

活性碳纤维的制备及其吸附性

罗泾源 仇卫华 梅永站 余宗森

(物理化学教研室)

摘要: 耐熔性沥青纤维经过碳化处理后,在一定温度下的 CO_2 气流中进行活化处理,得到的活性碳纤维具有良好的吸附性和再生性。

关键词: 活性碳纤维, 吸附作用

The Preparation of Activated Carbon Fibers and Its Adsorbent Behaviour

Luo Jingyuan Qiu Weihua Mei Yongzhan Yu Zongsen

ABSTRACT: After carbonization, the high melting pitch-base carbon fibers are activated in CO_2 atmosphere at certain temperatures. The activated fibers have good adsorbent function and regenerative behaviour.

KEY WORDS: activated carbon fibers, adsorption

城市内工厂排放的废气、废水,汽车排泄的燃烧产物,工厂车间内的粉尘和有害气体,使环境污染,已成为公害。这是众所关注的社会问题。

通常是以粒状活性碳作为有害气体的清除剂。为提高吸附效果,使用时要求有厚的吸附层,净化器设备须有较多投资,而且压力的损耗也大,效果不理想。人们提出将活性碳粘附在有机织物上。^[1]这将使吸附能力降低,还经常有吸附剂自织物上脱落的现象。

近年来,碳纤维工业的发展,推动了由各种高分子有机纤维经过碳化和活化处理后得到活性碳纤维的研究^[2]。所用原料有人造丝^[3]、酚醛纤维^[4]、聚丙烯睛^[5]等纤维。活化后产品有较大表面积,很好的吸附性能和容易脱附等优点,适宜于频繁处理污水和净化空气方面的应用。但由于原料价格昂贵而无法在实际中推广使用。

沥青基碳纤维是近年来发展起来的碳纤维。日本已开始以沥青为原料,纺丝后氧化、碳

化和活化,成为有高吸附能力的活性炭纤维^[6]。目前我国已能生产价格低廉的沥青基碳纤维^[7],这就为充分利用本国资源制备高吸附能力的活性炭纤维提供了条件。

本实验是以预氧化处理过的沥青纤维为原料,经过碳化和活化处理后,可大大地提高吸附性能。它有较大表面积,吸附量大,吸附速度快,且有良好的再生能力。

1 实 验

考虑 $ZnCl_2$ 有强的溶解能力,将预氧化处理的沥青纤维在 $ZnCl_2$ 溶液中浸渍后,取出烘干,放入铂丝炉,用自偶变压器控制加热,铝铬合金热电偶测温。在空气中升温继续氧化,于惰性气体保护下加热至碳化温度。选择最佳活化处理条件,以得到活性炭纤维。

含有苯蒸气的空气流,通过盛置已称重活性炭纤维的玻璃试样管。每隔一定时间对试样管称重,直至重量不再增加。由此可测苯的饱和吸附量和吸附速度。

将已吸附苯的活性炭纤维放入铂丝炉中,在惰性气体的气氛中脱附,隔时隔重,直至恒重。

2 实验结果与讨论

作为原料的经预氧化处理的沥青纤维是呈圆柱状,表面光滑,很少微孔,比表面积小,其吸附能力极低,放大后的照片见图1。

本实验将预氧化处理过的沥青纤维在 $ZnCl_2$ 的10%溶液中浸渍24h后,取出进行干燥。由于原料氧化不完全,耐热性能不一致,须在空气中缓慢升温至 $350^{\circ}C$,使沥青纤维表面层均匀氧化,以增加纤维的耐熔性。

以 $400ml/min$ 流量的高纯氮通过耐熔性沥青纤维,升温速度为 $10^{\circ}C/min$ 加热至活化温度。这时纤维中的挥发物不断逸出,进行着碳化过程。

在活化温度恒温后,通入 CO_2 气体,对沥青基碳纤维进行活化处理。实验以正交设计法对制备条件进行了探索。确定的4个因素为:氧化时间、活化温度、活化时间及 CO_2 气体的流量,诸因素各取3水平变化。各次实验均以纤维原丝的损耗和所制得活性炭纤维的吸附苯量为指标。数据处理结果,得到活性炭纤维的最佳制备工艺条件如下:将预氧化沥青纤维在空气中以 $3^{\circ}C/min$ 的速度加热到 $350^{\circ}C$,经 $90min$ 的均匀氧化处理。在惰性气体 N_2 保护下,加热到 $1050^{\circ}C$ 作为碳化处理。在此温度下通入 $850ml/min$ 流量的 CO_2 气体 $30min$,进行活化处理。关闭 CO_2 气体,在 N_2 保护下冷却。

