

活性炭纤维的特性、发展及应用

徐爱武, 梁燕, 李翼然

(连云港市纤维检验中心, 江苏 连云港 222000)

摘要: 活性炭纤维具有比表面积大、孔结构丰富、容量大等结构特点, 具有较好的吸附性、催化性和电学性能, 介绍活性炭纤维的发展历史及制备方法, 总结活性炭纤维在水质净化、空气净化、催化剂及催化剂载体、电子器件制备、口罩制备及医用敷料制备等方面的应用, 展望活性炭纤维在未来的应用和我国活性炭纤维产业的发展。

关键词: 活性炭纤维; 特性; 制备; 应用; 展望

中图分类号: TQ 424.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-0356(2023)02-0006-05

1 活性炭纤维

活性炭纤维是活性炭技术与碳纤维技术相结合制成的, 是继第一代粉末活性炭和第二代颗粒活性炭之后的第三代新型高效吸附材料。活性炭纤维与传统的粉末及颗粒活性炭材料相比具有比表面积大、微孔容量大、吸附力强、净化效率高、易再生重复利用、不会造成二次污染等优点, 活性炭纤维表面还具有大量的羟基、羧基、羰基等有机官能团, 具有较强的催化性能、优良的耐酸耐碱性能、导电导热性能等。由于活性炭纤维本身是纤维状, 具有很好的可塑性, 可以根据需要编织成毡、带、布等各种形式, 为其应用提供了更大的空间和可能性。活性炭纤维在有机溶剂回收、水和空气的净化、超级电容器、医疗防护、催化及催化剂载体等方面具有广泛的应用, 因此活性炭纤维被认为是 21 世纪有较大发展潜力的环保材料之一。

目前已经工业化生产的主要有聚丙烯腈基活性炭纤维、黏胶基活性炭纤维、沥青基活性炭纤维和酚醛基活性炭纤维。黏胶基活性炭纤维是最早研制成功和开展规模化生产的^[1], 聚丙烯腈基活性炭纤维是力学性能最好、工艺最成熟、市场占有率最大的活性炭纤维。

2 活性炭纤维的特性

活性炭纤维作为第三代碳材料, 与粉末及颗粒活性炭材料相比, 具有更加优异的特性。(1)更大的比表面积, 吸附脱附速度快、效率高、范围广, 可以吸附多种物质;(2)耐酸碱, 微孔通过阻力小, 吸附条件要求低,

使用温度范围宽, 发生吸附作用时对外在条件的要求较低;(3)容易再生, 环境友好, 可多次重复循环使用, 废弃后不会产生污染;(4)强度更高, 不易粉化, 使用寿命长;(5)成纤维状, 柔软易加工, 可以根据需要加工成毡、带、布等多种形状;(6)含碳量更高, 导热导电性能更加优异。其中, 最重要也是应用最广泛的是其吸附性。

2.1 活性炭纤维的吸附性

吸附性是活性炭纤维最主要的特性, 吸附是指当流体通过多孔固体表面时, 流体中某一组分或多个组分在多孔固体表面处产生富集。一般来说, 吸附材料的吸附速度和吸附容量与孔隙结构和比表面积紧密相关, 吸附可以分为物理吸附和化学吸附, 物理吸附中吸附容量与比表面积成正比。

根据通行的对孔分类, 在碳材料中, 孔径小于 2 nm 为微孔, 孔径介于 2~50 nm 之间为中孔或介孔, 大于 50 nm 为大孔。活性炭纤维是一种典型的微孔碳, 微孔多且直接分布在纤维表面呈现单分散型, 微孔的大量存在不仅增加了活性炭纤维的比表面积, 也使活性炭纤维的吸附容量增加。在碳纤维吸附过程中起决定作用的主要是微孔和介孔, 大孔主要是担负着输送通道的作用, 将吸附质通过大孔送入碳纤维内部。活性炭纤维吸附容量大的根本原因是因为活性炭纤维的孔隙多、比表面积大, 它的比表面积比颗粒或粉末活性炭大得多, 大约是颗粒活性炭的几十倍到上百倍, 吸附容量也可以达到颗粒活性炭的数倍到上百倍。

活性炭纤维的物理吸附主要是依靠分子间的范德华力将吸附质吸附, 主要受到吸附表面孔径的大小及微孔的数量的影响, 化学吸附主要依靠稳定且牢固的化学结合力。一般活性炭纤维的吸附以物理吸附为

收稿日期: 2022-09-13

基金项目: 江苏省市场监督管理局科技计划项目(KJ21125042)

