文章编号:1001 - 3644(2000)01 - 23 - 04

活性炭纤维及其在环境保护领域中的应用*

安　丽　顾国维
(污染控制与资源化国家重点实验室,同济大学环境科学与工程学院　上海 200092)
陈祖奇
(上海同泰建筑设计事务所　上海 200092)

摘　要:活性炭纤维(ACF)是一种新型高效吸附剂,与颗粒活性炭(GAC)相比,它具有比表面积大,吸附速度快,吸附容量大等等特点。本文介绍了活性炭纤维的主要性能和它在环境领域中的应用研究。

关键词:活性炭纤维　ACF　吸附　新型吸附剂
中图分类号:X505　　**文献标识码**:A

Activated Carbon Fiber and Its Application in Environmental Protection

An Li　Gu Guowei
(The National Key Laboratory of Pollution Control and Resources, Environmental Sci. & Eng. School, Tongji University, Shanghai, 200092)
Chen Zuqi
(Tongtai Architecture Design Company, Shanghai, 200092)

Abstract: Activated Carbon Fiber (ACF) is a new type of high efficiency adsorbent. It has bigger specific surface area, faster adsorption velocity and larger adsorption capacity than GAC. This paper introduces the main characteristics of ACF and its application in the field of environmental protection.

Key Words: Activated carbon fiber (ACF), adsorption, new type adsorbent.

1　活性炭纤维(ACF)

活性炭纤维(ACF)是最近几十年发展起来的一种新型高效吸附剂,目前研制、开发成功的主要有酚醛基 ACF,沥青基 ACF,粘胶基 ACF,聚丙烯腈基 ACF 和人造丝 ACF。ACF 可以制成布、毡、纸等多种形态,给工程应用带来了很大便利。ACF 在宏观形态和微观结构上都与传统的颗粒活性炭(GAC)有着本质的区别,它在回收强腐蚀性溶剂、反应活性溶剂、低浓度污染和其他难以处理物质方面有特别的功效。ACF 的开发已受到英、美、日本等许多国家的重视,尤其是日本已形成 ACF 的一定生产规模,成为世界第一生产大国,ACF 的价格也已下降到几千日元/公斤[16],与 GAC 的价格相比差距已很小。国内则由于未形成规模生产,ACF 价格较高,使其应用范围受到了限制,但从开发利用 ACF 的国内外发展趋势看,其前景是相当乐观的。

2　ACF 的基本性质

2.1　外观形态

ACF 能以纤维束、布、毡、纸等各种不同集合形态使用。形状不同,应用时吸附层的基本性能可以有很大的差别。目前 ACF 大多是以毡状形式生产。表 1 为两种 ACF 毡与普通 GAC 的性能比较[1]。

2.2　孔结构和比表面积

活性炭的吸附能力主要取决于其微孔结构。ACF 的微孔结构不仅与 GAC 不同,与一般的炭纤维也不同。

ACF 的孔径分布狭窄而均匀,微孔范围为 5Å～14Å,不象 GAC 那样有微孔、过渡孔和大孔之分。图 1 示意 ACF 和 GAC 不同的孔结构模型。对 GAC 而言,

*同济大学科技发展基金、教育部留学回国人员研究基金资助项目。
收稿日期:1999 - 11 - 01
第一作者:安　丽,女,35 岁,1994 年毕业于同济大学环境工程学院,环境工程专业,博士,现为同济大学教师。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

进入大孔中的吸附质经过过渡孔后才被吸附在微孔中,因此吸附点在微孔上,故 GAC 的吸附行为应受扩散速度支配。而 ACF 在纤维表面上有无数微孔分布着,吸附行为受到吸附质的碰撞频率速度支配,所以 ACF 的吸附速度远比 GAC 的要快。

表 1　ACF 毡和 GAC 的性能比较

种类	形态	构成单元	重　量 (g/ m^2)	体积密度 (g/ cm^3)	外表面积 (m^2/ g)	比表面积 (m^2/ g)	微孔直径 (Å)
ACF(Ⅰ)	毡	18μm 纤维	280	0.05	0.15	1000	< 9
ACF(Ⅱ)	毡	15μm 纤维	280	0.05	0.20	1500	14
GAC	粒状	直径 4mm～6mm 长 8mm～10mm 圆柱	—	0.4 - 0.5	0.001	900	26

