



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102712012 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201180005914. 1

代理人 赵蓉民 陆惠中

(22) 申请日 2011. 01. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B05D 7/00 (2006. 01)

61/297, 704 2010. 01. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/022163 2011. 01. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02011/091329 EN 2011. 07. 28

(71) 申请人 应用纳米结构方案公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 T·K·沙 H·C·马来茨基

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
11245

权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 3 页

(54) 发明名称

利用可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料作为移动过滤介质的过滤系统以及与其有关方法

(57) 摘要

本文描述了含有过滤介质的过滤系统以及与其有关的方法。过滤系统包括可缠绕长度的多条纤维, 其中, 纤维是碳纳米管并入的纤维材料。过滤系统可用卷对卷处理进行操作, 或者以连续方式进行操作, 以从液体介质中吸附疏水材料。过滤系统还包括从过滤介质中除去疏水材料的各种装置, 包括压辊和化学萃取浴。可用过滤系统处理的示例性液体介质包括, 例如混合在水相中的疏水材料、双层 (例如, 油 - 水双层)、地下地层中的油、含痕量有机污染物或痕量有机化合物的水源和发酵液。



1. 过滤系统,包括:

包含多条可缠绕长度的纤维的过滤介质,所述多条可缠绕长度的纤维包含碳纳米管并入的纤维材料。

2. 权利要求1所述的过滤系统,其中所述多条纤维包括选自以下的形式:纺线、纤维丝束、带材、编织物、织造织物、非织造织物、纤维板片和纤维垫。

3. 权利要求1所述的过滤系统,进一步包括:

至少一个浸渍辊和至少一个对齐辊。

4. 权利要求1所述的过滤系统,进一步包括:

卷对卷处理系统,其包括第一卷和第二卷;

其中所述过滤介质从所述第一卷被运输到所述第二卷。

5. 权利要求1所述的过滤系统,其中所述过滤介质包括在多个辊上被连续运输的闭环结构。

6. 权利要求1所述的过滤系统,进一步包括:

至少一个压辊,通过所述压辊运输所述过滤介质。

7. 权利要求6所述的过滤系统,进一步包括:

至少一个收集装置,其可操作地用于隔离在所述至少一个压辊处从所述过滤介质去除的任何液体。

8. 权利要求6所述的过滤系统,进一步包括:

至少一个化学萃取浴,通过所述化学萃取浴运输所述过滤介质。

9. 权利要求8所述的过滤系统,进一步包括:

至少一个收集装置,其可操作地用于隔离在所述至少一个压辊处从所述过滤介质去除的任何液体。

10. 权利要求1所述的过滤系统,进一步包括:

至少一个化学萃取浴,通过所述化学萃取浴运输所述过滤介质。

11. 过滤系统,包括:

卷对卷处理系统,其包括第一卷和第二卷;

过滤介质,其与所述卷对卷处理系统连接;

其中所述过滤介质包括多条连续长度的纤维,所述多条连续长度的纤维包含碳纳米管并入的纤维材料;

至少一个对齐辊和至少一个浸渍辊,依靠它们所述过滤介质被张紧;和

至少一个压辊,通过所述压辊运输所述过滤介质。

12. 权利要求11所述的过滤系统,其中所述多条纤维包含选自下列的形式:纺线、纤维丝束、带材、编织物、织造织物、非织造织物、纤维板片和纤维垫。

13. 权利要求11所述的过滤系统,进一步包括:

至少一个收集装置,其可操作地用于隔离在所述至少一个压辊处从所述过滤介质去除的任何液体。

14. 权利要求11所述的过滤系统,进一步包括:

至少一个化学萃取浴,通过所述化学萃取浴运输所述过滤介质。

15. 权利要求14所述的过滤系统,进一步包括:

至少一个收集装置,其可操作地用于隔离在所述至少一个压辊处从所述过滤介质去除的任何液体。

16. 方法,包括:

提供包含多条可缠绕长度的纤维的过滤介质,所述多条可缠绕长度的纤维包含碳纳米管并入的纤维材料;

运输所述过滤介质通过包含疏水材料的液体介质;

从所述液体介质吸附至少部分所述疏水材料到所述过滤介质上;和

在吸附所述疏水材料之后,运输所述过滤介质通过至少一个压辊。

17. 权利要求 16 所述的方法,进一步包括:

将在所述至少一个压辊去除的任何疏水材料隔离在收集装置中。

18. 权利要求 16 所述的方法,其中所述多条纤维包括选自下列的形式:纺线、纤维丝束、带材、编织物、织造织物、非织造织物、纤维板片和纤维垫。

19. 权利要求 16 所述的方法,其中运输所述过滤介质通过液体介质包括使所述过滤介质在至少一个对齐辊和至少一个浸渍辊上经过。

20. 权利要求 16 所述的方法,其中所述过滤介质在卷对卷处理系统中第一卷和第二卷之间被运输。

21. 权利要求 16 所述的方法,其中所述过滤介质包括在多个辊上被连续运输的闭环结构。

22. 权利要求 16 所述的方法,进一步包括:

在吸附所述疏水材料之后,运输所述过滤介质通过至少一个化学萃取浴。

23. 权利要求 22 所述的方法,进一步包括:

将在所述至少一个压辊去除的任何疏水材料隔离在收集装置中。

24. 权利要求 16 所述的方法,其中所述液体介质包含含有混合疏水材料的水相。

25. 权利要求 24 所述的方法,其中所述混合疏水材料包含油。

26. 权利要求 16 所述的方法,其中所述液体介质包含双层。

27. 权利要求 26 所述的方法,其中所述双层包含油-水双层。

28. 权利要求 16 所述的方法,其中所述液体介质包含地下地层中的油。

29. 权利要求 16 所述的方法,其中所述液体介质包含含有痕量有机污染物的水源。

30. 权利要求 16 所述的方法,其中所述液体介质包含发酵液。

31. 方法,包括:

提供包含多条可缠绕长度的纤维的过滤介质,所述多条可缠绕长度的纤维包含碳纳米管并入的纤维材料,所述过滤介质连接于包含第一卷和第二卷的卷对卷处理系统;

运输所述过滤介质通过包含疏水材料的液体介质;

从所述液体介质吸附至少部分所述疏水材料到所述过滤介质上;

在吸附所述疏水材料之后,运输所述过滤介质通过至少一个压辊;和

将在所述至少一个压辊去除的任何疏水材料隔离在收集装置中。

32. 权利要求 31 所述的方法,进一步包括:

在吸附所述疏水材料之后,运输所述过滤介质通过至少一个化学萃取浴。

33. 权利要求 31 所述的方法,其中所述多条纤维包括选自下列的形式:纺线、纤维丝

束、带材、编织物、织造织物、非织造织物、纤维板片和纤维垫。

34. 权利要求 31 所述的方法,其中运输所述过滤介质通过液体介质包括使所述过滤介质在至少一个对齐辊和至少一个浸渍辊上经过。

35. 方法,包括:

提供包含多条可缠绕长度的纤维的过滤介质,所述多条可缠绕长度的纤维包含碳纳米管并入的纤维材料;

运输所述过滤介质通过包含痕量疏水性化合物的液体介质;

从所述液体介质吸附至少部分所述痕量疏水化合物到所述过滤介质上;和

从所述过滤介质分离所述痕量疏水化合物。

利用可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料作为移动过滤介质的过滤系统以及与其有关方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请按照 35U. S. C. § 119 要求 2010 年 1 月 22 日提交的美国临时专利申请序号 61/297, 704 的优先权权益, 其通过引用以其整体被并入本文。本申请也与美国专利申请序号 12/611, 073、12/611, 101 和 12/611, 103 相关, 其均在 2009 年 11 月 2 日提交。

[0003] 关于联邦政府资助的研究或开发的声明

[0004] 不适用。

发明领域

[0005] 本发明一般涉及过滤, 更具体而言, 涉及利用碳纳米管的过滤。

[0006] 发明背景

[0007] 将疏水材料(例如, 油和类似的石油化学产品、环境污染物、痕量物质、溶剂和类似的疏水有机化合物)从各种液体介质中除去的能力是各种应用的特征, 所述应用包括, 例如油萃取和分离、环境修复、水净化、危险物质去除和痕量有机化合物的分离/净化。用于从液体介质去除疏水材料的典型吸附材料(sorption material)本身是对其它疏水化合物有亲和性的疏水化合物。

[0008] 材料吸附疏水材料的效率通常被表示为吸附的疏水材料质量与产生的吸附材料质量的比率。该比率在本文中被称为吸附能力。用于从液体介质去除疏水材料的常规吸附材料常常显示约 20 或更低的吸附能力。即, 吸附材料能够吸附疏水材料的量高达吸附材料的质量的约 20 倍。大部分常规吸附材料以批量方式被应用, 而不是在连续或接近连续的方法中被应用。

[0009] 由于它们的疏水特性, 每单位质量的碳纳米管能够吸附大量的疏水材料。据报道, 碳纳米管可以吸附高达它们重量约 180 倍的某些疏水材料。尽管碳纳米管的吸附能力高, 但高生产成本已经阻止了它们在大部分应用——包括涉及从液体介质除去疏水材料的那些应用——的商业发展。像更常规的吸附材料一样, 碳纳米管迄今为止仅被用于分批方式吸附疏水材料。

[0010] 鉴于上述情况, 对疏水材料具有高吸附能力的新的吸附材料在本领域中将有实质性益处。这种吸附材料可用于各种过滤工艺, 以从液体介质除去并分离疏水材料。理想地, 用于制备这些吸附材料的方法能够以这样的规模被实施, 所述规模足以使得它们能够以低成本广泛应用于需要从液体介质除去疏水材料的各种应用中。另外, 在连续或接近连续的方法中利用这些吸附材料的能力会大大促进使用它们的容易性并提高可以从各种液体介质除去疏水材料的速度。本发明正好满足这些需要, 而且还提供有关的优势。

发明内容

[0011] 在一些实施方式中, 本文描述的过滤系统包括移动过滤介质, 其含有多条可缠绕长度的纤维, 其中所述纤维是碳纳米管并入的纤维材料。

[0012] 在一些实施方式中,本文描述的过滤系统包括包含第一卷和第二卷的卷对卷(reel-to-reel)处理系统、与卷对卷处理系统连接的移动过滤介质、至少一个对齐辊(alignment roller)和至少一个浸渍辊,依靠该浸渍辊和对齐辊移动过滤介质被张紧、以及至少一个压辊,通过该压辊移动过滤介质被运输。移动过滤介质含有多条连续长度的纤维,其中纤维是碳纳米管并入的纤维材料。

[0013] 在一些实施方式中,本文描述的方法包括提供含有多条可缠绕长度的纤维的移动过滤介质,其中所述纤维是碳纳米管并入的纤维材料;运输移动过滤介质通过含有疏水材料的液体介质;从液体介质吸附至少部分疏水材料到移动过滤介质上;和在吸附疏水材料之后运输移动过滤介质通过至少一个压辊。

