

改性 PAN 基活性碳纤维的 SO₂ 吸附性能*

刘中正 串亚权 罗德明 尹华强 刘 谦 华 坚 胡玉英

(成都科技大学环境科学系, 成都 610065)

摘要 为了探索提高聚丙烯腈(PAN)活性碳纤维(ACF-PAN)对 SO₂ 的吸附性能, 采用加入不同的活性组分对自制的 ACF-PAN 进行改性, 研究了 ACF-PAN 和经过不同改性后的 ACF-PAN 对 SO₂ 的吸附性能。取得改性后活性碳纤维为改性前平衡吸附量的 2 倍以上, 为活性炭的 10 倍左右(ACF-PAN 62.9mg/gACF, ACF-PAN(Ⅰ)₁₋₄型 113.6—143.7mg/gACF, 活性炭 14.9mg/gAC)和吸附速率大于改性前的 ACF-PAN 的结果, 由于改性大大提高了对 SO₂ 的吸附能力。

关键词 改性, 活性碳纤维, 二氧化硫, 吸附, 聚丙烯腈。

活性碳纤维(ACF)是一种新型高效吸附剂, 笔者曾用自制的聚丙烯腈基活性碳纤维^[1](ACF-PAN)对 SO₂ 的吸附特性^[2]进行了研究。结果表明: ACF-PAN 脱除 SO₂ 比活性炭脱硫具有平衡吸附量大, 吸附速率快, SO₂ 转化率高等特点。由于 ACF-PAN 表面官能团及孔结构的特殊性, 其吸附历程较为复杂。为加深对 ACF-PAN 吸附 SO₂ 本质的认识, 提高吸附 SO₂ 的能力, 采用了不同的活性组分对 ACF-PAN 进行改性, 对不同改性后的 ACF-PAN 吸附 SO₂ 气-固特性进行了研究。

1 实验

1.1 实验材料

自制的 ACF-PAN, 用含氮化合物改性制得的 ACF-PAN(Ⅰ)型和用周期表中副族元素的金属硝酸盐改性制得 ACF-PAN(Ⅱ)₁₋₄型。

1.2 吸附量测定

准确称取一定量的 ACF-PAN 或 ACF-PAN(Ⅰ)、(Ⅱ)型置于 SO₂ 吸附管中在一定温度下以稳定的流量通入一定浓度的 SO₂ 气, 并每隔一定时间测定 SO₂ 吸附量。

1.3 表面官能团结构、比表面积及微孔结构参数的测定

用 Nicolet 20 SXB 付立叶红外分光光度计扫描, 测定改性前后 ACF-PAN 表面官能团结构。

用 BC-1 型表面积及孔径测定仪测定各型 ACF-PAN 的比表面积。

用 Digisorb 2600 V4.00 型吸附仪测定 ACF-PAN 及 ACF-PAN(Ⅰ)型的微孔结构参数及孔径分布。

用 P-E 3030 型原子吸收光谱分析测定金属含量。

用元素分析测定各型 ACF-PAN 中碳、氢、氮的含量。

2 实验结果和讨论

2.1 改性处理对 ACF-PAN 表面结构的影响

2.1.1 元素分析和原子吸收光谱分析

ACF-PAN 型、ACF-PAN(Ⅰ)型和 ACF-PAN(Ⅱ)型元素分析结果如表 1。

表 1 ACF-PAN 各型的化学组成(%)

型	元素		
	C	H	N
ACF-PAN	80.27	0.35	1.77
ACF-PAN(Ⅰ)	56.20	0.29	2.85
ACF-PAN(Ⅱ)	58.42	0.28	2.67

从表 1 可知, ACF-PAN(Ⅰ)型和 ACF-PAN(Ⅱ)型含氮量均大于 ACF-PAN 型, 表明用含氮

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1994-03-20

化合物或金属硝酸盐改性处理后 ACF-PAN 含氮量有所增加。此外,ACF-PAN(Ⅱ)型除含氮量增加外,还载附上了金属氧化物,这从 ACF-PAN(Ⅱ)型的原子吸收光谱分析中得到证明,如测得其中某一 ACF-PAN(Ⅱ)型的氧化 锌 含 量 为 3.2%。

