

空气干电池
与
电池活性炭的制造

郭津生 編著

化学工业出版社

7033
52.833
332

本書从空气干电池的原理起，系統地介紹空气干电池的全部工艺过程，其中包括电池活性炭的各种制造方法，空气干电池与电池活性炭的試驗方法。各有关章节对原理与操作技术均有詳細介紹，同时对各种主要設備亦作扼要叙述。本書可供空气干电池及电池活性炭生产工人及技术人员参考。

空气干电池与电池活性炭的制造

郭津生 編著

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市警刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092公厘·¹/₃₂

1959年2月第1版

印张：1²⁰/₃₂

1959年2月第1次印刷

字数：32千字

印数：1—5000

定价：(10) 0.25 元

書号：15063·0439

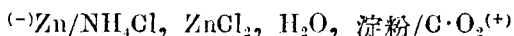
目 录

第一章	空气干电池概說	2
第二章	活性炭制造方法	4
(一)	原料	6
(二)	气体賦活法	7
(三)	药品賦活法	10
(四)	单独炭化法	18
(五)	其他方法	21
(六)	活性炭精制	22
第三章	空气干电池制造方法	23
(一)	构造	23
(二)	主要材料	24
(三)	制造程序	30
第四章	試驗方法	34
(一)	活性炭試驗方法	34
(二)	空气干电池的試驗方法	40
第五章	空气干电池的特性及用途	45
(一)	特性	45
(二)	用途	49

第一章 空气干电池概說

电池是通过化学作用而产生电流的装置。电池的种类名称很多，如湿电池，干电池等。由于所用的化学材料不同而分为汞电池，空气电池，以及我們常见的錳粉电池等。这些电池虽然种类名称不同，但在构造上都具有共同点，即具有阳极、阴极、以及电解液。电解液是液体的物质。用液体电解液制成的电池我們叫它湿电池。由于湿电池携带不方便，以后经过改进，在电解液中加入一些石棉絨、木屑及吸收紙等将电解液吸收，或加入淀粉使呈糊状，以减少电解液的流动性。这样一来虽经过翻动亦不致溢出电池外了。这样制成的电池我們叫它干电池。

现今我們常见的干电池有錳粉（二氧化錳）干电池和空气干电池。这两种干电池的构造是相同的。所不同的地方，錳粉干电池是以二氧化錳为去极剂（詳下面成极作用）。而空气干电池是以活性炭吸收空气中的氧为去极剂。它的組成成分如下式：



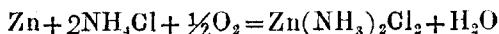
式中阴极与电解液的組成成分与錳粉干电池相同。阳极成分则以活性炭代替了二氧化錳。

电池的阳极由于电池内的变化常常維持高电位，阴极則常常維持低电位。当电流流动时，阳电通过电池外部的电路通入阴极。而电子的流动是由阴极通过电池外部的电路进入阳极。当阳极和阴极连接后进行化学作用放电的结果，往往由于品质的变化电力减小，电流漸漸微弱，遂至失去放电作用。这种情况的产生除了由于电解液的变质和电解液与鋅产生了局部电流以外，最主要的原因是成极作用。

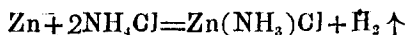
成极作用是当电池的电流流通时，电极析出的物质再成为离子的原因。电池的成极作用多数是在阳极上析出氢。氢附在炭棒上就

会阻止电流的流通，并且会使电流逆流。除去这种成极现象的物质是阳极物质，一般叫它为去极剂。

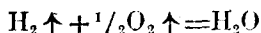
空气电池是以活性炭为去极剂。利用它吸收空气中的氧与发生在阳极的氢化合成水。变化如下：



上式中在阴极方面发生的变化是：



在阳极方面发生的变化是：



式中 NH_4^+ 由于 OH^- 的作用变为 NH_3 ，再与锌生成 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{++}$ ，最后生成溶解的 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 。活性炭放出的氧则与氢生成 H_2O 。

