

# 活化条件对活性炭表面性质的影响

EFFECT OF ACTIVATION CONDITION ON SURFACE PROPERTIES  
OF ACTIVATED CARCON

杜语群            刘翔            李永凡

Du Yuqun            Liu Xiang            Li Youngfan

(应用化学系)

冯世勤

Feng Shiqin

(重庆煤炭设计研究院)

**摘要** 用 $N_2$ 吸附法系统研究了温度和气氛(还原性气氛, 惰性气氛)对重庆松藻原煤试制活性炭表面性质(比表面积、孔径分布、孔结构及孔形状)的影响, 红外光谱法初步测定了活化条件对其表面基团的影响。结果表明, 活性炭在不同气氛中经高温活化, 表面积减小, 按顺序: 在氮气中减小不大, 在 $H_2$ 气中减小较大, 在( $N_2+H_2$ )混合气中明显减小。孔由微孔为主变成以中孔为主, 孔形由墨水瓶形变成园筒形。

**关键词** 活性炭; 活化; 比表面积; 孔分布; 氮吸附  
中国图书资料分类法分类号 O647.311

**ABSTRACT** The method of nitrogen adsorption is used to study the effect of temperature and atmosphere (inert and reducing atmosphere) on surface properties—specific surface area, pore distribution and pore structure of activated carbon made from raw coal (produced in Chongqing Shongzao). Infrared spectroscopy was also used to determine the effect of activation condition on surface group of activated carbon. The results show that the surface area of activated carbon decreases when activated at high temperature. The reduction of specific surface area is the largest in  $N_2+H_2$  atmosphere, and is larger in  $H_2$  atmosphere than that in  $N_2$  atmosphere. Besides, the main part of pores is changed into transient from micro-pore, and pore shape is also changed into columnar shape from shape of ink bottle.

**KEY WORDS** activated carbon, activation, specific surface area, pore distribution,

本文于1988年12月26日收到。

nitrogen adsorption

## 一、前言

活性炭在化学化工，医药及废水处理中的应用日益广泛。总的趋势是，改进生产和再生工艺过程，提高活性炭的质量；探索温度和气氛对其表面状态和表面结构的影响，为优化生产过程提供技术参数。

纯净活性炭在氧化性气氛（氧、空气）和弱氧化性气氛（二氧化碳）中在不同温度下活化，对其从水溶液中吸附酸碱的影响，已有详细报导〔1〕。针对活性炭的有效利用，人们就活性炭在氧化性气氛和弱氧化性气氛中在不同温度下活化对其表面上碳氢、碳氧基团的形成机理进行了深入的研究〔2、3〕。但是活化条件对活性炭表面性质的影响，报导很少。本研究在前文〔4〕的基础上探索温度、气氛（还原气氛、惰性气氛）对重庆松藻原煤试制活性炭表面性质（比表面积、孔径分布、孔结构和孔形状）的影响，为南方煤试制活性炭提供实验依据。

## 二、实验部分

活性炭 由重庆松藻原煤试制的，气体， $N_2$ 纯度99.97%， $H_2$ 纯度99.98%；液 $N_2$ 沸点 $-195.8^\circ C$ ；

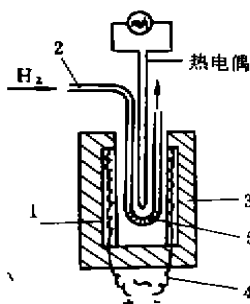
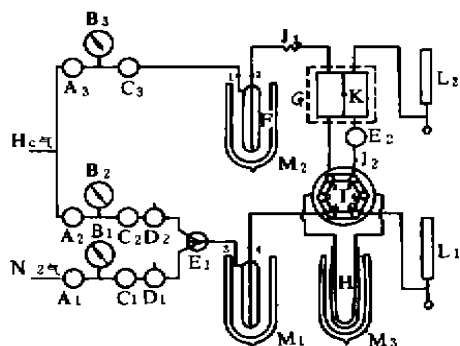


图1 活化炉示意图

- |         |        |
|---------|--------|
| 1. 电阻丝  | 2. 铜管  |
| 3. 耐火材料 | 4. 电阻丝 |
| 5. 样品   |        |