[0014] 在一些实施方式中,本文描述的方法包括提供含有多条有可缠绕长度的纤维的移动过滤介质,其与含有第一卷和第二卷的卷对卷处理系统连接,其中纤维是碳纳米管并入的纤维材料;运输移动过滤介质通过含有疏水材料的液体介质;从液体介质吸附至少部分疏水材料到移动过滤介质上;在吸附疏水材料之后运输移动过滤介质通过至少一个压辊;和隔离在收集装置中的至少一个压辊处去除的任何疏水材料。

[0015] 在一些实施方式中,本文描述的方法包括提供含有多条可缠绕长度的纤维的移动过滤介质,其中所述纤维是碳纳米管并入的纤维材料;运输移动过滤介质通过含痕量疏水化合物的液体介质;从液体介质吸附至少部分痕量疏水化合物到移动过滤介质上;和从移动过滤介质分离所述痕量疏水化合物。

[0016] 以上概述了本公开内容的相当广泛的特征,以使下面的详细描述可以被更好地理解。本公开内容的另外的特征和优势将在下文中进行描述,其形成权利要求书的主题。

附图简介

[0017] 为了更完整地理解本公开内容及其优势,现在参考以下描述结合描述本公开内容具体实施方式的附图,其中:

[0018] 图 1 显示已经并入到碳纤维的碳纳米管的示例性 TEM 图像;

[0019] 图 2 显示已经并入有碳纳米管的碳纤维的示例性 SEM 图像,其中,碳纳米管在 40 μm 的目标长度的 +20% 之内;

[0020] 图 3 显示用于碳纳米管并入的纤维材料移动过滤介质的、含有卷对卷处理系统的过滤系统的示例性实施方式的示意图;

[0021] 图 4 显示用于碳纳米管并入的纤维材料移动过滤介质的、含有卷对卷处理系统的过滤系统的可选示例性实施方式的示意图;

[0022] 图 5 显示碳纳米管并入的纤维材料移动过滤介质的含有连续环路(continuous loop)的示例性过滤系统的示意图;和

[0023] 图 6 显示碳纳米管并入的碳纤维的织造织物的示例性 SEM 图像。

[0024] 发明详述

[0025] 本公开内容部分涉及含有移动过滤介质的过滤系统,其中,移动过滤介质含有多条可缠绕长度的纤维。本公开内容也部分涉及利用移动过滤介质的过滤方法和痕量化合物分离方法,其中移动过滤介质含有多条可缠绕长度的纤维。根据本文的实施方式,可缠绕长度的纤维是碳纳米管并入的纤维材料。

[0026] 已经并入有碳纳米管的纤维材料,包括碳纤维、陶瓷纤维、金属纤维、玻璃纤维和有机纤维(例如,芳族聚酰胺纤维)描述在申请人的共同未决美国专利申请 12/611,073、12/611,101 和 12/611,103——2009 年 11 月 2 日提交,以及 12/938,328——2010 年 11 月 2 日提交,其均通过引用以其整体被并入本文。图 1 显示已经并入碳纤维的碳纳米管的示例性 TEM 图像。图 2 显示已经并入有碳纳米管的碳纤维的示例性 SEM 图像,其中碳纳米管在 40 μm 的目标长度的 +20% 之内。在图 1 和 2 的图像中,碳纳米管是多壁碳纳米管,尽管任何类型的碳纳米管,如单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和具有两个以上壁的多壁碳纳米管可用于本文的各种实施方式中。

[0027] 如本文中所使用的,术语“并入的”意思是结合的,而“并入”是指结合的过程。因此,碳纳米管并入的纤维材料指其上结合碳纳米管的纤维材料。碳纳米管与纤维材料的结合可以包括机械连接(machanical attachment)、共价结合、离子结合、 $\pi-\pi$ 相互作用和/或范德华力-介导的(mediated)物理吸附。在一些实施方式中,碳纳米管被直接结合到纤维材料。在其它实施方式中,碳纳米管通过隔离涂层(barrier coating)和/或用于介导碳纳米管生长的催化纳米颗粒与纤维材料间接结合。其中,碳纳米管被并入到纤维材料的具体方式可被称为结合基序(bonding motif)。

[0028] 如本文中所使用的,术语“可缠绕长度”或“可缠绕维度”等同地指这样的纤维材料,其具有至少一个长度不被限制的维度,从而允许纤维材料在并入有碳纳米管之后储存在卷轴(spool)或者心轴(mandrel)上。“可缠绕长度”或“可缠绕维度”的纤维材料具有至少一个这样的维度,该维度指示使用分批或者连续处理,以使碳纳米管并入到纤维材料。

[0029] 另外,“可缠绕长度”或“可缠绕维度”碳纳米管并入的纤维材料可用于各种连续或接近连续的过滤系统以及本文描述的方法中。通常,如果纤维材料长度大于约 1.5 英尺,本公开内容的碳纳米管并入的纤维材料就具有可缠绕长度。在本文的一些实施方式中,可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料的长度大于约 100 英尺。在其它实施方式中,可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料的长度大于约 1,000 英尺。在再其它的实施方式中,可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料的长度大于约 10,000 英尺,或者长度大于约 25,000 英尺。

[0030] 如本文中所使用的,术语“连续的”指以不被中断的方式操作的工艺。

[0031] 如本文中所使用的,术语“接近连续的”指以基本上不被中断的方式操作的工艺。即,该工艺在至少大部分工艺时间以连续方式操作,仅需要最少的中断用于工艺维护(process maintenance)。

[0032] 如本文中所使用的,术语“吸附(sorption)”、“吸附(sorb)”、“吸附(sorbing)”及其衍生词指吸收(asorption)和吸附(asorption)的物理过程。

[0033] 如本文中所使用的,术语“运输(transport)”、“运输(transporting)”及其衍生词指被从第一位置转移到第二位置的过程。

[0034] 如本文中所使用的,术语“疏水的”指基本上不溶于水的材料。然而,疏水材料可以少量地与水或其它水性介质混合或微溶于水或其它水性介质,以产生被溶解的外观。

[0035] 如本文中所使用的,术语“油”通常指石油产品,包括原油、精制油、汽油、柴油和类似的石油衍生物。

[0036] 如本文中所使用的,术语“纳米颗粒”指以当量球体直径计直径在大约 0.1nm 和约 100nm 之间的颗粒,尽管纳米颗粒的形状不必是球形的。

[0037] 如本文中所使用的,术语“上浆剂”、“上浆材料”或“上浆”共同指的是这样的材料:所述材料作为涂层用在纤维的制造中,以保护纤维材料的完整性、提供与纤维材料增强的界面相互作用、和 / 或改变和 / 或增强纤维材料的特定物理性能。

[0038] 如本文中所使用的,术语“过渡金属”是指周期表(第 3 到 12 族)d 区中的任何元素或者元素合金,并且,术语“过渡金属盐”指任何过渡金属化合物,如例如,过渡金属氧化物、碳化物、氮化物等等。适合用于使碳纳米管并入到纤维材料的示例性过渡金属催化纳米颗粒包括,例如, Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au、Ag、其合金、其盐及其混合物。

[0039] 如本文中所使用的,术语“长度一致”指这样的情形,其中,对于在大约 $1\mu\text{m}$ 至大约 $500\mu\text{m}$ 之间范围的碳纳米管长度,并入到纤维材料的碳纳米管的长度的公差是全部碳纳米管长度加减小约 20% 或者更少。在非常短的碳纳米管长度(例如,约 $1\mu\text{m}$ 至约 $4\mu\text{m}$)下,公差可以加或减约 $1\mu\text{m}$,即,稍微多于碳纳米管总长度的约 20%。

[0040] 如本文中所使用的,术语“密度分布一致”是指这样的状况,其中纤维材料上的碳纳米管覆盖密度的公差是加或减被碳纳米管覆盖的纤维材料表面积的约 10% 覆盖率。

[0041] 碳纳米管的疏水性和大的有效表面积使得这些材料适于水过滤应用和其它萃取工艺,如例如,从水或类似水相中除去疏水材料(例如,油)。尽管碳纳米管对疏水材料具有极好的吸附特性,但生产成本已经限制它们在该领域和其它领域中的实施。不利于碳纳米管作为过滤介质的另一个重要因素是迄今还没有发现以连续方式利用它们的吸附特性的方法。具体地,一旦一定量的碳纳米管已经吸附了一定量的、足以达到其吸附能力的疏水材料,用新碳纳米管替换用过的碳纳米管以使过滤过程继续进行迄今为止是必要的。

[0042] 通过利用可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料以连续或接近连续地除去疏水材料,本文描述的过滤系统和方法以碳纳米管作为过滤介质克服了这些固有的问题。可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料可相对廉价地产生,其中纤维材料用作坚固的基底,以使碳纳米管在其上生长。甚至更重要地,纤维材料允许碳纳米管在本发明的过滤系统和方法中被容易地操作。具体地,被吸附到碳纳米管并入的纤维材料上的疏水材料可以容易地除去,并且,碳纳米管并入的纤维材料此后再生,用于另外的疏水材料去除工艺。

[0043] 另外,碳纳米管并入的纤维材料上的并入的碳纳米管提供大的表面积,用于从液体介质吸附疏水化合物。此外,通过运输碳纳米管并入的纤维材料通过液体介质,用于吸附的有效表面积可进一步由于可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料而增加(加倍, multiplied)。

[0044] 在一些实施方式中,本文描述的过滤系统包括含有多条可缠绕长度的纤维的移动过滤介质,其中所述纤维是碳纳米管并入的纤维材料。

[0045] 在一些实施方式中,本文描述的过滤系统包括多个辊,在该辊上,移动过滤介质被运输。多个辊可引导移动过滤介质通过过滤系统,以及在其中提供张紧。另外,多个辊可用于将移动过滤介质安置在被过滤系统处理的液体介质中。在一些实施方式中,过滤系统包括至少一个浸渍辊和至少一个对齐辊。如本文所述,接触被处理的液体介质发生在至少一个浸渍辊处。在一些实施方式中,至少一个浸渍辊的深度定位可以变化。在这种实施方式中,移动过滤介质与液体介质的接触时间可以通过调整至少一个浸渍辊的深度定位而变化。

[0046] 在各种实施方式中,本文描述的过滤系统包括用于除去吸附到移动过滤介质的疏

水材料的物理和 / 或化学手段。用于除去吸附的疏水材料的物理手段包括,例如能够从移动过滤介质蒸发、升华、压或挤吸附的疏水材料的任何装置或工艺。用于除去吸附的疏水材料的化学手段包括,例如溶剂萃取浴和处理溶液,该处理溶液与吸附的疏水材料进行化学反应,以将它们转变成更容易去除的形式。通常,化学处理溶液被选择,以便它们与碳纳米管和 / 或它们并入其中的纤维材料不起反应。在一些实施方式中,过滤系统包括至少一个压辊,通过该压辊,移动过滤介质被运输。在一些实施方式中,过滤系统包括至少一个化学萃取浴,通过该化学萃取浴,移动过滤介质被运输。在一些实施方式中,过滤系统包括至少一个压辊和至少一个化学萃取浴,通过该压辊和化学萃取浴,移动过滤介质被运输。

