

# 1996 全国活性炭学术交流会 论文集

中国林学会林产化学化工学会活性炭专业委员会  
中国兵工学会火炸药专业委员会活性炭研究会

1996. 9. 16~20

山东·烟台

# 1996 全国活性炭学术交流会 论文集

中国林学会林产化学化工学会活性炭专业委员会  
中国兵工学会火炸药专业委员会活性炭研究会

1996. 9. 16~20

山东·烟台

# 目 录

## ● 基础理论部分

- 糠醛渣质炭表面物化性能之研究 ..... 蔡光宇 赵修松 王作周等 (1)
- 活性炭孔分布与吸附性能研究 ..... 张会平 钟 辉 叶季艺 (5)
- 二元烃类化合物混合吸附的预示研究
- 乙烷-乙烯-活性炭体系吸附平衡预示 ..... 袁存乔 吴菊芳 郭坤敏 (8)
- 透过曲线简易计算方法
- 异丙醇水溶液在活性炭柱上吸附特性的表征 ..... 郭坤敏 高 方 (11)
- 热分析法研究氯化锌法活性炭生产过程
- 热分析法研究药品法活性炭生产机理之一 ..... 胡淑宜 黄碧中 (15)
- 热分析法研究磷酸法生产活性炭的热解过程
- 热分析法研究药品法活性炭生产机理之二 ..... 黄碧中 胡淑宜 (20)
- 电子显微镜观察活性炭的孔隙结构 ..... 张世润 李 云 (25)
- 用 Wheeler-Jonas 方程计算含炭绒布对丙硫醚“气-气”防毒时间 ..... 刘江歌 程代云 (28)
- 活性炭孔隙结构的测试技术与计算方法 ..... 张维新 李云峰 赵红阳 (32)
- 吸着动力学初探 ..... 黄振兴 黄 健 (34)
- 石油沥青球形活性炭氧化过程机理探讨 ..... 苏发兵 马 兰 李云峰等 (41)
- 研究活性炭吸附剂性能方程式
- XG 方程及其计算方法 ..... 谢自立 郭坤敏 (46)
- 活性炭吸附水中污染物的动态研究 ..... 杨 骏 陈涌英 彭少逸 (55)

## ● 工艺与设备部分

- TNH 双体炭活化炉 ..... 崔光宗 (61)
- 活性炭碘值高低影响因素探讨 ..... 张国洪 王如忠 李慧敏等 (64)
- 木糖渣制取粉状活性炭的研究 ..... 顾瑞生 古可隆 张天健 (66)
- 隧道活化炉氯化锌法生产粉状活性炭的试验 ..... 刘月蓉 (70)
- 磷酸法回转炉生产活性炭 ..... 郑晓红 (73)
- 胶粘剂对活性炭吸附性能影响的研究 ..... 周建斌 高尚愚 (76)
- 真空密闭式连续化生产活性炭纤维装置及其产品性能检验 ..... 周世海 (80)
- 氯化锌法新工艺设备的研究 ..... 赵道彬 李英华 吴 波等 (83)
- 制造高性能活性炭的一种方法 ..... 严立楠 古可隆 顾瑞生等 (88)

|                                                  |              |       |
|--------------------------------------------------|--------------|-------|
| 油棕果壳制造活性炭的研究 .....                               | 林炳茂 卜少青 吴平娇  | (91)  |
| 磷酸法生产活性炭工艺的探讨 .....                              | 俞 樵          | (93)  |
| 废糖炭暂造粒斜板炉再生 .....                                | 胡福昌          | (96)  |
| 改良多段耙式活化炉的研制 .....                               | 项缙农 邹景泉      | (101) |
| 活性炭对饴糖脱色的试验 .....                                | 贾明勋 唐守轩      | (103) |
| 国内外高比表面积木质活性炭的研究 .....                           | 邹 勇 陆绍信 吴肇亮等 | (107) |
| 特制木质颗粒活性炭的研究 .....                               | 周雄尊 汪昌国      | (113) |
| PAN 基活性炭纤维研究及展望 .....                            | 刘振宇 郑经堂 王茂章  | (116) |
| 间壁加热炭活化回转炉的设计与使用 .....                           | 张天健 古可隆 顾瑞生等 | (123) |
| 粉状活性炭成型技术研究 .....                                | 刘石彩 蒋剑春 戴伟娣等 | (126) |
| 制备工艺对 $\text{FeSO}_4\text{-ACF}$ 静态吸附性能的影响 ..... | 杨全红 郑经堂 王茂章  | (130) |
| 斯列普式活化炉活化工艺探讨 .....                              | 张广祿          | (134) |
| 活性炭纤维的开发 .....                                   | 丁国庆 徐庆国      | (138) |
| 煤沥青替代煤焦油作粘结剂生产煤质颗粒活性炭<br>.....                   | 龚建平 邓先伦 陈君珍  | (141) |
| 高强度木质颗粒活性炭的研制 .....                              | 吴新华          | (143) |
| 一种新型吸附材料——高聚物微球活性炭<br>.....                      | 袁存乔 单青山 马 兰等 | (147) |
| 阻燃含炭织物的研究 .....                                  | 于万樵          | (150) |
| 成型压力与炭化温度对吸附材料性能的影响<br>.....                     | 赵红阳 李云峰 郭坤敏  | (153) |
| 煤基中孔吸附材料的研制及其吸附性能的研究(之一)<br>.....                | 李云峰 张维新 赵红阳等 | (157) |
| 依兰煤制高品质活性炭的研究 .....                              | 安丰刚 夏 旭      | (160) |
| 木糖醇渣生产粉状活性炭的研究 .....                             | 葛战勤 朱红旭 殷振山  | (165) |
| 活性炭生产过程的计量测控系统 .....                             | 郭志军 贺金泉      | (168) |
| 斯列普活化炉微机控制系统设计 .....                             | 贺金泉 郭志军      | (173) |
| 斯列普活化炉尾气的再利用 .....                               | 王玉清          | (178) |
| 香烟滤咀活性炭的研制 .....                                 | 李 云 李光华 高尚愚  | (182) |
| 煤质活性炭加压两步法脱灰新工艺 .....                            | 吉建斌 李怀珠 黄振兴  | (188) |
| 活性炭在斯列普炉中的活化状况动态分析 .....                         | 李元庆 张巨福      | (193) |
| 活性炭洗后性能之变化初探 .....                               | 刘建平 霍子未      | (197) |
| 平板炉的改进 .....                                     | 阴兆栋 方先璋 李玉琴  | (199) |
| 独山子石油焦制备活性炭工艺研究 .....                            | 全瀛寰 程建源 吉建斌等 | (203) |
| M-30 中孔微孔发达煤质颗粒活性炭的研制 .....                      | 方先璋 阴兆栋 程建源  | (206) |