图二 双气路色谱法气路图

- A. 稳压阀 B. 压力表 C. 可调气阻 D. 三通阀  
E<sub>1</sub>. 混合气 E<sub>2</sub>. 混合缓冲器 F. 净化冷阱  
G. 保温墙 H. 样品管 I. 六通阀 J. 热交换管  
K. 热导池 L. 皂膜流量计 M. 柱瓦瓶

活性炭的活化 活化用的活化炉示于图1。活性炭磨至140目，装入炉内U型紫铜管内，通 $1.7atm N_2$ ，分别在 $600^\circ C$ 、 $800^\circ C$ 活化丙小时。然后切断电源，通气冷却至室温，取出封装备用。用 $H_2$ 气和混合气（ $N_2:H_2=1:1$ ）活化，气氛、温度及时间相同，操作同前。

实验用ST—03表面孔径测定仪，气路流程示于图2。实验时调好并测准载气流速 $R_c$ 和平衡气中氢流速 $R_{H_2}$ 和氮流速 $R_{N_2}$ 。按文献〔4〕测吸附分支的方法测“死体积”峰面积 $A_s$ 与平衡气成份 $\alpha$ 的关系曲线。测样品的表面性质，保持电路特性不变，按相同的操作方法测吸附全程等温线；测吸附回线则按同时测定法，测升压和降压过程的吸附全程等温线。

### 三、结果与讨论

1. 吸附等温线 吸附量与相对压力的关系, 列于表 1。实验所测不同相对压力下的峰面积按公式〔5〕

$$V_d = \frac{273 P_0}{760 T} \cdot \frac{\alpha V}{A_s} (A_d' - A_s) \quad (1)$$

计算吸附量。式中:  $V_d$  是吸附量 ( $ml/g$ ),  $V$  是样品管体积 ( $ml$ );  $A_d'$  是实测峰面积 ( $cm^2$ );  $A_s$  是“死体积”峰面积 ( $cm^2$ ) (由  $\alpha$  值自  $A_s \sim \alpha$  曲线查找),  $P_0$  是大气压 ( $mmHg$ ),  $T$  是温度 ( $K$ )。吸附量 ( $V_d$ ) 对相对压力 ( $x$ ) 作图, 得吸附等温线, 示于图 3。按其形状属于 Brunner 划分的 IV〔6〕。和原样吸附等温线相比, 活性炭经高温活化, 相对压力  $x \leq 0.4$  时, 吸附明显减小, 低压段微孔填充部份几乎消失, 表明微孔的相对数量减少, 孔由微孔变成中孔, 因此, 中孔段毛细孔凝聚和多层吸附部份相对增长, 出现第一个台阶。当相对压力增至  $0.6 \sim 0.7$  时, 吸附量又显著增加, 是大孔产生毛细孔凝聚和多层吸附, 吸附饱和出现第二个台阶。图 3 吸附等温线 ( $b \sim e$ ) 的形状表明, 在高温条件下, 活性炭的晶粒长大, 晶粒拉长, 毛细孔变粗, 吸附量必然降低, 温度愈高影响愈明显。气氛的影响较为复杂。活性炭在  $N_2$  气中活化, 炭不与氮作用, 只是温度的影响。由图 4 ( $a \sim c$ ) 看出, 在  $N_2$  气中分别在  $600^\circ C$ 、 $800^\circ C$  活化两小时, 谱图上  $OH$ 、 $CH$  和  $CH_2$  基团对应的波数  $3410 cm^{-1}$ 、 $2853 cm^{-1}$  及  $2923 cm^{-1}$