得到的活性炭纤维,损耗为 93.7% ,其单丝直径为 $10-20\mu m$,呈多孔性结构,见图2及图3。

沥青基纤维原丝的结构比制造活性炭所用果壳为原料的结构均匀,在碳化和活化过程中

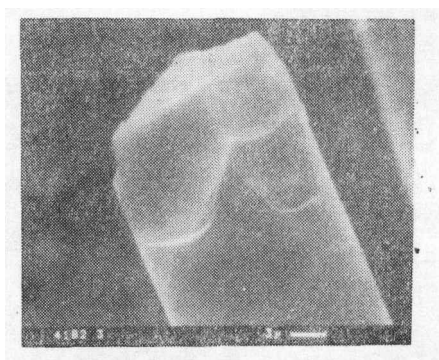


图1 活化处理前的沥青基纤维

Fig.1 The pitch-base fiber before activation

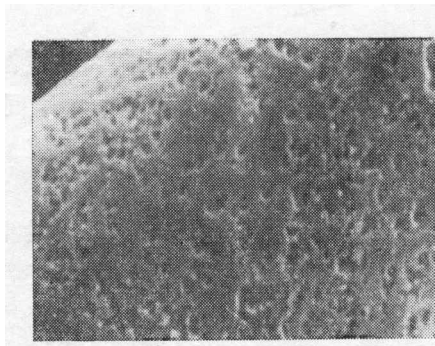


图 2 *5 活性炭纤维试样的表面
Fig.2 The surface of sample 5* of activated carbon fiber

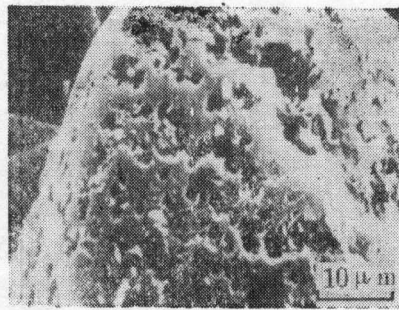


图 3 *5 活性炭纤维试样的横断面
Fig.3 Cross section of sample 5* of activated carbon fiber

没有特殊反应点，纤维中孔结构的形成和发展是在整条纤维中进行，其孔结构没有活性炭中所具有的大孔。在活性炭纤维上的细孔结构发达而且均匀，孔半径分布见图 4。

已知典型的粒状活性炭的比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ ；细孔分布峰点的孔半径为 0.9nm ；孔半径在 $0.7\text{nm} \sim 1.6\text{nm}$ 的活性炭适于气相吸附；孔半径在 $5\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 的活性炭宜于液相吸附^[2]。本实验得到的活性炭纤维的比表面积为 $1163\text{m}^2/\text{g}$ ，稍大于活性炭的比表面积。图 4 中曲线的细孔半径分布峰点为 3nm ；在 $2\text{nm} \sim 20\text{nm}$ 孔半径范围内分布着大量细孔。表示活性炭纤维比粒状活性炭更适宜吸附较大的气体分子和作为溶液中的吸附剂。

苯是芳香族有机化合物中分子量最小的物质。将活性炭纤维在含苯蒸气的空气中进行吸附，按时称重，直至样品恒重不变，得图 5。图中曲线指出，在含苯空气中，活性炭纤维吸附苯，约 20min 就可达苯的饱和值。其吸附量是粒状活性炭的 4 倍；其吸附速度是粒状活性炭的 2 倍。

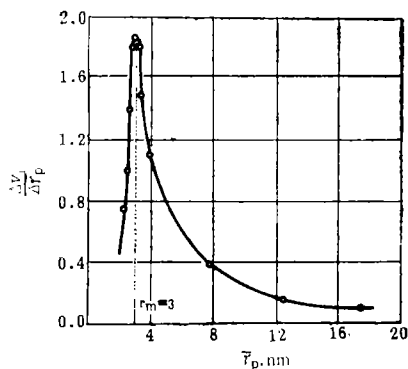


图 4 活性炭纤维的孔半径分布图
Fig.4 The distribution curve of aperture radius of activated carbon fibers

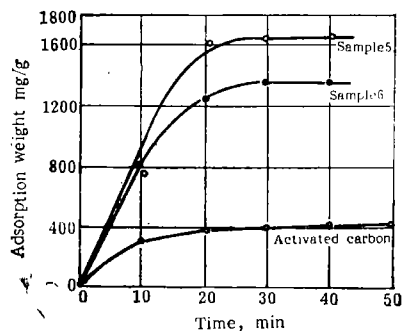


图 5 活性炭纤维和活性炭的苯吸附曲线
Fig.5 The C_6H_6 adsorption curves of activated carbon fibers and activated carbon