2.1.2 红外光谱(IR)分析

图 1、2、3 分别是 ACF-PAN 型、ACF-PAN(Ⅰ)型及 ACF-PAN(Ⅱ)型的红外光谱图。

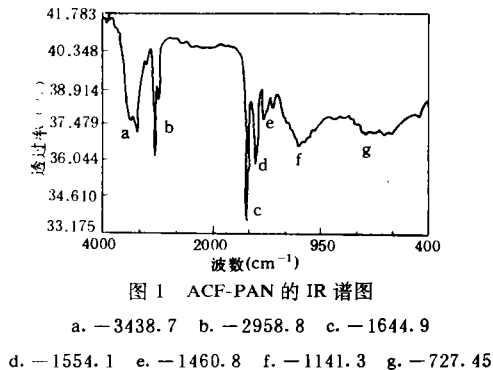


图 1 ACF-PAN 的 IR 谱图

a. -3438.7 b. -2958.8 c. -1644.9
d. -1554.1 e. -1460.8 f. -1141.3 g. -727.45

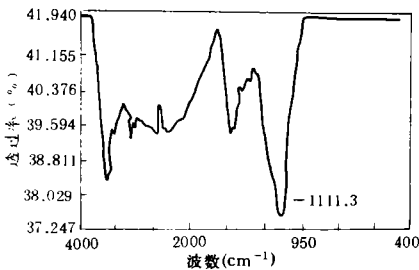


图 2 ACF-PAN(Ⅰ)型的 IR 谱图

3 个红外谱图中 1644、1554、1460、727cm⁻¹左右的吸收峰是类苯环状共轭>C=C<双键的吸收峰,3436cm⁻¹峰是羧基 -COOH 上羟基 -OH 或氨基 -NH₂ 的吸收峰,2000cm⁻¹峰是亚氨基=NH 的吸收峰,1750cm⁻¹峰是羰基>C=O 的吸收峰,1000—1200cm⁻¹的宽峰是 -OH 的弯

曲振动或醚键 C—O 的伸缩振动峰。

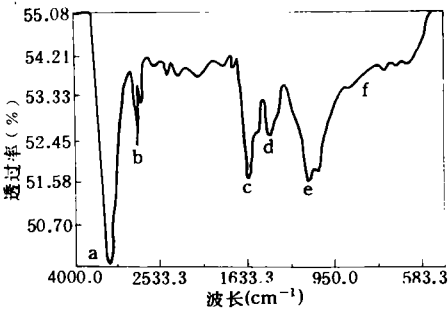


图 3 ACF-PAN(Ⅱ)型的 IR 谱图

a. -3436.2 b. -2924.6 c. -1636.0
d. -1456.3 e. -1114.3 f. -929.9

以上结果说明,不论 ACF-PAN 型,还是改性后的 ACF-PAN(Ⅰ)型、(Ⅱ)型,均主要是由类苯环状的六角形碳网组成。同时其表面具有一COOH、-OH、-NH₂、=NH 等含氧、含氮官能团。正是由于这些极性官能团的存在,使得 ACF-PAN 易于吸附极性分子。

特别值得指出:比较 3 个红外光谱可知,ACF-PAN(Ⅰ)型及 ACF-PAN(Ⅱ)型 3436cm⁻¹的吸收峰和 2000cm⁻¹吸收峰大于 ACF-PAN 相应的吸收峰,这也表明改性处理后的 ACF-PAN(Ⅰ)型、ACF-PAN(Ⅱ)型其-NH₂、=NH 基团的含量有所增加,即改性使 ACF-PAN 提高了含氮量,与元素分析结果一致。