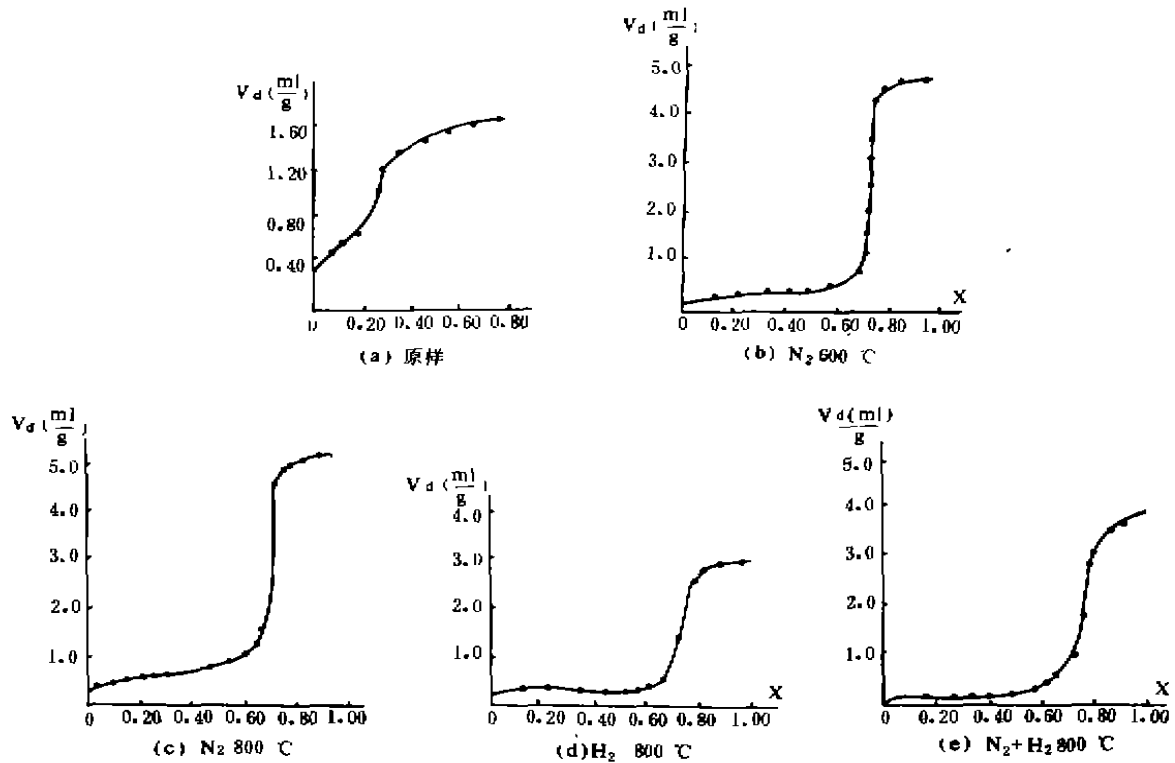


图 3 吸附等温线

表1 相对压力与吸附量关系( $P_0 = 740.5 \text{ mmHg}$ ,  $P_s = 763.52 \text{ mmHg}$ )

$N_2, 600^\circ\text{C}$	$X$	0.050	0.080	0.100	0.125	0.150	0.180	0.200	0.220	0.250	0.320	0.450	0.500	0.550
	$V_d$	0.265	0.3	0.325	0.350	0.360	0.390	0.400	0.410	0.440	0.465	0.512	0.531	0.549
	$X$	0.600	0.620	0.640	0.660	0.700	0.730	0.760	0.790	0.820	0.850			
	$V_d$	0.550	0.690	0.750	0.610	1.630	3.900	4.500	4.800	4.800	4.900			
$N_2, 800^\circ\text{C}$	$X$	0.050	0.090	0.150	0.170	0.220	0.250	0.280	0.320	0.350	0.380	0.410	0.450	0.500
	$V_d$	0.370	0.490	0.510	0.550	0.540	0.580	0.650	0.640	0.610	0.710	0.600	0.710	0.900
	$X$	0.530	0.560	0.590	0.650	0.670	0.710	0.710	0.860					
	$V_d$	0.780	0.800	0.900	1.150	0.880	2.960	4.210	4.980					
$H_2, 800^\circ\text{C}$	$X$	0.090	0.036	0.101	0.164	0.194	0.228	0.261	0.295	0.340	0.380	0.410	0.520	0.580
	$V_d$	0.142	0.207	0.212	0.191	0.250	0.268	0.132	0.158	0.161	0.158	0.136	0.105	0.120
	$X$	0.600	0.630	0.660	0.690	0.710	0.760	0.800	0.810	0.850				
	$V_d$	0.125	0.160	0.105	1.700	2.450	2.510	2.930	2.980	3.140				
$N_2 = H_2 = 1, 800^\circ\text{C}$	$X$	0.076	0.120	0.150	0.190	0.310	0.330	0.350	0.380	0.400	0.450	0.480	0.530	0.600
	$V_d$	0.080	0.085	0.090	0.120	0.137	0.170	0.175	0.190	0.200	0.220	0.230	0.250	0.300
	$X$	0.650	0.670	0.730	0.750	0.770	0.800	0.850	0.870	0.900	0.930			
	$V_d$	0.430	0.540	0.930	1.560	2.380	3.040	3.540	3.650	3.730	3.800			