空气电池的去极剂是以活性炭为主。为了增加它的导电性有时加入一些石墨粉、乙炔黑、氯化铵等。并加入一些水或氯化铵溶液调合与炭精棒一起加压成型，用桑皮纸、棉线包扎成为电芯（或称炭芯、炭包等）。电芯接触空气吸收并放出氧气以达到去极反应的目的。

用活性炭为去极剂的空气电池与用二氧化锰为去极剂的电池两者的去极作用虽然相同，但二氧化锰中所含的氧是有限的，氧放完电池就失效了；而空气电池是依靠活性炭吸取空气中的氧不断供给电池使用。空气中的氧气是取之不尽用之不竭的，因而空气电池的寿命比二氧化锰电池长。今将两种干电池比较列于表1。

空气干电池与锰粉干电池的比较①

表 1

品 名	电 压 (伏)	短路电流 (安)	极 端 式 样	外型尺寸(毫米)			重 量 (克)
				直 径	高	总 高	
6号锰粉干电池	1.50	24	正负两极螺絲	64.5	151	162	900
1号甲种空气干电池	1.4	20	正负两极螺絲	64.5	151	162	656

①根据中华人民共和国机械电器产品样本1954(3)国营山东电池厂「火炬」牌产品。

放电时间(小时) (放电温度21°C, 儲藏温度不超过30°C)

放电方法	終止电压 (伏)	新 电	製 造 期				
			三 个 月	六 个 月	十 个 月	一 年	二 十 个 月
10欧姆定阻連續 放电	1.0	200	185	170	—	160	—
	0.9	220	200	180	—	140	—
10欧姆定阻連續 放电	1.0	440	—	—	420	—	360
	0.9	540	—	—	500	—	450

从表1中比較同体积的空气干电池比錳粉干电池輕27%。放电电流在150毫安时其电容量較錳粉干电池增加4%以上。

第二章 活性炭制造方法

活性炭是制造空气电池的主要材料。活性炭在电池中的作用在前章中已經談到，因此空气电池性能的优劣活性炭占着很重要的地位。

炭能吸附气体的性质自古以来就已被人們所发现和利用，如用木炭吸收空气中的湿气及消除臭气等。木炭或其他炭物质經過长时间的加热干餾或賦活处理能使它的吸附作用加强，其加强的主要原因是由于炭的表面积增大而呈多孔性。它的吸附力比木炭强的多，因而称它为活性炭。

活性炭一般不是純粹的碳。因为它含有多量的灰分。从它的純度上来看与市场上所出售的木炭差不多。从表2的分析中可以看出。

活性炭吸附空气并放出氯气的作用据德华氏^①的試驗：他将經過空气飽和并經少量液态空气冷却的木炭裝置在真空容器內，漸漸

① Dewar, (Proc. Roy Inst., 18, 437, 756 (1906))

木炭与活性炭成分分析表

表 2

成 分	松木炭 (%)	活性炭(松木炭原料)(%)		
		水蒸汽赋活	水蒸汽与燃烧 生成气体赋活	氯化钾赋活
水	6.30	10.20	12.6	17.20
碳(干基)	88.10	95.30	97.60	85.90
灰分(干基)	0.32	2.20	0.38	3.30
氢(干基)	2.8	1.6	0.8	2.2
氮(干基)	0.50	0.29	0.40	0.39
硫(干基)	0.38	0.34	0.09	0.44
氧(除去灰分者)	7.92	0.30	0.72	8.07

提高温度，采取馏出的气体，每次采取 1 立升，共采取 6 次，经分析后含氧达到 56% (空气中含氧量，体积占 21%，重量占 23.2%)。

第一次采取馏出的气体 含氧 18.5%

第二次采取馏出的气体 含氧 20.6%

第三次采取馏出的气体 含氧 53.0%

第四次采取馏出的气体 含氧 72.0%

第五次采取馏出的气体 含氧 79.0%

第六次采取馏出的气体 含氧 84.0%

他又把含氧 6.5% 的气体经木炭吸附后，急速加热，可得含氧 23% 的气体。

根据理论计算，空气电池放电，按时需要 0.3 克或 0.21 立升的氧气。相当于 1.05 立升的空气。

活性炭的吸附作用，在军事上可以用于防御毒气的防毒面具。在工业生产方面可以用于气体物质的回收、药品、食品等的脱色、去臭、精制等。目前我国已大量用于电池工业制造空气电池。

