

# 活性炭/聚氨酯海绵的制备工艺与 吸附性能

林云, 梁晓恽\*, 李松原, 吕妍  
(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

**摘要:** 利用物理负载法制备活性炭/聚氨酯海绵(AC/PU)复合材料,探讨了制备工艺中稀释剂挥发温度、时间和胶液质量分数对材料结构的影响,以及材料结构对吸附性能的影响。结果表明,稀释剂挥发温度和时间对材料结构没有明显影响;胶液质量分数越大,材料的活性炭负载量越大。材料负载量越大,床层压降越大,但对活性炭的比表面积没有明显影响。胶液质量分数为 50%时,单位质量的聚氨酯海绵的负载量为 13~15 g/g;当风速达到 12 m/s 时,压降浮动范围为 0.4~0.5 kPa,压降降低了 17%~33%。沥青基活性炭海绵平均吸附量为 0.092 4 g/g。吸附量降低了 32.2%,与粉末活性炭海绵(PAC/PU)相比,穿透吸附量增加了 2.37 倍。

**关键词:** 活性炭;海绵;VOCs;吸附;固定床

中图分类号:TQ106

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)07-0162-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.037

## Preparation of activated carbon/polyurethane sponge and its adsorption property

LIN Yun, LIANG Xiao-yi\*, LI Song-yuan, LV Yan

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The activated carbon/polyurethane sponge (AC/PU) composites are prepared by physical load method. The effects of the volatilization temperature and time of diluents, and the mass concentration of glue during preparation process on the structure of the prepared composites are investigated. As well, the effects of the structure of the prepared composites on the adsorption performance are also studied. The results show that neither volatilization temperature nor time of diluents has significant effect on the composites' structure. The larger the mass concentration of the glue, the larger the activated carbon load amount, and then the greater the bed pressure drop, but the specific surface area of activated carbon is not affected significantly. When the mass concentration of glue is 50%, the load capacity of polyurethane sponge is 13~15 g/g of activated carbon. When the wind speed reaches 12 m·s<sup>-1</sup>, the pressure drop of the bed fluctuates in the range of 0.4~0.5 kPa. Compared to the fixed-bed, the pressure drop in this bed is 17%~33% less. The average adsorption capacity for asphalt-based activated carbon sponge is 0.092 4 g·g<sup>-1</sup>, with a drop of 32.2%. The penetration adsorption capacity of as prepared AC/PU increases 2.37 times compared with the powder activated carbon polyurethane sponge (PAC/PU).

**Key words:** activated carbon; sponge; VOCs; adsorption; fixed-bed

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是一类有机物的统称,也是室内危害人体健康的有害物质<sup>[1]</sup>。VOCs具有多器官多系统毒性,且许多VOCs会损害心血管系统,引起肠胃道紊乱,也是引起人类综合化学敏感反应的主要物质<sup>[2-7]</sup>。部分VOCs被美国和中国的环境保护局列入优先监测物质名录<sup>[8]</sup>。在不同室内环境中检测出有200多种VOCs气体<sup>[9-10]</sup>。对于密闭空间如潜艇,舱室内有上万台仪器设备以及数千米的电缆管路等,其包装大多采用非金属材料,这些都是室内VOCs气体的部分来源。舱室内的空气不能及时更新,无疑对工作人员的健康产生危害<sup>[11]</sup>。对于密闭空间,利用活性炭吸附VOCs是一种常见的手段<sup>[12-13]</sup>。通过

物理吸附的方式,利用活性炭高比表面积的特点,将空气中VOCs质量分数降低到安全数值<sup>[14]</sup>。而传统的固定床做吸附,床层阻力大、能耗大、运行费用高<sup>[15-16]</sup>。市售的粉末活性炭海绵的床层阻力虽小,但是其炭微粒易掉落,易形成空气的颗粒污染。笔者采用球形活性炭来制备活性炭/聚氨酯海绵材料,具有阻力低、不易掉炭的特点,避免了固定床和市售粉末活性炭海绵的弊端,并且具备较高的吸附性能。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料与仪器

实验所用材料和仪器如表1所示。

收稿日期:2017-12-22;修回日期:2018-05-08

作者简介:林云(1992-),女,硕士研究生,研究方向为炭材料,1083153164@qq.com;梁晓恽(1973-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为炭材料,通讯联系人,xyliang@ecust.edu.cn。

