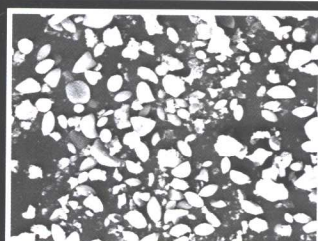
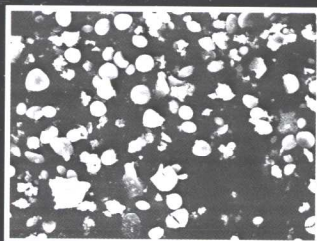


沈曾民 张文辉 张学军 等编著

活性炭材料的 制备与应用

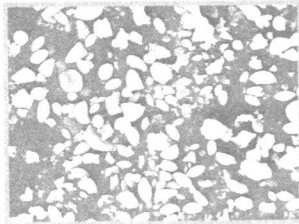
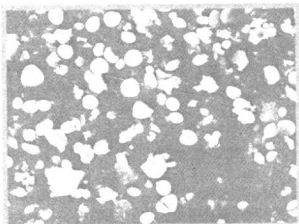
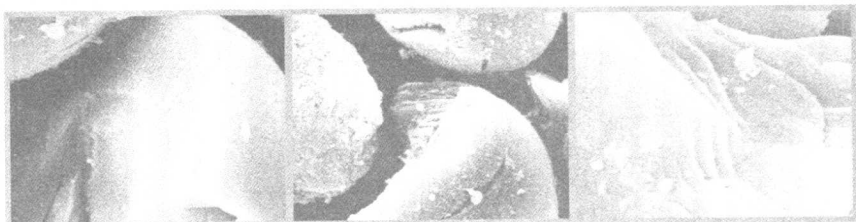


化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

沈曾民 张文辉 张学军 等编著

活性炭材料的 制备与应用



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

活性炭材料包括活性炭、活性炭微球、活性纳米碳管及活性碳纤维,是当前实现绿色能源和环保零污染排放的首选用材。本书全面介绍了各种活性炭材料的制备原理和方法、反应机理、性能及其在各个领域中的具体应用。

本书内容新颖,技术实用,适合从事活性炭及其他碳素材料生产与研究的技术人员参考,也适于环保、能源、化工、石油等领域中的科研人员、工程技术人员及高校师生阅读与参考。

图书在版编目(CIP)数据

活性炭材料的制备与应用/沈曾民,张文辉,张学军等编著. —北京:化学工业出版社, 2006. 5
ISBN 7-5025-8705-5

I. 活… II. ①沈…②张…③张… III. 活性炭-材料科学 IV. TQ424.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 051819 号

活性炭材料的制备与应用

沈曾民 张文辉 张学军 等编著

责任编辑:丁尚林

文字编辑:颜克俭

责任校对:宋 玮

封面设计:潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 10¼ 字数 273 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8705-5

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

活性炭材料包括活性炭、活性炭微球、活性纳米碳管及活性碳纤维等品种。它们具有丰富的孔隙结构和巨大的比表面积，碳表面含有多重含氧官能团，催化活性和化学稳定性好，机械强度高，易于反复使用等一系列优异的特性，是一种备受世人关注的优质吸附剂。

自古以来活性炭就在食品、医药上脱色、防毒和除味等方面首先获得了应用，随后它作为优质的吸附剂和催化剂载体在工业、国防、医药卫生、化工、环保等领域得到了广泛应用，但是由于常规的活性炭比表面积小 ($\leq 1500 \text{ m}^2/\text{g}$)，吸附性能低，不能满足日益发展的环保、原子能、能源、储能、化工、电子、汽车、高科技领域的苛刻要求。为了满足国民经济的特殊需要，自 20 世纪中期起，活性炭材料开始向着“高吸附，大比表面积 ($\geq 2500 \text{ m}^2/\text{g}$)，多形态（粉状、球状、颗粒状等），高强度，低成本”方向迈进，广泛用于空气净化、溶剂和贵重金属的精制与回收、食品保鲜、医药精制、血液净化、防毒面具、防除放射性物质等领域，并取得了令人满意的效果，同时实现了大规模的工业化生产。