活性炭在用途上分为气体吸附、脱色、去臭、触媒等。在原料使用上分为固体(如木炭)、液体(如糠醛)、气体(如乙炔)等原料。在形状上又分为粒状(包括人造粒和破碎粒状)和粉末状等。这些种类

不同的活性炭对物质的吸附性质都是相同的。所不同的地方是使用上的规格要求。制造空气干电池的活性炭要具有以下各种条件方能合乎使用要求，否则制成电池后电流小，放电时间短，或因含金属杂质产生局部电池而失去放电效能。

1. 具有强大的气体吸附力
2. 有良好的导电性
3. 不含金属杂质
4. 有适当大小的颗粒及坚硬度

要制成符合以上要求的活性炭对原料与赋活方法的选择是十分重要的今分别说明于后。

(一) 原 料

制造空气干电池用的活性炭一般选用植物原料，如木材、木炭、锯屑、椰子壳、花生壳、棉籽壳等。现今我国各地大多数使用提过糠醛的棉籽壳为原料。

棉籽壳是棉籽榨油工厂的废料。棉籽在轧花厂脱去长纤维后，

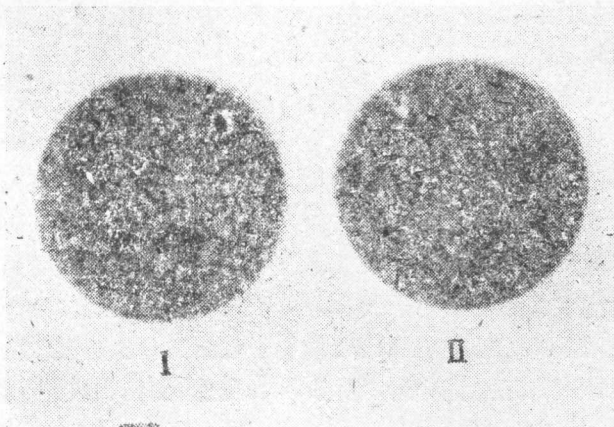


图 1 I—提过糠醛的棉籽壳； II—棉籽壳制成的活性炭。

送进榨油厂再剥取短绒和次绒。剥绒后的棉籽经剥壳机打碎并与棉仁分离。分离出来的去绒棉籽壳与稀硫酸加热水解可以提取糠醛。提过糠醛的残渣是制活性炭的好原料(图1)。

提过糠醛的棉籽壳呈棕褐色，酸性。其成分分析及粒度分析如表3及表4。

提过糠醛的棉籽壳的成分分析 表3

I. 水分	17.5%
粗纤维	61.15% (湿基)
蛋白质	3.31% (湿基)
乙醚抽出物	1.98% (湿基)
灰分	3.11% (湿基)
二氧化硅	0.145% (湿基)
II. 水分	19.0%
挥发分	40.8%
固定碳	37.54%
灰分	2.66%
全硫	1.29%
酸度	375毫克当量/仟克
发热量	4262大卡/仟克

提过糠醛的棉籽壳的粒度分析 表4

2.0毫米 ² 以下	40%
2.0~2.5毫米 ²	30%
2.5~4.0毫米 ²	30%

(二) 气体赋活法

炭物质单独干馏制造活性炭须要很长的时间。如果在炭物质内加入一些药剂或在加热时通入炭内一些气体物质则加热时间可以大大缩短。所加入的药剂或通入的气体叫做赋活剂。

气体赋活法是制造活性炭方法当中比较进步的一种方法。气体赋活法所使用的气体赋活剂有氯气、氮气、二氧化碳、燃烧生成的

气体以及水蒸汽等。其中最常用的是水蒸汽。

植物質在热分解时生成复杂的高沸点的碳氢化合物残存于炭中起了阻碍吸附的作用。气体賦活法是将水蒸汽或其他气体通入赤热的炭內，使高沸点碳氢化合物起简单的物質分解作用，使它氧化除去。