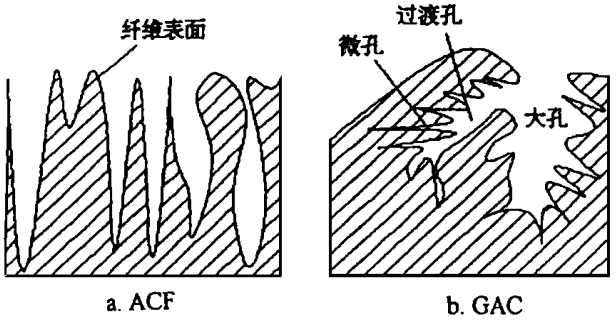

图 1　ACF 和 GAC 的孔结构模型

ACF 一般都有较大的比表面积。用 BET 法进行测定,典型值为 600 米^2/ 克～1200 米^2/ 克,在某些活化条件下甚至可达到 3000^2/ 克。表 2 是 ACF 的比表面积和孔径分布数值[2]。除酚醛基 ACF 外,其余 ACF 比 GAC 具有大得多的比表面积和较大的孔体积。

2.3　ACF 的化学组成

ACF 的主要成分是碳,此外还有少量氢和氧等元素,采用特殊的纤维原料或特殊制备工艺,可以在 ACF 表面引进 N,S 等杂原子,还可采用金属氯化物或硝酸盐溶液浸渍等方法在 ACF 表面引进各种金属化合物。表 3 中是几种 ACF 和 GAC 的化学组成[3]。

表 2　ACF 的比表面积和孔体积

试　样	比表面积 (m^2/ g)	微孔体积 (ml/ g)	非微孔体积 (ml/ g)	总孔体积 (ml/ g)
聚丙烯腈基 ACF	800～1200	—	—	—
酚醛基 ACF	655	—	—	0.5816
(小炉)粘胶基 ACF	2228	0.7009	1.264	1.9649
(大炉)粘胶基 ACF	1700.6	0.6394	0.445	1.0844
GAC	768	—	—	0.75～0.85

表 3　ACF 和 GAC 的化学组成(%)

品　种	碳	氢	氧	氮	各种金属
聚丙烯腈基 ACF	89.3	0.9	4.0	5.8	—
人造丝基 ACF(A)	92.0	0.8	2.9	—	～0.15
人造丝基 ACF(B)	94.5	0.6	3.45	—	～0.10
GAC	93.3	1.0	3.3	—	1.5

聚丙烯腈基 ACF 中含有一定量氮,除以 C - N 结合形式存在外,还以 N - N 结合形式存在,这使它对 SO_2,H_2S 等有着特殊的吸附能力[4]。表 4 中数据说明,ACF 对其它物质的吸附量也很高。

表 4　ACF 和 GAC 对有机物(蒸汽)的平衡吸附量

被吸附物质	ACF 毡 (重量 %)	GAC (重量 %)
二甲硫醚	64	28
氨	53	43
三甲胺	99	61
苯	49	35
甲苯	47	30
丙酮	41	30
三氯乙烯	135	54
苯乙烯	58	34
乙醛	52	13
甲醛	45	40

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

ACF 表面存在着大量的含氧官能团,如羟基、羰基、羧基、内酯基等酸式或碱式含氧官能团,因此,它比一般 GAC 更容易与极性吸附质形成氢键,对带有芳环的π电子较易亲合,从而导致 ACF 对含氧、氯和芳环的物质具有更好的吸附能力[5]。表 5 是聚丙烯腈基 ACF 和 GAC 的表面官能团含量的数据对照。

3 ACF 的吸附性能

表 5 ACF 和 GAC 的表面官能团含量(meg/ g)

含量 / 官能团	吸附剂 ACF (水蒸汽活化)	ACF (CO_2 活化)	GAC
- COOH	0.0675	0.0576	0.0580
- OH	0.1355	0.1651	0.0980
内脂基	0.1348	0.0638	0.0424
酸性官能团含量	0.3373	0.2865	0.1984
碱性官能团含量	0.4579	0.4210	0.4151

3.1 平衡吸附量

表 6 为 ACF 与 GAC 的吸附容量对比(气相吸附条件下)[2,3]。ACF 对一些恶臭物质如丁硫醇等的吸附量比 GAC 大几倍甚至十多倍[4],对无机气体如 NO,NO_2,SO_2 等也有很好的吸附能力。ACF 对水溶液中的无机物、染料、有机物(如苯酚等)及贵、重金属离子有较高吸附量,吸附量都比 GAC 高 5 倍～6 倍[6]。