2.1.3 结构参数和微孔分布

结构参数见表 2。

微孔分布曲线如图 4、5。从测定的结构参数得出改性处理后的 ACF-PAN(Ⅰ)型的总比表面积和微孔体积都略小于 ACF-PAN 型,而微孔分布大部分略为变宽,平均微孔半径略大,表明改性处理使 ACF-PAN 除上面测出含氮量明显增加外,对总比表面积、微孔大小及分布都有影响。

表 2 ACF-PAN 型和 ACF-PAN(Ⅰ)型的结构参数

结构参数	总比表面积 (m ² /g)	非微孔表面 积(m ² /g)	微孔表面 积(m ² /g)	总孔体积 (ml/g)	微孔体积 (ml/g)	非微孔体积 (ml/g)	平均微孔半 径(nm)	形态	表观直径 (μ)
ACF-PAN	1700	15.8	1684.3	0.87	0.817	0.053	1.0	纤维	2.5—5
ACF-PAN(Ⅰ)	1194	11.1	1182.9	0.71	0.666	0.064	1.2	纤维	2.5—5

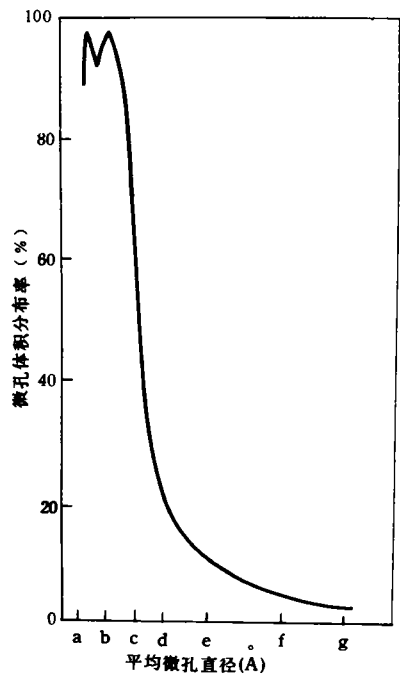


图 4 ACF-PAN 型的微孔分布曲线
满刻度=0.173206(ml/g)
a. 20.0 b. 24.6 c. 30.2 d. 37.1
e. 50.6 f. 84.7 g. 127.9

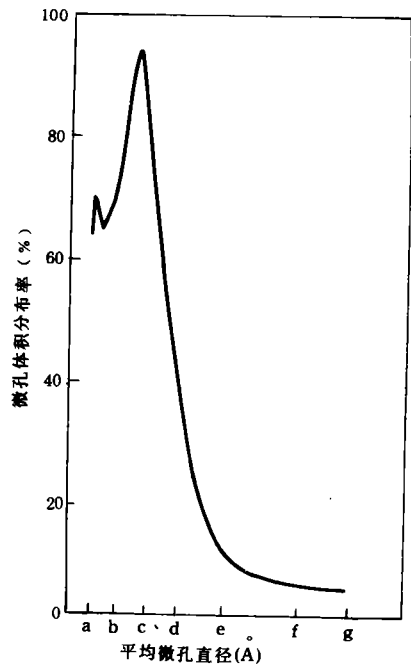


图 5 ACF-PAN(I)型的微孔分布曲线
满刻度=0.231128(ml/g)
a. 20.0 b. 24.6 c. 30.2 d. 37.1
e. 50.6 f. 84.7 g. 127.9

2.1.4 ACF-PAN 的比表面积与含氮量关系

从图 6 可看出,ACF-PAN 比表面积较大的含氮量较低,而比表面积较小的 ACF-PAN 含氮量较高。这是因为比表面积大,意味着制备时活化程度深,活化过程使含氮量有所减少,活化程度越深,氮含量减少越多,所以比表面积大的 ACF-PAN 含氮量低,反之,比表面积小的 ACF-PAN 含氮量高。对改性的 ACF-PAN(I)型虽增加了含氮量,但比表面积亦有降低。故综合考虑比表面积与 ACF-PAN 含氮官能团对吸附性能的影响时,不能只追求比表面积的提高,还必须考虑含氮量的影响。

