УДК 661.183.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРУЕМЫХ УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНА С ЦЕЛЬЮ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ АКТИВАЦИИ

Ляшенко С.Е., Соболева И.В., Дробышев В.М.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
e-mail: SvetlanaLiashenko@yandex.ru

В данной работе исследовались углеволокнистые адсорбенты на основе гидратцеллюлозного волокна, в которых отсутствует транспортная пористость, вследствие этого микропоры становятся легко доступными молекулам адсорбтива. Целью данной работы являлось установление связей между потерей массы, скоростью обгара углеродного волокна и временем, температурой активации. Сделан вывод, что задавая параметры поверхности активированного углеродного волокна, можно прогнозировать время процесса активации, необходимое для получения заданной поверхности, что позволяет управлять процессом активации при получении углеволокнистого адсорбента с заданными свойствами.

Ключевые слова: углеродное волокно, гидратцеллюлозное волокно, углеволокнистый адсорбент, скорость активации, обгар, удельная поверхность по БЭТ, константа скорости активации.

STUDY OF PROPERTIES OF SYNTHESIZED CARBON FIBER ADSORBENTS BASED ON RAYON FIBERS TO MANAGE THE ACTIVATION PROCESS

Liashenko S.E., Soboleva I.V., Drobyshev V.M.
Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
e-mail: SvetlanaLiashenko@yandex.ru

This work is devoted to investigations of carbon fibre (here and after CF) adsorbents on the base of hydrated cellulose in which transport porosity is absent. Due to this feature micropores are readily available to adsorbate molecules. The aim of the research was to find out the relationship between the mass loss, CF ablation rate and activation time and temperature. Having carried on the research work involved we came to the conclusion that setting parameters for activated CF surface we can predict the activation process time required to produce given surface. This enables to control the activation process while obtaining CF adsorbent material with desired properties.

Keywords: carbon fibre (CF), hydrated cellulose fibre, CF adsorbent, activation rate, CF ablation, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, activation rate constant.

Введение

В настоящее время адсорбционные процессы широко применяются в производстве, в частности, при разделении смесей веществ и очистке промышленных отходов. Разработка новых адсорбентов и способов их применения является важнейшей задачей, имеющей как экологическое, так и экономическое значение. Перспективными являются углеродные волокнистые адсорбенты, которые превосходят другие материалы по некоторым характеристикам (например, высокая скорость установления адсорбционного равновесия), что является определяющим при расчете эффективности микропористых адсорбентов в каталитических и адсорбционных процессах.

В данной работе исследовались углеволокнистые материалы, в которых отсутствует транспортная пористость, вследствие этого микропоры становятся легко доступными молекулам адсорбтива. Вместе с тем, по адсорбционной емкости такие сорбенты не уступают традиционным активированным углям, так как они обладают высокими электрическими и гидродинамическими характеристиками. Интерес к этому классу адсорбентов достаточно велик в связи с их специфическими свойствами, позволяющими эффективно извлекать органические вещества при повышенной влажности и при адсорбции из водных растворов. В то же время, актуальным является проведение комплексных фундаментальных исследований с целью направленного формирования структуры углеволокнистых материалов (УВМ) и активированных углеволокнистых материалов (АУВМ), а также прогнозирование их физико-механических и адсорбционных свойств. В частности, разработка микропористых сорбентов должна способствовать широкому внедрению АУВМ на основе гидратцеллюлозных волокон. Следовательно, актуальным как с теоретической, так и с практической точки зрения является проведение комплексных фундаментальных иссле-

дований с целью направленного формирования структуры УВМ и АУВМ и прогнозирования их физико-механических и адсорбционных свойств.

Основная часть

Для получения углеродных волокнистых адсорбентов с высокой адсорбционной емкостью углеродное волокно, как и обычные угли, подвергается окислительной активации. Целью данной работы являлось установление связей между потерей массы, скоростью обгара углеродного волокна и временем, температурой активации. Также рассматривалась возможность управления процессом активации при получении углеволокнистого адсорбента с заданными свойствами.