|                                   |                    |
|-----------------------------------|--------------------|
| 调整煤质活性炭孔隙结构的工艺途径 .....            | 李怀珠 吉建斌 张春霞等 (210) |
| 高频脉冲活性炭再生新技术 .....                | 白汾河 黄振兴 (214)      |
| 精制低灰分煤质活性炭的新工艺 .....              | 温俊恒 牛和三 张杨凯 (216)  |
| 提取黄金用活性炭强度与湿磨耗强度比较 .....          | 杨志军 乔志贤 (219)      |
| 斯列普活化炉烘炉工艺技术改造 .....              | 杨树标 (222)          |
| 压块炭对辊成型技术研究 .....                 | 姜荣跃 张鲁萍 (227)      |
| 活性炭比表面积简易推测方法 .....               | 李同川 姜荣跃 (230)      |
| 活化剂与物料接触方式对斯列普炉活化速度影响的探讨<br>..... | 张鲁萍 姜荣跃 (233)      |
| 空心煤质柱状活性炭的研制 .....                | 张鲁萍 姜荣跃 张明义等 (236) |
| 粉状活性炭再生工艺条件的研究 .....              | 刘思云 (239)          |
| 氯化锌回收工艺条件的研究 .....                | 邓先伦 龚建平 陈君珍 (243)  |
| 转炉磷酸法粉状活性炭生产应用报告(摘要) .....        | 宋新宽 金国东 (246)      |
| 木屑物理法制取活性炭的工艺研究(摘要) .....         | 郑兴福 沈柏荣 (248)      |
| 关于高纯度 VC 活性炭的研制(摘要) .....         | 王金才 葛华林 (250)      |

## ● 应用技术部分

|                                            |                    |
|--------------------------------------------|--------------------|
| 浸渍活性炭对 $H_2S$ 吸除的探讨 .....                  | 司国良 陈红萍 王雅娟等 (253) |
| 载银活性炭在饮水净化中若干问题的探讨 .....                   | 李 文 李 军 (257)      |
| 活性炭粒度分布对防毒时间的影响 .....                      | 温国源 于庚权 (262)      |
| 活性炭与油脂工业 .....                             | 孙远生 (266)          |
| 粉状活性炭连续处理酒的研究 .....                        | 胡刘平 (269)          |
| 臭氧净化板的研制 .....                             | 朱丹云 赵道彬 马 亮等 (273) |
| 理想吸附溶液模型的发展、应用及其局限性<br>——预测混合物吸附平衡数据 ..... | 吴菊芳 袁存乔 郭坤敏 (276)  |
| 活性炭在半导体行业中的应用 .....                        | 马 兰 袁存乔 郭坤敏等 (283) |
| 活性炭吸附抗癌药的研制与应用 .....                       | 吴开金 黄河清 蒋述均 (286)  |
| 活性炭吸附在超临界萃取分离中的应用 .....                    | 钟 辉 张会平 (290)      |
| 活性炭精脱硫剂的开发及应用 .....                        | 王国兴 黄新伟 叶敬东等 (294) |
| 粉煤灰活性炭处理造纸废水的研究 .....                      | 黄 彪 吴新华 余 玮 (298)  |
| 保护臭氧层与氟里昂净化回收 .....                        | 王芳辉 严从容 董艳春 (302)  |
| 苯类废气净化<br>——活性炭吸附技术及其应用 .....              | 乔惠贤 陈魁学 梁志强等 (307) |
| 生物活性炭在水处理中的应用 .....                        | 林秋菊 郭坤敏 (311)      |
| 天然气吸附用活性炭的研制 .....                         | 袁文辉 郎雪梅 叶菊招等 (316) |

|                                               |     |           |
|-----------------------------------------------|-----|-----------|
| NO <sub>x</sub> -SO <sub>2</sub> 净化过程述评 ..... | 林秋菊 | 郭坤敏 (323) |
| 浅谈木屑节能尾气干燥技术的利用(摘要) .....                     | 安庆华 | (328)     |
| 活性炭在处理造纸废水中的应用(摘要) .....                      | 陈乾坤 | 李彩霞 (329) |

## ● 综述与管理部分

|                                         |     |           |
|-----------------------------------------|-----|-----------|
| 国内外活性炭生产与市场预测 .....                     | 钱慧娟 | (331)     |
| 日本活性炭情况简介 .....                         | 高尚愚 | 郑晓红 (336) |
| 对我国活性炭发展的几点思考 .....                     | 古可隆 | (342)     |
| 平板炉氯化锌法生产粉炭的污染治理综合措施刍议 .....            | 李世镛 | (346)     |
| 试论粒状活性炭活化设备多样化的重要意义 .....               | 钱祖凡 | (349)     |
| 活性炭工业发展的策划 .....                        | 俞 皓 | (353)     |
| 活性炭测试方法国内外标准化现状 .....                   | 王悦义 | 黄振兴 (356) |
| 竞争力来源于强化企业全面管理三部曲 .....                 | 陈浩勤 | 葛华林 (363) |
| 强化现场管理是提高企业整体素质的基础 .....                | 葛华林 | 陈浩勤 (365) |
| 俄罗斯活性炭纤维的新发展 .....                      | 牛和三 | 温俊恒 (369) |
| 国外球形活性炭学术动态(1980~1990) .....            | 罗时严 | 姜荣跃 (372) |
| 东北林区活性炭工业的现状与发展前景(摘要) .....             | 张世润 | (377)     |
| ZnCl <sub>2</sub> 法活性炭生产前景之我见(摘要) ..... | 傅移军 | (379)     |
| 对我国活性炭型号及规格统一标准的看法(摘要) .....            | 金永哲 | (380)     |

