

УДК 541.182.6:532.13

Блочные углеродные изделия сотовой структуры: особенности технологии получения, области применения

О. Н. Бакланова, Г. В. Плаксин, В. К. Дуплякин

ОЛЬГА НИКОЛАЕВНА БАКЛАНОВА — кандидат технических наук, научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН, доцент кафедры Химической технологии переработки углеводородов Омского государственного технического университета. Область научных интересов: синтез, исследование и применение углеродных материалов.

ГЕОРГИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ ПЛАКСИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник ИППУ СО РАН, профессор кафедры Химической технологии Омского государственного университета. Область научных интересов: синтез, исследование и применение углеродных материалов, катализ.

ВАЛЕРИЙ КУЗЬМИЧ ДУПЛЯКИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник ИППУ СО РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, конструирование каталитических и сорбционных систем для процессов нефте- и газопереработки, промышленные катализаторы получения моторных топлив.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-04-11, факс (3812)64-61-56, E-mail baklanova@ihcp1.oscsbras.ru

Высокая степень использования внутренней поверхности зерен катализатора достигается у зерна со сложной ажурной формой и при минимальном отношении объема зерна к его поверхности. Наиболее эффективными в этом плане являются блочные (монокристаллические) катализаторы.

Керамические, оксидные и металлические блочные носители и катализаторы — блоки сотовой структуры — в последнее время получили достаточно широкое применение в гетерогенном катализе в процессах, связанных с решением экологических проблем, и др. [1–7]. Этому способствует развитая внешняя поверхность блоков, широкий выбор вариантов конструктивных решений, малый перепад давлений, высокая термо- и механическая устойчивость, высокая прочность и другие достоинства. В блоках сотовой структуры реализуется большое отношение поверхности к объему блока, благодаря чему обеспечивается практически полное использование объема катализатора.

Геометрию блоков сотовой структуры характеризуют следующие параметры: наружные размеры блока, форма каналов или ячеек, размеры канала и толщина стенки. Наиболее широко используются блоки с квадратной и треугольной формой ячеек. Размер канала обычно варьируется от 0,8 до 3 мм, а толщина стенки — от 70 до 500 мкм.

Обычно используются два типа блочных изделий: нанесенные, или покрытые, и массивные [8]. В первом случае керамический или металлический материал блока обеспечивает механическую прочность изделия, т.е. сохранение геометрических размеров в процессе эксплуатации, а адсорбционные и/или каталитические свойства обеспечивает поверхностный слой, который наносится или формируется на внешней поверхности изделия. Примером блочного изделия с поверхностным активным

слоем является катализатор, используемый при очистке автомобильных выхлопных газов [1, 3].

Блочные изделия второго типа полностью выполняются из одного материала, который должен обеспечивать сохранение в течение всего рабочего процесса механических, геометрических и адсорбционных/каталитических свойств блока [9].

Технологические аспекты получения блоков сотовой структуры

В 70-е годы прошлого столетия основным методом приготовления блочных носителей и катализаторов сотовой структуры был модельный метод [10]. По этому методу для моделирования каналов блока применяли вставки (стержни) из различных материалов, разлагающихся или расплавляющихся при повышенной температуре, например, пластификаторы, деревянные стержни, волокна и ткани с разной толщиной нити и шириной ячейки плетения. Из этих вставок формировали решетку заданной пространственной конфигурации. Решетку заполняли термостойкой, например, керамической массой. Затем изделия сушили и прокаливали. В процессе прокаливания вставки выгорали и в блочных изделиях формировались каналы, а керамическая масса спекалась.

В последние годы преобладающим способом формования неметаллических (керамических и оксидных) блочных изделий стал метод экструзии [11, 12]. В настоящее время интенсивные работы по созданию керамических блочных катализаторов ведутся в Институте катализа СО РАН [13–15].

Технологии изготовления блочных носителей и катализаторов из неорганических материалов многочисленны и разнообразны [1–4, 16] и эти блочные изделия достаточно успешно применяются в различ-

ных процессах. Вместе с тем сотовые изделия из неорганических материалов зачастую оказываются неэффективными во многих процессах. Например, низкая электропроводность керамических и оксидных материалов делает невозможным использование блочных изделий в электрохимических процессах, а низкая сорбционная емкость не позволяет эффективно функционировать им в качестве сорбентов при очистке и рекуперации жидких и газовых сред от нежелательных примесей и в первую очередь органических. Эти и другие подобные проблемы могут быть решены при использовании блоков сотовой структуры из углеродных или углеродсодержащих материалов.

Работы по созданию технологии изготовления углеродных блочных изделий проводятся в ряде зарубежных стран (в частности, в Японии, США) [17–20]. Анализ патентной информации показывает, что в качестве материалов для изготовления углеродсодержащих блочных изделий используются дисперсные активные угли каменноугольного и древесного происхождения, кокс, терморезактивные смолы, синтетические и природные волокна или их смеси с минеральными веществами. Для получения блочных изделий эти материалы диспергируются, смешиваются со связующим (раствор или расплав карбонизируемого полимера или смолы) и полученная пластическая композиция формируется или экструдирована через фильеру. Затем проводятся сушка и термообработка формованных полуфабрикатов, как правило, в неокислительных средах, а также их парогазовая активация. В процессе термообработки происходит карбонизация связующего, и образующийся углерод прочно связывает дисперсные углеродные частицы наполнителя в монолитное углеродное изделие с высокой механической прочностью. Последующая парогазовая активация приводит к формированию на поверхности монолитного блока углеродного слоя с развитой пористой структурой (удельная поверхность до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$) [21].

Основные области применения углеродных блоков сотовой структуры — это процессы сорбционной рекуперации органических соединений из воздуха и водных растворов, оксидов азота, использование в качестве дезодорантов, антиоксидантов в процессах хранения овощей и фруктов.

Еще одна группа технологий [22–25] получения блочных изделий с углеродной поверхностью основана на том, что на поверхность прокаленного керамического, цеолитного или кордиеритного блока наносится слой карбонизируемого полимера, например, фурфуролового спирта, новолачной или фурановой смол. Дополнительно в качестве порообразователя вводится полиэтиленгликоль. Далее полученный композит прокаливается в неокислительной среде. В результате поверхность неорганической матрицы покрывается слоем углерода толщиной $10\text{--}20 \text{ мкм}$. Недостатком всех известных технологий является тот факт, что образующийся поверхностный слой углерода не является сплошным [25].

В развитие работ по созданию блоков сотовой структуры в ИППУ СО РАН проводятся исследования, направленные на разработку технологии получения монолитных углеродных блоков, не содержащих минеральной компоненты, обладающих развитой пористой структурой и достаточно высокой механиче-

ской прочностью. Была поставлена задача разработки технологии изготовления блочных изделий, содержащих не менее $99,0\%$ углерода, с мезопористой текстурой. В качестве базовой была выбрана технология получения гранулированного углеродного носителя сибунита, разработанная в ИППУ СО РАН [26]. Данная технология позволяет синтезировать мезопористый углеродный материал с текстурными показателями, варьируемыми в широком диапазоне: суммарный удельный объем пор $0,2\text{--}0,8 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $10\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$ (по БЭТ), средний диаметр пор $5\text{--}200 \text{ нм}$.

При получении блочных углеродных изделий на основе технического углерода наиболее ответственной стадией является экструзия пластичной углеродной пасты через фильеру. Как показывает практика, организовать стабильный процесс экструзии дисперсных систем, в особенности углеродных, достаточно сложно из-за низкой пластической прочности экструдированной композиции. Тем не менее трудности могут быть преодолены соответствующим подбором рецептур и специфических технологических режимов. Оптимальные режимы экструзии могут быть определены по результатам реологических исследований углеродных дисперсий.

В связи с этим актуальной становится задача исследования реологических свойств пластичных углеродных паст с целью прогнозирования их поведения в технологических процессах формовки и выбора режимов, обеспечивающих получение качественных изделий.

Реологические свойства дисперсных систем на основе технического углерода (сажи) и особенности технологии получения углеродных блоков

На реологическое поведение наполненных сажевых композиций в значительной степени оказывают влияние вязкость и структурированность дисперсионной среды. Так, в работе [27] отмечается, что для сажевых суспензий при сдвиге характерно снижение вязкости на 2–3 порядка. Данный факт авторы связывают с разрушением структуры композиций в процессе течения. В более ранней работе [28] приводятся экспериментальные данные, иллюстрирующие дилатансию сажевых суспензий в масле, т.е. возрастание их вязкости при сдвиге. Авторы объясняют наблюдаемое дилатантное поведение образованием в объеме суспензии цепочечных фрагментов сажи, что и приводит в целом к упрочнению системы. Возрастание вязкости при сдвиге наблюдалось и для суспензий графита в низкомолекулярных жидкостях [29].

Установлено, что при введении в эластомер наполнителя (технического углерода) последний распределяется по объему среды и между ними возникает адсорбционное и адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз. При исследовании структуры суспензий технического углерода в растворах дивинилстирольного каучука в масле и в эпоксидной смоле было показано [30], что в углеродных дисперсиях первичные углеродные агрегаты размером $20\text{--}50 \text{ нм}$ сцеплены во вторичные агрегаты, размер которых определяется типом дисперсионной среды, наличием ПАВ и др. Например, дисперсия технического углерода в углеводородном растворе дивинилстирольного каучука образована вторичными агрегатами, связанными в свою очередь в объемную структурную сетку.

Структура системы из каучука и технического углерода очень сложна. Она может включать самые различные образования: молекулярные, надмолекулярные, коллоидно-адсорбционные и микрокристаллические. В этих системах насчитывают до 6—7 типов структурных единиц и надмолекулярных образований [31]. Кроме того, сами частицы активного наполнителя (технического углерода) также образуют свои первичные агрегаты.

В отношении технологичности процесса экструзии углеродных наполненных смесей [32] исследователи отмечают основную реологическую особенность, обуславливающую трудности на стадии формования, — это узость интервалов скоростей и напряжений сдвига, в пределах которых эти композиции могут удовлетворительно перерабатываться. С другой стороны, наполнение техническим углеродом снижает усадку и придает каркасность профилированным заготовкам, способствуя сохранению их формы и размера [33].

Знание реологических свойств исходной пластичной углеродсодержащей композиции, используемой для формовки блочных углеродных изделий [34—36], позволяет скорректировать состав экструдированной композиции, оптимизировать параметры процесса формования и получить требуемые физические свойства конечного изделия, в частности высокую механическую прочность и заданную пористость.

В рамках наших работ по созданию технологии получения углеродных блоков сотовой структуры изучались реологические свойства сажевых паст, которые готовили смешением технического углерода марки П514 с дисперсионной средой — водой (смешение проводили в лопастном смесителе в течение 15 мин при 25 °С). Углерод марки П514 относится к среднедисперсным сажам (средний диаметр первичных частиц 50 нм, удельная адсорбционная поверхность по аргону 51 м²/г, по фенолу 47 м²/г, насыпная плотность 330 г/дм³).

На первом этапе работы было установлено, что из пасты состава технический углерод—вода не удается получить качественных экструдатов даже самой простой формы. В связи с этим на стадии приготовления пластичной пасты в состав дисперсионной среды вводились водорастворимые полимеры в качестве упрочняющих добавок. Применение полимеров для улучшения формуемости дисперсных систем — известный технологический прием [36]. Введение полимера любой природы способствует формированию пространственной структуры в системе, что характеризуется увеличением доли медленной высокоэластической деформации в сравнении с системой технический углерод—вода и улучшению формуемости системы. В качестве технологических добавок были выбраны два полимера, хорошо растворяющиеся в воде и различающиеся по температурам стеклования, а следовательно, и по жесткости цепи: полиэтиленоксид (температура стеклования $T_{ст} = -67$ °С, полимер со средней жесткостью цепи) и полиакриловая кислота ($T_{ст} = 106$ °С, более жесткоцепной полимер) [37].

Изучались также композиции с дисперсионными средами, в состав которых вводили декстрины и поливинилацетат, не образующих истинных растворов в воде. Декстрины в воде диспергируются до крупных ассоциатов, образуя коллоидную систему, а поливи-

нилацетат в воде дает устойчивую взвесь частиц размером 0,05—2,00 мкм.

Содержание полимера в водных растворах варьировали от 3 до 15% (масс.) для декстрина и поливинилацетата, от 0,5 до 2,0% (масс.) для полиэтиленоксида и от 0,1 до 1,0% (масс.) для полиакриловой кислоты. Выбранный диапазон концентраций обеспечивает получение эквивязкостных дисперсионных сред.

Нами установлено [33], что наилучшая технологичность массы при формовании блочных изделий сотовой структуры достигается при количественном соотношении дисперсной фазы и дисперсионной среды, равном 33% (масс.) технического углерода и 67% дисперсионной среды. Давление прессования в этом случае не превышает 2—4 МПа, а экструдированные изделия не деформируются под действием силы тяжести, что наблюдалось в случае систем с содержанием дисперсной фазы менее 33% (масс.).

В рамках решения вопросов оптимизации формовочных составов технический углерод—вода—полимер нами проведен подробный анализ экспериментальных кривых изменения деформации во времени. Изменение деформации во времени регистрировали на сдвиговом пластометре с параллельно смещающейся пластиной при фиксированных нагрузках в диапазоне напряжений сдвига $(2-8) \cdot 10^4$ Н/м². Из полученных данных по методике, описанной в [35], были рассчитаны значения вязкости, модуля упругости и модуля эластичности.

Как видно из рис. 1, процесс течения сажевых дисперсий при сдвиге может сопровождаться как снижением (кривые 1—3), так и возрастанием (кривые 4, 5) вязкости, т.е. проявлять псевдопластические или дилатантные свойства, что, на наш взгляд, определяется природой дисперсионной среды.

Водная дисперсия технического углерода (кривая 1, рис. 1) проявляет ярко выраженные псевдопластические свойства, под действием приложенного напряжения вязкость снижается более чем в 1,5 раза. Введение в состав композиции поливинилацетата (кривая 2, рис. 1), образующего в воде стойкую дисперсию, усиливает псевдопластическое поведение сажевой пасты при сдвиге. Известно, что для дисперсионных сред — воды и водной дисперсии поливинилацетата — характерно ньютоновское поведение при течении, что обусловлено отсутствием трехмерной флуктуационной сетки зацеплений между молекулами дисперсионной среды. При наполнении этих дисперсионных сред сажевыми частицами до концентрации более 30% (масс.) в суспензии формируется трехмерная структура за счет дисперсионного взаимодействия всех ее компонентов и при наложении сдвигового напряжения она легко разрушается, что вызывает снижение вязкости.

Аналогичное псевдопластическое поведение обнаруживается при введении водорастворимого полиэтиленоксида (кривая 3, рис. 1), однако степень снижения вязкости в этом случае небольшая, что свидетельствует о формировании более прочной структуры раствора. Введение полиакриловой кислоты, являющейся сильным полиэлектролитом (кривая 4, рис. 1), и декстрина, образующего в воде коллоидный раствор (кривая 5, рис. 1), приводит к нехарактерному для полимерных систем эффекту — возрастанию вязкости под действием сдвигового напряжения. В случае полиакриловой кислоты возрастание вязкости системы мож-

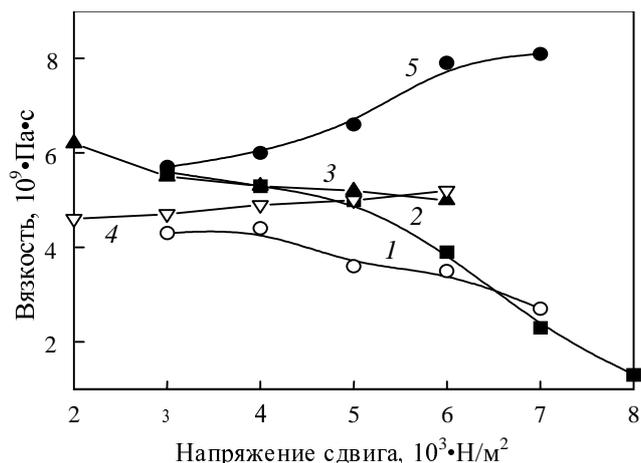


Рис. 1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для композиций технический углерод—вода—полимер (содержание технического углерода — 33% масс.) с дисперсионными средами различного состава:

1 — вода; 2 — 6%-ная дисперсия поливинилацетата в воде; 3 — 1%-ный раствор полиэтиленоксида в воде; 4 — 0,5%-ный раствор полиакриловой кислоты в воде; 5 — 3%-ный раствор декстрина в воде

но связать с электростатическим взаимодействием между полярными группами кислоты и частицами сажи и образованием прочных полимер-углеродных агрегатов. В процессе течения эти структуры не разрушаются под действием приложенного напряжения сдвига, а ориентируются, что приводит к возрастанию внутреннего трения.

В случае использования в качестве дисперсионной среды декстрина можно предположить, что в процессе течения при возрастании напряжения сдвига происходит усиление адсорбционного взаимодействия коллоидных декстриновых ассоциатов с первичными агрегатами технического углерода и их укрупнение, что и сопровождается возрастанием вязкости.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости вязкости сажевых масс с дисперсионными средами различного состава. Введение небольших количеств полимера в водную дисперсию сажи независимо от природы вводимой добавки приводит к возрастанию вязкости по сравнению с вязкостью водной дисперсии. Это явление может быть связано с тем, что вводимый полимер распределяется по всей поверхности дисперсионной фазы, и на границе раздела фаз между макромолекулами полимера и частицами сажи возникает адсорбционное взаимодействие, обуславливающее повышение вязкости композиции.

Следует отметить, что для более жесткоцепных полимеров прирост вязкости наблюдается при меньших концентрациях (0,1% масс. для полиакриловой кислоты и 1% масс. для полиэтиленоксида). Для систем технический углерод—вода—декстрин на концентрационной зависимости вязкости максимум фиксируется при содержании декстрина 3%(масс.). Последующее увеличение содержания полимеров во всех исследованных композициях приводит к снижению вязкости ниже уровня вязкости системы технический углерод—вода.

Уровень вязкости композиции технический углерод—вода—поливинилацетат с ростом содержания

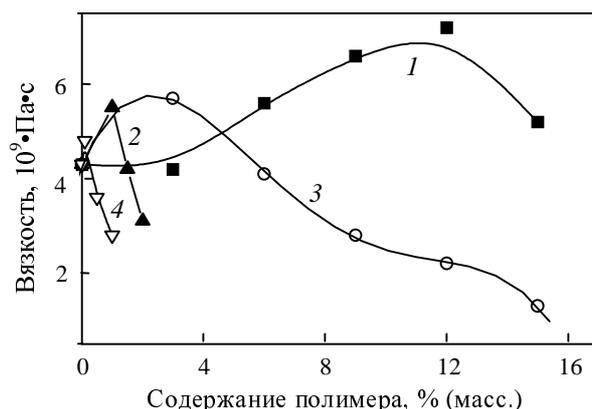


Рис. 2. Зависимость вязкости композиций технический углерод—вода—полимер от содержания полимера в дисперсионной среде:

1 — поливинилацетат; 2 — полиэтиленоксид; 3 — декстрин; 4 — полиакриловая кислота

полимера также изменяется экстремально, однако максимум вязкости обнаруживается лишь при введении 12% полимера.

Поскольку наличие упругих и высокоэластических деформаций в пластичных массах определяет их технологичность на стадии формования, то представляет интерес исследовать упругоэластические свойства дисперсий технического углерод—вода—полимер.

Установлены зависимости модуля упругости E_1 и модуля эластичности E_2 от состава дисперсионной среды. Модуль упругости меняется незначительно и для всех исследованных композиций находится на уровне $(0,2—0,3) \cdot 10^7$ Н/м². Что касается модуля эластичности E_2 , то, как это следует из рис. 3, он снижается в 3—4 раза при введении в водную сажевую дисперсию полимера любой природы. Это свидетельствует об увеличении доли высокоэластических деформаций при сдвиге дисперсий состава технический углерод—вода—полимер.

Полученные результаты отражают тот факт, что характер течения композиций технический углерод—

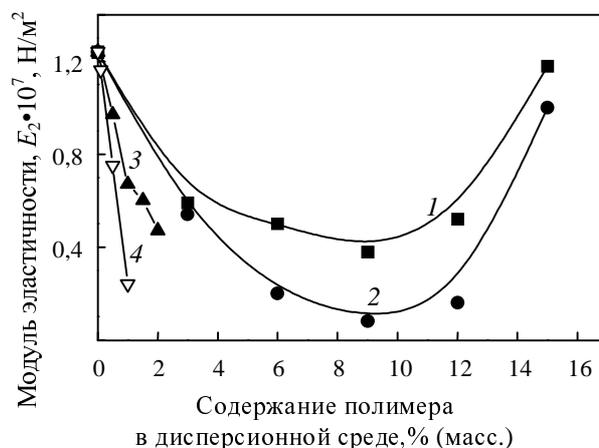


Рис. 3. Зависимость модуля эластичности E_2 композиций технический углерод—вода—полимер от содержания полимера в дисперсионной среде:

1 — поливинилацетат; 2 — декстрин; 3 — полиэтиленоксид; 4 — полиакриловая кислота

вода—полимер определяется уровнем структурообразования в дисперсионной среде, который можно целенаправленно изменять.

Полученные зависимости (рис. 2 и 3) дают возможность выбрать рецептурные составы углеродных дисперсий с определенным уровнем вязкоэластических показателей паст на основе технического углерода, которые обеспечивают получение на стадии экструзии формованных углеродных элементов сложной формы и требуемого качества.

Установлено, что для получения методом плунжерной экструзии углеродных блочных изделий сотовой структуры удовлетворительного качества предпочтительно использовать сажевые дисперсии, обладающие дилатантными свойствами и имеющие модуль эластичности в диапазоне $(0,2-0,6) \cdot 10^7$ Н/м² и вязкость в диапазоне $(1-4) \cdot 10^9$ Па·с.

Особенности процессов сушки, уплотнения и активации блочных углеродных изделий сотовой структуры

Ажурность конструкции и сложная геометрия блоков сотовой структуры предъявляют особые требования к организации их процессов сушки и термообработки. Наличие градиентов температуры и концентрации по сечению блоков сотовой структуры вызывает возникновение внутренних напряжений, при возрастании которых появляются трещины и разрывы на наружной поверхности и/или полное разрушение блоков.

Для сохранения целостности изделий и придания блокам сотовой структуры определенных (заданных) физико-химических и прочностных свойств термообработку проводят по многостадийной схеме в заданных интервалах температур и в контролируемых газовых средах. Основными стадиями термообработки являются сушка, карбонизация в инертной среде, термообработка в среде углеводородных газов, термообработка в среде окислителей.

Для каждой стадии термообработки характерны специфические сочетания основных параметров: температуры, скорости нагрева и длительности выдержки блоков при заданной температуре.

В процессе сушки при 100—110 °С удаляется влага и растворитель. На следующей стадии, которая проводится в неокислительной или инертной атмосфере в интервале температур 200—800 °С, происходит карбонизация полимерных добавок, вводимых в состав пластичной углеродной пасты для повышения технологичности процесса экструзии. Органическая часть дисперсионной среды после сушки остается в формованных полуфабрикатах в виде тонких пленок полимеров между частицами сажи. Эти полимерные пленки формируют каркас, который связывает частицы сажи и придает углеродным экструдированным элементам прочность на уровне 5—15 кг/см².

Для повышения физико-механической прочности формованных изделий и обеспечения химической стойкости углеродного материала на поверхность высушенных и прокаленных полуфабрикатов осаждают пироуглерод. На этой стадии термообработки, называемой науглероживанием или уплотнением, высушенные и прокаленные углеродные элементы выдерживают в среде углеводородных газов при 650—900 °С [37]. В результате разложения этих газов на поверхности сажевых полуфабрикатов осаждается пироуглерод

и прочность углеродных изделий увеличивается до 100—200 кг/см². При этом материал приобретает химическую и термическую устойчивость и, соответственно, снижаются текстурные показатели: удельная поверхность составляет 1—10 м²/г, суммарный удельный объем пор не превышает 0,2 см³/г.

Для развития пористой структуры углеродный материал после стадии науглероживания выдерживают в окислительной среде при температуре 800—900 °С, т.е. проводят активацию или газификацию. При этом преимущественно аморфная часть углеродного материала выгорает по всему объему, формируя развитую пористую текстуру: суммарный объем пор достигает 0,4—0,6 см³/г, удельная адсорбционная поверхность 100—500 м²/г.

Физико-химические закономерности формирования пористой структуры и свойств блоков сотовой структуры при уплотнении и активации аналогичны закономерностям, установленным для процесса получения гранулированных носителей на основе технического углерода [37].

В связи с тем, что размеры и строение конструкции блочных изделий сильно отличаются от геометрии сферических гранул, основное различие процессов уплотнения пиролитическим углеродом и активации блочных изделий состоит в неравномерности нанесения пиролитического углерода и степени обгара материала по объему блочного изделия. Поэтому особое внимание при разработке блоков сотовой структуры уделяется вопросам о равномерности осаждения пироуглерода и степени обгара по объему блочного изделия.

Результаты измерения параметров пористой структуры углеродного материала наружной оболочки и внутренних частей блока сотовой структуры позволили установить картину осаждения пироуглерода в процессе уплотнения блока (основа — технический углерод П514, условия пиролиза: 850 °С, пропан-бутановая смесь).

На первой стадии уплотнения (первые 5 ч) основная часть пиролитического углерода осаждается преимущественно на наружной поверхности блока. Об этом свидетельствует более значительное уменьшение суммарного удельного объема пор наружной стенки блока (от 0,59 до 0,28 см³/г) в сравнении с изменением удельного объема пор (от 0,59 до 0,56 см³/г) на внутренней части блочного изделия, а также различие в снижении удельной поверхности наружной и внутренней частей блока. Преимущественное отложение пиролитического углерода на наружной стенке блока можно объяснить более высокой температурой этой стенки при термообработке и доступностью внешней поверхности для реагентов по сравнению с объемом блока. При увеличении времени уплотнения до 10 ч эти показатели для наружной и внутренней частей блока выравниваются.

Анализ распределения пор по размерам показывает, что механизм заполнения порового пространства пиролитическим углеродом одинаков для внешней, поверхностной и внутренней частей блока сотовой структуры и соответствует механизму, установленному для гранулированных материалов [36]. Полученные результаты отражают в целом положительный и благоприятный факт упрочнения в первую очередь наружной стенки блока при сохранении достаточно развитой пористой структуры внутренних перегородок

изделия (суммарный удельный объем пор для внутренней части блока после 5 ч уплотнения остается на уровне $0,56 \text{ см}^3/\text{г}$).

Проведено исследование процесса осаждения пирougлерода по длине блока. В процессе уплотнения фиксировались степень уплотнения и текстурные характеристики для отдельных частей блока.

Полученные результаты показывают, что пирougлерод осаждается по длине блока неравномерно. Степень уплотнения для отдельных участков блока различается 1,5–2 раза, причем наибольшие значения степени уплотнения при продолжительности процесса уплотнения 1–2 ч зафиксированы для первых частей блока (со стороны блока, на которую подается углеводородное сырье). Увеличение времени уплотнения до 4–10 ч приводит к выравниванию степени уплотнения по длине блока, разброс не превышает 10%, при этом наименее уплотненными оказываются центральные части блока. Симбатно степени уплотнения в процессе науглероживания меняется и прочность блока. Как показали эксперименты, для получения прочного блока, однородного по длине и по поперечному сечению, процесс уплотнения необходимо проводить до степени уплотнения более 50%.

Еще одним этапом работы было изучение развития пористой структуры блока сотовой структуры в процессе активации. Активацию науглероженных блоков проводили водяным паром при температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Из результатов измерений параметров пористой структуры науглероженных блоков при различных временах активации следует, что процесс активации блоков сотовой структуры приводит к развитию пористой структуры: удельная поверхность при увеличении времени активации до 3 ч возрастает от 18 до $536 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный удельный объем пор (определялся методом ртутной порометрии) увеличивается от $0,39$ до $0,68 \text{ см}^3/\text{г}$, при этом прочность изделий снижается почти в два раза, до $52 \text{ кг}/\text{см}^2$. Существенное влияние на развитие пористой структуры в процессе активации оказывает степень уплотнения. Так, в результате двухчасовой активации образцов, предварительно науглероженных в течение 2 ч, создается развитая пористая структура: удельная поверхность возрастает до $172 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор увеличивается до $0,48 \text{ см}^3/\text{г}$. При этом существенно изменяется распределение пор по размерам: уменьшается доля пор, имеющих радиус в интервале $25\text{--}50 \text{ нм}$, и возрастает доля пор с радиусами $50\text{--}100 \text{ нм}$. При дальнейшей активации этот процесс продолжается. Развитие пористой структуры при активации образцов, науглероженных в течение 6 и 10 ч, протекает менее интенсивно. При двухчасовой продолжительности активации лишь незначительно увеличивается суммарный объем пор и практически не изменяется распределение пор по размерам. Таким образом, результаты показывают возможность регулирования пористой структуры блочных углеродных изделий путем подбора определенного соотношения степеней уплотнения и активации изделия.

Полученные результаты легли в основу создания технологии изготовления углеродных блочных изделий сотовой структуры типа «сибунит» [33, 37–39]. Ассортимент включает блочные изделия сотовой структуры со следующими геометрическими параметрами: сечение круглой, шестиугольной, треугольной, квадратной форм, наружный диаметр $10\text{--}50 \text{ мм}$, треугольные или

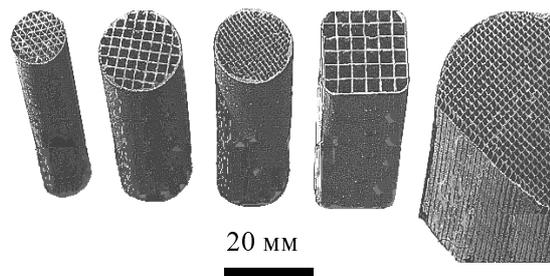


Рис. 4. Углеродные блочные изделия сотовой структуры

квадратные ячейки шириной $0,5\text{--}5,0 \text{ мм}$ и толщиной стенки между ними $0,2\text{--}0,5 \text{ мм}$, плотность $4\text{--}60$ ячеек на 1 см^2 , длина блока $100\text{--}120 \text{ мм}$ (рис. 4).

Применение углеродных блочных изделий сотовой структуры

Углеродные блоки сотовой структуры могут быть использованы в качестве адсорбентов в медицине и фармацевтике, в пищевой промышленности, в процессах водоподготовки и очистки сточных вод, в гидрометаллургии цветных металлов. Катализаторы на основе углеродных композитов высокоактивны в процессах гидрирования, ацетоксилирования, гидродехлорирования.

Весьма эффективна, как показали проведенные нами модельные испытания, работа углеродных блочных изделий в качестве гемосорбентов. К настоящему времени создано много различных сорбентов, которые применяются в клинической практике. Однако использование их в интенсивной терапии осложняется проявлением двух эффектов, снижающих полезность применения гемосорбции: разрушение форменных элементов крови в процессах перфузии за счет соударения их с гранулами сорбента и попадание мельчайших частичек пыли, образующейся при истирании гранул, в кровь и вызывающих у больного повышение температуры. Мы предположили, что отрицательные побочные эффекты процессов гемоперфузии могут быть снижены в случае использования гемосорбента в виде блока с узкими каналами, на поверхности которого осуществляется ламинарное течение крови. Первые испытания подтвердили это предположение.

В стендовом эксперименте, проведенном по стандартной методике, с использованием углеродных блоков сотовой структуры (суммарный удельный объем пор $0,45\text{--}0,50 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность (по БЭТ) $122\text{--}157 \text{ м}^2/\text{г}$) была зафиксирована более низкая повреждаемость форменных элементов крови по сравнению с сорбцией на серийно выпускаемых гранулированных гемосорбентах типа ИГИ, СУМС, ФАС, БАУ.

Одним из преимуществ углеродных блоков сотовой структуры является возможность придания им практически любой формы, например сферы или эллипсоида, при obtачивании на стандартных металлорежущих станках. На этом основании модельные изделия из углеродных блоков с треугольной ячейкой, близкие по форме к главному яблоку животных, были использованы в качестве глазного постоянного протеза [40] для кошек и собак. Достоинством протеза является то, что сквозные каналы блока с течением времени заполняются регенерируемыми тканями живого организма и это обеспечивает устойчивое закрепление протеза.

Углеродные блоки сотовой структуры в отличие от массивных углеродных тел не нагреваются токами высокой частоты при увеличении частоты до 2—4 ГГц, что открывает возможность создания электропроводящих изделий, которые по условиям эксплуатации, находясь в высокочастотном поле, будут сохранять постоянную невысокую температуру.

Еще одной перспективной областью применения углеродных блочных изделий могут быть электрохимические процессы, в которых блок используется в качестве проточного электрода. Низкое сопротивление углеродного блока, $(500—1000) \cdot 10^{-6}$ Ом·м, и развитая регулярная геометрическая поверхность изделия (64 ячейки на 1 см²) обуславливают эффективную работу электрохимических реакторов. Предварительными исследованиями показано, что величина электропроводности углеродных блоков сотовой структуры может существенно меняться в зависимости от состава рецептуры и параметров технологических режимов изготовления и от геометрии изделий. Испытания проточных трехмерных электродных систем на основе углеродных блоков для извлечения ионов металлов (Pt²⁺ и Cu²⁺) из разбавленных растворов показали, что содержание в растворе ионов металлов снижается в 2—3 раза в результате двукратного прохождения раствора через катод. Реакционная поверхность блоков, доступная для электрохимических измерений, лимитируется массопереносом, и в этом случае оказывается в 20—50 раз больше габаритной. Это обстоятельство обеспечивает интенсификацию электрохимического процесса извлечения металлов в 20—50 раз по сравнению с извлечением на плоском электроде, а также осаждение значительного количества металла (5—10 кг меди на 1 кг катода).

Заключение

В углеродсодержащих блочных изделиях, получаемых в рамках всех известных технических решений их синтеза, доля минерального вещества преобладает над углеродной компонентой. Технология, разработанная в ИППУ СО РАН, позволяет получать блоки сотовой структуры, состоящие на 99,0% (масс.) из углерода, обладающие развитой пористой структурой с регулируемыми параметрами ($V_{\Sigma} = 0,2—0,5$ см³/г, $S_{БЭТ} = 5—500$ м²/г, радиус пор 4—40 нм, механическая прочность 40—120 кг/см²).

Системные исследования реологических свойств углеродных паст и установление механизма течения пластичных композиций углерод—дисперсионная среда позволили оптимизировать их состав и обеспечить стабильность процесса экструзии при получении блочных изделий. Вместе с тем остается еще много неизученных вопросов, связанных с формированием развитой однородно-пористой структуры материала по всему объему однокомпонентного углеродного блочного изделия, так что исследования в этом направлении продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Irandoost S., Anderson B.* Catal. Rev. Sci. Eng., 1988, v. 30, p. 341—392.
2. *Cybulski A., Mouling J.A.* Ibid., 1994, v. 36, p. 179—270.
3. *Farrauto R.J.* React. Kinet. Catal. Lett., 1997, v. 60, № 2, p. 233—241.
4. *Farrauto R.Дж.* Кинетика и катализ, 1998, т. 39, с. 646—652.

5. *Садыков В.А., Кузнецова Т.Г., Бунина Р.В. и др.* Химия в интересах устойчивого развития, 2005, т. 13, с. 713—724.
6. *Perez-Cadenas A.F., Zieverink M.M.P., Kapteijn F., Moulijn J.A.* Carbon, 2006, v. 44(1), p. 173—176.
7. *Садыков В.А., Кузнецова Т.Г., Доронин В.П. и др.* Химия в интересах устойчивого развития, 2003, т. 11, с. 951—956.
8. *Vergunst T., Linders M.J.G., Kapteijn F., Moulijn J.A.* Catalysis Reviews, 2001, v. 43, p. 291—314.
9. *Lee L.Y., Perera S.P., Crittenden B.D., Kolaczowski S.T.* Adv. Sci. Technol., 2000, v. 18, p. 147—170.
10. *Березина Ю.И., Куликов И.И., Шумилкина В.А.* Блочные носители и катализаторы. М.: ЦНИИТЭнефтехим. Сер. Азотная пром., 1977.
11. *Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., Menon P.G., Asen K.I.* J. Mater. Sci., 1996, v. 31, p. 6345—6349.
12. *Shinjo H., Takahashi N., Yokota K., Sugiura M.* Appl. Catal., B., 1998, v. 15, p. 189—192.
13. *Садыков В.А., Бруштейн Е.А., Исупова Л.А. и др.* Хим. пром-сть, 1997, № 12, с. 819—824.
14. *Исмаилов З.Р., Шкрабина Р.А., Керженцев М.А. и др.* Кинетика и катализ, 1998, т. 39, с. 665—667.
15. *Исмаилов З.Р., Керженцев М.А., Сушарина Т.Л.* Успехи химии, 1990, т. 59, с. 1676—1699.
16. *Менон П.Г., Цвинкельс М.Ф.М., Йохансон Е.М., Ярес С.Г.* Кинетика и катализ, 1998, т. 39, с. 670—681.
17. Patent O734733 A1 EP № JP 70128/95; заявл. 28.03.95; опубл. 28.03.96. 1996.
18. Patent 08062030 Jp, № JP9224564A2. 1996.
19. Patent 0728521 A2 EP № US395224; заявл. 27.02.95; опубл. 22.02.96.
20. Patent WO 98/26439 PCT № 60/035269; заявл. 12.12.96; опубл. 18.06.98.
21. *Yates M., Blanco J., Ariva P., Martin M.P.* Microporous and Mesoporous Materials, 2000, v. 37, p. 201—208.
22. *Garcia-Bordeje E., Kapteijn F., Moulijn J.A.* Carbon, 2002, v. 40, p. 1079—1088.
23. *Agustin F. Perez-Cadenas, Freek Kapteijn, Jacob A. Moulijn e. a.* Ibid., 2006, v. 44, p. 2463—2468.
24. *Perez-Cadenas A.F., Zieverink M.M.P., Kapteijn F., Moulijn J.A.* Ibid., 2006, v. 44, p. 173—176.
25. *Crezee E., Kooyman P.J., Kiersch J., Sloof W.G., Mul G., Kapteijn F., Moulijn J.A.* Catal. Lett., 2003, v. 90, № 3—4, p. 181—186.
26. Патент РФ № 1706690, МПК В01J 20/20.-4778527; заявл. 13.11.89.
27. *Виноградов Г.В., Плотников Е.П., Забугина М.П.* Коллоид. ж., 1988, т. 50, вып. 4, с. 634—639.
28. *Schhoukens G., Mewts J. J.* Rheol., 1978, v. 22, № 4, p. 381.
29. *Паховичишин С.В., Чуйко А.А., Черныш И.Г., Гриценко В.Ф.* Коллоид. ж., 1992, т. 54, вып. 2, с. 133—138.
30. *Лурье В.Л., Трапезников А.А.* Там же 1985, т. 47, вып. 5, с. 884.
31. *Бартенев Г.М., Поварова З.П.* Там же, 1966, т. 28, вып. 2, с. 171—178.
32. *Вострокнутов Е.Г., Виноградов Г.В.* Реологические основы переработки эластомеров. М.: Химия, 1988, 228 с.
33. *Дуплякин В.К., Бакланова О.Н., Плаксин Г.В.* Хим. пром-сть, 1996, № 4, с. 43—46.
34. *Крушлицкий Н.Н.* Основы физико-химической механики. Ч. 1—3, Киев: Вища школа, 1976.
35. *Ничипоренко С.П.* Основные вопросы теории процессов обработки и формирования керамических масс. Изд. АН УССР, 1969.
36. *Плаксин Г.В.* Дисс. ... докт. хим. наук. ИК СО РАН, Новосибирск, 2002.
37. *Рибиндер П.А.* В сб.: Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1978, с. 74—121.
38. Патент 2057709 РФ, № 3 93035644/26; заявл. 09.07.1993; опубл. 10.04.96., бюл. № 10.
39. *Плаксин Г.В.* Химия в интересах устойчивого развития, 2001, № 5, с. 609—626.
40. *Артеменко Н.И., Плаксин Г.В., Бакланова О.Н. и др.* Межрегиональная научно-практ. конф. «Актуальные вопросы офтальмологии», г. Омск, 2002.