2.2 不同改性处理的 ACF-PAN 对 SO₂ 的吸附性能

2.2.1 含氮化合物改性的 ACF-PAN(I)型对 SO₂ 的吸附

用含氮化合物改性的 ACF-PAN(I)型对 SO₂ 的吸附性能如图 7 所示。在比表面积相近 (ACF-PAN 型 971m²/g、ACF-PAN(I)型 961m²/

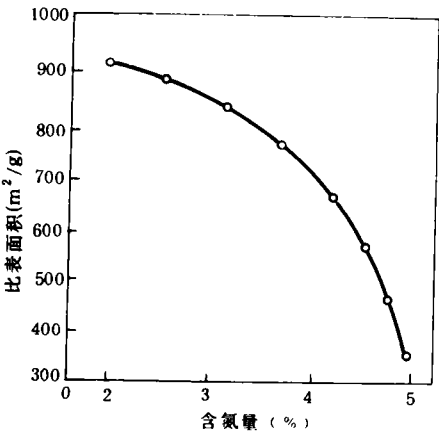


图 6 ACF-PAN 的比表面积与含氮量关系

g)的情况下,ACF-PAN(I)型的平衡吸附量 85.8(mg/gACF)明显大于 ACF-PAN 型的平衡吸附量 62.9(mg/gACF),这是由于 ACF-PAN(I)型含氮量高于 ACF-PAN 型,有较多的含氮官能团如-NH₂、=NH 等更有利于对 SO₂ 的吸附。

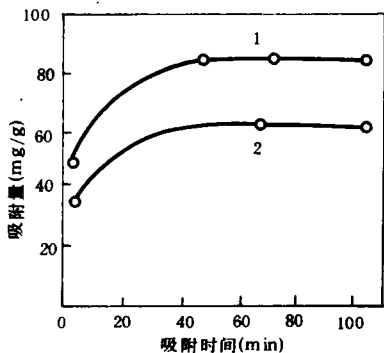


图 7 ACF-PAN 与 ACF-PAN(Ⅰ)型吸附 SO₂ 性能的比较

1. ACF-PAN(Ⅰ)型(比表面积 961m²/g)

2. ACF-PAN(比表面积 971m²/g)

吸附温度 298K 气体流速 275ml/min SO₂ 浓度 0.63%

2.2.2 金属硝酸盐改性的 ACF-PAN(Ⅱ)型对 SO₂ 的吸附

ACF-PAN 与用金属硝酸盐改性的 ACF-PAN(Ⅱ)型对 SO₂ 吸附的比较由图 8 可见,虽然二者比表面积相近,但 ACF-PAN 的平衡吸附量(159.7mg/gACF)却比 ACF-PAN(Ⅱ)型平衡吸

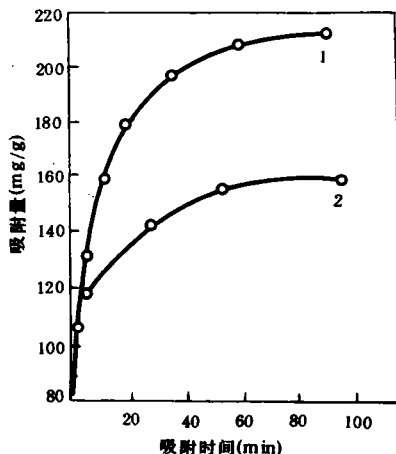


图 8 ACF-PAN 和 ACF-PAN(Ⅱ)型吸附 SO₂ 性能的比较

1. ACF-PAN(Ⅱ)型(比表面积 1629m²/g,

平衡吸附量 210.7mg/g)