水蒸汽賦活法制造活性炭可分为二步进行：

1. 将原料先在比較低的溫度中进行炭化，制成性質疏松的炭。

2. 除去炭中残存或被炭吸附的碳氢化合物。

以上第一步比較简单，例如木材、鋸屑或棉籽壳等可于300°C溫度中进行炭化。炭化时应注意干餾管內不得进入空气，以免氧化。同时应注意使管內揮发物迅速蒸发。最好进行减压干餾。

第二步操作比較困难。因为水蒸汽賦活操作需要在800~1000°C的溫度范围内进行，在溫度調节上比較困难。因水蒸汽与炭的反应是属于吸热反应，容易使溫度下降。溫度下降后便不能除去有害物質了。必須不断地供給大量的热使反应不断进行。

水蒸汽与炭的反应如下式：



上式中(1)为在高温度(1000°C上下)所生成之反应。溫度降低则为(2)之反应。500°C上下的溫度大部为(2)的反应。

使用木炭或其他块状原料以水蒸汽賦活可以采用立式管状活化炉。使用木屑，棉籽壳等碎屑状原料最好采用迴轉式或浮动式的活化炉。这些型式的炉子能使原料在炉內不断搅动，均匀地接触水蒸汽使活化作用完全。如图2。

原料从加料口落入1中进行适当地預热。这部分也可以代替干餾炉来对原料进行炭化。

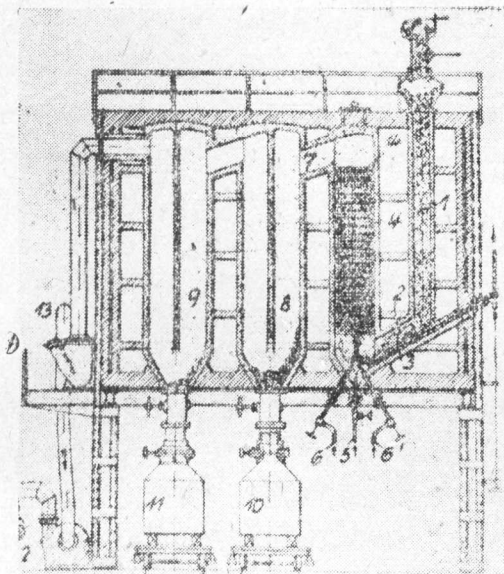


图2 浮动式活化爐

在活化室4的下端有一个向下傾斜的通道2与活化室相通。此通道中有一导管3用以帮助将原料导入活化室内。进入活化室内的蒸汽量及被推送进活化室内的原料多少可由导管来调节。

活化室下端按装着导气管5，用以导入賦活用的水蒸汽。导管6和6'用以导入可燃性的混合气体或液体燃料，用来对活化室内部的加热。还可以帮助吹动炭。炭被送入活化室内浮悬上升，在几分钟内或者更短一些被气体带到出口7处，再进入分离室8和9炭与气体进行分离。经过分离的活性炭卸于容器10和11内。气体则由排风机12吸走，在13处洗涤一下除去粉尘，经过精制可做活化炉的燃料，再送回炉内使用。

活化室4内横排着用耐火材料制成的棒14。这些棒是交错排列着。炭向上移动时要不断转换方向，使炭在活化室内停留的时间长

些，以达到充分活化的目的。

水蒸汽賦活法的优点是制品純淨。活化時間短。可以大规模連續生产。活性炭工业今后恐多趋向于这种方法。

以下为試驗室制法如图3。

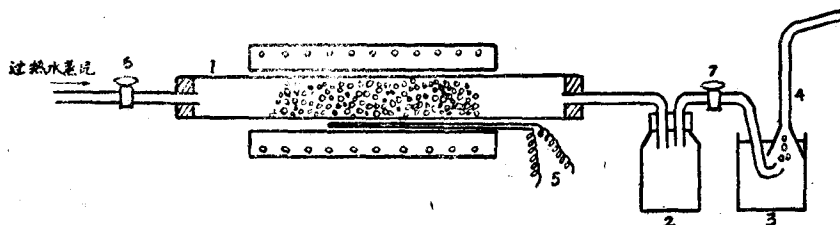


图3 活性炭試制装置

图中1为內径約2厘米長約1米的耐火陶管或石英管。2为收集由陶管蒸餾出的不揮发性物質的容器，同时防止3的水逆流入陶管内。气体出口沒于水中察看气体流出速度，同时把流出的气体集于漏斗4引至室外发散。陶管插于电炉中，用高温計5測驗温度。如果不使用电炉而改用噴灯亦可。