进入 21 世纪后，人们对环保提出了零污染排放和绿色能源等更高的要求，为了保护人类共同的家园，世界各国材料科学工作者正向着“高吸附、多功能、可控化、低成本”方向努力，除上述用途外，目前碳质吸附材料在超级电容器、天然气储存等领域的应用正初显端倪，随后再根据不同要求和应用，制备出可控的特定的孔结构和功能型表面官能团的新型碳质吸附材料及其复合功能型（如 Mn/C、Ru/C 等）的吸附材料，以支持人类实现绿色能源和零污染排放的理想愿望。

为了使广大读者对碳质吸附材料多一些了解，作者整理和收集

了各自的近期科研成果及同行发表的有关资料编著了本书，以便读者在技术创新上能得到有益的启迪。

本书第1章、第3章由张文辉编著，第2章、第7章由张学军编著，第4章由沈曾民（执笔）、薛锐生、李伏虎编著，第5章由沈曾民（执笔）、杨杰、戈敏编著，第6章由沈曾民、刘云芳（执笔）、李艳亮编著。全书由沈曾民负责策划、复核和修改。由于活性炭材料跨学科、专业面广，笔者水平有限，书中难免有不妥之处，恳请读者和专家批评指正。

编著者

2006年5月于北京化工大学

目 录

第 1 章 活性炭基础	1
1.1 概述	1
1.2 结构和性质	2
1.2.1 孔隙结构	3
1.2.2 孔隙结构的表征	5
1.2.3 表面化学性质	6
1.2.4 吸附理论	9
1.3 主要检测指标	15
1.3.1 活性炭的性能检验	15
1.3.2 活性炭微观结构的检测	19
1.3.3 活性炭应用模拟评价检验	20
参考文献	21
 第 2 章 高分子基活性炭	24
2.1 概述	24
2.1.1 天然高分子基活性炭	24
2.1.2 合成高分子基活性炭	27
2.2 制备工艺	29
2.2.1 天然高分子基活性炭的制备	29
2.2.2 合成高分子基活性炭的制备	46
2.3 性能	49
2.3.1 天然高分子基活性炭	49
2.3.2 合成高分子制备活性炭	53
2.4 应用	53
2.4.1 作为气相吸附剂	53
2.4.2 作为液相吸附剂	54
2.4.3 在医学领域中的应用	55

2.4.4 作为催化剂和催化剂的载体	55
2.4.5 其他用途	56
参考文献	57

第3章 煤基活性炭

3.1 生产原料	62
3.2 生产原理	65
3.3 影响活性炭质量的因素	68
3.4 单种煤生产活性炭吸附性能	71
3.5 配煤生产活性炭原理与吸附性能	74
3.5.1 利用配煤改善活性炭孔结构及吸附性能原理	74
3.5.2 配煤生产的活性炭吸附性能	78
3.6 生产工艺及设备	82
3.6.1 工艺技术概况	82
3.6.2 生产工艺	83
3.6.3 主要生产设备	86
3.7 应用	91
3.7.1 液相应用	92
3.7.2 气相应用	97
3.7.3 用作工业催化剂或催化剂载体	113
3.7.4 在土壤污染治理中的应用	115
3.7.5 其他应用	116
3.8 应用现状及发展趋势	118
参考文献	122

第4章 微球(球形)活性炭

4.1 概述	127
4.2 原料沥青	128
4.2.1 煤基沥青	129
4.2.2 石油系渣油及沥青	130
4.3 制备工艺	131
4.3.1 各向同性沥青球形活性炭的制备工艺	131

