活性碳纤维的制备及性能表征

李全明 万雅波 陈东生
(解放军军需大学 ,长春 ,130062) (长春工业大学)

摘 要 :研究活性碳纤维的 KOH 活化法与 H_3PO_4 活化法 ,比较两种活化方法的活化条件 ,用碘值 、苯值测定了活性碳纤维的吸附性能 。结果显示 KOH 活化的活性碳纤维无论是比表面积 ,还是吸附能力上 ,都优于 H_3PO_4 活化的活性碳纤维 。

关键词 :活性碳纤维 活化 吸附
中图分类号 : TQ 342 .86 文献标识码 : A 文章编号 :0253-9721 (2004) 02-0009-03

吸附与分离技术是环境保护工程中的一项有效措施 ,应用各种吸附剂把各种工业废水和废气中的有毒物质吸附出来 ,使排放的气体和液体符合环保的标准 。吸附与分离技术的关键在于吸附剂 ,常用的吸附剂有活性炭 、硅胶 、酸性白土和沸石分子筛等 。但是 ,这些材料不仅吸附能力低 ,而且操作性能和再生能力差 。因此 ,寻找更为优质的吸附材料 ,一直成为各国专家学者关注的课题[1] 。

活性碳纤维(ACF) 是多孔碳家族中具有独特性能的一员 ,具有比表面积大 、微孔结构发达 、孔径小且分布窄 、吸附量大 、吸脱速度快 、再生容易等特点[2] 。

活性碳纤维的前驱体为碳纤维或各类预氧化纤维 ,其主要成分为碳材料 。常用的活性碳纤维的活化方法按活化剂分为气体活化法和化学试剂活化法两种 ,气体活化法以水蒸汽 、二氧化碳或微量空气为氧化介质 ,使碳材料中无序碳部分氧化刻蚀成孔 ,这种方法使用的比较多 ,研究的也较为清楚[3] ;化学试剂活化法用化学药剂浸泡碳材料 ,在加热活化过程中 ,使其中的碳元素以 CO 、CO_2 等小分子形式逸出 ,常用的化学试剂有 $ZnCl_2$ 、KOH 、H_3PO_4 等 ,由于这种方法生产的活性碳纤维性能不稳定[2] ,所以较少使用 。本文对化学试剂活化法进行了系统的研究 ,用两种方法制出了性能优异的活性碳纤维 。

1 活化工艺与样品的制备

1.1 原 料

以吉林法奥工业用呢有限公司提供的聚丙烯腈预氧丝为原料 。

1.2 活性碳纤维织物的制备

将预氧化丝首先制毡 ,然后将预氧化毡经一定浓度的磷酸(H_3PO_4) 溶液 、氢氧化钾(KOH) 溶液浸渍后 ,在烘箱内以一定温度烘干后 ,经碳化 、活化制取 PAN- ACF ,经过大量实验 ,探索出催化剂浓度 、活化工艺与制品性能 、得率之间的关系 ,并选取最佳的试验流程 。

大丝束 OPANF——中长 OPANF $\xrightarrow{\text{深加工}}$ OPANF 制品

$\xrightarrow{\text{预处理}}$ OPANF 制品 $\xrightarrow{\text{碳化 、活化}}$ PAN- ACF 制品

1.3 苯静态吸附

保干器法测量产品的静态饱和吸苯量 。

1.4 碘吸附测试[4]

在一定质量的试样中加入定量碘液 ,充分振荡使之吸附 ,离心分离 ,取上层清液 ,然后用硫代硫酸钠测定碘的剩余浓度 ,求出每克试样的碘吸附值 A(mg/ g) 。

$$A = 5(10C_1 - C_2V_2) \times 172/m$$

式中 , C_1 为碘标准溶液的浓度(mol/ L) ; C_2 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mol/ L) ; V_2 为硫代硫酸钠标准溶液的用量(mL) ; m 为试样质量(g) 。