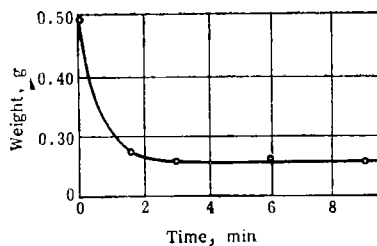


图 6 活性炭纤维的苯脱附曲线
Fig.6 The C_6H_6 desorption curve of activated carbon fibers

已吸附苯的活性碳纤维放置在850ml/min流量的惰性气体中进行脱附,温度恒定在300°C。脱附后的碳纤维则被再生。其脱附曲线见图6。曲线指出:仅2~3min时间,活性碳纤维已将苯脱附完毕。实验后期不变重量,与活性碳纤维未曾吸附苯时原始重量相符合。这表示苯的脱附速度很快,而且脱附得非常彻底。

吸附和脱附速度都很快,因为活性碳纤维是直径小于20μm的细丝,活化后的微孔不会很深。苯的吸附和脱附所经历的扩散路径都很短,故能在短时间内完成吸附和脱附任务。

已知粒状或粉状活性碳经多次吸附和脱附操作后,不能保持原有的吸附性能。表1是本实验制备的*8样品经历4次吸附和脱附过程的数据。它表示活性碳纤维经过多次使用后,仍保持着原有的吸附活性。说明活性碳纤维有着极佳的再生能力。

表1 再生后活性碳纤维的饱和苯吸附量

Table 1 The amount of C₆H₆ adsorption of activated carbon fibers after regenerated

再生次数	1	2	3	4
苯吸附量, mg/g	1065	1065	1082	1082

为测定活性碳纤维在溶液中对无机化合物的吸附能力,对ZnAc₂的水溶液进行吸附试验。表2的数据指出,活性碳纤维对ZnAc₂的吸附能力是活性碳的11—13倍。这是由于活性碳纤维有发达的适宜于溶液吸附的孔结构,而且各纤维束的表面也具有吸附作用,就增加了活性碳纤维对ZnAc₂的吸附能力。

表2 活性碳和活性碳纤维对ZnAc₂的吸附量

Table 2 The amount of ZnAc₂ adsorption of activated carbon and activated carbon fibers in aqueous solution

吸附剂	活性碳	活性碳纤维	
		*6	*7
ZnAc ₂ 吸附量, mg/g	114	1512	1277

本实验的结果指出,用ZnCl₂浸渍的沥青基纤维,经过优选条件处理后的活性碳纤维,是新型的高性能的吸附剂。

3 结 论

- (1) 耐溶性沥青纤维经碳化和活化处理后可得到多孔结构的活性碳纤维。
- (2) 活性碳纤维有发达的细孔,孔半径在2nm~20nm范围内,细孔半径分布的峰点为3nm。
- (3) 活性碳纤维吸附苯的饱和量是粒状活性碳的4倍,吸附速度是粒状活性碳的2倍。
- (4) 活性碳纤维具有很好的再生性能,可以重复使用。

参 考 文 献

- 1 Arons G N, et al. *Text. Res. J.*, 1973;43:539
- 2 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质和应用, 科学出版社, 1984
- 3 松尾达树. 纤维学会志, 1977;26(6):33
- 4 Ruzic N P. *Ind. Res.*, 1971;15:34
- 5 北海工试, 东工试. 化学技术志, 1976;(12):14
- 6 石崎信男, 杉江邦夫. 特开昭 53-98424
- 7 余宗森等. 北京钢铁学院学报, 1988;10(3):364

GB7232-87金属热处理工艺术语 (国家标准)

目前我国金属热处理及其相关的各类术语甚不统一。一个“事物”有几个(有时多达十几个)名称者极为普遍。同一个名称又表达几个(有时多达四、五个)“事物”者也很常见,造成许多不良后果。比如,由于热处理工艺规程中术语不统一而出现执行上的错误,以致造成废品;由于热处理教材和参考书中术语不统一造成大专院校学生和年青科技工作者在学习和提高中浪费许多时间,而且不易透彻弄懂所学内容甚至是理解错误。中文电子计算机资料检索系统难于建立,即使勉强建立也不能将资料查全。由期刊中检索文献时最常用的‘主题词索引’难于编辑;由中文译为外文的工作中所用的‘中-外对照’词典难于编辑;如此等等。

为了将金属热处理工艺及其相关的各类术语予以统一,编辑了《金属热处理工艺术语》国家标准。其中附有英、德、法、俄、日5种外文的对照术语,使广大热处理工作者不仅在中文名称上而且也在5种外文的名称上以及定义上都有共同的语言。

《金属热处理工艺术语》国家标准共分15类,有400条,总计11万字。每一条内包括:(1)标准术语,并附有最常见的同义语;(2)定义或涵义;(3)5种外文里现行标准或习用术语。

本《国家标准》,已于1987年2月4日经国家标准局批准,自1987年10月1日起实施。编号及名称为“GB7232-87金属热处理工艺术语”。