4.3.2	中间相沥青基微球活性炭的制备工艺	132
4.3.3	质量影响因素	135
4.4	双电层电容器 (EDLC) 与 AMCMCMB 制备工艺和孔结构的相关性	156
4.4.1	EDLC 基本原理	156
4.4.2	EDLC 的制造及测试	158
4.4.3	活性炭性能对 EDLC 容量的影响	158
4.4.4	炭微球的比电容与孔结构的相关性	159
4.5	中间相炭微球活化机理	167
4.6	中间相活性炭微球的应用	173
	参考文献	176
第 5 章	中间相沥青基活性炭及活性炭泡沫	183
5.1	概述	183
5.2	制备工艺	186
5.2.1	中间相沥青及炭泡沫粉的原料制备及原理	186
5.2.2	活化工艺	188
5.2.3	工艺参数对产品孔结构与性能的影响	188
5.3	结构	199
5.3.1	微观结构	199
5.3.2	微晶结构	203
5.4	XPS 分析	204
5.5	应用	210
5.5.1	电化学电容器的应用	210
5.5.2	在气体吸附分离中的应用	212
5.5.3	在废水处理中的应用	213
5.5.4	用什么催化剂载体	214
	参考文献	214
第 6 章	活性碳纳米管	219
6.1	概述	219
6.2	制备工艺	221

6.2.1	气相氧化法	221
6.2.2	液相氧化法	221
6.2.3	固相活化法	224
6.2.4	球磨法	230
6.2.5	其他活化法	231
6.3	结构与性能	232
6.3.1	酸处理所得活性纳米管的结构	232
6.3.2	KOH 活化所得活性碳纳米管的结构	246
6.4	比容量、制备工艺和孔结构的相关性	255
6.5	应用	258
6.5.1	在催化剂载体方面的应用	259
6.5.2	在复合材料方面的应用	261
6.5.3	在高分子引发剂方面的应用	262
6.5.4	在隐身材料方面的应用	264
6.5.5	在能源方面的应用	267
6.5.6	在医疗、环保方面的应用	270
	参考文献	271

第7章	活性碳纤维	278
7.1	概述	278
7.2	发展过程	278
7.3	制备	280
7.3.1	制备工艺	280
7.3.2	活化机理	285
7.4	结构与性能	287
7.4.1	结构	287
7.4.2	性能	295
7.5	应用	296
7.6	研究现状	299
7.6.1	ACF 的功能化	299
7.6.2	中孔 ACF	304
	参考文献	308

第 1 章 活性炭基础

1.1 概述

活性炭是一种具有丰富孔隙结构和巨大比表面积的碳质吸附材料，它具有吸附能力强、化学稳定性好、力学强度高，且可方便再生等特点，被广泛应用于工业、农业、国防、交通、医药卫生、环境保护等领域，其需求量随着社会发展和人民生活水平提高，呈逐年上升的趋势，尤其是近年来随着环境保护要求的日益提高，使得国内外活性炭的需求量越来越大，逐年增长。

活性炭产品种类很多，按生产原料不同可分为：煤基活性炭、木质活性炭、果壳活性炭和合成活性炭等。为了保护日益减少的森林资源，保护人类的生存环境，木质活性炭生产受到越来越多的限制，在我国活性炭总产量中所占比重逐渐下降，而以煤为原料生产的煤基活性炭所占比重逐渐上升。

煤不仅是优质燃料，而且是宝贵的炭材料，是生产活性炭的优质原料之一，以煤为原料生产活性炭具有原料来源稳定可靠、生产成本低等特点，因此煤基活性炭生产在国内外受到普遍重视，是目前国内外产量最大的活性炭产品。我国煤炭资源丰富，品种齐全，具有生产活性炭的优质原料煤，是目前我国产量最大的活性炭产品，2002 年我国活性炭产量达到约 17 万吨，其中约 3/4 是煤基活性炭产品。我国煤基活性炭生产主要集中在宁夏回族自治区、山西和四川等地，河南有一部分^[1]。

我国是世界最大的煤炭生产国，煤炭资源储量丰富，品种齐全，具有生产活性炭的各种原料煤，为我国煤基活性炭的生产发展奠定了基础。我国活性炭生产用煤主要集中在我国西北地区，有长