2. ACF-PAN 型(比表面积 1700m²/g,

平衡吸附量 159.7mg/g) 实验条件同图 7 注

表 3 ACF-PAN 与用不同金属硝酸盐改性的 ACF-PAN(Ⅱ)₁₋₄型吸附 SO₂ 性能比较¹⁾

性能	ACF-PAN	ACF-PAN(Ⅱ) ₁	ACF-PAN(Ⅱ) ₂	ACF-PAN(Ⅱ) ₃	ACF-PAN(Ⅱ) ₄	活性炭 ²⁾
比表面积(m ² /g)	971	953	940	910	932	712
平衡吸附量 (mg/gACF)	62.9	113.6	124.5	138.1	143.7	14.9

1) 吸附条件: 吸附温度: 298K 气体流速: 275ml/min SO₂ 浓度: 0.63%

2.2.3 用不同的金属硝酸盐改性后的 ACF-PAN(Ⅱ)型对 SO₂ 吸附性能的影响

从表 3 及图 9 可看出: 引入不同金属硝酸盐改性的 ACF-PAN(Ⅱ)型其平衡吸附量及吸附 SO₂ 的速率都明显地比未加入活性组分的 ACF-PAN 大, 金属硝酸盐的加入改善了 ACF-PAN 对 SO₂ 的吸附性能。但引入的硝酸盐中金属氧化物不同, 其平衡吸附量和吸附速率仍有不同, 吸附速率和平衡吸附量为 ACF-PAN(Ⅱ)₄ 型 > ACF-PAN(Ⅱ)₃ 型 > ACF-PAN(Ⅱ)₂ 型 > ACF-PAN(Ⅱ)₁ 型。

2.2.4 引入含氮化合物、金属硝酸盐改性的 ACF-PAN 对 SO₂ 吸附性能影响的比较

从图 10 比较看出: ACF-PAN(Ⅱ)型对 SO₂

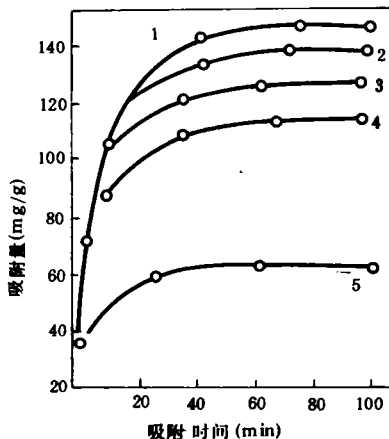


图 9 用不同金属硝酸盐改性的 ACF-PAN(Ⅱ)₁₋₄型对 SO₂ 吸附性能的影响

1. ACF-PAN(Ⅱ)₄ 2. ACF-PAN(Ⅱ)₃ 3. ACF-PAN(Ⅱ)₂

4. ACF-PAN(Ⅱ)₁ 5. ACF-PAN

吸附速率很快,吸附速率为 ACF-PAN(Ⅱ)型>ACF-PAN(Ⅰ)型>ACF-PAN 型,这是因为 ACF-PAN(Ⅰ)型与 ACF-PAN 相比,由于改性的 ACF-PAN(Ⅰ)型表面结构含氮量增多,相应氨基、亚氨基等含氮官能团增多有利于对 SO_2 的吸附,使其在一定时间内吸附 SO_2 的总量大于 ACF-PAN 型,即吸附速率 ACF-PAN(Ⅰ)型较大;而 ACF-PAN(Ⅰ)与 ACF-PAN(Ⅱ)型相比,两者氮含量都有所增加,但 ACF-PAN(Ⅱ)型表面随改性引入金属硝酸盐,更增加了活性组分金属氧化物,金属氧化物的存在同样对 SO_2 的吸附更为有利,结果得出 ACF-PAN(Ⅱ)型吸附 SO_2 的速率大于 ACF-PAN(Ⅰ)型吸附 SO_2 的速率。