[0047] 在各种实施方式中,过滤系统还可包括至少一个收集装置,其可操作地用于在至少一个压辊处隔离从移动过滤介质去除的任何液体。由至少一个收集装置隔离的液体可以包括,例如从液体介质去除的疏水材料、保持吸附到移动过滤介质的残留液体介质,和 / 或来自化学萃取浴的保持吸附到移动过滤介质的残留溶剂或试剂。示例性收集装置可以包括,例如收集盘 (catch pan)、储存槽、分离容器以及类似物。

[0048] 在一些实施方式中,过滤系统还包括含有第一卷和第二卷的卷对卷处理系统。通常,第一卷是输出卷 (payout reel),而第二卷是摄取卷 (takeup reel),以便移动过滤介质从第一卷被运输到第二卷。取决于第一卷和第二卷的尺寸以及所选择的碳纳米管并入的纤维材料的连续长度,本发明的过滤系统可以以接近连续的方式被操作,以处理液体介质,从中除去疏水材料。如本领域普通技术人员将认识到的,当使用较长可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料时,本发明的过滤系统可在发生中断以替换移动过滤介质之前被操作较长的时间段。在替换移动过滤介质过程中,输出卷和摄取卷可被简单地颠倒,以便重复利用移动过滤介质,或者移动过滤介质可以被碳纳米管并入的纤维材料新的部分替换,以继续进行过滤过程。如果移动过滤介质没有立即被再引入到过滤系统,则摄取卷上的过滤介质可被储存用于稍后使用,被进一步处理以从中除去疏水材料或者被丢弃。尽管本公开内容的许多益处之一是再利用移动过滤介质的能力,但移动过滤介质可被丢弃,尤其在吸附特性已经下降到期望水平以下或者在纤维材料被损坏或者处于断裂危险中的情况下。

[0049] 在一些实施方式中,移动过滤介质的形式为连续环路结构,其在多个辊上被连续运输。辊被用于使移动过滤介质连续循环通过本发明过滤系统。在包含连续环路形式的过滤介质的实施方式中实现了若干优势。首先,连续环路移动过滤介质允许过滤系统以充分连续的方式被操作,同时可以预见用于仅常规维护的操作停止 (operational shutdown)。其次,连续环路移动过滤介质允许使用短得多的可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料,从而降低碳纳米管生产成本,并允许在过滤系统中实现空间节约。

[0050] 在一些实施方式中,本文描述的过滤系统包括含有第一卷和第二卷的卷对卷处理系统、与卷对卷处理系统连接的移动过滤介质、至少一个对齐辊和依靠其移动过滤介质被张紧的至少一个浸渍辊以及通过其移动过滤介质被运输的至少一个压辊。移动过滤介质含有多条连续长度的纤维,其中,所述纤维是碳纳米管并入的纤维材料。

[0051] 图 3 显示用于碳纳米管并入的纤维材料移动过滤介质的、含有卷对卷处理系统的过滤系统的示例性实施方式的示意图。过滤系统 1 包含可缠绕长度的碳纳米管并入的纤维材料 2,其连接在输出卷 3 和摄取卷 4 之间。碳纳米管并入的纤维材料 2 接触含有疏水材料上层 6 和水性下层 7 的双层液体介质 5,同时被运输通过对齐辊 8 和 8' 以及浸渍辊 9 和

9'。尤其地,碳纳米管并入的纤维材料 2 接触疏水材料上层 6,同时依靠浸渍辊 9 和 9'被张紧。

[0052] 尽管图 3 已经显示具有四个对齐辊 8 和 8'以及三个浸渍辊 9 和 9'的过滤系统 1,但任何数目的对齐辊和浸渍辊均可用于构建本发明过滤系统。根据过滤系统 1 的尺寸和碳纳米管并入的纤维材料 2 与双层液体介质 5 的期望接触时间,浸渍辊的数目可以被调整,以使接触时间改变和 / 或提供期望的张紧程度,如将被本领域普通技术人员所认识到的。此外,本领域普通技术人员将认识到碳纳米管并入的纤维材料 2 与双层液体介质 5 的接触时间也可以通过改变浸渍辊 9 和 9'接触双层液体介质 5 的深度来调整。例如,其中具有更浓缩的疏水材料的双层液体介质 5 将需要更短的接触时间,以实现疏水材料向碳纳米管并入的纤维材料 2 上的足够吸附。然而,对于含有相当稀释浓度的疏水材料的双层液体介质 5,更优选较长的接触时间。如上所述,接触时间可以通过,例如调整碳纳米管并入的纤维材料 2 被运输通过过滤系统 1 的线速度和 / 或通过调整对齐辊 8 和浸渍辊 9 和 9'的数目和定位而变化。在一些实施方式中,过滤系统 1 的浸渍辊 9 和 9'的深度定位可被自动或手动调整,以提供与双层液体介质 5 的期望的接触时间。

[0053] 图 4 显示用于碳纳米管并入的纤维材料移动过滤介质的、含有卷对卷处理系统的过滤系统的可选示例性实施方式的示意图。如图 4 所示,对齐辊 8 和 8'以及浸渍辊 9 和 9'的数目已经被减少,以提供碳纳米管并入的纤维材料 2 与混合的液体介质 17 较短的接触时间。图 4 也说明浸渍辊 9 和 9'的深度定位可被调整,以提供较长的接触时间。另外,图 4 显示可以利用过滤系统 1 从含有混合疏水材料的混合液体介质 17——如与图 3 所示的双层液体介质 5 相对的——去除疏水材料。图 4 中过滤系统 1 的其它新组件在下面进一步论述。

[0054] 再次参考图 3,碳纳米管并入的纤维材料 2 在从浸渍辊 9'下面经过后离开双层液体介质 5。然后,碳纳米管并入的纤维材料 2 接触对齐辊 8',其中,压辊 10 施加机械力,以从碳纳米管并入的纤维材料 2 中除去疏水材料 11。如此被除去的疏水材料 11 被隔离在收集盘(catch pan)12 中。然后,在收集盘 12 中隔离的疏水材料 13 可以稍后被处理。一旦疏水材料 11 从碳纳米管并入的纤维材料 2 中除去,碳纳米管并入的纤维材料 2 即卷绕在摄取卷 4 上。如在上文中更详细地描述的,摄取卷 4 上的碳纳米管并入的纤维材料 2 然后可以被再循环,用于另一过滤过程(循环,pass),可以被丢弃或者可以在用于另一过滤操作之前经受进一步清洁。

[0055] 现在参考图 4,可见过滤系统 1 的可选实施方式可以具有化学萃取浴 14,以帮助从碳纳米管并入的纤维材料 2 中除去疏水材料。化学萃取浴 14 包含浸渍辊 15,以有助于在其中布置碳纳米管并入的纤维材料 2。尽管图 4 只显示化学萃取浴 14 中的一个浸渍辊 15,但在其中可以有一个以上的浸渍辊。另外,可以有与浸渍辊 15 相连的另外的对齐辊(未显示)。另外,尽管图 4 只显示一个化学萃取浴 14,但在其它实施方式中可以使用多个化学萃取浴。可以在压辊 10 之前或者之后布置化学萃取浴 14。在离开化学萃取浴 14 后,碳纳米管并入的纤维材料 2 接触对齐辊 8',同时,疏水材料完成分离,如上针对图 3 所述。

[0056] 同样如上所述,本发明过滤系统可以被改变为以连续方式进行操作。图 5 显示含有碳纳米管并入的纤维材料移动过滤介质的连续环路的示例性过滤系统的示意图。连续过滤系统 20 包含在辊 22、23 和 33 上张紧的碳纳米管并入的纤维材料 21 的连续环路。碳纳米管并入的纤维材料 21 的连续环路接触混合的液体介质 24,该液体介质 24 含有疏水材料

和水的混合物。如在之前所述的卷对卷过滤系统的实施方式中一样,混合的液体介质 24 也可以是含有疏水材料和水层的双层液体介质。浸渍辊 25 和 25' 以及对齐辊 26 引导碳纳米管并入的纤维材料 21 的连续环路通过混合的液体介质 24。如在之前所述的卷对卷过滤系统的实施方式中一样,可以调整浸渍辊 25 的位置和数目,以改变碳纳米管并入的纤维材料 21 与混合的液体介质 24 的接触时间。

[0057] 如在图 4 中所示的卷对卷过滤系统的实施方式中一样,图 5 中所示的连续过滤系统 20 也含有化学萃取浴 27,用于从碳纳米管并入的纤维材料 21 除去疏水材料。化学萃取浴 27 可以在其中含有任意数目的浸渍辊 28,任选地,该浸渍辊 28 与对齐辊(未显示)组合。此外,任意数目的化学萃取浴 27 均可用于连续过滤系统 20。任选地,化学萃取浴 27 和对齐辊 28 可以在连续过滤系统 20 中被省略。

[0058] 在离开化学萃取浴 27 之后,碳纳米管并入的纤维材料 21 的连续环路接触对齐辊 26',其中,压辊 29 施加机械力,以从碳纳米管并入的纤维材料 21 除去疏水材料 30。被除去的疏水材料 30 隔离在收集盘 31 中。然后,在收集盘 31 中隔离的疏水材料 32 可以稍后被处理。在除去疏水材料 30 之后,碳纳米管并入的纤维材料 21 的连续环路在辊 23 和 33 上循环,并返回到辊 22,以重新开始过滤过程。尽管连续过滤系统 20 已被图解为具有两个辊 33,但可以使用任意数目的这种辊,以提供碳纳米管并入的纤维材料 21 的连续环路的令人满意的循环,并且,选择合适数目的辊 33 的问题即是工程设计的问题。

[0059] 一般,移动过滤介质的碳纳米管并入的纤维材料可以为含有多条纤维的各种形式。在各种实施方式中,连续长度的多条纤维可以为这样的形式,如例如,纺线、纤维丝束、带材、编织物、织造织物、非织造织物、纤维板片和纤维垫。在各种实施方式中,碳纳米管并入的纤维材料包括其上并入碳纳米管的纤维材料。在本文所述的各个实施方式的任意一个中,并入有碳纳米管的纤维材料可以包括例如玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、陶瓷纤维和有机纤维(例如,芳族聚酰胺纤维)。在一些实施方式中,并入有碳纳米管的纤维材料可以包括例如玻璃纤维、碳纤维、金属纤维、陶瓷纤维、有机纤维、碳化硅(SiC)纤维、碳化硼(B₄C)纤维、氮化硅(Si₃N₄)纤维、氧化铝(Al₂O₃)纤维及其各种组合。此外,上述各种纤维材料形式可含有这些或其它纤维类型的任意混合。图 6 显示碳纳米管并入的碳纤维的织造织物的示例性 SEM 图像。在各种实施方式中,纤维材料的单条丝的直径范围在约 1 μm 和约 100 μm 之间。