## ● 当代中国活性炭企业

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 江西怀玉山活性炭(集团)有限公司 ..... | (383) |
| 北京市光华木材厂 .....         | (384) |
| 上海焦化总厂活性炭分厂 .....      | (385) |
| 大同市云光化工厂 .....         | (386) |
| 北京北郊活性炭厂 .....         | (387) |
| 宁夏华辉活性炭开发有限公司 .....    | (388) |
| 河南省新乡中原活性炭厂 .....      | (389) |

# 糠醛渣质炭表面物化性能之研究

蔡光宇 赵修松 王作周 王清遐

(中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

**摘 要** 采用某些现代催化研究表征手段,诸如 X 光电子能谱(XPS)、以  $\text{NH}_3$  或  $\text{CO}_2$  为探针分子的程序升温脱附( $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD)以及  $\text{SO}_2$  催化转化为  $\text{SO}_3$  催化反应评价等,对几种具有典型性的活性炭试样——糠醛渣质炭(FRC)、煤质炭(HCC)与椰壳炭(CSC)等的表面物化性质进行了较深入地研究。认为在所测试的炭样中,糠醛渣质炭 FRC(特别是经改质处理的 MFRC)和椰壳炭 CSC 对于  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$ (或  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )反应有较高催化活性的原因,主要是它们在表面上具有较丰富的碱性(特别是较强碱性)中心。通过 XPS 表征进一步得知,这些炭样均

含有:  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ (酮基)、 $=\text{C}=\text{O}$ (烯酮基)以及  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$  等五种表面基团,但其中只有  $=\text{C}=\text{O}$ (烯酮基团)可能是  $\text{SO}_2$  的催化活性中心,其作用可能利于  $\text{O}_2$  分子的提供和传输。并且,通过适当的改质处理手段可进一步增强糠醛渣质炭的催化性能。因此,可以认为改质糠醛渣质炭 MFRC 是一种廉价和有较高催化活性的消除工业烟气中  $\text{SO}_2$  的活性炭催化剂。

**关键词** 活性炭;糠醛渣质炭;

活性炭因具有多孔和大表面等特性,而被广泛用作吸附剂、催化剂载体,甚至直接作为催化剂。在我们以往的消除工业废气(烟气) $\text{SO}_2$  的研究工作中<sup>[1]</sup>,曾直接用煤质活性炭作为使  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$ (或硫酸)的催化剂,因其  $\text{SO}_2$  转化率(即消除率)太低而无使用价值,而必需在活性炭上担载一定量的碘化物(即形成所谓含碘炭)才能使  $\text{SO}_2$  消除达到实用要求。然而,由于因所担载的碘在运行操作过程中很易流失,而使得炭的催化性能下降,这不仅给操作带来困难,而且也导致费用增加。作者研制了一种经特殊改质处理制成的糠醛渣质活性炭,它不必添加任何活性组分,可以直接用作消除  $\text{SO}_2$  的催化剂<sup>[2~3]</sup>。糠醛渣质炭是近 10 年才出现的活性炭新品种,目前对它的表面物化性能的研究较少,而对该炭在某些方面应用中所表现出优异性能的原因一时难有满意解释。为此,本文探索将催化研究中若干现代方法诸如 TPD(程序升温脱附),XPS(X 光电子能谱)以及动态吸附等用于糠醛渣质炭表面性能的研究,并且还和催化转化结果进行关联,企图从活性炭的表面酸、碱性以及表面活性基团化合物的作用方面进行解释。

## 1 试验方法

本研究中所采用的活性炭样品主要为糠醛渣质炭(FRC),作为对照的还采用椰壳炭

(CSC)、煤质炭(HCC)以及改质糠醛渣质炭(MFRC)等试样。所用表征方法,在 TPD 试验时,分别用  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  作为测定炭表面碱性和酸性的探针分子;XPS 试验是在 VG ESCA LAS MKII 型能谱仪上进行,以  $\text{C}_{1s}$  (284.6 eV)校正荷电效应,并用自编双峰曲线软件对  $\text{C}_{1s}$  谱图进行拟合;用人工配气和在常压流动态吸附装置上进行吸附试验,以及人工配气和模拟绝热床反应装置上评价催化活性。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 反应活性与活性炭孔结构的关系

通常情况下,活性炭的吸附性能与其物性(孔隙率、表面积)存在一定对应关系,而其物性与催化性能是否存在对应关系方面的研究报道甚少。在工作初始,曾试图在这方面进行关联,但所获结果表明,其规律性甚差。在人工配制原料气(含  $\text{SO}_2$  3000 ppm,  $\text{O}_2$  5% m 以及水蒸气 10%左右)和反应温度  $70^\circ\text{C}$  与进料空速  $500\text{ h}^{-1}$  的条件下,上述四个炭样的  $\text{SO}_2$  消除效果优劣有着如下顺序:  $\text{CSC} > \text{MFRC} > \text{FRC} > \text{HCC}$ 。这些炭样的 BET 法测定物性数据列于表 1 中。

表 1 若干活性炭试样的物性数据

| 试样   | 比表面( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 孔体积( $\text{mL}/\text{g}$ ) | 平均孔径( $\text{nm}$ ) |
|------|------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| CSC  | 1300                         | 0.71                        | 0.58                |
| MFRC | 675                          | 0.70                        | 1.0                 |
| FRC  | 670                          | 0.70                        | 1.0                 |
| HCC  | 820                          | 0.68                        | 0.68                |

其中 CSC 炭的活性最高,表面积也最大,似乎存在一致性;但是煤质炭 HCC 的表面积比糠醛渣质炭 MFRC 与 FRC 的大且两者孔容相当,然而它们  $\text{SO}_2$  消除的效果却相反。这些结果表明,决定活性炭催化性能好坏因素看来并不完全在于表面积和孔体积等物性。

