的 $W^\circ_G$ 就表示另一孔径的孔容积。

例如 $n_G = 3$ 时,表示炭分子筛中接近分子直径的非常微小的孔的总容积; $n_G$ 小于2时表示孔径大于18—20 Å的孔的总容积,但这些孔的正确孔径范围尚不清楚。不过可以推断,所有场合大体上都属于微孔的范围。根据杜比宁的说法,因为这些孔的孔径接近于分子直径,发生吸附不是由于毛细管凝聚,而是由于分子充填引起的。

表1 活性炭气相吸附特性值

| 活性炭 | (9)式的常数值              |                  |       | 相关系数<br>(-r) |
|-----|-----------------------|------------------|-------|--------------|
|     | $W_G^\circ$<br>(毫升/克) | $E_G$<br>(卡/克分子) | $n_G$ |              |
| A   | 0.488                 | 2810             | 1.47  | 0.99977      |
| B   | 0.461                 | 3630             | 1.64  | 0.99992      |
| C   | 0.317                 | 4670             | 2.00  | 0.99997      |
| D   | 0.301                 | 5700             | 2.29  | 0.99981      |

| 活性炭 | 从蒸汽吸附极限 $p/p_0 \rightarrow 1$ 时计算的<br>孔容积 $W_G^*$ (毫升/克) |       |       | $W_G^* - W_G^\circ$<br>(毫升/克) | $\frac{W_G^\circ}{W_G^*} \times 100\%$ |
|-----|----------------------------------------------------------|-------|-------|-------------------------------|----------------------------------------|
|     | 氮                                                        | 苯     | 苯 甲 醚 |                               |                                        |
| A   | 1.42                                                     | 1.46  | 1.44  | 0.952                         | 33.9                                   |
| B   | 1.10                                                     | 1.15  | 1.13  | 0.669                         | 40.8                                   |
| C   | 0.586                                                    | 0.568 | 0.579 | 0.262                         | 54.7                                   |
| D   | 0.475                                                    | 0.479 | 0.477 | 0.176                         | 63.1                                   |

从氮气和苯蒸汽在相对压力为1时的吸附量算出的孔容积  $W_G^*$ ，列于表1。可见氮气和苯的数值基本相同。该  $W_G^*$  值大于所有活性炭的  $W_G^\circ$  值，其原因可以认为，除了微孔因分子充填引起吸附外，在过渡孔中还发生毛细管凝聚引起新的吸附。按杜比宁的分类，过渡孔的有效半径是20—500—1000 Å，但能产生毛细管凝聚的最大孔径尚不明确。

因而  $W_G^*$  是表示微孔和会产生毛细管凝聚的过渡孔的容积之和， $W_G^* - W_G^\circ$  表示会发生毛细管凝聚的过渡孔的容积。4种活性炭的微孔容积  $W_G^\circ$  没有多大差别，但  $W_G^* - W_G^\circ$  的容积却大不相同，依次为A炭 > B炭 > C炭 > D炭。此外， $W_G^\circ / W_G^*$  表示发生吸附的孔的总容积中微孔所占的比例。此值越大的活性炭，平均孔径越小。

表 1 用百分率表示这一比例。若将此值作为表示活性炭孔分布特性的常数时，估计与 D—R 式的常数  $K$  会有一定的相关。将 D—A 式与 D—R 式相比较可以发现，当  $n_G=2$  时，常数  $E_G$  相当于  $\sqrt{K}/\beta$ ，这是吸附质不变场合与  $K$  有关的数值。从而可以预计， $E_G$  和  $W_G^0/W_G^*$  值也有一定程度的相关。从前述可知，D—A 式的常数  $n_G$  是随孔径变化而改变的，所以，也可以预测，它和  $W_G^0/W_G^*$  之间也有相关关系。图 4 表示  $W_G^0/W_G^*$  和  $n_G$ 、 $E_G$  之间的关系。

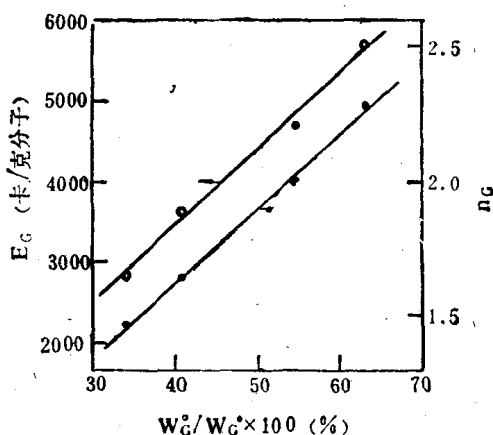


图 4  $W_G^0/W_G^*$  与  $n_G$ 、 $E_G$  之间的关系

在实验值的范围内， $W_G^0/W_G^*$  和  $n_G$ 、 $E_G$  之间大致成为直线关系，可见常数  $K$ 、 $n_G$ 、 $E_G$  与微孔和会产生毛细管凝聚的过渡孔之间的比例  $W_G^0/W_G^*$ ，这一较单纯的数值有着高度相关。首先假定，图 4 所示的直线关系，适用于所有活性炭。在苯蒸汽相对压力低的范围内，根据吸附实验求得  $W_G^0$ 、 $n_G$ ，就可以推算出能发生吸附的总孔容积  $W_G^*$ 。另



外，从图 5 可见， $n_G$ 和 $E_G$ 之间也大致成为直线关系，这是因为 $n_G$ 和 $E_G$ 两者都具有所谓“孔分布特性”这一相同的物理意义。

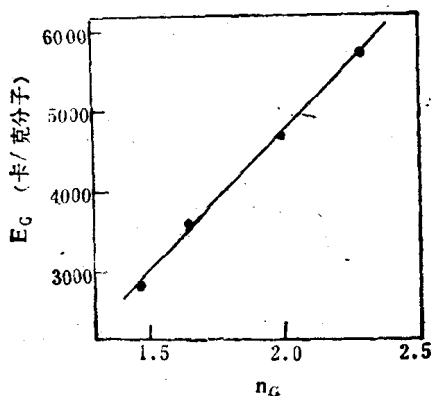


图 5  $n_G$ 和 $E_G$ 之间的关系

## 2. 液相吸附:

图 6 表示 4 种活性炭在苯甲醚溶液中的吸附等温线。这些吸附等温线，根据液相吸附势理论整理，来研究 $\epsilon$ 和 $W$ 的分布函数。液相吸附势用马尼斯的(11)式表示，经变换可得下式：

$$\frac{\epsilon_{s1}}{V_s} = \frac{\epsilon_s}{V_s} - \frac{\epsilon_1}{V_1} \quad (13)$$

杜比宁等人发现，气相吸附式(4)的亲系数 $\beta$ ，很好地和各种气体的液相克分子容积相对应。某一活性炭对各种气体的吸附，用下式表示：