\*  $N_2, 600^\circ\text{C}$ ,  $w = 12.14 \text{ mg}$ ;  $N_2, 800^\circ\text{C}$ ,  $w = 13.4 \text{ mg}$ ;  $H_2, 800^\circ\text{C}$ ,  $w = 15.0 \text{ mg}$ ;  $N_2 + H_2, 800^\circ\text{C}$ ,  $w = 13.7 \text{ mg}$ .

处基本上无变化；但在 $H_2$ 气中活化(图4(d))，在波数 $2853cm^{-1}$ 和 $2923cm^{-1}$ 处出现两个弱峰；在 $(N_2+H_2)$ 气中活化(图4(e))，在相同波数处出现两个强峰，说明有 $N_2$ 存在会加速反应： $C+H=CH$ ， $C+H_2=CH_2$ 的进行[3]。分析其原因，在高温条件下， $H_2$ 分子与活

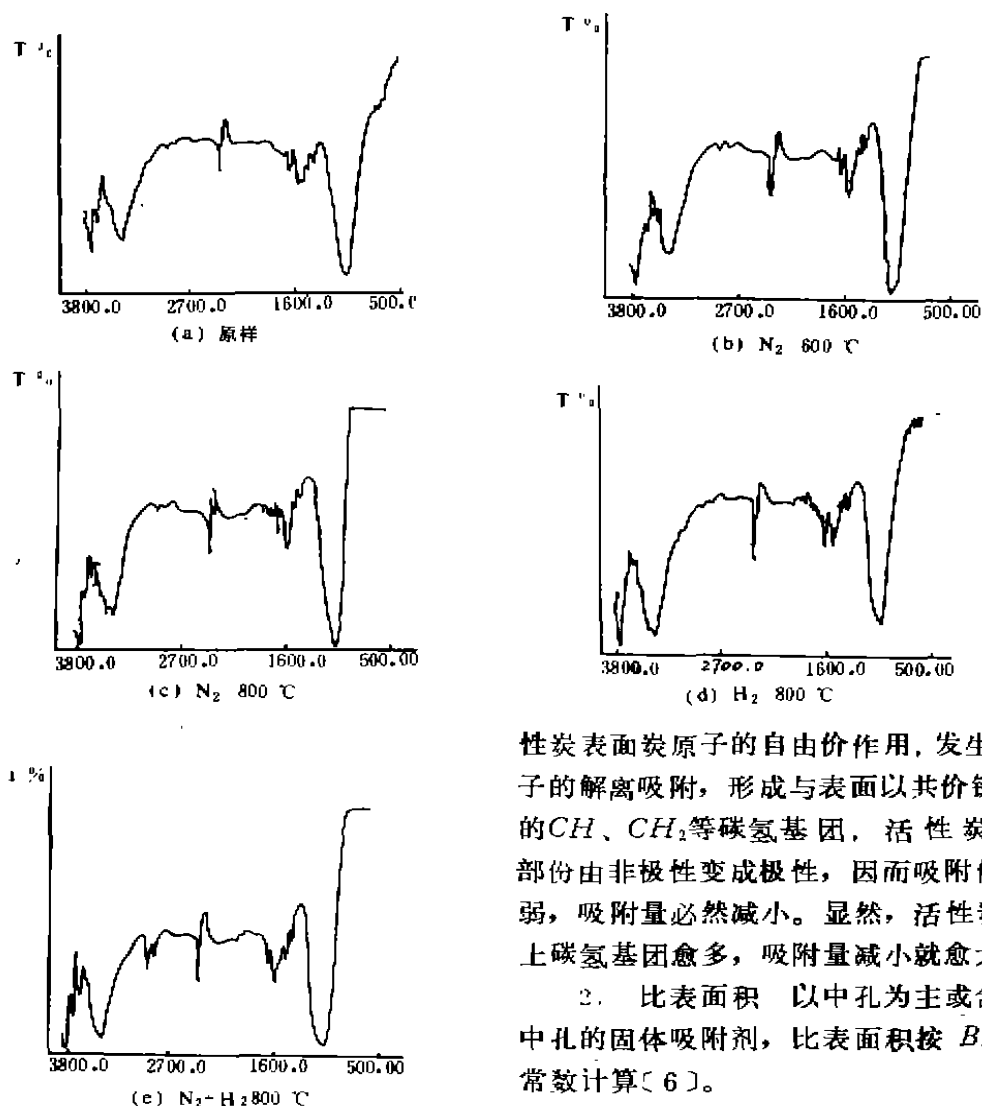


图4 红外光谱图

性炭表面炭原子的自由价作用，发生 $H_2$ 分子的解离吸附，形成与表面以共价键结合的 $CH$ 、 $CH_2$ 等碳氢基团，活性炭表面部份由非极性变成极性，因而吸附作用减弱，吸附量必然减小。显然，活性炭表面上碳氢基团愈多，吸附量减小就愈大。

2. 比表面积 以中孔为主或含相当中孔的固体吸附剂，比表面积按 BET 二常数计算[6]。

$$\frac{x}{V_d(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot x \quad (2)$$

式中： $V_m$ 是单分子层饱和吸附量(ml)； $C$ 是表征吸附剂与吸附质相互作用特性常数； $x$ 是相对压力。由电算程序求出 $V_m$ ，代入公式计算

$$\sigma_{BET} = 4.36 \frac{V_m}{W} \quad (3)$$

比表面积( $m^2/g$ )。式中 $W$ 为样品重量( $g$ )。结果列于表2。活化条件(温度和气氛)对表面积的影响与吸附等温线反映的规律一致。

表2 比表面积值 (m<sup>2</sup>/g)

样品	原样	N <sub>2</sub> , 900℃	N <sub>2</sub> , 800℃	H <sub>2</sub> , 800℃	N <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> , 800
比表面积	350.6[5]	146.8	116.8	82.0	68.2

3. 孔径分布 采用严继民等推导的计算孔径分布公式[8]

$$\Delta V_i = R_i \left[ \Delta u_i - 2\Delta t_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{r_j} \Delta V_j + 2\bar{t}_i \Delta t_i \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{r_j^2} \Delta V_j \right] \quad (4)$$

