

УДК 620.3 DOI: [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2019\(32\)07](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2019(32)07)

Віктор КУДРЯЧЕНКО к. т. н., доцент кафедри інженерно-технічних дисциплін Київського національного торговельно-економічного університету
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна
E-mail: ias_dir@ukr.net
ORCID: 0000-0003-2908-2663

Олександр КОЛОСОВ д. т. н., професор Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна
E-mail: a-kolosov@ukr.net
ORCID: 0000-0001-8939-0591

Лілія МАЗУР к. арх., доцент кафедри інженерно-технічних дисциплін Київського національного торговельно-економічного університету
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна
E-mail: Liliyaarch@gmail.com
ORCID: 0000-0001-7436-6003

ВОЛОКНИСТИЙ АКТИВОВАНИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ БАГАТОЦІЛЬОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Представлено новий волокнистий активований вуглецевий матеріал, який характеризується високою сорбційною ємністю по бензену та багатоцільовим призначенням. Зокрема, він може бути використаний під час очищення рідких і газо-подібних середовищ від небажаних домішок, для використання в електротехнічній промисловості, а також для медичних цілей.

Ключові слова: волокно, вуглець, активація, сорбція.

Кудряченко В., Колосов А., Мазур Л. Волокнистий активований вуглеродний матеріал багатоцільового призначення. Представлен новий волокнистий активований вуглеродний матеріал, который характеризуется высокой сорбционной емкостью по бензолу и многоцелевым назначением. В частности, он может быть использован при очистке жидких и газообразных сред от нежелательных примесей, в электротехнической промышленности и для медицинских целей.

Ключевые слова: волокно, углерод, активация, сорбция.

Постановка проблеми. Вуглецеві сорбенти, зокрема волокнисті активовані вуглецеві матеріали (ВАУМ), мають велике значення як запобіжники забруднення навколишнього середовища. Не менш важливим є їхнє застосування для підвищення рівня охорони здоров'я, удосконалення енергетичної галузі, відновлення і повторного використання стічних вод та боротьби з наявними забрудненнями.

Вуглецеві сорбенти характеризуються високим відношенням поверхні до маси (питомою поверхнею). Внаслідок цього вони за ефективністю значно перевищують традиційне активоване вугілля.

Саме тому актуальним є розроблення інноваційних ВАУМ, що використовуються переважно як сорбенти для видалення небажаних

домішок з рідкого і/або газового середовища, які можуть знайти диверсифіковане застосування для очищення питної й стічних вод, газових викидів у хімічній, медичній, електротехнічній, військовій, гідрометалургійній й інших галузях промисловості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Розробкою ВАУМ учені займаються вже давно і досягли у цій сфері певних успіхів. Для синтезу вуглецевих сорбентів використовують цілий спектр природних компонентів, як-от: нафтова смола, деревина, горіхова шкаралупа, торф, зерна кукурудзи, листя, гранульована кава, солома тощо.

Дослідження українських учених у цій галузі наведено в працях групи авторів: В. Галиш, Б. Пасальського, Н. Чикун та ін., які пропонують високоефективні сорбенти з продуктів переробки сільськогосподарської сировини, фосфоровмісні вуглецеві сорбенти для очищення води тощо [1–6].

Ученими Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao та ін. [7] вивчено одержаний внаслідок карбонізації природної сировини ВАУМ, який має недостатньо високий об'єм пор і низьку питому поверхню. Для створення ВАУМ з диверсифікованою мережею мікропор із діаметром менш ніж 2 нм його поверхню додатково активують. Зокрема, це полягає у прожарюванні матеріалу в атмосфері водяної пари або вуглекислого газу за високої температури 600–1000 °С. Проте для реалізації цього методу необхідне спеціальне технологічне обладнання.

Під час активації ВАУМ у міру зростання пористості збільшується ступінь його обгорання. За весь процес активації матеріал втрачає 40–70 % своєї маси. ВАУМ, одержаний із бітумної смоли та активований за високих температур парою води, має питому поверхню $880 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [8].

Також проведено аналіз патентів, заявлених переважно в Японії, Німеччині та Росії, щодо волокнистих вуглецевих матеріалів, їхніх недоліків, переваг, особливостей технології тощо, й опублікованих у 1983–1991 рр.

Технічними недоліками відомих згаданих вище активованих вуглецевих матеріалів є їхні порівняно невисока сорбційна ємність (тобто гранична можлива кількість сорбуємих домішок) і недостатня глибина очищення (тобто повнота видалення небажаних домішок), що обмежують можливість отримання на їхній основі високоочищених речовин та матеріалів.

Результати аналітичних досліджень являли собою базу для розроблення удосконаленого ВАУМ, що не має вказаних недоліків.