### 2.2 反应活性与活性炭表面酸碱性的关系

对于活性炭表面性质的研究,前人对其酸碱性进行过探索。但所用的测定方法几乎都是化学测定法(如酸、碱中和法、重氮甲烷法及无机还原剂法等),这些方法不仅操作复杂,而且重复性及准确性均差,故难以广泛应用。本文以  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  为探针分子的程序升温脱附法(即  $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD),分别表征炭样的表面酸性和碱性,结果列于表 2 中。

表 2 若干活性炭试样的 TPD 结果

| 试样   | $\text{NH}_3$ -TPD         |                 | $\text{CO}_2$ -TPD          |                  |                              |                  |                |
|------|----------------------------|-----------------|-----------------------------|------------------|------------------------------|------------------|----------------|
|      | TM<br>( $^\circ\text{C}$ ) | 相对酸量<br>(a. u.) | TM1<br>( $^\circ\text{C}$ ) | 相对弱碱量<br>(a. u.) | TM11<br>( $^\circ\text{C}$ ) | 相对强碱量<br>(a. u.) | 总碱量<br>(a. u.) |
| CSC  | 165                        | 0.29            | 150                         | 0.41             | 300                          | 0.19             | 0.60           |
| MFRC | 165                        | 0.28            | 155                         | 0.33             | 295                          | 0.15             | 0.48           |
| FRC  | 168                        | 0.28            | 150                         | 0.38             | 297                          | 0.10             | 0.48           |
| HCC  | 170                        | 0.29            | 150                         | 0.39             | 300                          | 0.03             | 0.42           |

从表 2 中看出,这些炭样只有一个  $\text{NH}_3$  脱附峰,其峰极温度(TM)170℃左右,可知是属于较弱的酸性中心,且酸量几乎相同;而  $\text{CO}_2$ -TPD 谱显示有两个脱附峰,峰极温度分别在 150℃(TM1)和 300℃(TM11)左右,前者属于弱碱性中心,后者为较强碱性中心。由此可知,这些炭样的差别主要表现在碱性中心,特别是较强碱中心的数量方面,并且较强碱中心数量的大小的顺序为: $\text{CSC} > \text{MFRC} > \text{FRC} > \text{HCC}$ 。这个结果恰和炭样上  $\text{SO}_2$  转化活性高低顺序相一致。因此,可以认为活性炭表面的碱性中心(特别是较强碱性中心)是  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$  的催化活性中心。并且还进一步得知,所采取的对活性炭的改质处理方法的本质是在于增加其强碱中心的数量;值得指出,这种改质处理方法对于糠醛渣质炭的效果明显,但对于煤质炭的效果甚微(可能后者的表面基团太少之故)。

### 2.3 若干活性炭表面基团的考察

众所周知,活性炭表面存在丰富的有机基团,这些基团主要由 C、H、O 元素构成。由于这些基团组成和结构的差异,使炭表面呈现出不同强度的酸碱性质。通过 XPS 方法对这些炭样表征研究得知,它们的表面上均有 C、O 与 H 元素存在(但在 CSC 炭上 H 量甚少)。并且除 CSC 炭外,其它三种炭表面上还存在很少量 Ca、Si 等无机元素,XPS 的表征结果列于表 3 中。由表 3 可知,同种元素的原子基团因在不同炭样处于不同化学环境,导致其结合能的差别。如 CSC 和 MFRC 的结合能相对较低是由于它们表面上含氧基团较多,即存在较多的 C—O 键,使得氧原子周围电子云密度增大所致。

表 3 若干炭样的 XPS 表征结果

| 试样   | 结 合 能 (B. E) (eV) |                 |                  |                  |                  |
|------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
|      | $\text{O}_{1s}$   | $\text{C}_{1s}$ | $\text{Ca}_{2p}$ | $\text{Si}_{2s}$ | $\text{Si}_{2p}$ |
| FRC  | 531.5             | 286.5           | 349.0            | 149.8            | 100.0            |
| MFRC | 530.6             | 286.5           | 349.5            | 149.6            | 100.0            |
| HCC  | 532.3             | 286.7           | 349.5            | 150.0            | 100.0            |
| CSC  | 530.2             | 286.4           | —                | —                | —                |

参照有关文献的结果,对所表征的四个炭样  $\text{C}_{1s}$  的谱峰进行拟合,发现这些炭的  $\text{C}_{1s}$  峰分别存在结合能为 284.3 eV, 286.1 eV, 288.2 eV, 290.9 eV, 以及 293.2 eV 左右的五个解迭

单峰,而这五个峰分别可归属为: $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ (酮基)、 $=\text{C}=\text{O}$ (烯酮基)以及  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$  等有机基团(这些基团分别以 a, b, c, d 和 e 表示),其具体结果如表 4 所示。

表 4 括号内所列数值为各基团所属峰面积(相对值),各峰面积大小应表示所对应含氧基团数目的多少。发现在上述诸峰面积数值大小的变化与各炭样上的  $\text{SO}_2$  转化活性高低完全一致的只有 d 峰(即  $=\text{C}=\text{O}$ , 烯酮基团),这似乎可以认为  $=\text{C}=\text{O}$  基团起到促进  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$  的催化活性中心的作用。而从有机化学观点看来,烯酮基双键互不共轭,相互垂直,表现出有较高的活性。

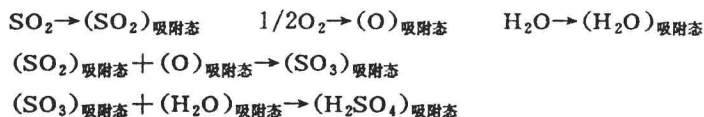
### 2.4 活性炭表面有机基团作用的探讨

采用改质糠醛渣质炭(MFRC)为吸附剂,在流动态条件下分别对:①0.3% $\text{SO}_2$ +99.7%

表 4 若干活性炭 XPS 的 C<sub>1s</sub>峰谱拟合结果

| 炭样   | 结合能(eV)及峰面积(括号内数值) |        |        |        |        |
|------|--------------------|--------|--------|--------|--------|
|      | a                  | b      | c      | d      | e      |
| CSC  | 284.1              | 286.0  | 288.3  | 290.6  | 293.2  |
|      | (136.0)            | (37.3) | (47.5) | (43.8) | (8.8)  |
| MFRC | 284.2              | 285.7  | 287.9  | 290.0  | 293.0  |
|      | (141.5)            | (40.9) | (40.4) | (39.0) | (10.4) |
| FRC  | 284.2              | 285.9  | 288.0  | 290.7  | 293.4  |
|      | (152.4)            | (44.5) | (35.8) | (26.5) | (8.3)  |
| HCC  | 284.5              | 286.5  | 288.2  | 291.1  | 293.1  |
|      | (121.9)            | (34.5) | (16.8) | (14.5) | (9.4)  |