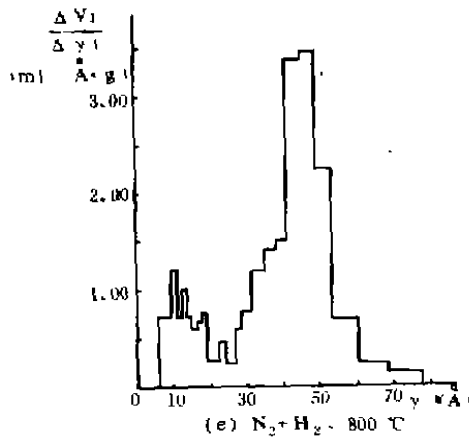
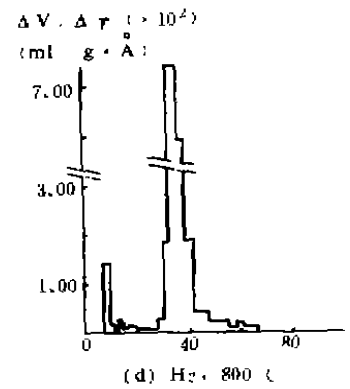
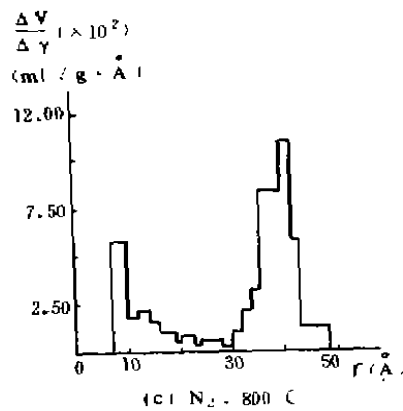
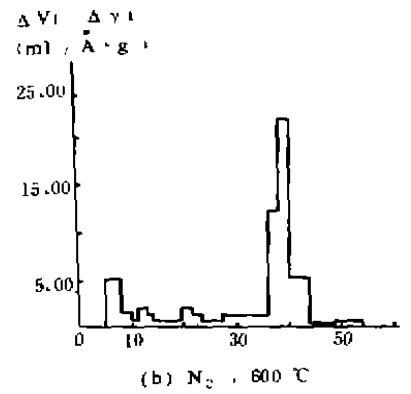
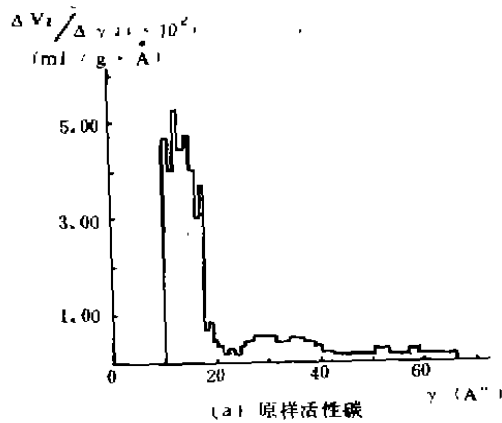


图5 孔径分布曲线

式中:  $\Delta V_i$  是*i*组孔的体积(ml);  $\Delta u_i$  是相对压力由  $P_{i-1}/P_i$  降到  $P_i/P_i$  时第*i*项脱附蒸发的凝聚液和吸附层减薄的总量(ml);  $t_i$  是相对压力  $P_i/P_i$  对应的吸附层厚度( $\text{Å}^0$ );  $\bar{r}_i = \frac{1}{2} (r_{i-1} + r_i)$ ;  $\bar{t}_i = \frac{1}{2} (t_{i-1} + t_i)$ ;  $\Delta t_i = (t_{i-1} - t_i)$ ;  $R_i = (\bar{r}_i / (\bar{r}_i - \bar{r}_i))^2$ 。由吸附分支[9]用电算程序算孔径分布, 结果示于图5。活性炭经过活化, 孔分布曲线上有两个峰, 微孔( $r$

$<20.1^{\circ}$ ) 对后的峰要低一些, 中孔( $r=20\sim50.1^{\circ}$ )对应的峰要高一些。表明活性炭经过活化, 孔结构改变, 由微孔为主变成以中孔为主。

表 3 800°C, 在( $N_2+H_2$ )气中活化时的吸附量(ml/g)

X	0.070	0.12	0.15	0.19	0.31	0.33	0.35	0.38	0.40	0.45	0.52	0.55	0.60
$V_d$ (升)	0.03	0.085	0.09	0.12	0.14	0.17	0.18	0.19	0.20	0.22	0.25	0.26	0.30
$V_d$ (降)	0.08	0.085	0.09	0.137	0.17	0.20	0.25	0.32	0.56	0.76	1.45	1.76	2.91
X	0.65	0.67	0.73	0.75	0.78	0.80	0.85	0.88	0.90	0.93			
$V_d$ (升)	0.4	0.54	0.93	1.56	2.38	3.04	3.45	3.65	3.73	3.80			
$V_d$ (降)	3.02	3.63	3.75	3.76	3.80	3.80	3.81	3.81	3.81	3.81			