1.5 孔结构的表征

用美国麦克公司 ASAP2000 型自动吸附仪 ,以 N_2 为吸附质 ,采用容量法 ,在 77 K 时进行吸附 。由测得的吸附等温线采用 BET 法计算比表面积[5,6] ,由 DFT(密度函数理论) 法表征孔径分布[7,8] 。

2 碘吸附值与活化参数的关系

2.1 碘吸附值与活化温度的关系

根据实验所得出的最佳工艺 ,在其它条件不变的情况下 ,只改变活化温度 ,观察其对 ACF 吸附性能及收率的影响 。由图 1 可知 ,随活化温度的升高 ,在一定范围内 ,碘吸附值增大 ,但增大到一定程度 ,增加趋势变缓 ,这是因为随活化温度的升高 ,比表面积逐渐增大 ,使活性碳纤维的吸附能力增强 ,但增大到一定程度后比表面积又有所下降 ,其原因是温度过高使得反应过于剧烈 ,使已形成的微孔被破坏 ,导

吉林省计委重点资助课题

致比表面积下降,所以活化温度也不是越高越好。由图 2 看出,随活化温度的升高,收率逐渐减少,图中系列 1、系列 2 分别表示 ACF_{KOH}、$ACF_{H_3PO_4}$。

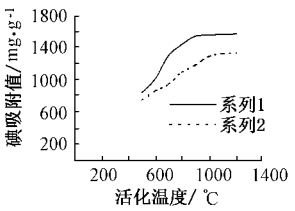

图 1 ACF 碘吸附值与活化温度关系曲线

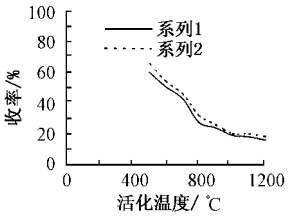

图 2 活化温度与收率的关系曲线

2.2 碘吸附值与活化时间的关系

在其它条件不变的情况下,只改变活化时间,观察其对吸附性能及收率的影响,如图 3 和图 4 所示,其中系列 1、系列 2 分别表示 ACF_{KOH}、$ACF_{H_3PO_4}$。不难看出,在相同的活化温度、活化时间及升温速率下,活化时间越长,ACF 吸附性能愈好,收率愈低。这是因为:随着活化时间的延长,活化剂与碳原子不断地进行化学反应,而产生的各种副产物又不断的逸出,在纤维表面残留下孔洞,随着活化时间的延长,反应逐渐向纵深发展,孔愈来愈深,愈来愈大,所以吸附性能愈来愈好而收率也随之降低。

从图 3 中可见,起初碘吸附值提高较快,而随着时间的延长,其值提高较缓慢。这是因为:在活化前期,由于开孔作用,新孔形成较快,所以吸附性能提高较快,到了活化后期,由于扩孔作用,使部分内表面积很大的微孔扩成中孔或大孔。由于碘分子属于小分子,微孔对其吸附能力极强,而中孔或大孔作用不大,所以吸附能力提高缓慢。因此,为了制得吸附性能与收率兼顾的 ACF,必须合理地控制活化时间。

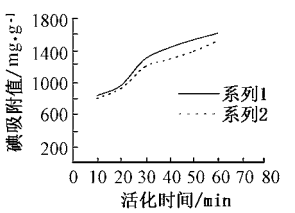

图 3 ACF 碘吸附值与活化时间的关系

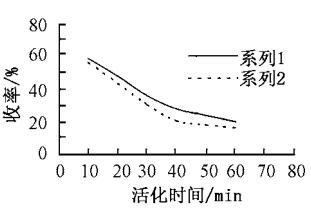

图 4 ACF 收率与活化时间的关系

2.3 碘吸附值与活化剂浓度的关系

在其它条件不变的情况下,改变活化剂浓度,观察其吸附性能和收率的变化,如图 5 和图 6 所示。

从图 5、图 6 可见,随着活化剂浓度的增大,碘吸附值增大,但增大到一定程度后,碘吸附值又会减少。这是因为随着活化剂浓度的增大,反应速度逐渐增快,使得活性碳纤维的比表面积逐渐增大,因此