第一作者: 徐爱武(1977—), 男, 高级工程师, 研究生, 研究方向: 纤维标准与检测, E-mail: yunzhe404@163.com。

主,物理吸附过程没有污染产生。活性炭纤维具有较大的比表面积,孔结构以微孔和介孔为主,特别是大量的微孔和介孔直接开口于纤维表面,可以使小分子的吸附质很容易进入发生吸附。活性炭纤维的吸附灵敏度高,尤其是对低浓度吸附质的吸附能力表现优异,吸附速度快,微孔和介孔较多并且大多分布于表面,吸附时的路径和颗粒活性炭相比路径更短,吸附速度更快,特别是针对气体的吸附有的仅需要数十秒就可以达到吸附平衡。活性炭纤维在活化和碳化过程中可以通过调整工艺参数及工艺流程使其孔径的大小与吸附质分子的大小相匹配,进一步提高活性炭纤维的吸附效果。

脱附是指被吸附的吸附质从活性炭纤维的的微孔或表面脱离逸出。由于活性炭纤维的吸附以物理吸附为主,物理吸附之间的作用力较弱,在加热或者改变所处环境条件时,物理吸附过程可逆,进行脱附,因其路径短,它的脱附速度快、效率高,可以在脱附之后彻底获得再生,活性炭纤维的再生有热再生、药品再生、生物再生,其中最常用的是热再生,活性炭纤维通过再生可以多次循环利用。

2.2 活性炭纤维的催化性能

活性炭纤维经过碳化和活化处理后其表面含有丰富的羰基、内脂基、羧基等有机官能团,这些大量的有机官能团使活性炭纤维具有较强的氧化还原能力,可以作为催化剂或催化剂载体发生化学反应,将银离子、六价铬、钡离子等贵金属进行还原。

2.3 活性炭纤维的电性能

活性炭纤维具有良好的导电性能、耐高温、稳定化学性能、低热膨胀性等特性,它可以用在电吸附上,用于制作电极材料和超级电容器及燃料电池等。

3 活性炭纤维的发展

3.1 国外活性炭纤维的发展

活性炭纤维发展始于20世纪60年代,美国Abbott成功制备出黏胶基活性炭纤维,活性炭纤维开始出现,同时期日本制得聚丙烯腈基活性炭纤维,70年代中期,日本的东洋纺织公司实现了黏胶基活性炭纤维的工业化生产,日本活性炭纤维产业进入快速发展轨道,80年代左右,日本可乐丽公司开始规模化生产并销售酚醛基活性炭纤维,80年代初期,日本碳素公司和尤尼吉可公司开发沥青基活性炭纤维,至此4种主要的活性炭纤维相继问世,并逐渐开始了规模化生

产。日本是目前活性炭纤维产业发展最成熟、技术发展最先进、种类较齐全、规模化生产优势明显、使用量较大的国家^[2]。目前日本的活性炭纤维生产企业主要有以生产黏胶基活性炭纤维为主的东洋纺织,生产聚丙烯腈基活性炭纤维的东邦人造丝,生产酚醛基活性炭纤维的可乐丽以及生产沥青基活性炭纤维的尤尼吉可等。此外,美国、俄罗斯和英国等也是活性炭纤维主要生产和应用大国。

目前已经实现工业化生产的活性炭纤维主要有4类:聚丙烯腈基活性炭纤维、沥青基活性炭纤维、黏胶基活性炭纤维、酚醛基活性炭纤维,其中黏胶基活性炭纤维是最早出现并规模化生产的活性炭纤维,聚丙烯腈基活性炭纤维力学性能最好,工艺最成熟,市场占有率最大,酚醛基活性炭纤维中仅有C、H、O三种元素,呈三维网状结构,具有不溶不熔的特点,在活性炭纤维制备过程中不需要进行预氧化即可直接进行碳化,减少了活性炭纤维的制备工艺流程,降低了成本,还有更高的碳收率、更低的有害气体排放、更加丰富均匀的微孔结构和更大的比表面积。近年来,酚醛基活性炭纤维成为研究热点^[3]。

3.2 中国活性炭纤维的发展

我国活性炭纤维的研究从20世纪70年代开始,到90年代才开始了小规模工业化生产,目前我国活性炭纤维全链条生产已经初具规模化,成为世界上少数几个掌握该技术的国家之一。我国活性炭纤维生产主要有黏胶基、沥青基、聚丙烯腈基活性炭纤维,由于黏胶纤维原料易得、价格低廉,在碳化活化过程中,结构疏松,容易生成所需要的孔洞,而且工艺条件易于控制,生产过程中污染物排放较少,产品柔软可塑性好,因此,我国活性炭纤维的生产以黏胶基活性炭纤维为主,但产量不高,质量也有待进一步提升。聚丙烯腈基、沥青基活性炭纤维的生产厂家稀少,而且只是少量生产,没有形成规模化。我国的酚醛基活性炭纤维还处于研究阶段,未形成产业化规模化生产。