4. 孔形状 Drake和Rivier用低温吸附法测纯净活性炭的吸附迴线(The hysteresis loop of the adsorption isotherm), 由吸附迴线确定孔为墨水瓶形〔7〕, 认为墨水瓶形孔的体积占总体积的80%。我们以相同的方法测活化活性炭的吸附迴线(升压和降压吸附过程的吸附量与相对压力的关系), 吸附量数据列于表3, 吸附迴线示于图6。其形状属于de. Boer划分的A类或IUPAC推荐的H<sub>1</sub>类, 反映的孔为园筒形〔8〕。表明活性炭在800°C在( $N_2+H_2$ )气中活化, 孔形由墨水瓶形变成园筒形。

5. 特征吸附能(E) 由D—R方程式〔10〕

$$\lg V = \lg V_0 - 0.434B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg x)^2 \quad (5)$$

式中:  $V_0$ 为微孔体积(ml),  $V$ 为孔体积(ml);  $B$ 是与特征吸附能( $E$ )有关的常数

$$E = 4.574 \left( \frac{1}{B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$\beta$ 是相对亲和力系数, 对 $N_2$ ,  $\beta=0.33$ 。由 $\lg V - (\lg x)^2$ 图的截距求微孔体积 $V_0$ 值, 斜率 $\left( -0.434B \frac{T^2}{\beta^2} \right)$ 求特征吸附能 $E$ , 计算结果列于表4。活性炭在 $N_2$ 、 $H_2$ 和( $N_2+H_2$ )气中在高温下活化, 孔由微孔变成中孔, 毛细孔变粗, 微孔体积减小, 与吸附等温线反映的规律一致。计算结果尚有偏差, 可能是斜率不准所致。

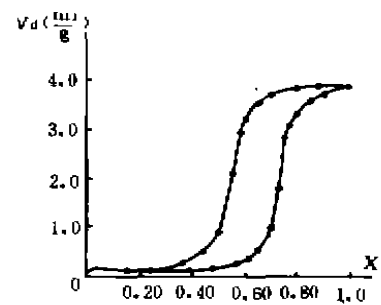


图 6 800°C, 在( $N_2+H_2$ )中活化后的吸附迴线

## 四、结 论

1. 重庆松藻原煤试制活性炭在不同温度(600℃、800℃)在还原气氛( $H_2$ )、惰性气氛( $N_2$ )和混合气( $N_2:H_2=1:1$ )中活化, 表面积减小, 孔由微孔为主变成以中孔为主; 在混合气中活化, 孔形由墨水瓶形变成园筒形。
2. 为实际需要调控孔结构和孔形状, 人为控制气氛和温度, 提供了实验依据。

## 致 谢

重庆煤炭设计研究院采矿处李明生高级工程师, 对此项研究大力支持, 特此致谢。

## 参 考 文 献

- 〔1〕 陈宗棋: 胶体化学, 北京, 高教出版社, 1984: 125
- 〔2〕 (日)北川睦夫著, 丁瑞芝译: 活性炭处理技术和管理, 上海, 时代出版社, 1978: 19—21
- 〔3〕 (日)炭素材料会: 活性炭基础与应用, 北京, 中国工业出版社, 1984: 35
- 〔4〕 北京分析仪器厂: ST—03表面孔径测定仪使用说明书, 1979: 5, 11—12, 35—36
- 〔5〕 杜语群等, 活性炭表面性质的研究及活化条件的影响, 重庆大学学报, 1987, 9(4): 24, 26
- 〔6〕 吉林大学催化作用基础编写组: 催化作用基础, 北京, 科学出版社, 1980: 17, 99—100, 40
- 〔7〕 (美)亚当森著, 顾惕人译: 表面的物理化学(下册), 北京, 科学出版社, 1984: 690, 553
- 〔8〕 严继民等: 吸附与凝聚(第二版), 北京, 科学出版社, 1986: 130, 137
- 〔9〕 杜语群等, 裂化催化剂 $\gamma$ —9表面性质的研究, 重庆大学学报, 1988, 10(8): 71
- 〔10〕 李身杨等, 对几种活性炭比表面孔径分布的测试, 石油化工, 1985, (1): 43—44