表1 实验材料与仪器

名称	型号	生产厂家
球形活性炭	沥青基(LQ)、树脂基(SZ)	自制
苯标准气	500 $\mu\text{L/L}$	上海伟创标准气有限公司
粘接剂 A	—	自制
稀释剂 B	AR	国产
聚氨酯海绵	20 ppi	南通新艺海绵有限公司
气相色谱	GC-2014C	岛津企业管理(中国)有限公司
光学显微镜	SMZ2800	Nikon
氮气吸附仪	QUDRASORB SI	美国康塔仪器公司

## 1.2 吸附材料制备工艺

将粘接剂 A 用稀释剂 B 稀释,将聚氨酯海绵在胶液中浸 3 s 后取出,在不同温度下挥发一段时间后,将活性炭进行负载,室温固化 12 h,去除未粘住的活性炭,记录所负载的炭质量。实验工艺所考虑的因素为稀释剂挥发的温度、时间和胶液的质量分数。

## 1.3 吸附性能实验

### 1.3.1 吸附实验装置

吸附实验装置如图 1 所示。

### 1.3.2 标准曲线的绘制

以苯为溶质,甲苯为溶剂。设置气相色谱检测条件为:气化温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ ,检测器温度为 230 $^{\circ}\text{C}$ ,

(上接第 161 页)

## 3 结论

(1)针对  $\text{C}_4$  烷基化反应的需要设计了连续管式反应系统,反应器比表面积达 1 300  $\text{m}^2/\text{m}^3$  以上,液液非均相传质效果优于 STRATCO 工艺搅拌槽式反应器,为管式反应工艺在  $\text{C}_4$  烷基化反应中的应用提供了技术基础。

(2)在管式反应器上研究了硫酸催化法烷基化反应,获得了连续管式  $\text{C}_4$  烷基化反应最佳工艺条件:当烷烯摩尔比为 15:1,温度为 10 $^{\circ}\text{C}$ ,停留时间为 5 s,酸烃摩尔比为 1:1 时,转化率  $\geq 99\%$ ,TMP 的选择性达 64.2%。

## 参考文献

- [1] Lee L, Harriott P. The kinetics of isobutane alkylation in sulfuric acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development, 1977, 16(3): 282-287.
- [2] Feller A, Lercher J A. Chemistry and technology of isobutane/

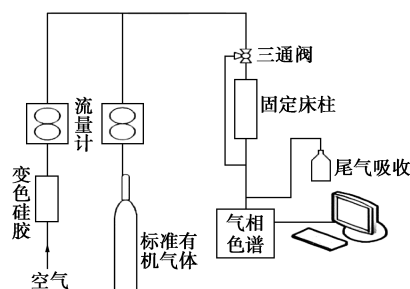


图1 吸附实验装置

柱温为 60 $^{\circ}\text{C}$ 。所得标准曲线为  $y = 6\ 218.4x$ ,  $R^2 = 0.999$ 。

### 1.3.3 吸附实验

设置苯标准气流量为 0.18 L/min,空气流量为 2.42 L/min,总气体流量为 2.6 L/min,则混合气即为吸附 VOCs 气源,苯质量浓度为 130  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。固定床规格为内径 1.05 cm,将制备出的材料裁剪出直径为 1.1 cm 规格的小圆柱形,其高度为 1 cm。吸附实验采用 6 层复合材料叠加方式。实验采用自动采样,每 372 s 取 1 次。

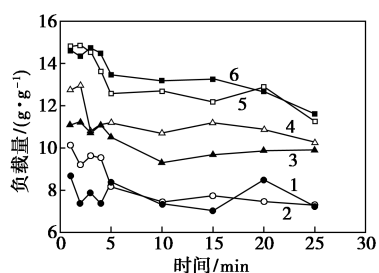
## 2 结果与讨论

### 2.1 稀释剂挥发温度、时间和胶液质量分数对聚氨酯海绵上负载活性炭的影响

复合材料不同工艺条件下的负载量变化情况如图 2 所示。

alkene alkylation catalyzed by liquid and solid acids[J]. Cheminform, 2010, 35(49): 229-295.