我国活性炭纤维生产企业主要有江苏苏通碳纤维有限公司、安徽佳力奇先进复合材料科技股份公司、秦皇岛紫川碳纤维有限公司等企业。鞍山市活性炭纤维厂是第一家可以实现连续化生产聚丙烯腈基、黏胶基活性炭纤维毡和布的企业。

日本是世界上最主要的活性炭纤维生产和消费国,美国、俄罗斯、英国、韩国等国家也有研究、生产和

消费,我国也有一定规模的生产和消费,但是由于活性炭纤维相比颗粒或粉末活性炭成本高昂,所以其用量只占整个活性炭产业很小的比重。

4 活性炭纤维的制备方法

目前制备活性炭纤维的前驱体主要有聚丙烯腈基、酚醛基、沥青基、黏胶基、木质基和聚乙烯醇基等,实现工业化、规模化生产的主要是聚丙烯腈基、酚醛基、沥青基、黏胶基4种,利用不同的前驱体制备活性炭纤维,其制备工艺流程基本一致,主要是纤维原丝经过预处理、碳化和活化3个工艺阶段生成活性炭纤维。

预处理主要是纤维原丝预氧化稳定化处理,是指原丝转化为在高温环境下不熔融变形的预氧丝,使其在高温碳化时仍能保持纤维形状^[4],制备活性炭纤维的前驱体不同,预处理的方法也不同,聚丙烯腈纤维、沥青纤维通常采用氧化预处理,黏胶纤维通常采用浸渍预处理。

碳化是生产活性炭纤维的重要环节,主要是指在高温条件下,预氧丝在氮气等惰性气体的气氛中,将预氧丝的梯形结构通过热分解生成乱层石墨结构碳纤维,并排出碳纤维中能够挥发的非碳元素,纤维中初步形成孔结构。

活化是活性炭纤维生成丰富微孔、产生较大比表面积以及表面形成有机官能团富集的主要工艺过程,指在高温条件下,用氧化性气体与纤维中的游离碳进行反应生成一部分的气态物质导致碳烧蚀,促进碳纤维内部形成丰富的孔结构和表面有机官能团,通过活化生成具有优异吸附性能的活性炭纤维。碳纤维的活化过程及活化的结果受到活化温度、活化剂种类和活化时间的影响。活化温度的不同,纤维表面刻蚀程度具有较大差异,温度高时,刻蚀程度深,有利于增加孔体积和比表面积。

活化方式按照所用活化剂的不同可以分为物理活化和化学活化法。物理活化法也被称为气体活化法,应用较为普遍,主要是以水蒸气、二氧化碳等作为氧化介质,在高温条件下,对纤维表面进行刻蚀产生丰富孔结构生成活性炭纤维的方法。化学活化法是指用氢氧化钾、磷酸等活化剂对纤维进行浸泡,随后烘干升温加热,使纤维中碳元素发生化学反应,以二氧化碳、一氧化碳等小分子气体逸散,形成丰富的孔结构,此种方法制备的活性炭纤维性能不够稳定,比表面积相比

物理活化法较小,所以活性炭纤维的制备以物理活化法为主,化学活化法使用较少。

目前一种新的活化方法是将物理和化学两种活化法相结合,采用热空气和氢氧化钾浸泡相结合的气液双效法,制备的活性炭纤维性能更加优越,具有很大的发展潜力。

为了提高活性炭纤维的吸附性能和吸附的精准性,经常会对活性炭纤维进行改性,常见的改性技术主要有微波处理法、化学溶液浸渍法、低温等离子体法等,由于活性炭纤维的特性,还可以反复再生循环使用,当达到吸附平衡后,可以通过热蒸气解吸等方法使吸附物质脱附,实现活性炭纤维的再生,恢复吸附功能。

5 活性炭纤维的应用

活性炭纤维由于比表面积大、微孔丰富且孔径小,表面富含机官能团,吸附脱附速度快、效率高,柔软可塑性好,能够根据需要制成毡、布、带等各种形状,广泛应用于环保、化工等多个领域,尤其在水质净化、废气回收净化处理、口罩制备、电子器件制备、催化剂及催化剂载体、医用敷料、生化防护服和香烟滤嘴等方面有着广泛的应用。