[0060] 纤维丝束包括松散连接的扭曲的纤维的束。一般,纤维丝束中纤维的直径通常是一致的。纤维丝束具有由其‘特(tex)’范围描述的不同重量,并且,特范围(表示为每 1000 线性米的重量克数)通常在约 200 和 2,000 之间。另外,纤维丝束常常以纤维丝束中数以千计的纤维数目为特征,如例如,12K 丝束、24K 丝束、48K 丝束等等。

[0061] 在一些实施方式中,纤维丝束可以扭在一起,以产生纺线。纺线包括松散连接的扭曲的纤维的束。如在母体纤维丝束中,纺线中每一纤维的直径是相对一致的。纺线也具有由其特值描述的不同重量。对于纺线,典型的特范围通常在约 200 和约 2,000 之间。

[0062] 纤维编织物是密集压紧(packed)的纤维的类似绳索的结构。例如,这种绳索样的结构可由纺线或纤维丝束组装。编织的结构可以包括中空的部分。可选地,编织的结构可以可以绕另一核心材料被组装。

[0063] 带材是,例如可被组装为织物或者非织造的平压纤维丝束的纤维材料。带材的宽

度可变化并且一般是类似于带的两面的结构。在本文所描述的各种实施方式中,碳纳米管可在带材的一个或两个面上被并入到带材的纤维材料。另外,不同类型、直径或长度的碳纳米管可在带材的每一个面上生长。

[0064] 纤维材料也可被组织为织物或者类似片的结构。除上述的带材之外,这些包括,例如织造织物、非织造纤维垫和纤维板片。可由母体纤维丝束、纺线、丝或者类似物组装这种更高度有序的结构,其中碳纳米管已经并入其上。可选地,这种更高度有序的结构也可用作碳纳米管连续并入于其上的基底。

[0065] 如在共同未决申请中所描述的,改进纤维材料以在纤维材料上提供催化纳米颗粒的层(典型地只是单层),目的是使碳纳米管在其上生长。在各个实施方式中,用于介导碳纳米管生长的催化纳米颗粒是过渡金属及其各种盐。

[0066] 在一些实施方式中,纤维材料还包括隔离涂层。示例性隔离涂层可以包括,例如烷氧基硅烷、甲基硅氧烷、铝氧烷(alumoxane)、氧化铝纳米颗粒、旋涂玻璃(spin on glass)和玻璃纳米颗粒。例如,在一个实施方式中,隔离涂层是 Accuglass T-11 旋涂玻璃(Honeywell International Inc., Morristown, NJ)。在一些实施方式中,用于碳纳米管合成的催化纳米颗粒可以与未固化的隔离涂层材料组合,然后一起施用到纤维材料。在其它实施方式中,可以在催化纳米颗粒沉积之前将隔离涂层材料加入到纤维材料中。通常,隔离涂层足够薄以允许催化纳米颗粒暴露于碳原料气体,用于碳纳米管生长。在一些实施方式中,隔离涂层的厚度小于或约等于催化纳米颗粒的有效直径。在一些实施方式中,隔离涂层的厚度范围在约 10nm 至约 100nm 之间。在其它实施方式中,隔离涂层的厚度范围在约 10nm 至约 50nm 之间,包括 40nm。在一些实施方式中,隔离涂层的厚度小于约 10nm,包括约 1nm、约 2nm、约 3nm、约 4nm、约 5nm、约 6nm、约 7nm、约 8nm、约 9nm 和约 10nm——包括其间的所有的值和亚范围。

[0067] 不受理论限制,隔离涂层可用作纤维材料与碳纳米管之间的中间层,并将碳纳米管机械地并入纤维材料。这种机械并入仍提供坚固的系统,其中纤维材料用作组织碳纳米管的平台,同时允许碳纳米管的有益性能传递给纤维材料。而且,包括隔离涂层的益处包括保护纤维材料免受由于暴露于湿气引起的化学损害和/或在用于促进碳纳米管生长的高温下的热损害。在一些实施方式中,在将碳纳米管并入之后去除隔离涂层。然而,在其它实施方式中,隔离涂层可以被完整地保留。在本发明过滤系统的一些实施方式中,隔离涂层可以在将疏水材料从液体介质中除去的过程中被去除。

[0068] 在催化纳米颗粒沉积之后,在一些实施方式中,使用基于化学气相沉积(CVD)的方法,以使碳纳米管在纤维材料上连续生长。所得碳纳米管并入的纤维材料本身是复合材料结构。更通常地,可以利用本领域的普通技术人员已知的任何技术将碳纳米管并入纤维材料。用于碳纳米管合成的示例性技术包括,例如微腔、热或者等离子体增强的 CVD 技术、激光烧蚀、弧光放电、火焰合成和高压一氧化碳(HiPCO)合成。在一些实施方式中,通过在生长过程期间提供电场,基于 CVD 的生长可以是等离子体-增强的,以便碳纳米管遵循电场方向。

[0069] 在一些实施方式中,并入到纤维材料的碳纳米管基本上垂直于纤维材料的纵轴。换言之,并入到纤维材料的碳纳米管在外周上(circumferentially)垂直于纤维表面。碳纳米管的这种取向提供每单位纤维材料重量高的碳纳米管表面积。然而,在可选实施方式

中,并入到纤维材料的碳纳米管可以基本上平行于纤维材料的纵轴。

[0070] 在一些实施方式中,并入到纤维材料的碳纳米管未成束,从而有助于纤维材料和碳纳米管之间的强结合。未成束的碳纳米管还允许实现最大化的碳纳米管表面积暴露。然而,在其它实施方式中,通过减小生长密度,在碳纳米管合成期间可以以高度均匀、缠绕的碳纳米管垫的形式制备并入到纤维材料的碳纳米管。在这样的实施方式中,碳纳米管并不生长足够密集,以使碳纳米管基本上垂直于纤维材料的纵轴排列。

[0071] 并入到纤维材料的碳纳米管的平均长度可以受以下影响,例如暴露于碳纳米管生长条件的时间、生长温度以及在碳纳米管合成期间使用的含碳原料气体(例如,乙炔、乙烯和/或乙醇)和载体气体(例如,氢、氩和/或氮)的流速和压力。例如,通过调节纤维材料被运输通过用于将碳纳米管并入到纤维材料的反应器的线速度,可以调整暴露时间。通常,在碳纳米管合成期间,以总反应体积的约 0.1% 至约 15% 范围提供含碳原料气体。

[0072] 在各种实施方式中,并入到纤维材料的碳纳米管长度通常一致。在一些实施方式中,并入的碳纳米管的平均长度在约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 和约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 之间,包括 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $7\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $9\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $35\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $45\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $60\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $70\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $90\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $250\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $300\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $350\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $400\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $450\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 及之间的所有值和亚范围。在一些实施方式中,并入的碳纳米管的平均长度小于约 $1\text{ }\mu\text{m}$,包括例如约 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 及之间的所有值和亚范围。在一些实施方式中,并入的碳纳米管的平均长度在约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 和约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 之间,包括,例如约 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $4\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $7\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $9\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 及之间的所有值和亚范围。在一些实施方式中,并入的碳纳米管的平均长度的范围在约 $25\text{ }\mu\text{m}$ 和约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 之间,或者约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 和约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 之间,或者约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 和约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 之间。还在其它的实施方式中,并入的碳纳米管的平均长度大于约 $500\text{ }\mu\text{m}$,包括,例如约 $510\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $520\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $550\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $600\text{ }\mu\text{m}$ 、约 $700\text{ }\mu\text{m}$ 及之间的所有值和亚范围。

[0073] 通常,碳纳米管的直径近似于催化其形成的催化纳米颗粒的直径。因此,碳纳米管的性能可另外通过,例如调整用于合成碳纳米管的催化纳米颗粒的尺寸进行控制。作为非限制性实例,直径为约 1nm 的催化纳米颗粒可用于将单壁碳纳米管并入纤维材料。较大的催化纳米颗粒可用于主要制备由于多个纳米管层而具有较大直径的多壁碳纳米管,或者单壁和多壁碳纳米管的混合物。在本公开内容的一些实施方式中,并入到纤维材料的碳纳米管可以是单壁碳纳米管。然而,在其它实施方式中,并入到纤维材料的碳纳米管可以是双壁或多壁碳纳米管或者单壁碳纳米管和双壁或多壁碳纳米管的混合物。

[0074] 在一些实施方式中,并入到纤维材料的碳纳米管通常密度分布一致,是指碳纳米管在纤维材料上的密度的一致性。如上所限定,均匀密度分布的公差是在并入有碳纳米管的纤维材料表面积上加或减约 10%。通过非限制性实例,对于直径为 8nm 、具有 5 个壁的碳纳米管,该公差相当于约 ± 1500 碳纳米管/ μm^2 。该数据假定碳纳米管内部的空间是可填充的。在一些实施方式中,以纤维材料的覆盖百分率(即,被碳纳米管覆盖的纤维材料表面积的百分比)表示的最大碳纳米管密度可以高达约 55%——再次假定碳纳米管直径为 8nm ,具有 5 个壁和可填充的内部空间。55% 表面积覆盖率对于具有参考尺寸的碳纳米管相当于约 15,000 个碳纳米管/ μm^2 。在一些实施方式中,覆盖密度多达约 15,000 个碳纳米管/ μm^2 。

本领域普通技术人员将认识到可以通过改变催化纳米颗粒在纤维材料表面上的沉积、暴露于碳纳米管生长条件的时间以及用于将碳纳米管并入纤维材料的实际生长条件本身来获得宽范围的碳纳米管密度。

[0075] 在一些实施方式中,纤维材料的碳纳米管的重量百分比由碳纳米管的平均长度决定。在一些或其它实施方式中,纤维材料的碳纳米管的重量百分比进一步由并入到纤维材料的碳纳米管的覆盖密度决定。在一些实施方式中,纤维材料含有按重量计多达约 40% 的碳纳米管。在一些实施方式中,纤维材料含有按重量计在约 0.5% 和约 40% 之间的碳纳米管。在其它实施方式中,纤维材料含有按重量计多达约 30% 的碳纳米管。根据本发明实施方式,在纤维材料上的较高的碳纳米管覆盖密度提供较好的过滤,因为它们具有较大的碳纳米管表面积用于将疏水材料吸附到其上。

[0076] 在一些实施方式中,将碳纳米管并入到纤维材料可用于进一步的目的,包括,例如用作上浆剂以保护纤维材料免受湿气、氧化、磨损和 / 或压缩。替代常规上浆剂或除常规上浆剂外,这种基于碳纳米管的上浆剂可以施用于纤维材料。常规上浆剂的类型和功能变化很大,并且包括例如,表面活性剂、抗静电剂、润滑剂、硅氧烷、烷氧基硅烷、氨基硅烷、硅烷、硅烷醇、聚乙烯醇、淀粉、及其混合物。