Мета роботи – розробка технології одержання ВАУМ із високою сорбційною ємністю по бензену за технічно допустимого ступеня обгару активованих полімерних волокон.

Матеріали та методи. ВАУМ виготовлено на базі полотна вуглецевого листового нетканого марки УНП за ТУ 14–147–40–91. Як добавку для просочення вуглецевих волокон використано розчини, переважно органічні (суміші NaOH і гідразину, кремнійорганічні).

Просочене волокно після активування за температури 750–1000 °С охолоджували на повітрі. Процес в камері активування регулюють так, щоб втрата маси початкового волокна (ступінь обгару) знаходилася в межах 50–70 %. Встановлено, що при перевищенні цього значення механічна міцність активованого матеріалу різко падає і він стає непридатним для подальшої переробки.

Вихідною сировиною для АУВМ медичного призначення марки "Днепр"-МН (прототип ВАУМ), що випускається промисловістю, була тканина технічна УУТ-2 за ТУ 6–06–И78–85 або тканина технічна "ДЕСНА" за ТУ 6–12–4691259–38–90.

Одержане вуглецеве активоване волокно досліджено на сорбційну активність по бензену [9]. Пористість матеріалу визначено електронною мікроскопією, малокутовим рентгенівським розсіянням, загальний об'єм пор – ізопієстичним методом (ізотермічної перегонки) по воді, етиловому спирту і бензену [9]. Окиснюваність матеріалу встановлено за кількістю відновленого калію перманганату в нейтральному розчині [10]. Поверхневу щільність полімерних волокон (г/см^2) та їхню питому поверхню ($\text{м}^2/\text{г}$) – за ГОСТ Р 58062–2018 [11].

Дослідження розробленого ВАУМ проведено у виробничій лабораторії Державного підприємства "Завод порошкової металургії" (м. Бровари Київської області), за що автори висловлюють вдячність керівництву підприємства.

Результати дослідження. Обробку створеного матеріалу проведено без добавки азотовмісних й інших розчинів, що здешевлює технологію та підвищує його якість.

Ці особливості в сукупності з використовуваними режимами та розробленим пристроєм для активаційної обробки уможливають набуття необхідних значень сорбційної активності по бензену, що перевершують аналогічні значення відомих сорбційно-активних вуглецевих матеріалів за технічно допустимого ступеня обгару активованих полімерних волокон.

Для підтвердження можливості промислового використання розробленого матеріалу проведено порівняння властивостей відомих сорбційних волокнистих вуглецевих матеріалів і матеріалу по винаходу, одержаного за різних варіантів його реалізації (таблиця).

Серед відомих активованих вуглецевих матеріалів АУВМ "Днепр"-МН перевищує за відповідними показниками тканину УУТ-2. Зі свого боку, розроблений ВАУМ переважає відомі матеріали в 2.0–2.2 раза за сорбційною ємністю по бензену та на 200–700 $\text{м}^2/\text{г}$ за значеннями питомої поверхні.

Під час дослідження виявлено, що найвищій температурі обробки 1000 °С при приготуванні розробленого ВАУМ відповідають найбільші значення сорбційної ємності (2.4 $\text{см}^3/\text{г}$), питомої поверхні (3000 $\text{м}^2/\text{г}$), а ступінь обгару активованих полімерних волокон дорівнює 55 %.

До того ж поверхнева щільність полімерних волокон розробленого ВАУМ є найнижчою та в 1.8–4.2 раза меншою поміж представлених

активованих вуглецевих матеріалів. Водночас для розробленого ВАУМ для найменшої поверхневої щільності полімерних волокон (50 г/см²) притаманне максимальне значення питомої поверхні (3000 м²/г).

Властивості волокнистих активованих вуглецевих матеріалів

Номер зразка	Волокнистий вуглецевий матеріал	Температура обробки, °С	Поверхнева щільність полімерних волокон, г/см ²	Питома поверхня, м ² /г	Значення сорбційної ємності по бензену, см ³ /г	Ступінь обгару активованих полімерних волокон, %
1	АУВМ* "Днепр"-МН	750	300	2300	0.9	50
2		900	250	2000	1.1	60
3	ВАУМ** на базі полотна вуглецевого листового нетканого марки УНП	750	180	2500	1.2	50
4		1000	50	3000	2.4	55
5	Тканина УУТ-2	900	70	2600	2.1	60
6		850	85	2500	2.0	70
7	Тканина УУТ-2	750	210	1500	0.6	30
8		900	230	1800	0.9	35
9		800	330	1600	0.75	32
10		850	290	1700	0.80	33

* АУВМ – активований волокнистий вуглецевий матеріал [12];

** ВАУМ – розроблений волокнистий активований вуглецевий матеріал.

Зазначені структурно-технологічні параметри та їхній взаємозв'язок дають підстави для подальшого удосконалення технології одержання ВАУМ.