管1內装入棉籽壳或木炭粒20~25克。炉子加热至赤热后，通入过热水蒸汽即发生 $C + H_2O = CO + H_2$ 的反应。如果用火燃点排出的气体，即行燃烧。

通入过热水蒸汽的方法是将活栓6打开，将7关闭，使水蒸汽充分渗入炭內。后将栓6关闭栓7打开，急速升高温度。温度升至 $700 \sim 800^\circ C$ 时即开始反应。温度急速升至 $900 \sim 1000^\circ C$ 时，水煤气仍繼續发生。俟反应停止，即无水煤气发生时，停止加热。温度降低到 $300 \sim 400^\circ C$ 时，再通入水蒸汽并加热。如此反复2~4次，即能制成优良的活性炭。

(三) 藥品賦活法

藥品賦活法适宜于碎屑状的原料，如木屑、棉籽壳等。将这些

碎屑狀的物質浸漬于賦活藥品溶液內，或將溶液加到原料內，調和均勻，然後進行加熱干餾。賦活藥品常用者有氯化鋅、氯化銨、磷酸等。這些藥品賦活劑可分為以下幾類：

1. 吸濕性物質；
2. 含氧酸或者鹽；
3. 強鹼性物質；
4. 弱酸性物質。

藥品的賦活作用有人認為是脫水作用。有人認為加入賦活藥品能使原料在加熱炭化時生成的一些高沸點的碳氫化合物分解除去。

藥品賦活法加熱溫度開始要在較低的溫度下進行。最好是 400°C 上下。經過相當時間後再將溫度升高到 900°C 。例如氯化銨的升華溫度是 335°C ，如果開始爐溫過高，氯化銨要迅速分解，就不能達到應起的作用了。

藥品賦活法製造活性炭須經過以下幾個過程：

(1) **原料** 選取碎屑狀的原料，經過篩選、干燥等處理。測定殘余水分並稱量重量。

(2) **浸漬** 原料稱量後，加入賦活藥水，或將原浸漬于賦活藥水內，攪拌均勻，使藥水充分滲入料內。每噸木屑或提過糠醪的棉籽殼，約加入3%的氯化銨溶液或40%的氯化鋅溶液700~800立升。

(3) **干燥** 滲透藥水的原料，利用干燥機或烘房干燥至含水量20%以下。

(4) **炭化、活化** 干燥原料用水平式爐以在溫度 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 炭化。炭化後，可以將爐溫逐漸升高至 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 。經過一定時間，取樣檢驗其吸附力與導電度等，如果達到要求即行出爐。