[0077] 在一些实施方式中,常规上浆剂可在用碳纳米管并入之前从纤维材料除去。任选地,常规上浆剂可以被另外的常规上浆剂代替。在一些实施方式中,常规上浆剂可以在从液体介质除去疏水材料的过程中从碳纳米管并入的纤维材料中去除。在其中常规上浆剂在从液体介质去除疏水材料的过程中是可去除的情况中,如果期望将常规上浆剂保留在碳纳米管并入的纤维材料中,则初始的常规上浆剂可以用另外的、与去除过程中使用的液体介质和 / 或化学萃取浴更相容的常规上浆剂代替。

[0078] 在其它各种实施方式中,在本文中描述了利用移动碳纳米管并入的纤维材料过滤介质的方法。在一些实施方式中,该方法可用于将疏水材料从液体介质中去除。在一些或其它实施方式中,该方法可被修改成从液体介质分离和纯化期望的痕量疏水材料。

[0079] 在一些实施方式中,本文描述的方法包括提供含有多条可缠绕长度的纤维的移动过滤介质,其中所述纤维是碳纳米管并入的纤维材料;运输移动过滤介质通过含有疏水材料的液体介质;从液体介质吸附至少部分疏水材料到移动过滤介质上;和,在吸附疏水材料之后,运输移动过滤介质通过至少一个压辊。在一些实施方式中,本发明方法还包括将在所述至少一个压辊处去除的任何疏水材料隔离到收集装置中,如本文以上所描述的。

[0080] 在一些实施方式中,运输移动过滤介质通过液体介质的方法包括使移动过滤介质在至少一个对齐辊和至少一个浸渍辊上经过。在一些实施方式中,移动过滤介质在卷对卷处理系统中第一卷和第二卷之间被运输。在其它实施方式中,移动过滤介质可以是在多个辊上被连续运输的闭合的环结构。

[0081] 在一些实施方式中,本发明方法还可包括在吸附所述疏水材料之后,运输移动过滤介质通过至少一个化学萃取浴。关于化学萃取浴的另外的细节在上文中被阐述。

[0082] 在本发明方法的一些实施方式中,多条纤维可以是这样的形式,如例如纺线、纤维丝束、带材、编织物、织造织物、非织造织物、纤维板片和纤维垫。

[0083] 通常,含有疏水材料的任何液体介质均可根据本发明方法被处理。在一些实施方式中,液体介质是双层,具有含有疏水材料的上层和较低的水层。在可选实施方式中,如果

其密度最够高,疏水材料可形成较低的层。在一些实施方式中,双层是油-水双层。在其它实施方式中,液体介质可以是含有混合疏水材料的水相。在一些实施方式中,混合疏水材料是油。因此,在本发明方法的一些实施方式中,液体介质可以是油-水双层,而在其它实施方式中,液体介质可以是混合有水或类似水相的油。

[0084] 在一些实施方式中,液体介质可以是水源,其含有痕量有机污染物(例如,杀虫剂、工业化学制品和溶剂残留)。在各种实施方式中,水源可以是天然的或人造的。例如,在一些实施方式中,本发明处理方法可用于处理河流、池塘或需要除去痕量有机污染物的类似水源。在其它实施方式中,本发明方法可用于处理含有痕量有机污染物的地下水源。仍在其它的实施方式中,本发明方法可用于处理需要除去有机污染物的工业废物流(runoff stream)或滞留池。

[0085] 在一些实施方式中,本发明方法可用于将疏水材料从以另外方式相对难以接近的液体介质分离。例如,在一些实施方式中,液体介质可以是地下地层中的油,其任选地含有水和/或颗粒物质(例如,沙和淤泥)。在这种实施方式中,本发明方法可用于从地下地层中除去油,同时留下其它地层成分,尤其是水。

[0086] 在一些实施方式中,本发明方法可被修改为从液体介质中分离和纯化期望的疏水材料。例如,低产有机化合物可通过应用本发明方法而从水相中分离。在一些实施方式中,液体介质可以是发酵液,其中被分离和纯化的疏水材料是发酵产物。

[0087] 在一些实施方式中,本文描述的方法包括提供含有多条可缠绕长度的纤维的移动过滤介质,其中所述纤维是碳纳米管并入的纤维材料;运输移动过滤介质通过含有痕量疏水化合物的液体介质。从液体介质吸附至少部分痕量疏水化合物到移动过滤介质上;和从移动过滤介质分离痕量疏水化合物。

[0088] 在一些实施方式中,本文描述的方法包括提供含有多条可缠绕长度的纤维的移动过滤介质,其连接到含有第一卷和第二卷的卷对卷处理系统,其中所述纤维是碳纳米管并入的纤维材料;运输移动过滤介质通过含有疏水材料的液体介质;从液体介质吸附至少部分疏水材料到移动过滤介质上;在吸附所述疏水材料之后,运输移动过滤介质通过至少一个压辊;和,将在所述至少一个压辊处去除的任何疏水材料隔离到收集装置中。

[0089] 本文公开的实施方式利用碳纳米管并入的纤维,其可通过在美国专利申请12/611,073、12/611,101、12/611,103和12/938,328中描述的方法容易地制备,该专利申请均通过引用以其整体被并入本文。在其中描述的对方法的简单描述如下。

[0090] 为将碳纳米管并入到纤维材料,直接在纤维材料上合成碳纳米管。在一些实施方式中,这通过首先将碳纳米管形成催化剂(例如,催化纳米颗粒)布置到纤维材料上来完成。在该催化剂沉积之前,可进行多个预备程序。

[0091] 在一些实施方式中,纤维材料可任选地用等离子体处理,以制备接受催化剂的纤维表面。例如,等离子体处理的玻璃纤维材料可以提供粗糙的玻璃纤维表面,其中,可以沉积碳纳米管形成催化剂。在一些实施方式中,等离子体也用于“清洁”纤维表面。用于“粗糙化”纤维表面的等离子体方法因此有助于催化剂沉积。粗糙度典型地是在纳米级别。在等离子体处理方法中,形成纳米深度和纳米直径的凹坑(craters)或者凹陷(depressions)。使用多种不同气体——包括但不限于氩气、氦气、氧气、氨气、氮气和氢气——的任一种或者多种的等离子体,可实现这种表面改性。

[0092] 在一些实施方式中,在采用的纤维材料具有与其结合的上浆材料的情况下,这种上浆可以任选地在催化剂沉积之前被去除。任选地,上浆材料可以在催化剂沉积之后被去除。在一些实施方式中,可以在碳纳米管合成期间完成上浆材料的去除,或者就在预热步骤中碳纳米管合成之前完成上浆材料的去除。在其它实施方式中,一些上浆材料可以保留在整个碳纳米管合成过程中。

[0093] 在碳纳米管形成催化剂沉积之前或沉积的同时,另一任选步骤是将隔离涂层施用到纤维材料。隔离涂层是被设计来保护灵敏纤维材料,如碳纤维、有机纤维、玻璃纤维、金属纤维等等的完整性的材料。这样的隔离涂层可以包括,例如烷氧基硅烷、铝氧烷、氧化铝纳米颗粒、旋涂玻璃和玻璃纳米颗粒。在一个实施方式中,碳纳米管形成催化剂可以加入到未固化隔离涂层材料中,然后一起施用到纤维材料。在其它实施方式中,可以在碳纳米管形成催化剂沉积之前将隔离涂层材料加入到纤维材料中。在这样的实施方式中,隔离涂层可以在催化剂沉积之前部分地固化。隔离涂层材料可以具有足够薄的厚度,以允许碳纳米管形成催化剂暴露于碳原料气,用于随后的 CVD 生长或类似碳纳米管生长过程。在一些实施方式中,隔离涂层厚度小于或约等于碳纳米管形成催化剂的有效直径。一旦碳纳米管形成催化剂和隔离涂层在适当的位置,则隔离涂层可以被充分固化。在一些实施方式中,隔离涂层的厚度可以大于碳纳米管形成催化剂的有效直径,只要它仍允许碳原料气接近催化剂位置。这样的隔离涂层可以是足够多孔的,以允许碳原料气接近碳纳米管形成催化剂。

[0094] 不受理论束缚,隔离涂层可用作纤维材料和碳纳米管之间的中间层,并且也有助于机械地将碳纳米管并入到纤维材料。这种通过隔离涂层的机械并入为碳纳米管生长提供坚固的系统,其中纤维材料用作组织碳纳米管的平台,同时仍允许有益的碳纳米管性能被传递给纤维材料。用隔离涂层进行机械并入的益处类似于上文描述的间接型并入。而且,包含隔离涂层的益处包括,例如直接保护,它使纤维材料免受由于暴露于湿气而造成的化学损害和 / 或在用于促进碳纳米管生长的升高的温度下的任何热损害。

[0095] 如以下进一步描述的,碳纳米管形成催化剂可以被制备为液体溶液,所述液体溶液含有作为过渡金属催化纳米颗粒的碳纳米管形成催化剂。合成的碳纳米管的直径与上述过渡金属催化纳米颗粒的尺寸有关。

[0096] 碳纳米管合成可以基于在高温下发生的化学气相沉积 (CVD) 方法或相关的碳纳米管生长方法。具体温度是催化剂选择的函数,但是典型地在大约 500℃ 至 1000℃ 的范围内。因此,碳纳米管合成包括将纤维材料加热到上述范围内的温度,以支持碳纳米管生长。

[0097] 在一些实施方式中,在负载催化剂的纤维材料上进行 CVD- 促进的碳纳米管生长。CVD 方法可被例如含碳原料气体,如乙炔、乙烯和 / 或乙醇促进。碳纳米管生长方法一般使用惰性气体 (例如,氮气和 / 或氩气) 作为主要的载体气体。通常,提供的含碳原料气体的范围为全部混合物的大约 0.1% 至大约 15% 之间。通过从生长室中除去湿气和氧气,可以制备 CVD 生长的基本惰性环境。

[0098] 在碳纳米管生长过程中,碳纳米管在对于碳纳米管生长可操作的过渡金属催化纳米颗粒的位置生长。强的等离子体产生电场的存在可被任选地用于影响碳纳米管生长。即,生长趋于沿电场的方向。通过适当地调整等离子体喷射和电场的几何形状,垂直排列的碳纳米管 (即,垂直于纤维材料的纵轴) 可被合成。在某些条件下,甚至在等离子体不存在的