Висновки. Розроблено новий волокнистий активований вуглецевий матеріал із високою сорбційною ємністю по бензену за технічно допустимого ступеня обгару активованих полімерних волокон. Матеріал може бути використаний під час очищення рідких і газоподібних середовищ від небажаних домішок, для використання в електротехнічній промисловості, а також для медичних цілей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Halysh V., Sevastyanova O., Riazanova A. V., Pasalskiy B., Budnyak T., Lindström M. E. et al. Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions. *Cellulose*. 2018. Vol. 25. Iss. 8. P. 4729-4742.
2. Галиш В., Чикун Н., Пасальський Б. Сорбційні властивості шкаралупи кісточок абрикоса. *Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки"*. 2018. № 2 (26). С. 46-56. DOI: [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2018\(26\)05](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2018(26)05).
3. Галиш В., Пасальський Б., Севастьянова О. Високоєфективні сорбенти з продуктів переробки сільськогосподарської сировини. *Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки"*. 2017. № 1 (23). С. 80-89.
4. Chykyn N., Sevastyanova O., Pasalskiy B. The sorption of ions heavy metals by technical lignins. *Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки"*. 2016. № 1 (21). С. 235-243.

5. Чикун Н., Пасальський Б., Пузій О. Ефективність вітчизняних адсорбентів при очищенні води від йонів Феруму (III). *Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки"*. 2015. № 1 (19). С. 170-174.
6. Пузій О., Пасальський Б., Чикун Н. Фосфоровмісні вуглецеві сорбенти для очистки води. *Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки"*. 2014. № 1 (17). С. 159-166.
7. Zhai Y., Dou Y., Zhao D., Fulvio P. F., Mayes R. T., Dai S. Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23 (42). P. 4828.
8. Nakagawa H., Shudo A., Miura K. High-Capacity Electric Double-Layer Capacitor with High-Density-Activated Carbon Fiber Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2000. Vol. 147. Iss. 1. P. 38.
9. Справочник химика 21. Химия и химические технологии. Изопиестические методы. Разд. IX. URL: <https://chem21.info/info/79954>.
10. Набиванець Б. І., Сухан В. В., Калабіна Л. В. Аналітична хімія природного середовища. Київ: Либідь, 1996. 301 с.
11. ГОСТ Р 58062–2018. Ткани на основе углеродных волокон. Технические требования и методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2018. 6 с.
12. Григорова Т. К., Карнацевич Л. В., Колобродов В. Г., Левикова Л. В., Сергеев В. П., Литвинов В. Ф. и др. Адсорбционные характеристики активированных углеродных волокнистых материалов типа АУВМ "Днепр". *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент)*, 1991. Вып. 1 (19). С. 9-14.

Стаття надійшла до редакції 30.10.2019.

Kudriachenko V., Kolosov O., Mazur L. Fiber activated carbon multipurpose material.

Background. Carbon sorbents, in particular fibrous activated carbon materials (FACM), play an important role for the prevention of environmental pollution. Their use is equally important to enhance health care, improve the energy sector, recover and reuse wastewater and combat existing pollution. Carbon sorbents are characterized by a high surface to mass ratio (specific surface area). Due to this, they are much higher than traditional activated carbon by efficiency.

The aim of the work is to develop a technology for obtaining FACM with high sorption capacity for benzene at technically permissible degree of combustion of activated polymer fibers.

Materials and methods. The obtained carbon activated fiber was investigated for sorption activity on benzene, its porosity was determined by electron microscopy, low-angle X-ray scattering, total pore volume by isopyestic method (isothermal distillation) in water, ethyl alcohol and benzene. The oxidation of the material is determined by the amount of potassium permanganate recovered in the neutral solution. The surface density of polymer fibers (g/cm^2) and their specific surface area (m^2/g) was determined according to GOST R 58062–2018.

Results. To prove the possibility of industrial use of the developed material, a comparison of the properties of known sorption fibrous carbon materials and the material according to the invention obtained in various variants of its implementation.

The developed FACM exceeds the known materials by 2.0–2.2 times the sorption capacity for benzene and by 200–700 m^2/g by the values of the specific surface. The study revealed that the highest treatment temperature of 1000 °C in the preparation of developed FACM complies with the highest values of sorption capacity (2.4 cm^3/g) and specific surface area (3000 m^2/g), and the degree of burning of activated polymer fibers is 55 %. At the same time, the surface density of the polymer fibers of the developed FACM is the lowest and 1.8–4.2 times lower among the presented activated carbon materials. At the same time, for the developed FACM for the lowest surface density of polymer fibers (50 g/cm^2), the maximum specific surface area (3000 m^2/g) is inherent.