烟煤、弱黏煤和无烟煤等，但受单一煤种性质的限制，我国煤基活性炭产品大部分为中、低档产品，为了提高煤基活性炭产品性能，满足各种用户对活性炭产品性能的要求，国内外研究了多种新技术、新工艺提高煤基活性炭产品性能，催化活化活性炭生产技术和配煤生产活性炭技术就是近年来随着活性炭生产技术的进步而发展起来的煤基活性炭生产新技术，这些技术在我国的大范围推广应用，提高了我国活性炭产品的性能，增强了我国活性炭产品在国际市场上的竞争力，近年来国外一些生产活性炭的大公司纷纷进入中国，在中国投资建设活性炭厂，世界活性炭生产中心真正逐渐向中国转移。

1.2 结构和性质

活性炭是以碳为主要成分的吸附材料，结构比较复杂，既不像石墨、金刚石那样具有碳原子按一定规律排列的分子结构，又不像一般含碳物质那样具有复杂的大分子结构，一般认为活性炭是由类似石墨的碳微晶按“螺旋形结构”排列，由于微晶间的强烈交联形成了发达的孔结构，活性炭的孔结构与原料、生产工艺有关。一般认为活性炭的孔由大孔、中孔和微孔组成，大孔孔径 $50\sim 2000\text{nm}$ ，中孔孔径 $2\sim 50\text{nm}$ ，微孔孔径小于 2nm [2]。

活性炭的吸附性能不仅和其孔隙结构有关，而且和活性炭的化学组成和化学结构有关。活性炭表面的不饱和价和结构缺陷，不仅对活性炭吸附非极性物质有影响，而且对极性物质在活性炭表面的吸附也有很大影响。

活性炭中除了碳元素以外，包含两类掺杂物，一类是化学结合的元素，主要是氧和氢，来源于未完全炭化的原料，或者是在活化过程中，外来的非碳元素与碳发生化学结合；另一类掺杂物是灰分，它是活性炭的无机部分，主要来自活性炭生产用原料。木质活性炭灰分含量较低，一般在 8% 以下，煤基活性炭灰分含量较高，一般在 $8\%\sim 20\%$ ，采用超纯煤或特殊加工工艺，煤基活性炭灰分

可降到6%以下。

活性炭是疏水性的非极性吸附剂，能选择性地吸附非极性物质，而对不饱和的含碳化合物，如含双键或叁键的化合物选择吸附能力较小；活性炭比表面积较大，一般活性炭产品的比表面积可达 $500\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ ，特殊用途的活性炭具有更高的比表面积。

活性炭表面化学性质与活性炭加工工艺有关，在高温下用水蒸气活化制得颗粒活性炭表面多含碱性化合物，而用氯化锌法制得活性炭表面多含酸性化合物。

活性炭的化学性质非常稳定，能耐酸、碱，能在比较大的酸碱度范围内应用；活性炭不溶于水和其他溶剂，所以能在水溶液和许多溶剂中使用；活性炭能经受高温和高压的作用，在有机合成中常用作催化剂或载体。

活性炭使用失效后，可以用各种方法进行再生，使其恢复原来的吸附能力，活性炭一般能进行多次反复再生，如果再生方法合适，其吸附能力不会显著降低。

1.2.1 孔隙结构

由于活性炭有丰富的孔隙结构，形成了活性炭巨大的比表面积，使活性炭具有吸附气体和液体分子的能力，因此活性炭的孔隙结构对活性炭的吸附性能有非常重要的影响。作为多孔吸附剂的活性炭基本上是非结晶性物质，它是由微细的石墨状微晶和将它们连接在一起的碳氢化合物部分构成的，其固体部分之间的间隙形成孔隙，赋予活性炭所特有的吸附性能。

碳原子具有 $2s^2$ 、 $2p^2$ 两种价电子，化学结合时形成 sp 、 sp^2 、 sp^3 三种混合轨道。特别是构成活性炭的基本结构单元的结构，是由 sp^2 杂化轨道所形成的、结合角为 120° 的平面的一种二元格结构。由这样排列的碳原子所形成的基底面规则性地积层结构所构成的三元结晶称为石墨^[3]。但是，构成活性炭孔壁的碳素固体虽然叫做石墨状微晶，二元格子却没有采取石墨那样规则性的积层结构，而形成是乱层结构，即活性炭内部碳结构不存在严格意义上的