情况下,紧密间隔的纳米管也能保持基本垂直的生长方向,导致类似于地毯或者森林的碳纳米管密集排列。

[0099] 通过一些技术,包括例如喷射或者浸涂催化纳米颗粒溶液或者通过例如等离子体方法发生的气相沉积,可完成在纤维材料上布置催化纳米颗粒的操作。因此,在一些实施方式中,在溶剂中形成催化剂溶液之后,可以通过用该溶液喷涂或者浸涂纤维材料或者喷涂和浸涂的组合,施用催化剂。单独或者组合使用的任一技术可被使用一次、两次、三次、四次、多达很多次,以提供用催化纳米颗粒充分均匀地涂布的纤维材料,所述催化纳米颗粒可操作于碳纳米管的形成。当应用浸涂时,例如纤维材料可置于第一浸渍浴中,在第一浸渍浴中持续第一停留时间。当应用第二浸渍浴时,纤维材料可置于第二浸渍浴中,持续第二停留时间。例如,碳纤维材料可经历碳纳米管形成催化剂的溶液大约 3 秒至大约 90 秒,这取决于浸渍配置和线速度。使用喷涂或者浸涂方法,可以获得具有低于大约 5% 表面覆盖率至高达大约 80% 表面覆盖率的催化剂表面密度的纤维材料。在较高表面密度(例如约 80%),碳纳米管形成催化剂纳米颗粒几乎是单层。在一些实施方式中,在纤维材料上涂布碳纳米管形成催化剂的方法只是产生单层。例如,在碳纳米管形成催化剂堆上的碳纳米管生长可以损害碳纳米管并入至纤维材料的程度。在其它实施方式中,使用蒸发技术、电解沉积技术和本领域普通技术人员已知的其它方法,如将过渡金属催化剂作为金属有机物、金属盐或者其它促进气相运输的组分加入等离子体原料气,可以将过渡金属催化纳米颗粒沉积在纤维材料上。

[0100] 因为制造碳纳米管并入的纤维的方法被设计为连续的,所以可以在一系列的浴中浸涂可缠绕纤维材料,其中浸涂浴在空间上是分开的。在其中从头产生初始纤维——如从炉中新形成的玻璃纤维——的连续方法中,碳纳米管形成催化剂的浸渍浴或喷涂可以是充分冷却新形成的纤维材料之后的第一个步骤。在一些实施方式中,可以用具有其中分布碳纳米管形成催化剂颗粒的冷却水喷流来完成玻璃纤维的冷却。

[0101] 在一些实施方式中,当在连续方法中生产纤维并将其并入有碳纳米管时,可以代替上浆进行碳纳米管形成催化剂的施用。在其它实施方式中,在其它上浆剂存在的情况下,碳纳米管形成催化剂可施用于新形成的纤维材料。碳纳米管形成催化剂和其它上浆剂的这种同时施用可使碳纳米管形成催化剂与纤维材料表面接触,以保证碳纳米管的并入。而在进一步的实施方式中,碳纳米管形成催化剂可以通过喷涂或浸涂施用到初始纤维,同时,纤维材料处于充分软化的状态,例如,接近或低于退火温度,以便碳纳米管形成催化剂稍微嵌入纤维材料表面。例如,当将碳纳米管形成催化剂沉积在热玻璃纤维材料上时,应该注意,不要超过碳纳米管形成催化剂的熔点,从而引起纳米颗粒熔化并结果是失去对碳纳米管特征(例如,直径)的控制。

[0102] 碳纳米管形成催化剂溶液可以是任意 d- 区过渡金属的过渡金属纳米颗粒溶液。另外,纳米颗粒可以包括元素形式、盐形式及其混合形式的 d- 区金属的合金和非合金混合物。这样的盐形式包括但不限于氧化物、碳化物和氮化物、醋酸盐、硝酸盐等等。非限制性的示例性过渡金属纳米颗粒包括,例如, Ni、Fe、Co、Mo、Cu、Pt、Au 和 Ag、其盐、以及其混合物。在一些实施方式中,通过将碳纳米管形成催化剂直接施用或并入到纤维材料,将这样的碳纳米管形成催化剂布置在纤维材料上。可容易地从各个供应商,包括例如 Ferrotec Corporation (Bedford, NH), 商业得到多种纳米颗粒过渡金属催化剂。

[0103] 用于将碳纳米管形成催化剂施用到纤维材料的催化剂溶液可以在任何普通的溶剂中,该溶剂允许碳纳米管形成催化剂均匀地到处分散。这种溶剂可包括但不限于,水、丙酮、己烷、异丙醇、甲苯、乙醇、甲醇、四氢呋喃 (THF)、环己烷或者任何其他溶剂,该其他溶剂具有控制的极性以在其中产生碳纳米管形成催化纳米颗粒的适当分散体。碳纳米管形成催化剂在催化剂溶液中的浓度可在大约 1:1 至 1:10000 的催化剂比溶剂的范围内。

[0104] 在一些实施方式中,将碳纳米管形成催化剂施用到纤维材料之后,纤维材料可以任选地被加热到软化温度。该步骤可有助于将碳纳米管形成催化剂嵌入纤维材料的表面,以促进接种生长并防止催化剂使生长中的碳纳米管漂浮在前沿顶端的顶端生长。在一些实施方式中,将碳纳米管形成催化剂布置在纤维材料上之后纤维材料的加热可以在约 500°C 和约 1000°C 之间的温度。加热到也可用于碳纳米管生长的这样的温度可用来去除纤维材料上任何预先存在的上浆剂,允许碳纳米管形成催化剂直接沉积在纤维材料上。在一些实施方式中,也可以在加热之前将碳纳米管形成催化剂置于上浆涂层的表面。加热步骤可用于去除上浆材料,同时使碳纳米管形成催化剂布置在纤维材料的表面。可以在引入用于碳纳米管生长的含碳原料气体之前或基本上同时,在这些温度下进行加热。

[0105] 在一些实施方式中,将碳纳米管并入纤维材料的方法包括从纤维材料中去除上浆剂,去除上浆后将碳纳米管形成催化剂施用到纤维材料,将纤维材料加热到至少约 500°C,和在纤维材料上合成碳纳米管。在一些实施方式中,碳纳米管并入方法的操作包括从纤维材料中去除上浆,将碳纳米管形成催化剂施用到纤维材料,将纤维材料加热到适于碳纳米管合成的温度并将碳等离子体喷涂到负载催化剂的纤维材料上。因此,在应用商业纤维材料的情况下,构造碳纳米管并入的纤维的方法可以包括在纤维材料上布置催化纳米颗粒之前从纤维材料去除上浆的独立步骤。一些商业上浆材料——如果存在——可以防止碳纳米管形成催化剂与纤维材料的表面接触,并抑制碳纳米管并入到纤维材料。在一些实施方式中,在碳纳米管生长条件下确保上浆去除的情况下,可以在碳纳米管形成催化剂沉积之后,但刚好在提供含碳原料气体之前或期间进行上浆的去除。

[0106] 合成碳纳米管的步骤可以包括形成碳纳米管的多种技术,包括但不限于微腔、热或者等离子体增强的 CVD 技术、激光烧蚀、弧光放电、火焰合成和高压一氧化碳 (HiPCO)。尤其地,在 CVD 期间,可以直接使用上面布置碳纳米管形成催化剂的上浆的纤维材料。在一些实施方式中,任何常规上浆剂均可在碳纳米管合成期间被去除。在一些实施方式中,其它上浆剂未被去除,但由于含碳原料气体通过上浆的扩散而并不阻碍碳纳米管合成和并入到纤维材料。在一些实施方式中,乙炔气体可以被电离以产生碳纳米管合成用冷碳等离子体喷流。该等离子体被引导向负载催化剂的纤维材料。因此,在一些实施方式中,在纤维材料上合成碳纳米管包括 (a) 形成碳等离子体;和 (b) 引导碳等离子体至布置在纤维材料上的催化剂上。生长的碳纳米管的直径由碳纳米管形成催化剂的尺寸控制。在一些实施方式中,上浆的纤维材料可以被加热至大约 550°C 至大约 800°C 之间以促进碳纳米管生长。为引发碳纳米管的生长,两种或多种气体被释放入反应器:惰性载体气体(例如,氩气、氦气或者氮气)和含碳原料气体(例如,乙炔、乙烯、乙醇或者甲烷)。碳纳米管在碳纳米管形成催化剂的位置生长。

[0107] 在一些实施方式中,CVD 生长方法可以是等离子体增强的。通过在生长过程期间提供电场,可产生等离子体。在这些条件下生长的碳纳米管可以沿电场的方向。因此,通过

调整反应器的几何形状,垂直排列的碳纳米管可以在碳纳米管基本上垂直于纤维材料的纵轴的地方生长(即,放射状生长)。在一些实施方式中,并不需要等离子体绕纤维材料的放射状生长。对于具有明显的侧面的纤维材料,如例如带材、垫、织物、板片以及类似物,碳纳米管形成催化剂可被布置在纤维材料的一个或者两个侧面上。相应地,在这样的条件下,碳纳米管也可在纤维材料的一个或者两个侧面上生长。

[0108] 如上所述,以足以提供连续过程使碳纳米管并入可缠绕长度纤维材料的速度进行碳纳米管合成。许多设备构造有利于这种连续的合成,如以下所示例的。

[0109] 在一些实施方式中,可以以“全等离子体(all-plasma)”方法制备碳纳米管并入的纤维材料。在这样的实施方式中,纤维材料经过许多等离子体介导的步骤,形成最终的碳纳米管并入的纤维材料。等离子体方法首先可以包括纤维表面改性的步骤。这是纤维材料的表面“粗糙化”以促进催化剂沉积的等离子体方法——如上所述。同样如上所述,使用多种不同气体的任一种或者多种的等离子体,包括但不限于氩气、氦气、氧气、氮气、氢气和氟气,可以实现表面改性。

[0110] 在表面改性之后,纤维材料进行催化剂施用。在本发明的全等离子体方法中,该步骤是用于在纤维材料上沉积碳纳米管形成催化剂的等离子体方法。碳纳米管形成催化剂通常是上述过渡金属。过渡金属催化剂可被加入等离子体原料气体作为非限制性形式的前体,包括例如,铁磁流体、金属有机物、金属盐、其混合物或适于促进气相运输的任何其它组分。可在室温下周围环境中施用碳纳米管形成催化剂,既不需要真空也不需要惰性气氛。在一些实施方式中,纤维材料可以在催化剂施用之前被冷却。

[0111] 继续全等离子体方法,碳纳米管合成发生在碳纳米管生长反应器中。通过使用等离子体增强的化学气相沉积,可以实现碳纳米管生长,其中碳等离子体被喷涂至负载催化剂的纤维上。因为碳纳米管生长发生在高温(取决于催化剂,典型地在大约 500°C 至约 1000°C 的范围)下,因此在暴露于碳等离子体之前,负载催化剂的纤维可被加热。对于碳纳米管并入方法,纤维材料可任选地被加热直到发生软化。在加热之后,纤维材料易于接收碳等离子体。例如,通过使含碳原料气体,如例如,乙炔、乙烯、乙醇等等经过能够使气体电离的电场,可以产生碳等离子体。经过喷嘴,该冷的碳等离子体被引导至纤维材料。纤维材料可以非常接近于喷嘴,诸如在喷嘴的大约 1 厘米之内,以接收等离子体。在一些实施方式中,加热器可以被布置于等离子体喷涂器处的纤维材料上,以保持纤维材料的高温。