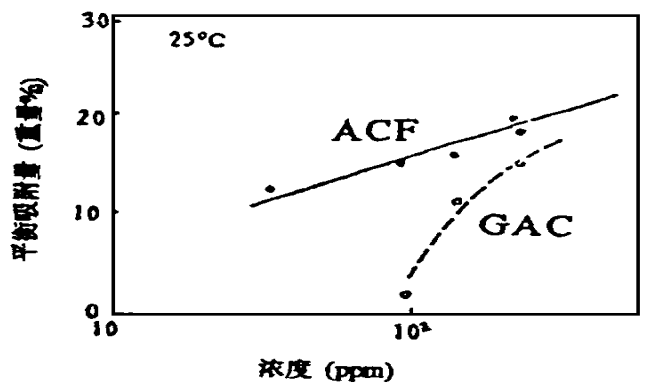

图 2 ACF 和 GAC 对甲苯的吸附等温线

3.2 低浓度范围的吸附特性

ACF 在吸附质浓度低的情况下仍有很好的吸附能力[17],而 GAC 等吸附材料的吸附能力在低浓度时却大幅下降。以上图 2 即表明了这点。

3.3 吸附和脱附速度

ACF 对气体的吸附速度很快,一般能在几十秒或几分钟内达到平衡,在液相吸附中也只需几十分钟就达平衡。ACF 吸附碘时只需几十秒便达平衡,而 GAC 则需 10^4 秒～10^5 秒才行,两者相差十分悬殊[7]。

ACF 不仅吸附速度快,解吸速度也快,一般一至两分钟便可完成解吸。在一定温度和时间下,ACF 可完全解吸,而 GAC 即使在高温下进行解吸也常常残留少量的被吸附物质,再生性能不佳。图 3 为 ACF 与 GAC 对甲苯的吸附、脱附行为,显然 ACF 较 GAC 更容易脱附。

表 6 有机物的平衡吸附容量
(25 ℃时饱和蒸汽下的吸附容量)

吸附质	ACF(mg/ g)	GAC (mg/ g)
正丁硫醇	1104.8	613
二甲硫醚	686.6	436.6
二硫化碳	723.5	520.1
四氯化碳	763.6	540.8
三氯甲烷	581.6	357.8
苯	325.9	213.3
苯乙烯	327.6	219.4
甲 苯	333.3	243.4
环已烷	231.6	185.1
丙酮	319.3	224.3

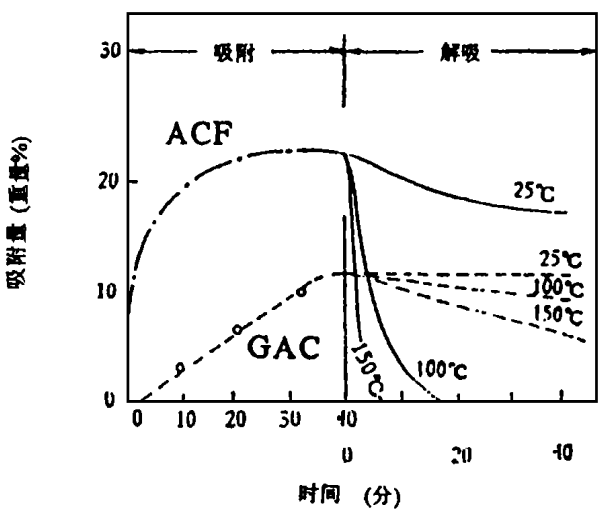

图 3 ACF 和 GAC 对甲苯的吸附和解吸

4 ACF 在环境领域中的研究应用

由于 ACF 优异的结构和吸附性能,它被应用于各个领域,在溶剂回收、废气吸附及废水吸附处理上都很有成效。

例如,对于 1,1,1 —三氯乙烷和二氯甲烷之类的强腐蚀性溶剂的回收,采用 GAC 工艺虽然可行,但在炭的再生阶段,由于蒸汽的存在和炭中过渡金属(Fe, Cu 等)的催化作用,使得在再生温度(120 ℃～150 ℃)下的少量溶剂尾气水解成盐酸、氯乙醇和其他有机物,

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

导致 pH 下降腐蚀设备,而且 GAC 回收的价格很高的 1,1,1 —三氯乙烷内盐酸含量很高,需蒸馏提纯后,才能重复使用,并且还需投加大量的抑制剂防止发生水解,因而成本很高。如选用 ACF 回收装置,由于 ACF 中的金属含量只有 GAC 的 1/2～1/10,故抑制了水解的催化作用,生成的盐酸浓度降低,使装置的腐蚀程度减少。而且用 ACF 回收的溶剂质量好,勿需蒸馏就可再用,因此更为节省成本。

ACF 还可用于吸附处理沸点达 200 ℃的溶剂。它对去除苯乙烯之类产生恶臭的物质有特别好的效果,对 H_2S,CS_2 气体的吸附也有满意的效果[2,8,9]。