5.1 水质净化

活性炭纤维在水的净化中主要用于工业废水的处理、饮用水的净化和富营养化水体的净化处理等,其主要是利用活性炭纤维吸附容量大、吸附速度快、吸附效率高的特性直接吸附水中的各种杂质污染物、重金属、有机物质及微生物等,对水质进行净化。

在饮用水净化中,采用活性炭纤维解决了活性炭颗粒滤芯作为净化装置时必须进行定期更换的不便,同时吸附效率更高、效果更好,由于在使用过程中不易粉化,在净化过程中滤阻小、压损小,不容易阻塞,能耗和水耗都较小^[5]。通过改性后的活性炭纤维还可以去除饮用水中杂质、重金属、有机物、细菌及微生物等,通过添加抑菌物质(银或硝酸银)于基材上可以有效抑制过滤材料上遗留物微生物的繁殖,对水质进行深度净化处理。

在工业上经常采用活性炭纤维吸附染料废水、焦化化工废水、工业排放的高盐废水等工业废水中的污染物,由于活性炭纤维生产工艺成熟,原料来源广泛,染料废水和石油焦化化工废水等工业废水成分复杂、

有毒有害物质含量高、种类多,活性碳纤维的强力吸附去污作用在处理污水方面有着大量的应用,减少了环境污染。活性碳纤维还可以吸附水中含有的敌草隆等除草剂^[6],在工业用水中,活性碳纤维还能有效去除水中的钙镁离子,在循环冷却水和锅炉用水中起到除污防垢的作用。

5.2 空气净化

活性碳纤维是目前应用最广泛的吸附净化废气回收利用的一种材料,具有技术成熟、易于操作、吸附效率高、废气处理彻底和可以重复再生循环利用等优点。它具有丰富的微孔结构和较大的比表面积,所以更加容易和空气中有毒有害的气体分子接触。活性碳纤维依靠大容量、快速度、高效率的吸附力将有毒有害的气体分子吸入孔内,实现废气的净化回收利用,尤其是在应用中对于各类有机废气没有进行选择性吸附,可应用范围较广,与其他废气回收利用方法相比,具有成本低的优势,还可以进行脱附再生循环利用,符合现代绿色发展的要求。基于这些优点,利用活性碳纤维的吸附性进行废气回收处理是现阶段应用最广的技术。

5.3 催化剂及催化剂载体

活性碳纤维的基本结构单元是石墨带状层面,由于活性碳纤维表面具有大量的有机官能团及丰富的微孔结构,它的反应活性高、化学性质稳定,这些结构赋予了活性碳纤维独特的催化性能,可以直接作为催化剂,也可以作为催化剂载体。在作为催化剂载体时活性碳纤维较大的比表面积和丰富的孔结构有利于催化剂的分散,既减少高温烧结失活的可能性,又增大了活性相的作用。

5.4 电子器件制备

活性碳纤维作为柔性材料具有较好的编织性,微孔孔径均匀适中,具有较好的导电导热性能和高的比电容,由于其较小的微孔结构,能够保证超级电容器具有更好的性能,活性碳纤维经常被用来制作电极材料、超级电容器、电子器材燃料电池等^[7]。由于其有丰富的微孔结构和较大的比表面积,而且呈化学惰性,比一般电容器的储存量大得多,在充、放电循环过程中也不会劣化,能够制备出性能稳定、功率密度高、快速充放电的超级电容器。

5.5 口罩制备

活性碳纤维也被用来制作口罩,与普通的口罩相比,由于活性碳纤维表面具有丰富的微孔结构和有机

官能团而具有较强的吸附性能。它可以极大提高防护能力,有效吸附有害气体和污染的空气,防止进入人体内部,还可以有效滤除细菌、除去异味、阻隔灰尘等,并且便于携带^[8],在特殊环境中的保护效果远远大于普通口罩。

5.6 医用敷料

活性碳纤维的特点决定了它适合作为医用敷料使用,满足医用敷料的透气性良好、长效抗菌、高效吸脓等,同时能够吸附伤口渗出的细菌、病毒等,改变这些细菌和病毒的生存环境使其死亡,防治伤口感染并消炎、止痛,还能够吸附外界的微生物、细菌及其他污染物,防止伤口进一步交叉感染,促进伤口的快速愈合。

活性碳纤维在水果和蔬菜的保鲜,特别是在长期储存和长途运输过程中有保鲜要求的蔬菜和水果中有广泛的应用,在室内装饰、汽车装饰等方面对降低噪音具有显著效果^[9],在储热储氢方面也有良好的应用,活性碳纤维应用于香烟滤嘴,可以大幅度提高香烟中尼古丁的吸滤率,活性碳纤维应用于生化防护服中,既可以显著提高防护服的防护性能,还可以提高人体穿着的舒适度。由聚丙烯腈基活性碳纤维制备的生化防护服作为世界上质量最好的生化防护服,已经在美国、德国、法国等国家进行装备配置^[10]。

6 前景与展望

活性碳纤维作为第三代活性碳产品,含有丰富的微孔,较大的比表面积,表面还富含有机官能团,具有极强的吸附脱附性能,易再生循环利用,化学性能稳定,纤维柔软,具有较好的可塑性,在环境保护、水质净化、医用卫生及电子能源方面已经有了广泛的应用。

为了更好地挖掘活性碳纤维的应用潜力,扩大其应用范围,需要根据应用领域的不同选择对活性碳纤维进孔结构调整和化学改性,进一步拓展活性碳纤维的功能,调整孔结构主要是根据吸附质分子的大小来调整活性碳纤维孔径的大小,以达到最大的吸附效果;活性碳纤维表面化学性质是影响其吸附性能的重要因素,通过化学改性可以改变活性碳纤维的表面有机官能团,提高吸附量、吸附能力及吸附效率。

虽然活性碳纤维的性能远远优于活性碳,但是活性碳纤维的制备工艺流程长、产品得率较低,价格也比活性碳的价格高出许多倍,这些都限制了活性碳纤维的规模化生产及应用,目前其销量和应用比活性碳要

小得多,因此如何降低成产成本、简化生产工艺是活性碳纤维面临的主要问题。

近年来,我国活性碳纤维产业快速发展,取得了一些进步,出现了一定的规模化生产,我国的活性碳纤维主要以黏胶基活性碳纤维为主,强度较低容易粉化,使用周期比国外的高质量活性碳纤维相比较短,品种单一,在聚丙烯腈基活性碳纤维、沥青基活性碳纤维方面还没有形成规模化、产业化的生产,酚醛基活性碳纤维还处于研究阶段,同发达国家相比还有不小差距,活性碳纤维的优异性能没有充分发挥,应用领域相对狭窄。

活性碳纤维产业属于产业链长、技术控制节点多的产业,也是国外进行技术封锁的产业,必须依靠我国自力更生来解决技术难题,要进一步加强上下游企业的技术沟通,加强高校、企业、科研院所联合开展技术攻关,通过技术创新实现我国活性碳纤维产业的赶超。

参考文献:

[1] 李学佳,季涛,高强,等. 制备粘胶基活性碳纤维的最佳工

艺条件研究[J]. 产业用纺织品,2010,28(8):22-24.

[2] 高磊. 活性碳纤维的应用现状及建议[J]. 合成纤维, 2016,45(12):23-25.

[3] 张彤. 酚醛基活性碳纤维的制备及吸附性能研究[D]. 上海:东华大学,2022.

[4] 刘宝成,赵晓明. 活性碳纤维吸附性能的影响因素分析[J]. 成都纺织高等专科学校学报,2017,34(2):228-231.

[5] 吴馨源. 我国饮用水质量现状及对策[J]. 山东化工, 2018,47(17):191-193.

[6] 郑艳军,张菁菁,马红霞,等. 活性碳纤维的应用现状及前景[J]. 高科技纤维与应用,2017,42(2):21-26.

[7] 熊珂以,王瑛,唐波,等. 活性碳纤维综述[J]. 合成纤维, 2020,49(10):15-19.

[8] 陈剑峰. 活性碳纤维物理化学特性及在口罩中应用[J]. 粘接,2022,49(8):111-114.

[9] 沈岳,刘其霞. 活性碳纤维材料吸声理论模型建立[J]. 产业用纺织品,2019,37(9):36-39.

[10] 杨智联,郁娟,刘其霞. 透气式生化防护服的应用现状及发展趋势[J]. 棉纺织技术,2020,48(6):1-7.

Characteristics, Development and Application of Activated Carbon Fiber

XU Aiwu, LIANG Yan, LI Yiran

(Lianyungang Fiber Inspection Center, Lianyungang 222000, China)

Abstract: Activated carbon fibers has the structural characteristics of large specific surface area, rich pore structure and large capacity, which have good adsorption, catalytic and electrical properties. The development history and preparation methods of activated carbon fibers were introduced. The applications of activated carbon fibers in water purification, air purification, catalyst and catalyst carrier, preparation of electronic devices, mask and medical dressing were summarized. The application of activated carbon fiber in the future and the development of activated carbon fiber industry in China were prospected.

Key words: activated carbon fiber; characteristic; preparation; application; expectation

创新节能减排 引领循环经济

节能减排,大有可为,功在当代,利在千秋