N<sub>2</sub>, ②0.3%SO<sub>2</sub>+5%O<sub>2</sub>+94.7%N<sub>2</sub>, ③0.3%SO<sub>2</sub>+5%O<sub>2</sub>+8%H<sub>2</sub>O+86.7%N<sub>2</sub> 等三种气体进行吸附试验,发现三者 SO<sub>2</sub> 的吸附量相差甚大,SO<sub>2</sub> 吸附量大小的顺序为③>②>①,即①的只有 SO<sub>2</sub> 时(N<sub>2</sub> 可视为惰性组份)的条件下 SO<sub>2</sub> 吸附量较低,但由于 O<sub>2</sub> 的添加(即②情况时),SO<sub>2</sub> 吸附量增加约三倍,以及当同时添加 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O(即③情况时),SO<sub>2</sub> 吸附量增至六倍。上述结果表明,原料气中 O<sub>2</sub> 的存在对于 SO<sub>2</sub> 的吸附起到明显促进作用,H<sub>2</sub>O 的添加这种促进作用又得到进一步加强。通常认为,烟气中 SO<sub>2</sub> 在活性炭催化剂上转化为 SO<sub>3</sub>(或 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)的反应有着下列历程:



因此可以认为,活性炭表面基团(主要是烯酮基)可能起到提供和传输 O<sub>2</sub> 分子的作用,以促使吸附态的 SO<sub>2</sub> 转化为吸附态 SO<sub>3</sub>,随即与在炭孔道内存在的 H<sub>2</sub>O 分子生成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。而作者所研制的改质糠醛渣质炭(MFRC)因其表面存在较为丰富的烯酮基(=C=O)而有更高的催化氧化活性、故适用于工业废气(烟气)中 SO<sub>2</sub> 的消除治理。

### 3 结论

- 3.1 活性炭催化剂对于 SO<sub>2</sub> 转化为 SO<sub>3</sub> 的催化氧化活性高低取决于其表面物化性质。
- 3.2 改质糠醛渣质活性炭作为 SO<sub>2</sub> 转化用优良催化剂,是由于其表面存在较丰富的以及起活性中心作用的烯酮基(=C=O)。

### 参 考 文 献

- 1 陈国权,蔡光宇等. 催化学报,1982,3(3):198
- 2 蔡光宇,王作周等. 环境科学,1993,14(2):2
- 3 赵修松,蔡光宇等. 林产化学与工业,1992,12(3):194

# 活性炭孔分布与吸附性能研究

张会平 钟 辉 叶季艺

(厦门大学 厦门 361005)

**摘 要** 采用从意大利进口的 Sorptomatic-1900 吸附仪通过液氮吸附法测定了氮气在中孔煤质活性炭、椰壳微孔活性炭以及煤质微孔活性炭上的吸附平衡关系和三种炭样的孔径分布参数,同时测定了苯酚在三种活性炭上的吸附平衡等温线。

**关键词** 活性炭;孔径分布;吸附

随着国民经济的快速发展及环境保护法规的严格实施,工业三废的治理日益成为人们十分关注的问题。活性炭在三废治理中的使用相当广泛,其品种多种多样,如何根据其孔分布和其它物理吸附参数为合理选择活性炭品种提供一定理论基础,是一项既有学术意义又有实际应用价值的研究课题。本文通过研究几种不同活性炭的孔分布和苯酚在相应活性炭上的吸附平衡等温线,探讨活性炭孔分布对其吸附性能的影响。

## 1 活性炭孔分布

采用从意大利进口的 Sorptomatic—1900 吸附仪通过液氮吸附法测定了氮气在中孔煤质活性炭 AC6,椰壳微孔活性炭 AC2 以及煤质微孔活性炭 AC1 上的吸附平衡关系和三种炭样的孔径分布参数,实验结果如图 1—6 所示,实验得出三种活性炭的比表面积和微孔体积如表 1 所示。

表 1 活性炭的比表面积和微孔体积

|             | 比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 总吸附量( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | 微孔吸附(%)   |
|-------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------|
| 中孔煤质活性炭 AC6 | 1181.218                      | 440.7171                       | 0.6813766 |
| 椰壳微孔活性炭 AC2 | 1205.104                      | 368.1678                       | 0.4279994 |
| 煤质微孔活性炭 AC1 | 827.7973                      | 265.6196                       | 0.3994321 |