Conclusion. A new fibrous activated carbon material with high sorption capacity for benzene at technically permissible degree of combustion of activated polymer fibers has been developed. The material can be used in the purification of liquid and gaseous media from unwanted impurities, for use in the electrical industry, as well as for medical purposes.

Keywords: fiber, carbon, activation, sorption

REFERENCES

1. Halysh, V., Sevastyanova, O., Riazanova, A. V., Pasalskiy, B., Budnyak, T., Lindström, M. E. et al. (2018). Walnut shells as a potential low-cost lignocellulosic sorbent for dyes and metal ions. *Cellulose*. (Vol. 25). (Iss. 8). P. 4729-4742 [in English].
2. Galysh, V., Chykun, N., & Pasal's'kyj, B. (2018). Corbcijni vlastyvoli shkaralupy kistochok abrykosa [Sorption properties of apricot kernels]. *Mizhnarodnyj naukovo-praktychnyj zhurnal "Tovary i rynky" – International scientific and practical journal "Commodities and Markets"*, 2 (26), 46-56. DOI: [https://doi.org/10.31617/tr.knute.2018\(26\)05](https://doi.org/10.31617/tr.knute.2018(26)05) [in Ukrainian].
3. Galysh, V., Pasal's'kyj, B., & Sevast'janova, O. (2017). Vysokoefektyvni sorbenty z produktiv pererobky sil's'kogospodars'koi' syrovyny [Highly effective sorbents from agricultural raw materials processing]. *Mizhnarodnyj naukovo-praktychnyj zhurnal "Tovary i rynky" – International scientific and practical journal "Commodities and Markets"*, 1 (23), 80-89 [in Ukrainian].
4. Chykun, N., Sevastyanova, O., & Pasalskiy, B. (2016). The sorption of ions heavy metals by technical lignins. *Mizhnarodnyj naukovo-praktychnyj zhurnal "Tovary i rynky" – International scientific and practical journal "Commodities and Markets"*, 1 (21), 235-243 [in Ukrainian].
5. Chykun, N., Pasal's'kyj, B., & Puzij, O. (2015). Efektyvnist' vitchyznjanyh adsorbentiv pry ochyshhenni vody vid joniv Ferumu (III) [The effectiveness of domestic adsorbents in the purification of water from Ferum (III) ions]. *Mizhnarodnyj naukovo-praktychnyj zhurnal "Tovary i rynky" – International scientific and practical journal "Commodities and Markets"*, 1 (19), 170-174 [in Ukrainian].
6. Puzij, O., Pasal's'kyj, B., & Chykun, N. (2014). Fosforovmisni vuglecevi sorbenty dlja ochystky vody [Phosphorous carbon sorbents for water purification]. *Mizhnarodnyj naukovo-praktychnyj zhurnal "Tovary i rynky" – International scientific and practical journal "Commodities and Markets"*, 1 (17), 159-166 [in Ukrainian].
7. Zhai, Y., Dou, Y., Zhao, D., Fulvio, P. F., Mayes, R. T., & Dai, S. (2011). Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Advanced Materials*. (Vol. 23 (42), (pp. 4828) [in English].
8. Nakagawa, H., Shudo, A., & Miura, K. (2000). High-Capacity Electric Double-Layer Capacitor with High-Density-Activated Carbon Fiber Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. (Vol. 147). (Iss. 1), (pp. 38) [in English].
9. Spravochnik himika 21. Himija i himicheskie tehnologii. Izopiesticheskie metody [Handbook of a chemist 21. Chemistry and chemical technologies. Isopiestic methods]. Retrieved from <https://chem21.info/info/79954> [in Russian].
10. Nabyvanec', B. I., Suhan, V. V., & Kalabina, L. V. (1996). Analitychna himija pryrodnogo seredovyshha [Analytical chemistry of the natural environment]. Kyi'v: Lybid' [in Ukrainian].
11. Tkani na osnove uglerodnyh volokon. Tehnicheskie trebovanija i metody ispytanj [Fabrics based on carbon fibers. Technical requirements and test methods]. (2018). *GOST P 58062–2018*. Moscow: Standartinform [in Russian].
12. Grigorova, T. K., Karnacevich, L. V., Kolobrodov, V. G., Levikova, L. V., Sergeev, V. P., Litvinov, V. F. et al. Adsorbcionnye harakteristiki aktivirovannyh uglerodnyh voloknistyh materialov tipa AUVM "Dnepr" [Adsorption characteristics of activated carbon fiber materials such as ACFM "Dnepr"]. (1991). *Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Serija: Jaderno-fizicheskie issledovanija (Teorija i jeksperiment) – Questions of atomic science and technology. Series: Nuclear physics research (Theory and experiment)*. (Iss. 1 (19), (pp. 9-14) [in Russian].