Для изготовления образцов углеродных материалов использовалась ткань на основе гидратцеллюлозного волокна. По структуре элементарного волокна этот материал однороден. Ткань прошла частичную карбонизацию до температуры термообработки (ТТО) 270° С. После этого частично карбонизированный материал подвергался высокотемпературной обработке до конечной температуры 1000°С на промышленном агрегате графитации. Высокотемпературная обработка проводилась в динамическом режиме, то есть лента ткани транспортировалась через камеру нагрева, заполненную инертным газом (расход азота 70-80л/час) со скоростью 2м/час. Общее время пребывания ткани в камере нагрева составило 18мин., это определяется техническими возможностями установки. ТТО в 1000°С фиксировалась вольфрам-рениевой термопарой и автоматически записывалась на диаграммную ленту. После высокотемпературной обработки ткань, условно называемая УТ-1, исследовалась на процент усадки и выход твердого остатка (см. табл.1).

Таблица 1

Исследование углеволокнистого материала после ТТО

образец	ТТО, °С	усадка, %	выход твердого остатка % мас. (за 100% взята частично-карбонизованная ткань)
УТ-1	1000	12	76

Кроме того, образец подвергался следующим исследованиям (см. табл.2).

Из табл.2. видно, что на поверхности преобладает больше хиноных и фенольных групп.

После ТТО полученный УВМ подвергался стадии активации водяным паром для получения углеволокнистых сорбентов. В результате окисления части углерода формируется развитая пористая система углеродных материалов. В качестве активирующего агента был выбран водяной пар, который перегревался до температуры активации 750-900°С. Масса исходного образца УТ-1 составляла 0,9 г.

Таблица 2

Элементный состав и количество поверхностных функциональных групп на УТ-1

элементный состав, % мас.			функциональные группы, ммоль/г			О на поверхности, % мас.
C^A	O^A	H^A	$-C(=O)-OH$	$-OH$	$>C=O$	1,15
84	10	0,440	0,03	0,17	0,5	

Интегральной характеристикой активированных углеродных волокнистых материалов служит доля потери массы (обгар) Δm:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_t}{m_0},$$

где m_0, m_t – масса волокна в моменты времени t= 0 и t, соответственно. Опытным путем был подобран расход перегретого водяного пара, и он составил 0,3л/мин.

Пористая структура изучаемых образцов активированной углеродной ткани определялась адсорбционными методами. Для изучения их характерных свойств снималась изотерма адсорбции азота при температуре 77К. С помощью измеренных изотерм адсорбции определялась удельная поверхность по методу БЭТ [2].

Для определения оптимального времени активации и степени обгара в промышленном масштабе необходимо знать, как ведут себя параметры получаемого адсорбента при прогрессирующей активации. Поэтому в данной работе исследовалась кинетика взаимодействия ткани УТ-1 (ТТО = 1000° С) с водяным паром при температуре активации 750°С - 900°С. Снималась кинетическая кривая обгара, причем для каждой точки на кривой измерялась поверхность по БЭТ. При анализе зависимости степени обгара от времени активации было обнаружено, что кривая имеет явно выраженный S- образный характер (см. рис. 1), что типично для кривых окисления углерода [4,3].

Для дальнейших исследований был выбран начальный участок S- образной кривой, так как на этом участке наиболее интенсивно меняется структура волокна, и при прогрессирующей активации неупорядоченная структура углеродного волокна переходит в упорядоченную.