## 2 苯酚在活性炭上的吸附平衡等温线

本文在室温条件下测定了苯酚在三种活性炭上的吸附平衡等温线,如图 7 所示,采用 Langmuir 方程进行回归处理,相关性很好。

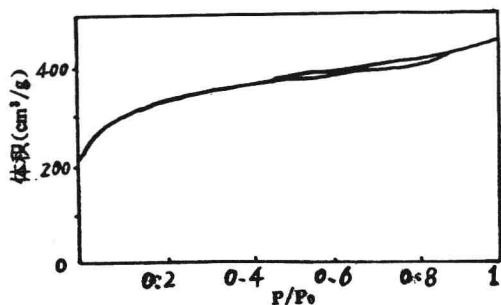


图1 N<sub>2</sub>在AC6活性炭上的吸附等温线

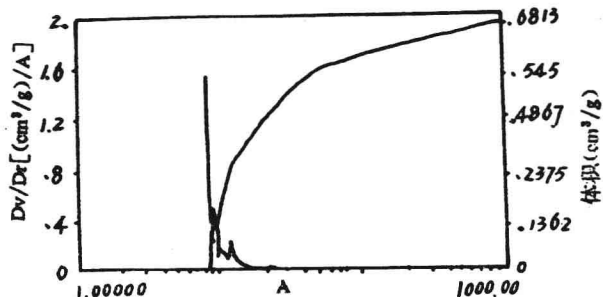


图2 AC6活性炭上的孔分布曲线

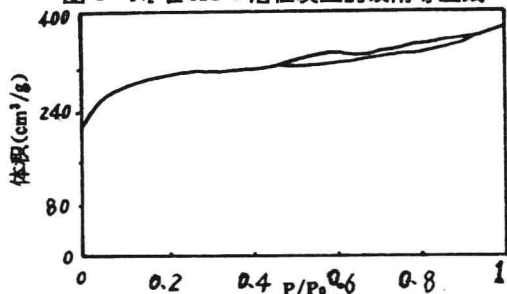


图3 N<sub>2</sub>在AC2活性炭上的吸附等温线

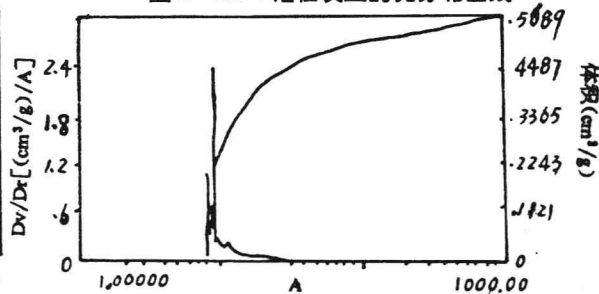


图4 AC2活性炭上的孔分布曲线

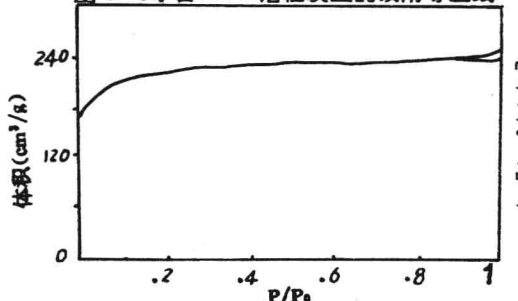


图5 N<sub>2</sub>在AC1活性炭上的吸附等温线

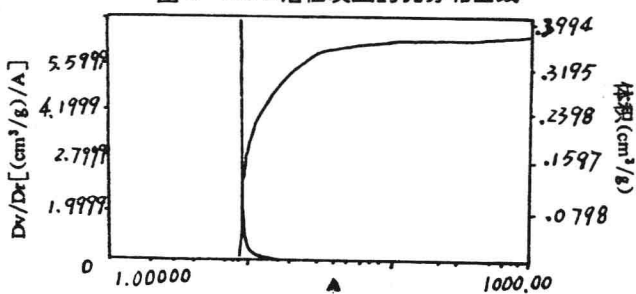


图6 AC1活性炭上的孔分布曲线

传统习惯上,有机废水处理通常选择微孔活性炭作为吸附剂,椰壳活性炭的吸附性能优于煤质活性炭,而本文结果表明,实验所用三种活性炭的吸附性能差异较大,中孔煤质活性炭的吸附性能最好,椰壳活性炭次之,这说明中孔活性炭处理有机废水要优于微孔活性炭,其主要原因是有机物分子直径较大,难以进入到活性炭微孔中。而中孔炭的传质阻力相对较小,吸附较易进行,有机物分子容易进入,这与欧美发达国家大量

需求中孔水处理活性炭是相一致的。我国现在也开始重视开发中孔活性炭的生产工艺技术。对于有机废水处理,选择中孔活性炭比较合适。但在这方面的工作还有待进一步进行深入研究。

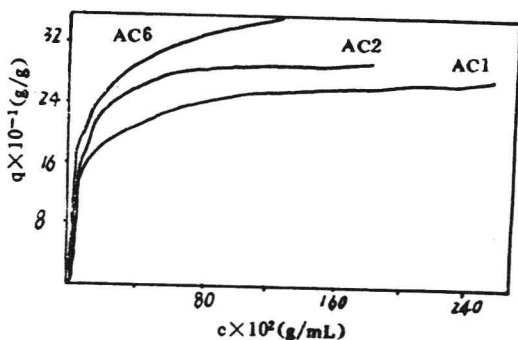


图7 苯酚在活性炭上的吸附平衡等温线

### 3 结论

实验结果表明,煤质中孔炭的吸附性能最好,椰壳炭的次之。随着中孔数量的增加,吸附容量随之增加,微孔数量多,其吸附容量并不会增大。苯酚在三种活性炭上的吸附平衡等温线满足 Langmuir 等温线型式。

#### 参 考 文 献

- 1 Dubinin M M. Carbon, 1985,23(4);373
- 2 Dubinin M M. Carbon, 1987,25(5);593
- 3 严继民,张启元. 吸附与凝聚. 北京:科学出版社,1974
- 4 J. R. 安德森等. 催化剂表征与测试. 北京:烃加工出版社,1989
- 5 Ruthven D M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 1984, John Wiley & Sons

# 二元烃类化合物混合吸附的预示研究\*

## ——乙烷-乙烯-活性炭体系吸附平衡预示

袁存乔 吴菊芳 郭坤敏

(防化研究院 北京 100083)

**摘 要** 吸附是自然界普遍存在的现象,在固体界面发生的现象都属多组分吸附。活性炭作为优良的吸附剂,在气体或蒸气的吸附分离领域得到广泛应用。活性炭等吸附剂在吸附分离过程的工艺设计中,必须涉及基础参数的获取以及二元或多元混合吸附的预示研究等问题。

本文在研究 Dubinin 微孔容积充填理论(TVFM)应用推广到二元的吸附基础上,用乙烷-乙烯-活性炭体系研究表明:用 D-R 二元吸附方程直接预示,其偏差较大;用 Dubinin 单一组分吸附等温线方程结合 Lewis 方程联立求解预示,在实验数据范围,其相对偏差较小。