- [3] 陈立江,史会兵,赵倩倩.烷基化技术前景及进展[J].广州化工,2017,45(19):1-3.
- [4] Albright L F. Present and future alkylation processes in refineries[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(3): 1409-1413.
- [5] 毕建国.烷基化油生产技术的进展[J].化工进展,2007,26(7): 934-939.
- [6] 高步良.高辛烷值汽油组分生产技术[M].北京:中国石化出版社,2006.
- [7] 宋帮勇,许江,杨利斌,等.异丁烷与丁烯烷基化反应的热力学计算与分析[J].当代化工,2017,46(3): 500-502.
- [8] 何奕工,满征.异丁烷与丁烯烷基化反应的热力学分析[J].燃料化学学报,2006,34(5): 591-594.
- [9] 张启新.STRATCO 硫酸烷基化反应器简介[J].石油化工设备技术,1991,(1): 21-21.
- [10] 郑拥军,谢省宾,刘辉,等.新型硫酸法烷基化反应器的研究[J].精细与专用化学品,2017,25(10): 32-35.
- [11] 高步良.高辛烷值汽油组分生产技术[M].北京:中国石化出版社,2006. ■



1—30%—35℃; 2—30%—25℃; 3—40%—35℃;  
4—40%—25℃; 5—50%—35℃; 6—50%—25℃

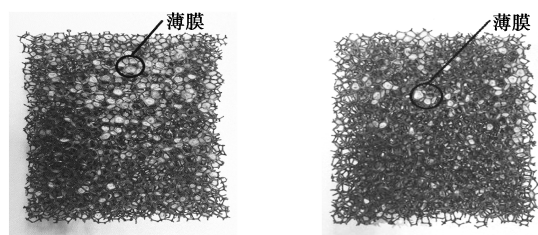
图 2 活性炭负载量随溶剂挥发温度、时间以及胶液质量分数的变化情况

从图 2 中可以看出,胶液质量分数为 50% 时,稀释剂挥发温度在 25℃ 和 35℃ 下,负载量随时间变化曲线上下交织,负载量变化范围为 13~15 g/g,胶液质量分数为 40% 和 30% 也有类似规律。因此,温度对活性炭的负载量没有明显影响。

在胶液质量分数为 50%、25℃ 下,在 0~5 min 内随着挥发时间的延长负载量下降,在 5 min 之后负载量几乎不变。在胶液质量分数为 40% 和 30% 的工艺条件下都呈现同样规律变化。

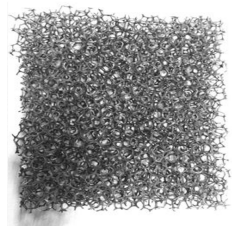
在 25℃ 挥发温度条件下,50% 胶液质量分数的负载量变化曲线置于 40% 之上,30% 的胶液质量分数的负载量置于 40% 之下。在 35℃ 挥发温度下有同样的变化规律。因此,活性炭负载量随着胶液质量分数的降低而降低。胶液质量分数为 50%、40%、30% 时,聚氨酯海绵的负载量分别为 13~15、10~12、7~9 g/g。

以上 3 个因素中,胶液质量分数的影响最大,胶液质量分数越高,活性炭负载量越大,其原因是:



(a) 胶液质量分数为 50%

(b) 胶液质量分数为 40%



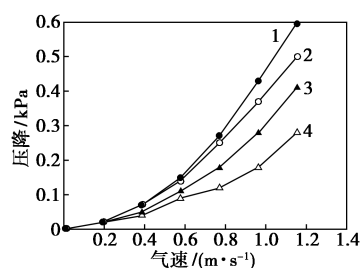
(c) 胶液质量分数为 30%

图 3 溶剂挥发后聚氨酯海绵图

一是胶液质量分数大,单位海绵上胶黏剂量多,粘接牢度大,则所负载的活性炭多;二是胶液的黏度和表面张力大,当胶液中稀释剂挥发后,黏性物质会在海绵的骨架间形成黏性薄膜,从而增加活性炭负载的面积。在 35℃ 下放置 5 min 后的聚氨酯海绵的结构图如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出,海绵上有大量的薄膜;由图 3(b) 可以看出,海绵上有少量的薄膜;由图 3(c) 可以看出,海绵上几乎没有薄膜。