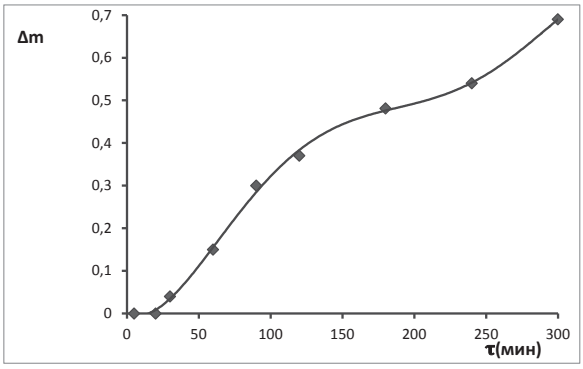

Рис.1. Зависимость степени обгара Δm от времени активации τ (мин) при температуре активации 850°С.

На рис.2 представлена зависимость степени обгара от времени активации при следующих значениях температуры активации 750°С,800°С ,850°С, 900°С. Из рис.2 видно, что с повышением температуры активации потеря массы идет более интенсивно. Это говорит о том, что процесс в заметной мере контролируется кинетикой окисления, а не диффузией водяного пара к реакционной поверхности.

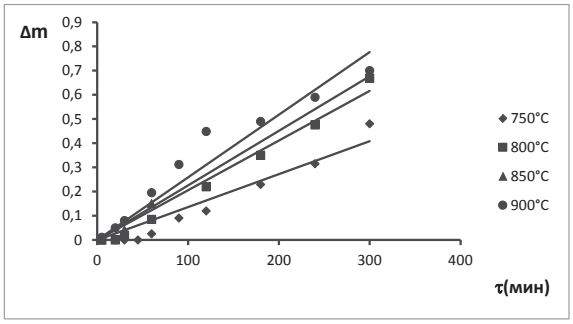

Рис.2. Зависимость степени обгара Δm от времени активации τ (мин) при значениях температуры активации: 750°С,800°С ,850°С и 900°С.

На рис.3 показана зависимость удельной поверхности по БЭТ от времени активации при тех же температурах активации.

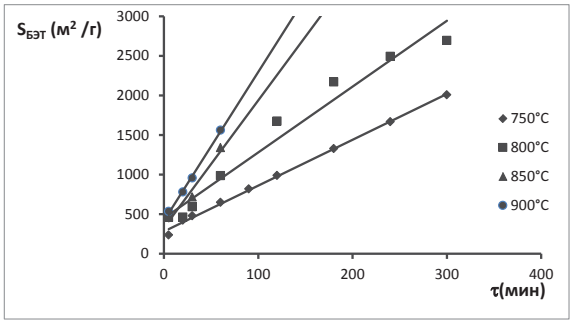

Рис.3. Зависимость удельной поверхности по БЭТ - $S_{БЭТ}$ ($м^2$ /г) от времени активации τ (мин) при температуре активации: 750°С,800°С ,850°С , 900°С.

Из рис.3 можно увидеть, что с ростом температуры активации более развитая поверхность достигается за 50 - 60 минут.

В данной работе была проведена аппроксимация МНК (методом наименьших квадратов) полиномом второй степени по экспериментальным данным с общей поверхностью S, которая рассчитывается, исходя из данных об удельной поверхности по БЭТ- $S_{БЭТ}$ и массы углеродного волокна, оставшегося после реакции с водяным паром - m (см. рис.3). Полином использовался для построения зависимости скорости активации УВМ водяным паром ($v_{акт}$=dm/dτ) от общей поверхности S (см. рис. 4), а также для определения константы скорости активации $k_{акт}$, которая рассчитывается по углу наклона α (см. рис.5), причем $k_{акт}$ =tgα.

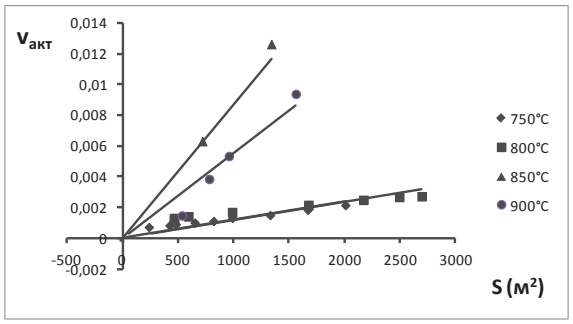

Рис. 4. Зависимость скорости реакции активации углеродного волокна водяным паром $v_{акт}$ = dm/dτ от общей поверхности S ($м^2$).

Приведенные на рис. 4 зависимости согласуются с работами [1, 5], в которых показано, что скорость процесса активации прямо пропорциональна реакционной поверхности. Из рис. 4 видно, что при температурах 750°С и 800°С значения скорости активации практически совпадают, а при температуре 900°С скорость реакции падает по сравнению с ее значением при 850°С. На рис. 5 представлена зависимость константы скорости активации $k_{акт}$ от температуры активации $T_{акт}$. Можно видеть, что для константы скорости активации $k_{акт}$ существует максимум при температуре ≅850°С. При этом $k_{акт}$ практически остается постоянной в интервале температур 759-800°С, резко возрастает при 800-850°С и падает в интервале 850-900°С.

При сравнении рис.4 и 5 можно увидеть, что общая поверхность АУВМ увеличивается при температурах 750-800°С и уменьшается при температурах 850-900 °С, отсюда можно сделать вывод, что общая поверхность меньше при более высоких температурах активации. Константа скорости активации, $k_{акт}$, возрастает на начальном интервале температур, проходит через максимум при Т≅ 850°С, а далее уменьшается.

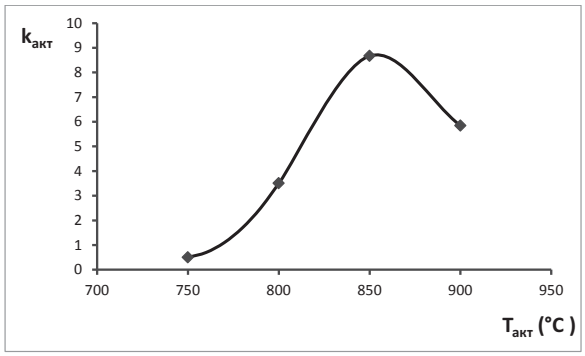

Рис.5 Зависимость константы скорости реакции активации $k_{акт} = tg\alpha$ от температуры активации $T_{акт}$ (°C)

Что касается скорости активации, то она увеличивается при более высоких температурах, является максимальной при Т ≅ 850°С и уменьшается в интервале температур 750-800°С. Следовательно, при более высоких температурах (800-850°С) скорость активации растет и является максимальной при ≅ 850°С, а общая поверхность уменьшается, так как с увеличением температуры активации изменяется структура углеродного волокна, так как выгорает неупорядоченная более аморфная структура углеродного волокна, а упорядоченная часть реагирует с водяным паром с меньшей константой скорости активации.

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что для выбора оптимального времени активации необходимо знать связь доли потери массы и скорости обгара углеродного волокна от времени и температуры активации. Задавая параметры поверхности активированного углеродного волокна, можно прогнозировать время процесса активации, необходимое для получения заданной поверхности , что позволяет управлять процессом активации при получении углеволокнистого адсорбента с заданными свойствами.

Список литературы

1. Ахметов С.А., Хайбуллин А.А., Сюняев З.И. Кинетика реакций взаимодействия нефтяного кокса с CO_2 // Химия тверд.топлива. – 1969. – № 2. – С.134–138.

2. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. – М.: Мир, 1984. – С.306.

3. Ковалевский Н.Н., Гребенщиков Г.В., Авдеева Л.Ф. Пористая структура и характер термических превращений углеродных материалов // Химия твердого топлива. – 1990. – № 1. – С.103–108.

4. Теснер П.А., Шеин О.Г., Рутман А.М. Взаимодействие пироуглерода и сажи с водяным паром // Химия твердого топлива. – 1988. – №3. – С.90–9.

5. Федосеев С.Д. О кинетике взаимодействия водяного пара с углеродом // Тр. Моск. хим.- технол. Ин-т им. Д.И.Менделеева. – 1959. – Вып. 28. – С.96–101.