[0112] 连续碳纳米管合成的另外的构造包括直接在纤维材料上合成和生长碳纳米管的特定矩形反应器。反应器可被设计用于产生碳纳米管并入的纤维材料的连续流线(in-line)方法中。在一些实施方式中,通过CVD方法在大气压下以及在约 550°C 和约 800°C 范围的高温下在多区域反应器中生长碳纳米管。碳纳米管合成发生在大气压下的事实是有利于将反应器结合入用于碳纳米管并入纤维材料的连续处理生产线的一个因素。与使用这种区域反应器的流线连续处理相符的另外的优势是碳纳米管生长在几秒钟内发生,与本领域典型的其它程序和设备构造中的几分钟(或者更长)不同。

[0113] 根据各个实施方式的碳纳米管合成反应器包括以下特征:

[0114] 矩形构造的合成反应器:本领域已知的典型碳纳米管合成反应器的横截面是圆形的。对此有许多原因,包括例如历史的原因(例如,在实验室中经常使用圆柱形反应器)和方便(例如,在圆柱形反应器中容易模拟流体动力学,加热器系统容易接受圆形的管(例

如,石英,等等),并且易于制造。背离圆柱形的惯例,本公开提供具有矩形横截面的碳纳米管合成反应器。背离的原因至少包括如下:

[0115] 1) 反应器体积的低效利用。因为可由反应器处理的许多纤维材料是相对平的(例如,平的带材、类似薄片的形式或伸展的丝束或粗纱),因此圆形横截面是反应器体积的低效利用。这种低效导致圆柱形碳纳米管合成反应器的若干缺点,包括例如,a) 保持充分的系统净化;增加的反应器体积需要增加的气流速以保持相同水平的气体净化,这导致在开放的环境中大量生产碳纳米管的低效率;b) 增加的含碳原料气体流速;按照上述的a),用于系统净化的惰性气体流的相对增加需要增加的含碳原料气体流速。考虑示例性 12K 玻璃纤维粗纱的体积比具有矩形横截面的合成反应器的总体积小大约 2000 倍。在相等的圆柱形反应器(即,其宽度容纳与矩形横截面反应器相同的平面玻璃纤维材料的圆柱形反应器)中,玻璃纤维材料的体积比反应器的体积小大约 17,500 倍。尽管气相沉积过程,如 CVD 典型地仅由压力和温度控制,但体积对沉积的效率具有显著影响。用矩形反应器,仍有过量的体积。并且该过量的体积促进不需要的反应。然而,圆柱形反应器的体积是可用于促进不需要的反应的体积的大约 8 倍。由于这种更多的发生竞争反应的机会,在圆柱形反应器室中,期望的反应更慢地有效地发生。对于连续生长方法的进行,碳纳米管生长的这种减慢是有问题的。矩形反应器构造的另外的益处是还可以通过针对矩形室使用小高度进一步减小反应器体积,使得体积比更好以及反应更加有效。在本文所公开的一些实施方式中,矩形合成反应器的总体积大于通过合成反应器的纤维材料总体积不超过约 3000 倍。在一些进一步的实施方式中,矩形合成反应器的总体积大于通过合成反应器的纤维材料总体积不超过约 4000 倍。在一些仍进一步的实施方式中,矩形合成反应器的总体积大于通过合成反应器的纤维材料总体积小于约 10,000 倍。另外,明显的是,当使用圆柱形反应器时,与具有矩形横截面的反应器相比,需要更多的含碳原料气体,以提供相同的流量百分数。应当理解,在一些其他实施方式中,合成反应器具有由这样的多边形形式描述的横截面,该多边形形式不是矩形但与其比较类似,并且相对于具有圆形横截面的反应器其提供反应器体积的相似减小;和 c) 有问题的温度分布;当使用相对小直径的反应器时,从室的中心至其壁的温度梯度是最小的,但对于增大的反应器尺寸,如可用于商业规模生产,这样的温度梯度增加。温度梯度导致纤维材料上产品质量变化(即,产品质量作为径向位置的函数变化)。当使用具有矩形横截面的反应器时,该问题基本被避免。尤其地,当使用平的基底时,反应器高度可随基底的尺寸按比例增大而保持不变。反应器的顶部和底部之间的温度梯度基本上可被忽略,并且因此,避免了发生的热问题和产品质量变化。

[0116] 2) 气体引入。因为在本领域中通常使用管式炉,典型的碳纳米管合成反应器在一端引入气体并且将其通过反应器吸至另一端。在本文公开的一些实施方式中,气体可被对称地引入反应器的中心或者目标生长区域之内,这或者通过侧面或者通过反应器的顶部和底部板。这提高了总的碳纳米管生长速度,因为在系统的最热部分——碳纳米管生长最活跃的位置,引入的原料气体连续地补充。

[0117] 分区。提供相对冷的净化区域的室从矩形合成反应器的两端延伸。申请人已确定,如果热的气体与外部环境(即,矩形反应器的外部)混合,则纤维材料的降解会增加。冷的净化区域提供内部系统和外部环境之间的缓冲。本领域已知的碳纳米管合成反应器构造通常需要基底被小心地(并且缓慢地)冷却。在本发明的矩形碳纳米管生长反应器的出口处

的冷的净化区域在短的时间段内达到冷却——如连续的流线处理所要求的。

[0118] 非接触、热壁的、金属性反应器。在一些实施方式中,应用金属性热壁反应器(例如,不锈钢)。该类型反应器的使用可能似乎有悖常理,因为金属,尤其是不锈钢,更容易发生碳沉积(即,形成烟灰和副产物)。因此,大部分碳纳米管合成反应器由石英制成,因为碳沉积较少,石英容易清洁,并且石英有利于样品观察。然而,申请人已观察到,不锈钢上增加的烟灰和碳沉积导致更加一致的、更有效的、更快的和更稳定的碳纳米管生长。不被理论束缚,已指出,结合常压操作,发生在反应器中的 CVD 方法是扩散有限的。即,碳纳米管形成催化剂是“过量供给的”,由于其相对更高的分压(相比假设在部分真空下操作的反应器),在反应器系统中太多的碳可利用。因此,在开放的系统中——尤其在清洁的系统中——太多的碳可粘附至碳纳米管形成催化剂颗粒上,减弱其合成碳纳米管的能力。在一些实施方式中,当反应器是“脏的”时,即在金属性反应器壁上具有沉积的烟灰时,有意地运转矩形反应器。一旦碳沉积到反应器壁上的单层上,碳将易于在其本身上沉积。因为由于该机制一些可用的碳被“收回”,以基团形式剩余的碳原料以不使催化剂中毒的速度与碳纳米管形成催化剂进行反应。现有系统“干净地”运转,如果将其打开用于连续的处理,其会以减小的生长速度产生低得多的碳纳米管的产率。

[0119] 尽管进行如上所述的进行“脏的”碳纳米管合成一般是有益的,但设备的某些部分(例如,气体集合管和入口)在烟灰形成阻塞时可消极地影响碳纳米管生长过程。为了解决该问题,可用抑制烟灰的涂料如例如,二氧化硅、氧化铝或者 MgO 保护碳纳米管生长反应室的这些区域。实践中,设备的这些部分可被浸涂在这些抑制烟灰的涂料中。金属,如 INVAR® 可与这些涂料一起使用,因为 INVAR 具有相似的 CTE(热膨胀系数),这在更高的温度保证涂层的适当粘附力,防止烟灰显著地聚集在关键区域。

[0120] 结合的催化剂还原和碳纳米管合成。在本文公开的碳纳米管合成反应器中,催化剂还原和碳纳米管生长都发生在反应器内。这是重要的,因为如果作为单独的操作进行,还原步骤不能足够及时完成用于连续的方法。在本领域已知的典型的方法中,还原步骤通常需要 1-12 小时来进行。根据本公开,两种操作都发生在反应器中,这至少部分地是由于含碳原料气体被引入反应器的中心而不是末端的事实,碳原料气体被引入末端在使用圆柱形反应器的技术中是典型的。当纤维材料进入加热的区域时发生还原过程。在此点,气体已有时间与壁进行反应,并且在还原催化剂(通过氢基团相互作用)之前冷却。正是在该过渡区域发生还原。在系统中最热的等温区域,发生碳纳米管生长,最大生长速度出现在接近反应器中心附近的气体入口。

[0121] 在一些实施方式中,当应用松散连接的纤维材料——包括例如丝束或粗纱(例如,玻璃粗纱)时,连续的方法可以包括展开丝束或粗纱的线股和/或丝的步骤。因此,当丝束或粗纱被解开(unspooled)时,例如,使用基于真空的纤维伸展系统,其可被伸展。当使用例如可能相对硬的上浆的玻璃纤维粗纱时,可应用额外的加热以使粗纱“软化”,促进纤维伸展。包括单独的丝的伸展纤维可被充分地伸展开,以暴露丝的全部表面积,从而允许粗纱在随后的方法步骤中更加有效地反应。例如,伸展的丝束或粗纱可以经过表面处理步骤,该步骤由如上所述的等离子体系统组成。然后,粗糙化的伸展纤维可以经过碳纳米管形成催化剂浸渍浴。结果是玻璃粗纱的纤维,其具有放射状地分布在其表面上的催化剂颗粒。然后,粗纱的负载催化剂的纤维进入适当的碳纳米管生长室,如上述矩形室,其中经过大气压 CVD

或者等离子体增强的 CVD 方法的流被用于以高达每秒钟数微米的速度合成碳纳米管。现在具有放射状地排列的碳纳米管的粗纱纤维退出碳纳米管生长反应器。

[0122] 应该理解,基本不影响本发明各种实施方式的活性的改进也被包括在本文提供的发明定义范围内。尽管通过参考公开的实施方式已描述了本发明,但是本领域普通技术人员将容易理解,这些对于本发明仅是说明性的。应当理解,可以进行各种修改而不背离由以下权利要求书所限定的本发明的精神。