### 2.2 活性炭海绵床层压降

不同活性炭负载量的压降随风速变化情况如图 4 所示。



1—LQ(以沥青基活性炭做固定床); 2—负载量为 14 g/g;  
3—负载量为 11 g/g; 4—负载量为 8 g/g

图 4 不同活性炭负载量的压降随风速变化图

从图 4 可以看出,AC/PU 海绵的压降要比固定床的压降低,并且压降随负载量的降低而降低。在风速为 1.2 m/s 时,负载量分别为 14、11、8 g/g 的 AC/PU 材料压降分别降低 17%、30%、53%。

### 2.3 AC/PU 复合材料孔结构

AC/PU 复合材料的微观结构数据如表 2 所示。

表 2 材料微观结构数据表

样品名称	负载量/ (g·g <sup>-1</sup> )	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
LQ	—	1306	0.598	1227.0	0.521
S50-5 <sup>①</sup>	13	1097	0.506	995.8	0.411
S40-5 <sup>①</sup>	11	1116	0.512	1029.0	0.423
S30-5 <sup>①</sup>	8	1079	0.491	997.8	0.412

注:①计算微观数据各项数值时包含胶黏剂和聚氨酯海绵的质量。

由表 2 可以看出,不同工艺条件下复合材料的孔隙参数相差不大,但其比沥青基活性炭本身的数值小 15%~20%,原因是材料中存在非活性炭物质,如海绵等。根据热重分析,以空气为载气,复合材料在 360℃ 开始失重,沥青基活性炭在 550℃ 开始失重,从 360℃ 到 550℃ 过程的失重可认为是非活性炭

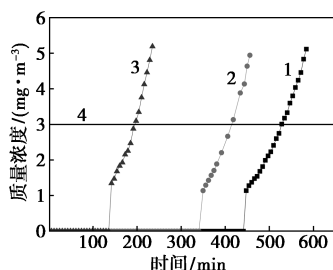
物质的失重,约为20%。将材料的孔参数重新计算,结果如表3所示,由表3可以看出,工艺条件没有明显改变活性炭的微观结构。

表3 材料微观结构数据新表

样品名称	负载量/ (g·g <sup>-1</sup> )	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	总孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	微孔孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
LQ	—	1306	0.598	1227	0.521
S50-5	13	1316	0.607	1195	0.493
S40-5	11	1339	0.614	1235	0.508
S30-5	8	1295	0.589	1197	0.494

## 2.4 吸附性能

本实验中采用苯标准气与空气混合配制成质量浓度为130 mg/m<sup>3</sup>的低浓度苯气体。根据《核潜艇舱室空气组分容许浓度 GJB 11—84 的修订》<sup>[17]</sup>中颁布的苯在核潜艇室内容许的质量浓度为3 mg/m<sup>3</sup>。则本实验规定穿透质量浓度为3 mg/m<sup>3</sup>,对应的吸附时间为穿透时间,对应的吸附量为穿透吸附量。样品S30-5、S40-5、S50-5的有效吸附曲线如图5所示。



1—LQ50-5(吸附量为14 g/g); 2—LQ40-5(吸附量为11 g/g);  
3—LQ30-5(吸附量为8 g/g); 4—穿透质量浓度为3 mg/m<sup>3</sup>

图5 不同负载量的样品有效吸附曲线

活性炭海绵的单位吸附量计算式为:

$$q = [Q \int_{t_1}^{t_2} (C_0 - C_1) dt] / m \quad (1)$$

其中: $q$ 为单位质量的活性炭海绵吸附吸附质的量, g/g; $Q$ 为总气体流量, m<sup>3</sup>/min; $C_0$ 为进气质量浓度, mg/m<sup>3</sup>; $C_1$ 为出气质量浓度, mg/m<sup>3</sup>; $t_1$ 为开始吸附时间, min; $t_2$ 为吸附穿透时间, min; $m$ 为活性炭海绵有效吸附质的质量, g。

活性炭负载量为14 g/g样品的穿透时间为529 min,穿透吸附量为0.092 4 g/g;活性炭负载量为11 g/g样品穿透时间为419 min,穿透吸附量为0.080 3 g/g;活性炭负载量为8 g/g样品穿透时间为198 min,穿透吸附量为0.064 0 g/g。