ACF 处理 $HgCl_2$ 水溶液,可将剧毒的 $HgCl_2$ 还原为无毒的 Hg_2Cl_2[10]。ACF 处理含酚废水也有很好的效果[11]。ACF 回收吸附 Ag^+ 的效果也不错[12]。日本学者对 ACF 吸附水溶液中卤代烃曾进行过实用性研究[13-15],发现 ACF 吸附 $CHCl_3$,$CHBrCl_2$ 和 $CHBr_2Cl$ 的吸附容量大于通常用于控制 THM 的 GAC,而且采用 ACF 不会发生漏吸现象,也不会象 GAC 那样因为粉化而造成二次污染。

竹内雍等研究了 GAC 和 ACF 对二组分及三组分的溶剂蒸气的吸附平衡和穿透曲线[18]。黄迅研究了 ACF 对三氯乙烯的吸附,对受三氯乙烯污染的地下水,经 ACF 吸附处理后能达到饮用水标准,并回收了三氯乙烯[19]。

用 ACF 制造的饮用水净化装置不仅净化效率高,而且处理量大,装置紧凑占地面积小,设备投资少,效益高。国外公司还开发了多种家用小型净水器。如日本氧气公司和三菱人造丝公司开发的多功能超小型净水器,具有过滤除臭、灭菌和变硬水为软水的功能,还可把井水、河流湖泊水直接变为饮用水。东邦人造公司开发了用聚丙烯腈基 ACF 生产的家用净水器,还和可乐丽公司共同开发了用于水厂和糖厂的净水装置,可脱色、脱臭和除去有机物。

对 ACF 的开发应用,国外已进入工业化和实用阶段,而我国还处于研制、开发和试用阶段。目前 ACF 较高的生产成本在一定程度上阻滞了 ACF 在我国的应用发展。相信今后随着生产成本的逐步降低,ACF 这种具有优异吸附性能的新型吸附剂必将得到更好的开发利用。

参考文献

[1] 沃联邦,新型吸附剂——活性炭纤维,医药设计,No. 4,P. 35～40,1982 年。

[2] 黄 迅,活性炭纤维吸附 CS_2 蒸汽的研究,同济大学硕士学位论文,1991 年。

[3] 永田洋文,吉田正俊,含室素活性炭素纤维 の开发展望,《化学经济》,Vol. 24,No. 4,P. 44～49,1977。

[4] 肋田登美司等,ポリユステル纤维 の热 写捺染 にょる・ ツト效果,纤维学会i志,Vol. 32,No. 10,P. 435,1976。

[5] 曾汉民等,活性碳纤维的固 –液吸附动力学,水处理技术,Vol. 13,No. 3,P. 152-160,1987。轱耘

[6] Stephanie J. Kitchcock, et. al., Fibrous Active Carbons from Coir, J. Chem. Technol. Biotechnol.,33A,P. 157,1983。

[7] 松尾达树等,活性炭素纤维 KF,纤维学会i志,Vol. 33,No. 6,P. 26,1977。

[8] 张铁民,纤维状活性炭性能及其在粘胶废气治理中的应用,人造纤维,Vol. 66,No. 2,P. 23～29,1985。

[9] 徐敏龙,纤维状活性炭与二硫化碳回收,人造纤维,Vol. 69,No. 5,P. 33～35,1985。

[10] 曾汉民等,活性碳纤维对水溶液中二氯化汞氧化——还原吸附机理的研究,水处理技术,Vol. 15,No. 3,P. 132～138,1989。

[11] 曾汉民等,活性碳纤维对不同酚的吸附——脱附机理研究,水处理技术,Vol. 13,No. 6,P. 342～349,1987。

[12] 符若文等,活性碳纤维的氧化还原动力学研究,水处理技术,Vol. 18,No. 1,P. 39～45,1992.

[13] Akiyoshi Sakoda,et. al.,Adsorption of Triand tetra-chloroethylene from Aqueous Solutions on Activated Carbon Fibers,Water Research,Vol. 21,No. 6,P. 717～722,1987.

[14] Akiyoshi Sakoda,et. al.,Correlation of Adsorption Equilibrium Data of Volatile Chlorinated Hydrocarbons from Aqueous Solutions to Activated Carbon Fibers by the Dubinin-Astakhov Equation,J. Chem. Eng. Japan,Vol. 20,No. 2,P. 199～200,1987.

[15] Akiyoshi Sakoda,et. al,Trihalomethane Adsorption on Activated Carbon Fibers,Water Research,Vol. 25,No. 2,P. 219～225,1991.

[16] Activated Carbon Fiber,KURACTIVE Kuraray Chemical Co.,Ltd; Product Catalogue, 1995.

[17] 王茂章、贺 福,碳纤维的制造、性质及其应用,北京:科学出版社,1984 年。

[18] Takeuchi,Y. and E. Furuya,Fundamentals of Adsorption,P. 889,1991.

[19] 黄 迅,活性炭纤维吸附三氯乙烯的研究,同济大学博士学位论文,1996 年。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net