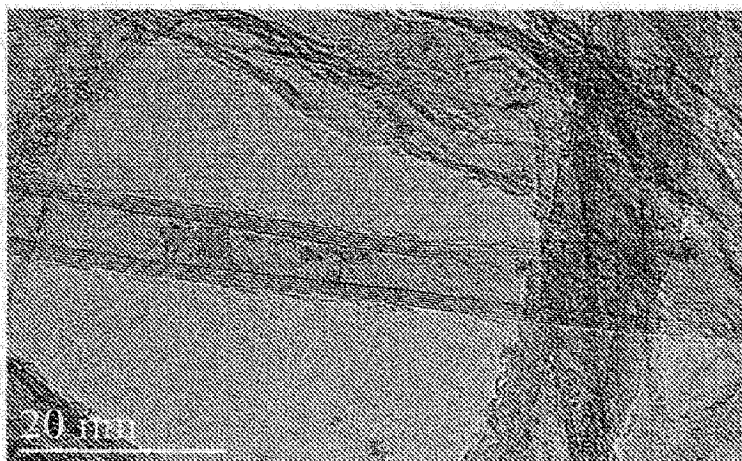


图 1

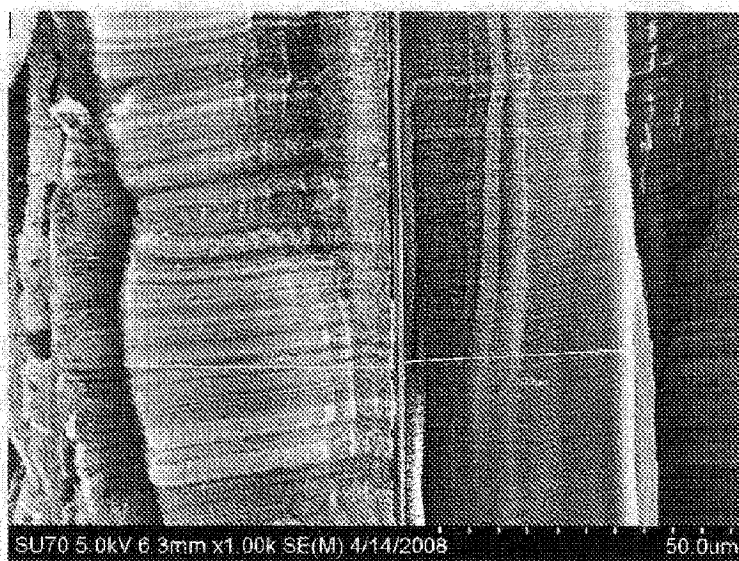


图 2

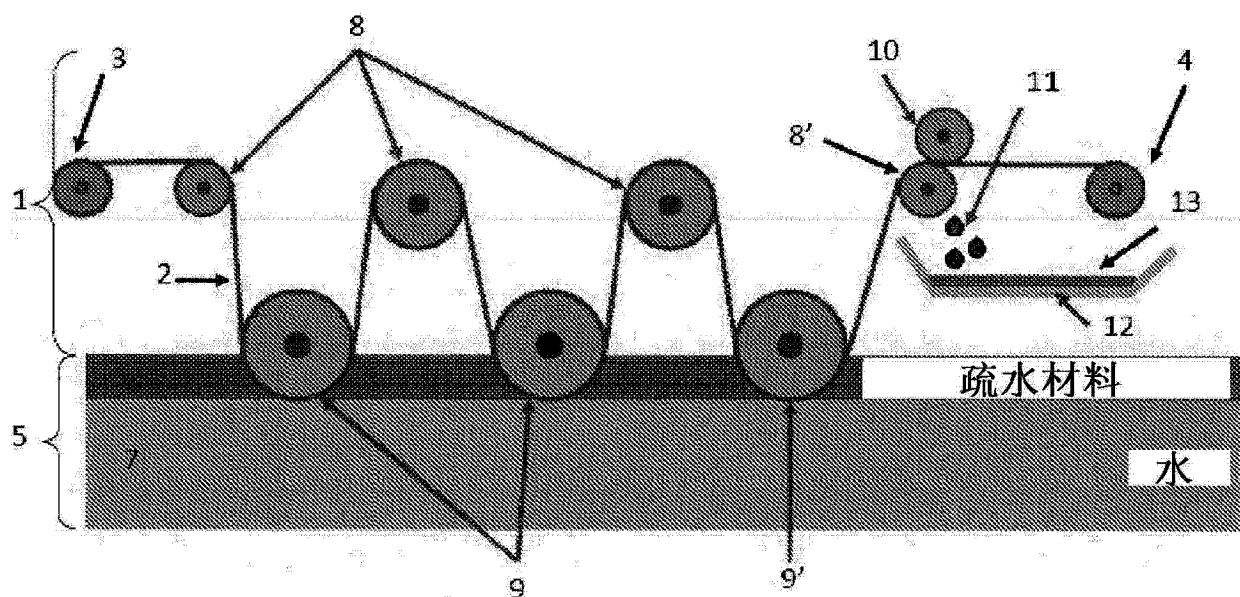


图 3

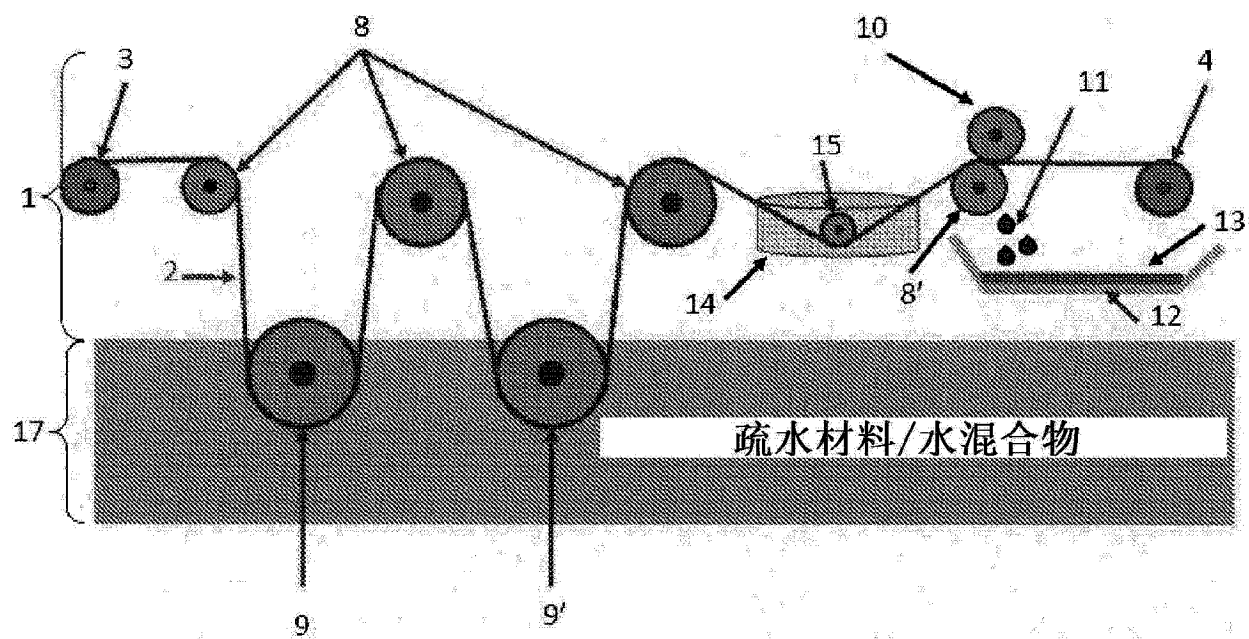


图 4

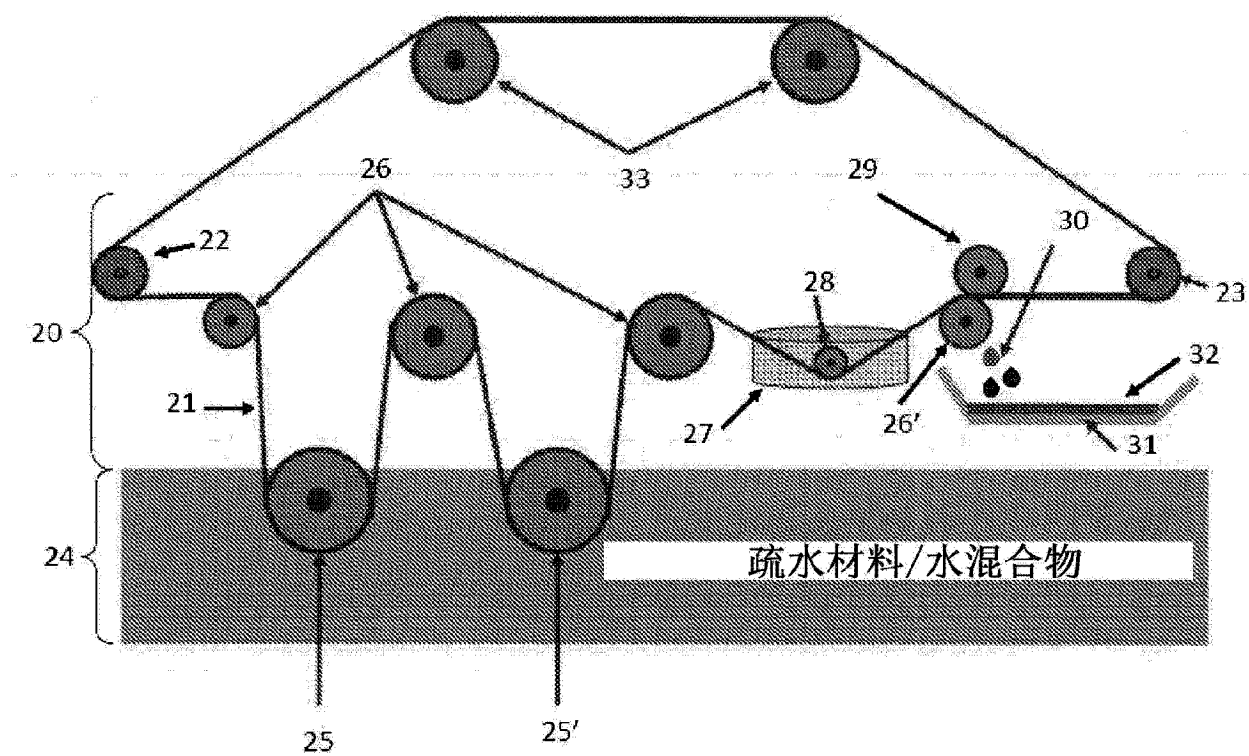


图 5

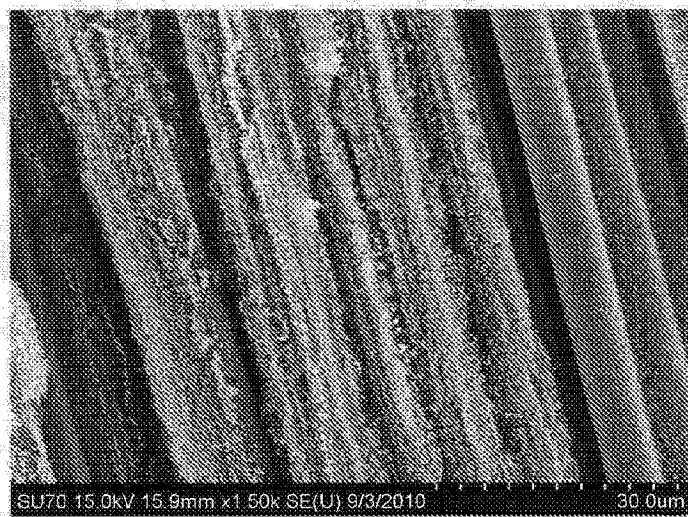


图 6