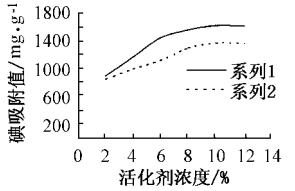

图 5 ACF 碘吸附值与活化剂浓度的关系

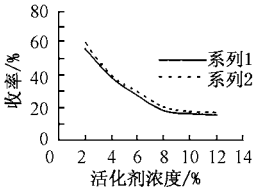

图 6 ACF 收率与活化剂浓度的关系

吸附能力增强。但活化剂浓度增大到一定程度以后,反应过于激烈,使已形成的微孔遭到破坏,因此吸附能力又有所下降。

3 对苯的吸附

对采用最佳工艺制得的高比表面积 PAN-ACF 进行了吸苯的测试,结果如表 1 所示。

表 1 PAN-ACF 对苯的吸附结果

试验编号	ACF Ⅰ	ACF Ⅱ	ACF Ⅲ
1	69.26	64.86	42
2	67.49	66.23	50
3	68.56	61.98	46
平均	68.44	64.36	46

表 1 中 ACF Ⅰ 是用 KOH 处理 OPANF 毡制备的 ACF;ACF Ⅱ是用 H_3PO_4 处理 OPANF 毡制备的 ACF;ACF Ⅲ为普通的粘胶基活性碳纤维毡。从试验数据可以看出,本试验制得的活性碳纤维对苯的吸附能力远远高于普通粘胶活性碳纤维对苯的吸附。并且,氢氧经钾处理后制得的 ACF 对苯的吸附能力大于磷酸处理后制得的 ACF 的吸附能力。

4 结 论

1. 在其它条件相同的情况下,随浸渍量的增大,产品的碘吸附值先增大,达到极大值后逐渐减小。

2. 在其它条件相同的情况下,随活化温度的升高,产品的苯吸附、碘吸附都先增大到最大值后再有所减小,收率递减。

3. 在其它条件相同的情况下,随活化时间的增大,产品的碘吸附及苯吸附等也是先增大后减小,收率递减。

4. 在较佳工艺下制备的 PAN-ACF 比表面积为 $\omega_{H_3PO_4}=1578.64\ (m^2/g)$;$\omega_{KOH}=1689.58\ (m^2/g)$,孔容为 0.55 mL/g,平均孔径为 $\gamma_{KOH}=0.65$ nm、$\gamma_{H_3PO_4}=0.697$ nm。

参 考 文 献

1 贺 福等.活性碳纤维工业的长足发展.新型碳材料,1995(1):

11 ~ 17 .
2 曾汉民等 .纤维状活性碳材料进展 .新型碳材料 ,1994(3) :108 ~ 114 .
3 岳中仁 .活性碳纤维的碳化活化机理 .合成纤维工业 ,1995(4) :31 ~ 36 .
4 GB/T 12496 .7-90-煤质颗粒活性碳碘吸附值测定方法 .
5 John et al .Conversion of Polyacery Lonitrile Fiber to Activated Fibers : Effect of Oreoxidation Extent .Journal of Applies Polymer Science ,1996 (62) :1771 ~ 1773 .
6 Chern Jia-Ming et al .Study of Nonlinear Wave Propagation Theory I Dye Adsorption by Activated Carbon .Ind .Eng Chem .Res . ,1998(1) :253 ~ 257 .
7 杨全红等 .用密度函数理论和杜比宁方程研究活性碳纤维多断充填机理 .离子交换与吸附 ,1998(5) :397 ~ 404 .
8 李国希等 .活性碳纤维的微孔结构分析方法 .炭素技术 ,1997(3) :23 ~ 26 .