**关键词** 活性炭;吸附

活性炭属优良吸附剂,它在混合气体或蒸气的吸附分离领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。在石油、化工、国防、环保、制药等工业部门都涉及二元或多元蒸气的吸附分离。在工艺设计中,都必然涉及基础参数的获取问题,以及对二元或多元混合气体的吸附及其预示的研究问题。近年来许多学者潜心于这一领域的研究<sup>[2~3]</sup>,Dubinin 将微孔容积充填理论(TVFM)推广到二元气体混合物的吸附中获得初步成功,但预示误差较大。在此基础上,本文作了进一步研究,在对烃类二元混合蒸气吸附平衡表征研究的基础上<sup>[4]</sup>,企图将微孔容积充填理论应用于二元烃类混合蒸气吸附平衡预示,预示研究的成功对于吸附分离工艺过程设计具有理论意义和实用价值。

## 1 试验

### 1.1 试验体系

吸附剂:BPL 活性炭,6~16 目(美国匹兹堡化学公司制造) $W_0=0.35 \text{ mL/g} \cdot c$ ,  $B=0.782 \times 10^{-6} \text{ K}^2$ 。

吸附质:乙烷 BPL 活性炭;乙烯-BPL 活性炭;乙烷-乙烯-BPL 活性炭。

| 组 分 | 名 称 | 分子式                           | 物 理 性 质 |          |         |         |
|-----|-----|-------------------------------|---------|----------|---------|---------|
|     |     |                               | M       | Pc (atm) | Tc (°C) | $\beta$ |
| 1   | 乙烷  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 30.070  | 48.16    | 32.28   | 0.542   |
| 2   | 乙烯  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 28.054  | 50.30    | 9.90    | 0.489   |

\* 国家自然科学基金资助项目

## 1.2 测定条件

试验温度: 301.4°K; 总压: 0.01~20 atm

## 2 理论分析

在乙烷-乙烯-BPL 活性炭体系的吸附平衡状态下, 应满足以下方程。

$$\text{乙烷-BPL 活性炭体系: } a_1^0 = W_0/V \exp[-BT^2/\beta_1^2(\log P s_1/P)^2] \quad (1)$$

$$\text{乙烯-BPL 活性炭体系: } a_2^0 = W_0/b \exp[-BT^2/\beta_2^2(\log \tau^2 B c_2/P)^2] \quad (2)$$

$\tau = T/T_c$  是对比温度

$b$  是范德瓦耳方程式的常数, 乙烯的  $b$  值为 0.0578 mL/mol。

乙烷-乙烯-BPL 活性炭体系:

总吸附能力:  $a_{12} = a_1 + a_2$

$$= \frac{W_0}{X_1 V_1 + X_2 b} \exp\left[-\frac{BT^2}{(X_1 \beta_1 + X_2 \beta_2)^2} \cdot (X_1 \log \frac{P s_1}{P_1} + X_2 \log \tau^2 \frac{P c_2}{P_2})^2\right] \quad (3)$$

$$a_1 = X_1 a_{12}; \quad a_2 = X_2 a_{12} \quad (4) \quad \frac{a_1}{a_1^0} + \frac{a_2}{a_2^0} = 1 \quad (5)$$

$$\text{将(4)式代入(5)式} \quad \frac{X_1}{a_1^0} + \frac{1-X_1}{a_2^0} = \frac{1}{a_{12}} \quad (6)$$

分析可知, 如果用已知  $W_0$ 、 $B$  的活性炭, 在一定温度、总压和  $P_1$  的分压下求得  $X_1$ , 就可能有两种方法预示出总吸附量  $a_{12}$ , 即一种是利用方程(3)(Dubinin 方程); 另一种是利用(1)、(2)和(6)式解联立方程。本工作以文献<sup>[6]</sup>数据进行了这两种方法的比较。

## 3 讨论和结论

3.1 由图 1、2 看出, 由方程(1)和(2)所分别预示的单组分乙烷(蒸气)和乙烯(气体)在 BPL 活性炭上的吸附等温线的最大相对偏差分别为 6.1% 和 8.8%。其中, 由方程(1)预示乙烷, 绝大部分相对偏差在 5% 以内, 说明由方程(1)预示烃类蒸气在活性炭上的吸附等温线, 其结果同实验值十分接近。由方程(2)预示烃类气体在活性炭上的吸附等温线大部分相对偏差在 5%~9% 以内。

3.2 图 3 表明, 本文提出的方法(由方程(1)、(2)及(6)联立求解)预示乙烷-乙烯在 BPL 活性炭上的混合吸附等温线, 其最大相对偏差为 10.5%, 对于工程计算这样的结果也是相当满意的。

3.3 如图 4 所示, 由 Dubinin(方程 3)预示乙烷-乙烯在 BPL 活性炭上的混合吸附等温线, 其最大相对偏差为 20.6%, 而且大部分相对偏差在 15% 以上。

3.4 如上所述, 应用 Dubinin 不同形式的方程(1)和(2)预示活性炭对单一组分的吸附等温线是较为理想的。将上述单组分预示方程结合成为改进的 Dubinin 二元吸附方程(3), 并直接用于混合吸附的预示, 其最大相对偏差为 20.6%。本文在 Dubinin 单组分吸附平衡方程的基础上, 结合 Lewis 方程预示烃类(乙烷-乙烯)在活性炭上的混合吸附得到满意的结果, 在实验数据范围内最大相对偏差为 10.5%。

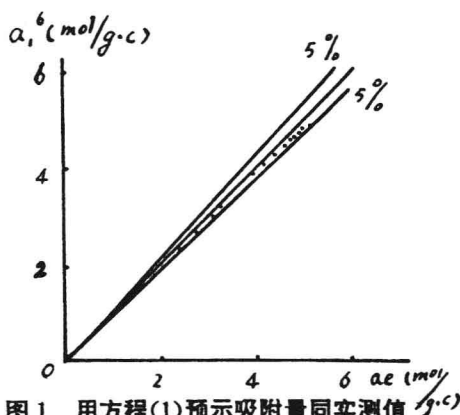


图1 用方程(1)预示吸附量同实测值的比较(乙烷-BPL 活性炭)