活化爐的干餾管如果安裝冷凝裝置可以回收一部分賦活劑。使用氯化鋅為賦活劑出爐後，用稀鹽酸浸洗亦能回收一部分藥品。

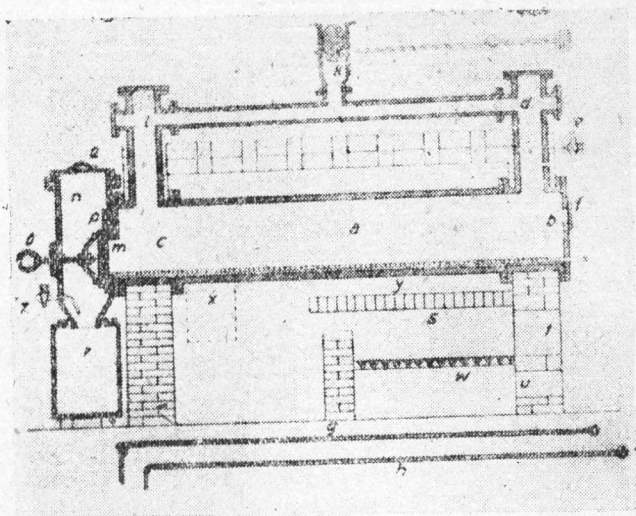


图 4 葯品賦活爐

图 4 系一种葯品賦活爐。这种爐可以与水蒸汽并用。图中干餾活化管如系用耐火材料制成。管的c、b两端連接上伸的十字管c及d。在十字管上装有带栓的检查管内生成气体的試驗管。在b处有鑄鐵制的圓盖，在盖上附有手孔f。这个手孔的作用是在加热活化中可以由此伸入管内搅拌棒h，使管内料均匀加热。当搅拌料时，关闭閉塞板k，可以防止空气由手孔f进入管内。m是带有装出口的盖。在盖上附有漏斗n。装出口用螺絲o和鉄板p封閉。r是受炭器，活化完了的炭，用推把g推入受炭器内。干餾活化管置于燃燒室s上部。t是爐口，w是火床，y是爐拱，x是烟道口。出炭前先将气管z开放，通入漏斗n及受炭器r内水蒸汽，以驅出其中的空气，防止活性炭氧化。

葯品賦活法制造活性炭由于葯品种类不同，制成空气电池后，电池的特性亦异。下面是取一些不同的葯品为賦活剂，經制成空气电池后，試驗比較的結果。

取杂木炭粉碎至32~40目/厘米。使用Al(鋁)、Ba(鋇)、Ca(鈣)、Mg(鎂)、Sn(錫)及Zn(鋅)等6种元素的氯化物。HCl(盐酸)、H₂SO₄(硫酸)、H₃PO₄(磷酸)、H₃BO₃(硼酸)等4种酸及Na₂CO₃(碳酸鈉)、NaHCO₃(碳酸氫鈉)、Na₂SO₄(硫酸鈉)等3种盐共計13种賦活藥品，以900°C温度进行活化。并对制造空气干电池方面的物理化学性質进行了試驗。試驗項目計有(1)比重、(2)氫气吸附量、(3)連續放电特性、(4)导电性等。

以上賦活剂使用的数量及浓度：硼酸与盐酸使用5%的溶液。硫酸与磷酸使用10%的溶液。除了几种酸以外，皆用15%的溶液。木炭60克內加入以上溶液40毫升。經制成活性炭后，試驗結果如下：

(1) 比重

样品經過100°C烘干30分钟后，在25°C时用酒精及比重瓶測定比重，結果如表5：

藥品賦活法制造的活性炭的比重

表 5

賦活剂	比重(25°C)		賦活剂	比重(25°C)	
	甲炭①	乙炭②		甲炭	乙炭
AlCl ₃	2.42	2.08	H ₃ PO ₄	1.85	2.02
BaCl ₂	2.39	2.10	H ₃ BO ₃	1.85	2.00
CaCl ₂	2.00	2.00	Na ₂ CO ₃	1.84	2.23
MgCl ₂	1.76	1.96	NaHCO ₃	1.71	2.17
SnCl ₂	1.82	2.33	Na ₂ SO ₄	1.78	2.24
ZnCl ₂	1.87	2.03	900°C单独加热	1.75	1.72
HCl	1.77	2.06	未处理	1.64	1.37
H ₂ SO ₄	1.92	2.34			

① 使用700°C以上高温炭化及爐外熄火の杂木炭为原料。

② 使用500~600°C温度炭化，于爐內熄火の杂木炭为原料。

(2) 氧气吸附量

样品经过110°C干燥并冷却后，盛于玻璃容器内，称量后，以0.7~1.5毫米水银柱减压加热至300°C ± 30°C 半小时。保持减压状态冷却至20°C。置于20°C ± 0.2°C 之恒温槽内，使其吸收氧气30分钟。测定氧气吸附量如表6。