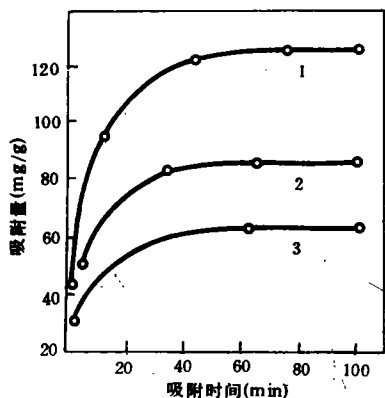


图 10 引入不同活性组分改性的 ACF-PAN

对 SO_2 吸附动力学曲线

1. ACF-PAN(Ⅱ) 2. ACF-PAN(Ⅰ) 3. ACF-PAN

吸附条件同表 3

3 结论

(1)借助红外光谱等技术,进一步证明 PAN 基 ACF 不论是 ACF-PAN 型,还是改性后的 ACF-PAN(Ⅰ)型、(Ⅱ)型,均主要是由类苯环状的六角形碳网组成,同时其表面具有一 COOH 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 等含氮、含氧官能团,正是由于这些极性官能团的存在,使得 PAN 基 ACF 易于吸附极性分子 SO_2 等。

(2)改性处理后的 ACF-PAN(Ⅰ)、ACF-PAN(Ⅱ)型,其 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 的含量有所增加,更有利于使吸附在其活性位上的 SO_2 被氧化为 SO_3 生成硫酸,达到对 SO_2 气体的高效消除。

(3)用金属硝酸盐改性处理的 ACF-PAN(Ⅱ)型除含氮量增加提高吸附 SO_2 能力外,在 ACF 表面结构中引入活性组分金属氧化物亦是强化 ACF 催化吸附 SO_2 能力的另一重要途径。

(4)改性处理后 ACF-PAN 的总比表面积、微孔结构和微孔分布虽各有不同的变化,但作为 SO_2 催化吸附剂时,在相同条件其表观粒径基本一致,导致总趋势是有利于吸附 SO_2 过程的扩散。

参考文献

- 1 逸藤昭男. 科学与工业. 1979, 53(7): 248
- 2 罗德明、刘中正等. 成都科技大学学报. 1993, (4): 1

• 环境信息 •

快速评价产生白血病的危险

据推荐者在希腊雅典大气质量专家讨论会上说,通过测定对苯的环境接触,可以迅速评价产生白血病的危险。来自伦敦的大学学院医院的毒理学家 Simon Wolff 称,他的研究组快要作出这类评价了。自 1990 年 Wolff 首次公布他的假设——白血病与苯接触有联系以来,他已调集一组环境化学家和流行病学家。Wolff 不考虑另一种理论:白血病是由一种未知的病毒或人口大规模迁

移和混合引起的。另一位发言者——波洛尼亚大学肿瘤学教授 Cesare Maltoni,提出了关于汽油芳香族化合物如苯、甲苯和二甲苯致癌性的新近研究结果。他说,甲苯和二甲苯引起的健康问题,至少象那些与苯有关的问题那样重要。他批评那些把无铅汽油说成为“绿色”汽油(欧洲的一种常见做法)的人,因为他们忽略了芳香族污染物。

淮海译自 ES&T, 1994, 28(7): 306A

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Performance of Modified Polyacrylonitrile- based Activated Carbon Fibers for SO₂ Adsorption. Liu Zhongzheng, Cuan Yaquan et al. (Dept. of Environ. Sci., Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 1—5

Polyacrylonitrile-based activated carbon fiber (ACF-PAN) made by the authors in laboratory was modified by adding different active components in order to improve its performance for adsorbing SO₂. Then ACF-PAN and the differently modified ACF-PANs were studied on their performances for SO₂ adsorption. It was found that the modified ACF-PANs had an equilibrium adsorption capacity which was more than 2 times that of ACF-PAN and about 10 times that of activated carbon (ACF-PAN, 62.9mg/g ACF; ACF-PAN (Ⅱ)₁₋₄, 113.6—143.7mg/g ACF; AC, 14.9mg/g AC), and an adsorption rate which was more than that of ACF-PAN, so that such a modification made the capacity of adsorbing SO₂ to be largely increased.