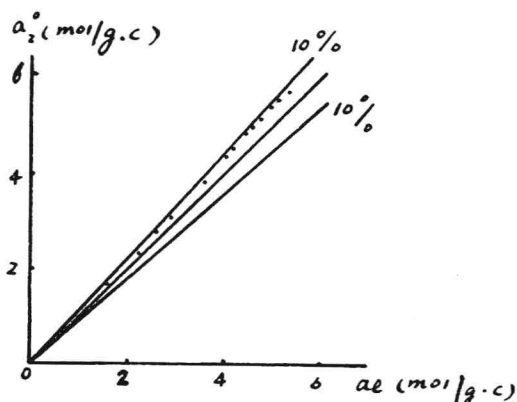


图2 用方程(2)预示吸附量同实测值的比较(乙烯-BPL 活性炭)

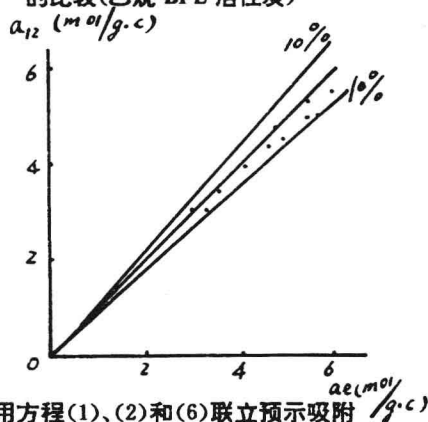


图3 用方程(1)、(2)和(6)联立预示吸附量同实测值的比较(乙烷-乙烯-BPL 活性炭)

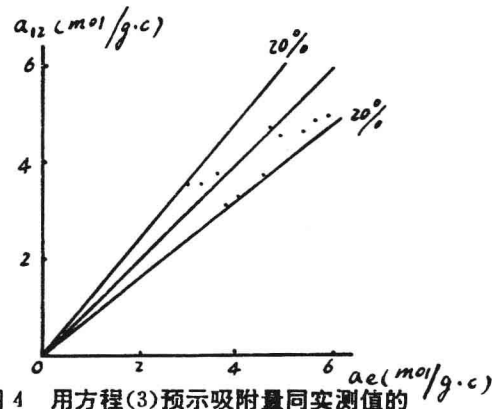


图4 用方程(3)预示吸附量同实测值的比较(乙烷-乙烯-BPL 活性炭)

#### 符号说明

- $W_0$ —结构常数(mL/g.c);  $B$ —结构常数;  $\beta$ —亲和系数;  
 $P_{S1}$ —组分1实验温度下的饱和蒸气压(atm);  
 $P_{C2}$ —组分2的临界压力(atm);  $T$ —吸附温度(K);  
 $P_1, P_2, P$ —分别为组分1的分压、组分2的分压和总的压力(atm);  
 $V$ —摩尔体积(吸附质在吸附温度下液态的摩尔体积)(mL/mol);  
 $X_1, X_2$ —吸附平衡状态下吸附相中组分1、组分2的摩尔分数;  
 $a_1, a_2, a_{12}$ —分别为平衡状态下组分1和组分2的吸附量及两者被吸附的总量(mol/g);  
 $a_1^0, a_2^0$ —在相同总压下组分1和组分2被吸附的量(mol/g)

#### 参 考 文 献

- 1 郭坤敏等. 化工学报, 1995, (4): 452
- 2 袁存乔. 炭素, 1990, (4): 168
- 3 Dubinin M M. Chemistry and Physics of Carbon, 1966, (2): 51
- 4 袁存乔等. 新型碳材料, 1995, (3): 52
- 5 Ricardo Reich. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1980, (19): 336~344

# 透过曲线简易计算方法<sup>\*</sup>

## ——异丙醇水溶液在活性炭柱上吸附特性的表征

郭坤敏 高 方

(防化研究院 北京 100083)

**摘 要** 水处理中活性炭吸附法的应用,通常先以静态吸附法确定活性炭类型,进而用固定床吸附柱进行动态吸附柱试验。通常用 Micheals 和 Weber 传质区概念进行粗略测定是简便的。但是,它未能表征床层吸附透过行为。本文应用逆流传质操作理论塔板数概念,按 H. A. Mostafa 等人提出的方程,从透过曲线求取异丙醇在 ZH-30, ZZ-15 和 PJ-20 活性炭上的理论塔板数,表征其透过曲线出现的时间以及其峻陡度,同时结合 Poisson's 分布,则可计算要求直到某一分离度指标的固定床高度,从而与化学工程学上的概念相关联。文中还对 H. A. Mostafa 和 Said 计算吸附过程理论塔板数的方法进行了改进,得到了新的计算方程式,从而避免了原方法测定颗粒表观密度、装填密度、吸附等温线和整条透过曲线等复杂过程。改进的方程式只需要测定两个透过浓度比下的流体体积即可求出床层的理论塔板数  $n$  和整条透过曲线。无疑,这是一种透过曲线简易计算方法。

**关键词** 活性炭;逆流传质操作理论塔板数

活性炭吸附法在液相吸附领域有广泛前景。它在溶剂回收、脱色、除味以及生活用水、工业废水、城市污水方面已得到广泛的应用。为了有效利用吸附法,必然涉及吸附平衡和吸附速率理论。

在液相吸附理论中,稀水溶液单一组分的吸附等温线,可由 Henry 方程、Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Radke-Prausnitz 方程等表示。

Langmuir 和 Freundlich 方程 50 年来一直用来表征溶液的吸附等温线,而 Radke 方程可用于较宽浓度范围。对于稀溶液它变为 Henry 方程;对于高浓度溶液它成为 Langmuir 方程。对于动态吸附速率,吸附柱设计的传统方程是以 Micheals 根据离子交换树脂过程提出的传质带(MTZ)概念为基础,随后 Weber 和 Micheals<sup>[1]</sup>等将其应用于活性炭固定床, Hutchins 进一步作了说明,这些方法统称为床厚防护期(BDST)方法。但是,这些方法未能更好表征床层吸附透过行为。本文应用逆流传质操作理论塔板数概念,按 H. A. Mostafa 和 Said 等提出的方程<sup>[2,3]</sup>,从透过曲线求出异丙醇在 ZH-30、ZZ-15 和 PJ-20 上的理论塔板数,表征其透过曲线出现的时间以及峻陡度,于是结合 Poisson's 分布,则可计算要求达到某一

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目