三元性规则结构。结晶的本来定义是原子具有三元空间性规则排列结构的固体，活性炭孔壁中的固体并非由纯粹的晶态石墨组成。通常所有的碳质吸附剂都属于非石墨化碳。由于活性炭为非晶质固体，其孔隙的成因、起源、形状以及细孔间结构的千差万别，因此，使得对非晶质固体炭吸附材料的孔隙解释非常困难。

活性炭具有的吸附性能主要决定于其多孔性结构。活性炭中具有各种孔隙，不同的孔径能够发挥出与其相应的机能。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC 1972）依据不同尺寸孔隙中分子吸附的不同，将孔分为三类： $w > 50\text{nm}$ 的为大孔； $2\text{nm} < w < 50\text{nm}$ 的为中孔； $w < 2\text{nm}$ 的为微孔。但实际上这样的划分带有相当的主观性和武断性，因为吸附过程或填充过程不仅依赖于孔隙形态，而且受吸附质性能以及吸附质-吸附剂间相互作用的影响。

孔结构和孔形状对于吸附都有很大影响，微孔碳结构中存在的几种孔隙：开孔型、部分闭孔型和间充笼型。如图 1-1 所示^[4,5]。由于特殊的碳结构，使得碳质吸附剂的孔隙具有狭缝型的特征，这与其他类型吸附剂的孔隙有明显的区别：如苯分子（一种片状分子）可以被孔隙尺寸为 0.4nm 的炭分子筛（Carbon Molecular Sieve, CMS）吸附而不被孔隙尺寸为 0.4nm 的沸石所吸附；CMS 可优先吸附扁平的苯分子而不吸附椅形或船形的环己烷分子或异丁烷（这两种分子将不能进入狭缝型孔隙）。图 1-2 比较了碳质吸附剂的孔隙与沸石孔隙的差异^[6]。