氧气吸附量比较表

表6

賦活剂	甲 炭			乙 炭		
	重量 (克)	总吸附量 (毫升)	吸附量 (毫升/克)	重量 (克)	总吸附量 (毫升)	吸附量 (毫升/克)
AlCl ₃	3.350	23.2	6.91	4.634	31.8	6.68
BaCl ₂	3.640	26.6	7.32	4.524	32.8	7.26
CaCl ₂	3.958	27.0	6.83	3.109	20.9	6.47
MgCl ₂	3.425	20.1	5.88	3.719	28.5	7.66
SnCl ₂	3.726	22.9	6.13	4.113	23.7	5.75
ZnCl ₂	3.551	24.4	6.85	4.810	35.5	7.39
HCl	4.098	30.2	7.32	4.015	32.4	8.07
H ₂ SO ₄	3.701	24.6	6.66	4.778	30.1	6.30
H ₃ PO ₄	4.119	32.8	7.95	3.755	25.4	6.76
H ₃ BO ₃	3.709	27.8	7.49	3.963	29.0	7.32
Na ₂ CO ₃	4.149	31.6	7.62	4.470	32.3	7.22
NaHCO ₃	4.042	29.0	7.25	4.357	21.6	4.95
Na ₂ SO ₄	3.938	28.7	7.29	4.395	30.5	6.94
900°C单独加热	3.866	31.5	8.16	2.865	23.3	8.14
未处理	3.116	26.1	8.39	3.657	16.9	4.61

活性炭吸附氧气的速度，最快者1分钟，慢者5分钟就吸附完了。30分钟可以充分达到平衡。

(3) 連續放电特性

取药品賦活之活性炭粉末17克与炭精棒打成电芯，用桑皮纸包扎后，放于直径33毫米高60毫米的鋅筒内。注入25%氯化铵100毫升与氯化鋅25克、淀粉20克所组成的电解液20毫升，制成空气干电池（詳細制法见第三章）。将制成的电池以50毫安連續放电至

0.5伏，計算其連續放电時間。下表的数值是每种炭測定3次的平均值。放电特性曲綫如图5至图9。

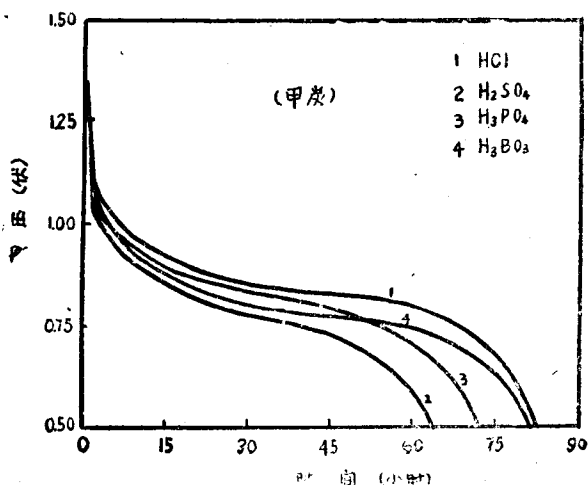


图 5 50毫安連續放电特性曲綫

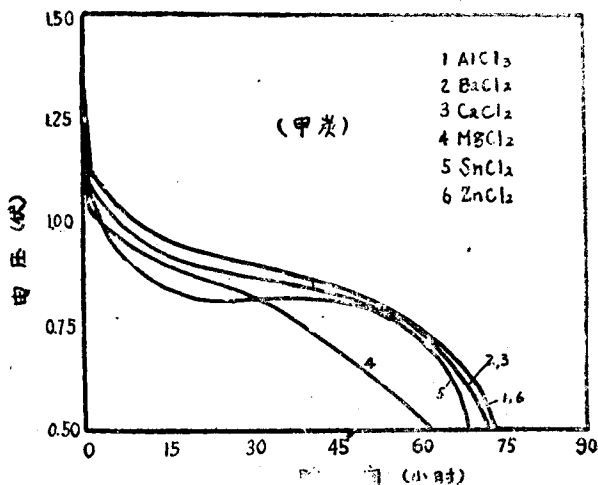


图 6 50毫安連續放电特性曲綫