

УДК 539.219.3: 621.039.8

## АДСОРБЦИОННЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГОЛЬНