

活性碳纤维在环境保护中的应用

杨 骥 贾金平* 廖黎燕

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

摘 要 由于活性碳纤维的吸附面积大, 可以作为固相微萃取的纤维用于对环境污染物质的分析检测, 包括含硫和含氯的一些有机化合物. 同时, 活性碳纤维具有良好的导电性能, 可以作为电极, 能有效地去除环境中城市污水、燃料废水和腐植酸的污染.

关键词 活性碳纤维, 吸附, 固相微萃取, 电化学.

活性碳纤维 (ACF) 作为吸附材料, 具有以下优点: (1) 吸附性能好. 具有大的比表面积 ($1000\text{--}3000\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和丰富的微孔, 微孔的体积占总孔体积的 90% 以上, 比一般活性炭 (AC) 具有更大的表面积和孔容积、外表面比 AC 大 100 倍以上、吸附容量约大 1—10 倍^[1] (其示意图见图 1); (2) 其微孔都在外表面上, 所以 ACF 的吸附/脱附速度快; (3) ACF 中的碳都以类石墨乱层状堆积而成, 所以 ACF 具有良好的导电性能; (4) 氧化还原性能强. 活性碳纤维可将贵金属离子还原为低价离子或金属单质^[1], 还可催化还原如 NO_x 和 CO 等无机气体. (5) 对微生物具有良好的负载能力^[1]. 正是由于 ACF 的优异特性与性能, 本文对其在环境保护中的应用进行一些介绍.

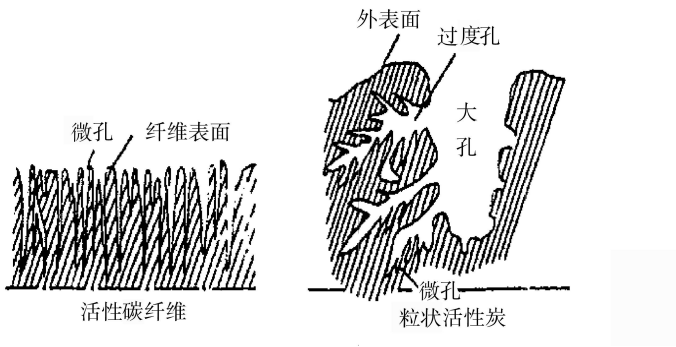


图 1 活性碳纤维与颗粒活性炭的结构示意模型

Fig 1 Schematic diagram of structure on activated carbon fiber and particle activated char

1 活性碳纤维的应用

1.1 废水中污染物的去除

我国粘胶生产目前均使用 CS_2 作为浆粕纤维的溶剂. 采用活性碳纤维吸附法去除废水中的 CS_2 , 不仅简单易行, 而且去除效率高.

活性碳纤维吸附是一个基于目标物质在样品及活性碳纤维中平衡分配的吸附过程. 对于单组分的单相体系, 例如, 当系统达到平衡时, 活性碳纤维所吸附的目标物质可由下式决定:

$$n = (K_{fs} \cdot V_f \cdot C_0 \cdot V_s) / (K_{fs} \cdot V_f + V_s) \tag{1}$$

式中, n 为活性碳纤维吸附目标物质的量; K_{fs} 为目标物质在样品及活性碳纤维间的分配系数; V_f 为活性碳纤维的体积; C_0 为目标物质的初始浓度; V_s 为样品体积.

由上式可以看出, 体系中的 K_{fs} 及 V_f 值是影响吸附能力的重要因素. 当样品体积 $V_s \gg K_{fs} \cdot V_f$ 时, 式 (1) 可以近似为:

$$n = C_0 \cdot K_{fs} \cdot V_f \tag{2}$$

1.2 活性碳纤维作为固相微萃取中萃取纤维的应用

* 通信作者, 电话: 021-54742817 E-mail jipjia@sju.edu.cn

固相微萃取技术是一项新型的无溶剂化环境样品处理技术^[3-4]。该方法解决了传统环境样品前处理技术中大量使用有机溶剂、处理时间长、操作步骤多的缺点,成为当今环境分析化学的研究热点之一。作为萃取器核心功能部分,目前已有的萃取纤维多为涂有气相色谱固定液涂层的石英纤维,使用较多的涂层是非极性的聚二甲基硅氧烷和极性的聚丙烯酸酯以及聚乙二醇。利用现有涂层已经成功地从水样、大气、土壤样品中检出如 BTEX (苯、甲苯、乙苯、二甲苯), PAHs, PCBs 以及烃类、脂肪酸、卤代烃等多种有机污染物。尽管如此,目前对于纤维涂层的应用仍有一定局限性,如现有涂层不耐高温且容易老化,这就限制了解析温度范围。而且市售萃取器价格较贵,又限制了它的普遍使用。活性碳纤维吸附量大,耐热,耐酸,耐碱,吸附解吸特性好,尤其是低浓度吸附性能。ACF 纤维的使用既增加了吸附量,又增强了纤维的强度和使用寿命,经济实用,可作为涂层型的一种补充形式^[5]。

1.2.1 水中氯代有机物的检测^[6-9]

采用活性碳纤维固相微萃取方法对饮用水中的有机氯代有机物,对水中包括 α 、 β 、 γ -六氯环己烷异构体和六氯苯在内的 17 种有机氯农药进行分析检测。将活性碳纤维固相微萃取方法的萃取、富集、解吸集于一体,使用快速、简单并且试验结果重复性较好。为水中含氯污染质的检测提供了一种可能的测定方法。

1.2.2 油品中硫化物的检测

油品中的含硫化合物,因其结构类型不同,其性质和危害作用也不相同。因此,同时、快速、准确测定油品中的各类含硫化合物,对控制硫危害和确定油品的质量有重要意义。活性碳纤维对含硫有机化合物吸附量大,因此,利用 ACF 固相微萃取方法与 GC 联用,快速简单,而且实现无溶剂进样,对环境污染小。吸附型活性碳纤维,与传统涂层型纤维相比除了增加吸附量和纤维强度外,还克服了涂层型纤维浸在油中易发生溶胀效应的缺点。利用活性碳纤维固相微萃取器和 GC-FPD 联用,探讨了一种快速检测油品中多种含硫化合物的新方法,取得了良好的结果^[10]。

1.2.3 酱油中苯甲酸及化妆品中甲醇的检测^[11]

对食品中的苯甲酸含量进行快速而方便的检测是非常重要的一项工作。化妆品中含有大量的乙醇 (70%),同时由于质量原因,其中常混有一定量的甲醇。目前,化妆品中甲醇的标准检验方法为蒸馏-气相色谱法,操作麻烦且费水、电、工时,同时样品蒸馏时难免有损失,特别是对于摩丝类化妆品。活性碳纤维吸附型固相微萃取器在此领域的应用同样取得了良好的结果。

1.3 金属防腐蚀^[12]

金属腐蚀是工业用水及循环系统中的一个重要问题,一般处理方法就是向工业用水及循环系统中添加防腐剂,但是添加化学物质又会带来环境污染,并且这种方法需要限定应用的范围 (如水质 pH 值,硬度及其他杂质离子等),这也就制约了该方法的应用。活性碳纤维是一种非常前途的吸附剂,因为其独特的结构和特性 (如更大的比表面积、丰富的微孔容积、特殊的表面功能团、更多的吸附容积等等),而传统的粉末状活性炭和粒状活性炭相比具有更大的优势。通过向溶液中添加活性碳纤维来降低溶液的电极电位和溶解氧,从而可以有效的降低金属的腐蚀速度。

1.4 制冷性能^[13]

近年来,由于氟利昂对臭氧层的破坏等原因,人们对固体吸附式制冷产生了极大兴趣,并研制出太阳能驱动的活性炭-甲醇吸附式制冰机。由于活性炭-甲醇吸附式制冰机具有无任何运动部件,只需要消耗低品位能源,对环境无公害,其 COP 可达到蒸汽压缩式制冷机的一半以上等一系列优点。我们用不同的活性碳纤维并结合市售 ACF,对甲醇的吸附/解吸性能进行了试验,发现其具有吸附/解吸时间很短、单位质量制冷量大、循环 COP 可显著提高等一系列优点^[14]。

2 活性碳纤维的导电性能

2.1 染料废水的处理^[15-18]

染料废水很难用传统的絮凝或者生物方法进行达标处理。采用活性碳纤维复合电极电化学方法对染料废水进行处理,效果显著并发现了 ACF 电极的一些特殊性能^[15]提出了电化学转盘的方法^[16]和双极氧化的概念^[17]。

2.2 水体中腐植酸的去除^[19]

腐植酸以不同的结构广泛地分布在自然界中，而且一般很难被生物降解。腐植酸可能是自来水氯化消毒过程中 TOX 的主要贡献者之一。它还是三卤甲烷有毒副产物的主要母体物，而且是一种强络合剂。因而处理水中腐植酸受到了愈来愈多的重视。采用 ACF 电极的电化学方法可以高效地去除水体中的腐植酸。

2.3 造纸黑液的处理^[20]

造纸黑液是以碱法或硫酸盐法制浆过程中蒸煮后产生的废液。治理黑液的方法很多，除了较成熟并工业化的“蒸发-浓缩-燃烧-苛化”回收碱的方法外，大多数治理方法都不能彻底解决污染。用活性碳纤维电化学法对造纸黑液进行处理，首先去除其中的类腐殖酸物质，再结合其它方法，对黑液的颜色，COD_{Cr} 的去除具有明显的果。

2.4 含油废水的处理^[21]

对于含油废水一般的生物法直接处理并不可行。由于油田长期使用化学法处理，每天要添加大量化学物质至水中，所以大多数含油废水具有较高的电导率，这就是电解气浮处理含油废水的必要条件。可溶解性电极电解，一般用铝和铁作阳极，不锈钢筛网或板作阴极，电解过程中耗费大量的钢材，增加了成本。通过采用石墨、活性碳纤维等不溶性阳极，并以铝作阴极，尝试用电解气浮法对含油废水的处理进行了研究，实验表明，该方法可以高效气浮处理含油废水。

2.5 与生物法相结合脱氮除磷^[22-24]

电极-生物滤池是以活性炭生物滤池为主体，引入电极系统。由于阳极和阴极不同的电化学反应，使反应器内造成微区域或局部区域的好氧与厌氧的交替环境。该反应器在作为普通生物反应器去除有机物的同时，还具有作为电极-生物反应器特有的直接高效反硝化的效果。

2.6 电化学杀藻

富营养化导致水体中藻类的过度繁殖，特别是引起浮游藻类（主要是蓝藻属）的爆发。如果饮用水被含有毒性的蓝绿藻污染，将会导致水生动物的死亡并引起人体疾病。采用 ACF 电化学方法对水体中的蓝藻进行处理，实验表明，电化学氧化能有效地抑制藻类的生长，从而可以达到良好抑藻杀藻效果。

参 考 文 献

[1] 曾汉民, 陆耘, 朱世平, 用活性碳纤维回收、提取黄金. 中国, 专利号: 8810827410 1998

[2] 黄迅, 韩宝华, 李伯骥, 活性碳纤维在环境保护领域中的功用. 离子交换与吸附, 1990, 6 (6) : 461— 470

[3] 贾金平, 何翊, 黄骏雄, 固相微萃取技术与环境样品前处理. 化学进展, 1998, 10 (1) : 74— 83

[4] 贾金平, 何翊, 新型固相微萃取萃取纤维的研制及性能研究. 化学世界, 1998, (4) : 46— 47

[5] Sun T H, Cao L K, Jia J P, Novel Activated Carbon Fiber Solid-Phase Microextraction for Determination of Benzyl Chloride and Related Compounds in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Chromatographia, 2005, 61 (3—4) : 173— 179

[6] Sun T H, Jia J P, Fang N H et al., Application of Novel Activated Carbon Fiber Solid-Phase Microextraction to the Analysis of Chlorinated Hydrocarbons in Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Analytica Chimica Acta, 2005, 530 (1) : 33— 40

[7] Sun T H, Fang N H, Jia J P et al., Application of Novel Activated Carbon Fiber Solid-Phase Microextraction to Analysis of Chlorohydrocarbons in Water. Analytical Letters, 2004, 37 (7) : 1411— 1425

[8] Sun T H, Jia J P, Fang N H, Analysis of Organochlorine Pesticides in Water by Novel Activated Carbon Fiber Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry. J. Environ. Sci. Health Part B, 2004, 39 (2) : 235— 248

[9] Jia J P, Feng X, Fang N G et al., Adjusted Active Carbon Fibers for Solid Phase Microextraction. J. Environ. Sci. Health Part A, 2002, 37 (4) : 489— 498

[10] 余江, 王亚林, 贾金平等, 活性碳纤维吸附型固相微萃取方法检测油品中含硫化合物的研究. 石油与天然气化工, 2004 (6) : 444— 446

[11] 贾金平, 冯雪, 王亚林等, 活性碳纤维固相微萃取方法分析酱油中的苯甲酸. 分析化学, 2002, 30 (1) : 121— 124

[12] Yang Ji Peng Juan, Jia Jin ping et al., Corrosion Protection of Iron in Water by Activated Carbon Fiber (ACF). Carbon, 2006, 44 (1) : 19— 26

[13] 王如竹, 戴巍, 贾金平等, 国产活性炭-甲醇吸附式制冷性能研究. 太阳能学报, 1995, 16 (2) : 155— 161

[14] Wang R Z, Jia J P, Zhu Y H et al., Study on a New Solid Absorption Refrigeration Pair Active Carbon Fiber-Methanol. J. Sol. Energy-Eng., 1997, 119 (3) : 214— 218

[15] Jia J P, Yang J Liao J et al., Treatment of Dyeing Wastewater with ACF Electrodes. Water Research, 1999, 33 (3) : 881— 884

[16] 贾金平, 钟登杰, 王亚林等, 采用电化学转盘法处理难降解有机废水的方法. 专利申请号: 200410025683.2 2004

[17] Shen Z M, Yang J Hu X F et al., Dual Electrodes Oxidation of Dye W astewater w ith Gas D iffusion Cathode *ES&T*, 2005, (6): 1819—1826

[18] Shen ZM, W ang W H, Jia J P et al., Degradation of Dye So lution by an A ctivated Carbon F iber E lectrode E lectrolysis System. *Journal of Hazardous Materials* 2001, **84** (1): 107—116

[19] Yang J Jia J P, Liao J et al., Removal of Fulvic Acid F rom W ater Electrochem ically U sing Active Carbon F iber Electrode. *Water Research*, 2004, **38**(20): 4353—4360

[20] 贾金平, 叶建昌, 张舒茶, 活性碳纤维电极法处理草浆造纸黑液的应用研究. 上海环境科学, 2000 **19**(3): 120—123

[21] 侯士 兵, 玄雪梅, 贾金平等, 不溶性阳极电解气浮法处理含油废水的试验研究. 工业用水与废水, 2004, **2**(35): 44—47

[22] Zhang L H, Jia J P, Ying D W, Electrochem ical Effect on Denitrification in D ifferent M icroenvironm ents Around Anodes and Cathodes *Research in Microbiology*, 2005 **156** (1) : 88—92

[23] Zhang L H, Jia J P, Zhu Y C et al., Electro-Chem ically Im proved Bio-Degradation of M unicipal Sewage. *Biotechnical Engineering Journal*, 2005 **22**(3): 239—244

[24] Zhang L H, Jia J P, Yang J, Im proved Denitrification of Municipal Sludge in Biofilm -E lectrode Reactor. *Chemical Research in Chinese Universities* 2004 **20**(4): 392—395

THE APPLICATION OF ACF IN ENVIRONMENT PROTECTION

YANG Ji JIA Jinping LIAO Li-yan

(School of Environmental Sciences & Engineering Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240 China)

ABSTRACT

This paper reviews the performance of activated carbon fiber (ACF) used in environmental protection. ACF is used in SPME for its good pore surface, which is important to absorption capability. SPME with ACF fiber is widely used to detect micro-material in environment, including organic, chloride and sulfide. Meanwhile, ACF has good conductivity, so it can be used as electrode to reduce the pollution effectively, such as municipal sewage, dye wastewater, and fulvic acid in water.

Keywords activated carbon fiber; absorption; electrochemistry.