Key words: modification, activated carbon fiber, sulfur dioxide, adsorption, polyacrylonitrile.

Effects of Mercury on Sewage Purification and Physiological Characteristics of Immobilized *Chlorella*. Yan Guo'an, Li Yijian (Dept. of Environ. Sci., Wuhan University 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 6—9

Chlorella vulgaris entrapped in an alginate gel was used to remove NH₄⁺-N and PO₄³⁻-P from wastewaters containing different levels of mercury (Hg²⁺) in laboratory, and the effects of mercury on the removals of nutrient salts and on the physiological features such as chlorophyll- a, photosynthetic intensity, growth and peroxidase activity of the immobilized algae were examined and compared with those of free algae (control). It was found that the immobilized algae had an increased resistance to the toxicity of mercury so that a concentration of 0.2×10^{-6} Hg²⁺ or less did not significantly affect its efficiency in removing the nutrients while allowing the free algae to have a significantly reduced efficiency in removing the nutrients. As the Hg²⁺ concentration increased, the immobilized algae had a gradually decreasing removal of nutrients which was still higher than that of free algae in a wastewater without Hg²⁺. Similarly, the growth, chlorophyll-a content, photosynthetic intensity and peroxidase activity of the immobilized algae decreased with increasing the Hg²⁺ concentration but were still higher than those of free algae.

Key words: mercury, immobilized *Chlorella*, sewage purification, physiological characteristics.

Study on the Optimized Conditions for Entrapping

Anaerobic Activated Sludge in PVA. Min Hang et al. (Dept. of Environ. Sci., Zhejiang University of Agriculture, Hangzhou 310029); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 10—14

The optimized conditions under which anaerobic activated sludge was immobilized with a mixed carrier process using polyvinyl alcohol (PVA) as major entrapping material were studied. The mixed carrier consisted of PVA, 0.15% sodium alginate, 2% Fe (iron powder), 0.3% CaCO₃, and 4% silica gel. It was found that the optimum conditions were the concentration of 8% PVA and the initial concentration of 20% sludge. The pH value of boric acid solution had an effect on the immobilization and the use of sodium carbonate as pH adjusting agent allowed the boric acid in gel solution to have a pH of 6.7 which increased the strength of immobile phase and its activity of producing methane. This mixed carrier process effectively solved the problems that the immobilized cell technology applied in wastewater treatment faced, such as difficulty in forming spherical particles, ease of the particles to be broken, loss of the activity in producing methane, and floatation of the particles upon producing methane.

Key words: PVA, anaerobic aludge, wastewater treatment, conditions for immobilization.

Study on the Transportation and Transformation of Phenol in Saturated Silt Loam. Zhu Wanpeng et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(5), 1994, pp. 15—18

The transportation and transformation of phenol in saturated silt loam were studied by means of batch adsorption, batch biodegradation and dynamic soil column experiments. Longitudinal dispersion coefficient (*D*), adsorption coefficient (*K_a*) and biodegradation coefficient (*K*) were obtained through curve fitting and parameter estimation; *K_a* = 0.112cm³/g, *K* = 0.55d⁻¹. The results indicate that phenol was hard to be adsorbed by the silt loam, readily biodegraded in the soil under an aerobic condition, but less biodegraded under an anaerobic condition. The presences of N and P speeded up biodegradation of phenol. Batch tests usually overestimate the *K_a* values because of the "Solids Effect".

Key words: phenol, silt loam, transportation and transformation.

Relationship of the Contents of Available Trace Elements in Soil to Topographical Units; A Case Study in the Weihui City and Huixian City of the Xinxiang Prefecture, Henan Province. Liu Xiudi and Li Jiyun (Research Center for Eco-Environ. Sci.,