按照分子尺度和吸附剂之间的关系所划分的吸附状态主要有 4 种^[7]：

① 分子尺度 $>$ 细孔直径时，因分子筛作用，分子无法进入孔隙，故不起吸附作用；

② 分子尺度 $\approx$ 细孔直径时，分子直径与细孔直径相当，吸附剂对吸附分子的捕捉能力非常强，适于极低浓度下的吸附；

③ 分子尺度 $<$ 细孔直径时，吸附质分子在细孔内发生毛细凝聚，吸附量大；

④ 分子尺度 $\ll$ 细孔直径时，吸附的分子容易发生脱附，脱附

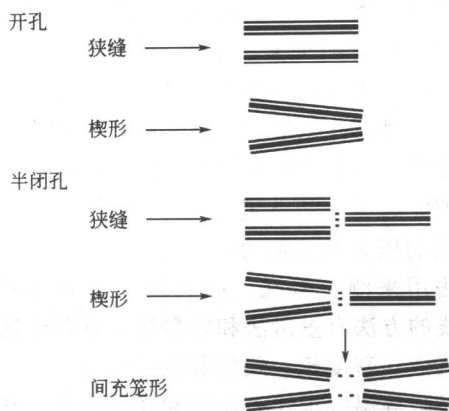


图 1-1 微晶石墨结构中可能的微孔模型示意图

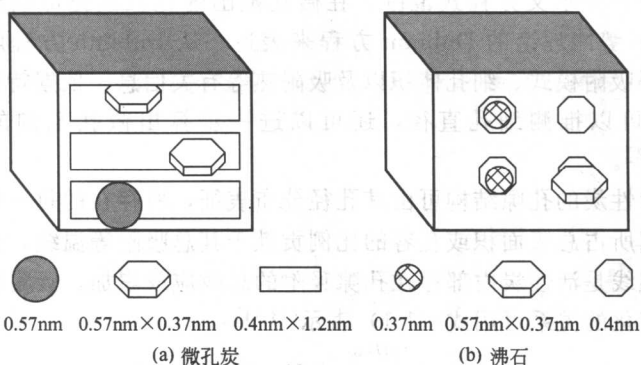
— 微晶石墨；• sp^3 键；→ 孔隙

图 1-2 碳质吸附剂的孔隙与沸石孔隙的差异

速度快，但低浓度下的吸附量小。

通常研究的微孔炭吸附剂的微孔的实际尺度应与气相吸附分子尺度相当或小于微孔径。

1.2.2 孔隙结构的表征

由于活性炭孔隙结构的微观性以及复杂性，对活性炭孔隙结构

进行准确的表征非常困难。为了测定活性炭等多孔性物质的比表面积及孔径分布，人们曾研究多种方法，但每一种方法都有其局限性，很难对所有孔径进行准确表征。这里介绍压汞法、分子吸附法和密度函数理论等目前公认适合活性炭孔隙结构表征的方法。

压汞法主要用来测定大孔和中孔范围的孔径结构。该方法利用液态汞在 200MPa 高压下压入孔体系，所填充的容积是压力的函数^[8]，蒸气凝聚的压力与孔隙的半径密切相关。

分子吸附法用来测定微孔，如利用在 77K 下的氮气吸附^[9]。测定吸附等温线的方法有重量法和容量法，这些方法都利用了吸附凝聚的密度与其液相密度相一致的假设^[10,11]。

从氮气的吸附等温线求比表面积和孔径分布。在中孔范围的解析方面，以开尔文 (Kelvin) 方程为基础的 BJH 法和 DH 法是有效的。但在微孔范围中，孔径大致为氮气分子的几倍，处于不能简单地使用开尔文方程式范围。在微孔范围的孔隙填充可以用基于 Polanyi 势能理论的 Dubinin 方程来表达。从 Dubinin 方程解析可以获得吸附模式、细孔体积以及吸附热等有关信息。依据特征吸附能 E_0 可以推测细孔直径，还可以进一步算出微孔范围的孔径分布^[12]。

活性炭的孔隙结构可由其孔径分布表征，所存在的每一种孔隙按照其所占总表面积或孔容的比例贡献于其总吸附等温线，亦即吸附等温线是活性炭内部存在孔隙吸附的总效应或累加。吸附容量与微孔变化的关系可用式 (1-1) 表示^[13,14]：

$$N(P) = \int_{H_{\min}}^{H_{\max}} f(H) \rho(H, P) dH \quad (1-1)$$

式中 $N(P)$ ——分压为 P 时的吸附容量；

H ——孔径；

$f(H)$ ——孔径从 $H_{\min}$ 到 $H_{\max}$ 的孔容函数；

$\rho(H, P)$ ——孔径等于 H 的均一型孔的吸附填充程度。

1.2.3 表面化学性质

(1) 活性炭的表面官能团 在制备活性炭的活化反应中，微孔

进一步扩大形成了许多大小不同的孔隙，孔隙表面一部分被烧掉，化学结构出现缺陷或不完整，此外由于灰分及其他杂原子的存在，使活性炭的基本结构产生缺陷和不饱和价，使氧和其他杂原子吸附于这些缺陷上与层面和边缘上的碳反应形成各种键，以至形成各种表面功能基团，因而使活性炭产生了各种各样的吸附特性。对活性炭吸附性质产生重要影响的化学基团主要是含氧官能团和含氮官能团^[15]。Boehm等又把活性炭表面官能团分成三组：酸性、碱性和中性。酸性基团为羧基（ $-\text{COOH}$ ）、羟基（ $-\text{OH}$ ）和羰基（ $-\text{C}=\text{O}$ ）；碱性基团为 $-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CHR}$ 基； $-\text{CH}_2$ 或 $-\text{CHR}$ 基能与强酸和氧反应。中性基团为醌型羰基^[16,17]。