聚氨酯海绵上活性炭负载量越高,同样床层高

度的复合材料穿透时间越长。由于负载量的增加,同床层高度下的活性炭质量增加,则穿透时间增加。

从BET数据显示,不同负载量样品的比表面积、孔容相差不大,理论上最终的苯的吸附量相差无几。但由于本实验中只考量了穿透浓度,结果表明,复合材料对苯气体穿透吸附量随着活性炭的负载量的增加而增加,如图6所示。本实验已规定吸附温度、压力、总气体流量和进气浓度一样,那么造成这种差异在于材料结构的差异。吸附速度是由3个基本过程的速度控制:①传质速度;②扩散速度;③吸附速度。一般过程③的吸附速度很快,因此总的吸附速度取决于过程①和②<sup>[18]</sup>。影响过程②的因素有孔道的直径和吸附质分子的平均自由程,这2个因素在本实验中一致。则最终影响吸附速度的就是过程①。

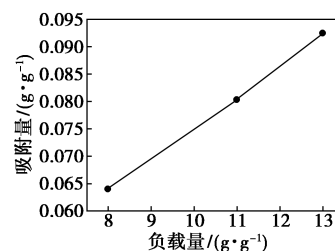


图6 穿透吸附量随负载量变化图

吸附质在流体界面膜内的移动速度 $N$ (g/s)为:

$$N = kA(C_0 - C_1) \quad (2)$$

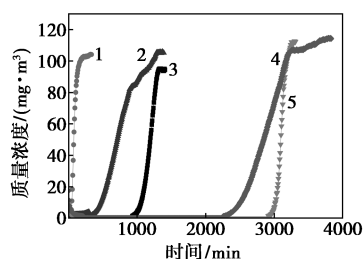
其中: $k$ 为物质传质系数, cm/s; $A$ 为活性炭的外表面积(传质外表面积), cm<sup>2</sup>; $C_0$ 为气流的吸附质质量浓度, g/cm<sup>3</sup>; $C_1$ 为活性炭表面的吸附质质量浓度, g/cm<sup>3</sup>。

$C_0$ 与 $C_1$ 为同等变量。对于同样床层高度,活性炭负载量越大,传质外表面积 $A$ 越大。活性炭负载量越大,则床层空隙率越小,气物流过床层通道的当量直径越小,所以气体在吸附质表面穿过的速度越大。且气体流速越大,传质系数 $k$ 越大<sup>[19-20]</sup>。综上所述,在温度、压力、进气浓度和总气体流量一致条件下,活性炭负载量越大,导致传质外表面积 $A$ 和物质传质系数 $k$ 越大,所以吸附质的传质速度越大,从而活性炭海绵的穿透吸附量越大。

## 2.5 活性炭海绵与固定床吸附性能对比

将沥青基和树脂基的活性炭/聚氨酯海绵与固定床和粉末活性炭海绵(PAC/PU)进行对比吸附实验,结果如图7所示。

50%胶液质量分数制备的沥青基活性炭海绵平均穿透吸附量为0.101 g/g,平均穿透时间为



1—粉末活性炭海绵;2—LQ50-5;3—LQ;4—SZ50-5;5—SZ

图 7 不同活性炭吸附曲线对比图

594 min。沥青基活性炭固定床的有效吸附量为 0.149 g/g, 穿透时间为 983 min。而粉末活性炭海绵的吸附量为 0.030 g/g, 穿透时间为 37 min。沥青基活性炭海绵与固定床相比, 穿透时间减少, 吸附量降低 32.2%。而与粉末活性炭海绵相比, 其穿透时间和吸附量都大大增加, 吸附量可增加 2.37 倍。

50%胶液质量分数制备的树脂基活性炭海绵的穿透吸附量为 0.267 g/g, 穿透时间为 2360 min。树脂基活性炭固定床的有效吸附量为 0.360 g/g, 穿透时间为 2970 min。穿透吸附量与固定床相比减少了 25.8%, 而吸附量比粉末活性炭海绵增加 7.9 倍。

沥青基和树脂基活性炭海绵的吸附性能比固定床稍差, 原因在于海绵结构改变了其吸附动力学, 活性炭海绵结构中孔隙率大于固定床孔隙率, 气体分子穿过床层的阻力小, 使得气体未经吸附而直接跑出床层的概率大大增加。最终导致活性炭海绵的穿透时间和吸附量都低于固定床。

### 3 结论

采用物理负载法将活性炭负载在聚氨酯海绵上, 并对压降、孔结构、吸附性能进行研究, 结论如下:

(1) 活性炭/聚氨酯海绵制备过程中, 胶液的质量分数是影响活性炭负载量的主要因素, 且胶液质量分数越高, 活性炭负载量越大。胶液质量分数为 50%、40%、30% 时, 活性炭负载量分别是 13~15、10~12、7~9 g/g。

(2) 活性炭/聚氨酯海绵的活性炭负载量越大, 床层压降越大, 且小于固定床压降。在风速为 1.2 m/s, 负载量为 14、11、8 g/g 的复合材料压降分别降低 10%、30%、53%。

(3) 不同工艺条件对复合材料的孔结构没有影响。

(4) 沥青基复合材料的活性炭负载量越大, 床层的穿透时间越长, 穿透吸附量越大。与粉末活性炭海绵相比, 其穿透时间和穿透吸附量都大大增加; 与固定床相比, 穿透时间减少, 吸附量降低, 树脂基活性炭海绵同样也呈现出同样结论。

### 参考文献

- [1] 银爱君, 邓启发. 室内空气污染的来源及控制措施[J]. 环境与发展, 2010, 22(3): 102-104.
- [2] 伊冰. 室内空气污染与健康[M]. 北京: 化学工业出版社环境科学与工程出版中心, 2003.
- [3] Mumtaz M M, Ray M, Crowell S R, et al. Translational research to develop a human PBPK models tool kit-volatile organic compounds (VOCs) [J]. Journal of Toxicology & Environmental Health Part A, 2012, 75(1): 6-24.
- [4] Wang F, Li C, Liu W, et al. Effect of exposure to volatile organic compounds (VOCs) on airway inflammatory response in mice[J]. Journal of Toxicological Sciences, 2012, 37(4): 739-48.
- [5] Purcell R Y, Shareef G S, Corporation J. Handbook of control technologies for hazardous air pollutants[M]. United States: Science Information Resource Center, 1900.
- [6] Vermeulen N P E, Coleman M D. Environmental toxicology and pharmacology publishes the results of studies concerning toxic and pharmacological effects of (human and veterinary) dru [J]. Environmental Toxicology & Pharmacology, 2009, 27(2): 293-297.
- [7] Jones A P. Indoor air quality and health[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(28): 4535-4564.
- [8] 银爱君, 邓启发. 室内空气污染的来源及控制措施[J]. 环境与发展, 2010, 22(3): 102-104.
- [9] 陈清, 余刚, 张彭义. 室内空气中挥发性有机物的污染及其控制[J]. 上海环境科学, 2001(12): 616-620.
- [10] 陈根年. 密闭环境中有害气体控制技术[J]. 舰船科学技术, 1995(1): 62-65.
- [11] 冯林平, 陶冶, 刘培英. 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化材料在潜艇舱室空气净化中的应用前景[J]. 舰船科学技术, 2004, 26(6): 70-72.
- [12] Song Y H, Kim S J, Choi K I, et al. Effects of adsorption and temperature on a nonthermal plasma process for removing VOCs [J]. Journal of Electrostatics, 2002, 55(2): 189-201.
- [13] Chiang Y C, Chiang P C, Huang C P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon [J]. Carbon, 2001, 39(4): 523-534.
- [14] Khan F I, Ghoshal A K. Removal of volatile organic compounds from polluted air [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000, 13(6): 527-545.
- [15] 汤华民, 李江存, 舒一兰. 活性炭材料在空气净化中的应用[C]. 公共安全中的化学问题研究进展, 2011: 174-178.
- [16] 李守信, 金平, 张文智, 等. 采用活性炭纤维吸附装置回收 VOC 的优点分析[J]. 化工环保, 2004, 24(s1): 274-276.
- [17] 郭丰涛, 刘忠权, 陈国根, 等. 核潜艇舱室空气组份容许浓度 GJB 11—84 的修订[J]. 海军医学杂志, 1999, 20(1): 19-23.
- [18] 近藤藤一. 吸附科学[M]. 李国希, 译. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 103-105.
- [19] 宋颖娟, 党明岩, 王鼎雯. 活性炭固定床吸附苯蒸汽的数值模拟[J]. 沈阳理工大学学报, 2017, 36(2): 88-92.
- [20] 吴红亮. 活性炭吸附分离苯蒸汽的数学模拟[D]. 大连: 大连理工大学, 2011. ■