图1-3所示为活性炭表面可能存在的几种含氧官能团^[18,19]。并排的羧基（a）有可能脱水形成酸酐（b）；若与羧基或羰基相邻，羰基有可能形成内酯基（c）或芳醇基（d）；单独位于“芳香”层边缘的单个羟基（e）具有酚的特性；羰基（f）有可能单独存在或形成醌基（g）；氧原子有可能简单地替换边缘的碳原子而形成醚基（h）。通过与重氮甲烷的交换化反应，与甲醇的酯化反应以及其他反应，已成功地测定了这些官能团的化学结构。官能团（a）~（e）表现出不同的酸性。一般来说，活性炭的氧含量越高，其酸性也越强。具有酸性表面基团的活性炭具有阳离子交换特性，氧含量

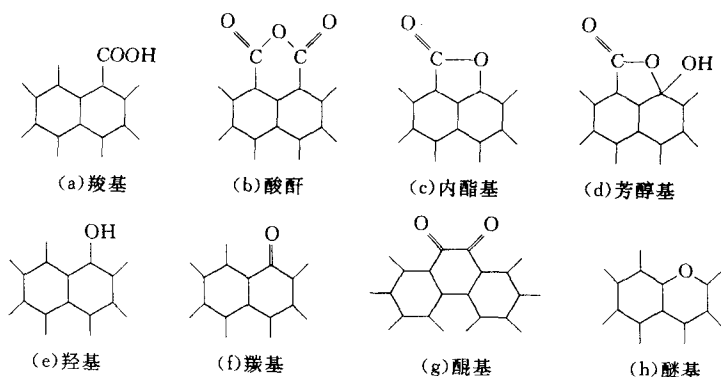


图 1-3 活性炭表面的含氧官能团

低的活性炭表面表现出碱性特征以及阴离子交换特征。除了含氧基团外，含氮官能团也对活性炭的性能产生显著影响。活性炭表面的含氮官能团主要取决于活性炭的制备方式。活性炭表面的氮原子可以通过活性炭与含氮试剂反应和用含氮原料制备两种方式引入。活性炭表面可能存在的几种含氮官能团如图 1-4 所示^[18]。

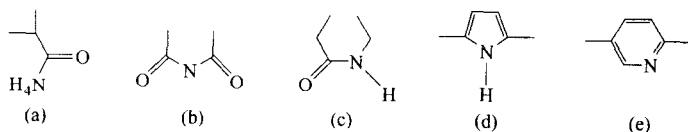


图 1-4 活性炭表面的含氮官能团

(2) 活性炭表面化学结构的分析表征 活性炭上的主要杂原子为氧原子，最常见的官能团为羧基、内酯基、羟基和酚羟基。这些基团使活性炭在水中呈两性。利用这种酸碱特性可以测定出表面的含氧基团。

① Boehm 滴定法^[15,16,19] 它根据不同强度的碱与酸性表面氧化基团反应的可能性对含氧官能团进行定性与定量分析。一般认为 NaHCO_3 ($\text{pK} = 6.37$) 仅中和炭表面的羧基， Na_2CO_3 ($\text{pK} = 10.25$) 可中和炭表面的羧基和内酯基，而 NaOH ($\text{pK} = 15.74$) 可中和炭表面的羧基、内酯基和酚羟基。根据碱消耗量的不同，可计算出相应的官能团的量。

② 零电荷点 PZC ^[8,15] 水溶液中固体表面净电荷为零时的 pH 值，称为零电荷点 PZC (point of zero charge)， PZC 为表征活性炭表面酸碱性的一个重要参数。而 IEP 为水溶液中固体表面电势 ζ 为零时的 pH 值，称为等电点 (isoelectric point)。如果不存在除 H^+ 、 OH^- 之外的吸附离子，则 $\text{pH}_{\text{PZC}} = \text{pH}_{\text{IEP}}$ 。如果发生非电势决定离子的特殊吸附，则二者向相反的方向偏移。 PZC 与活性炭酸性表面氧化物特别是羧基有着密切关系，它与 Boehm 滴定存在着很好的相关关系。 IEP 一般通过电泳法测定。有研究认为通过电泳法测得的 IEP 为活性炭的外表面特征，由于 OH^- 和 H^+ 比活性炭的微孔要小。因此，通过滴定法测定出的 PZC ，对应的是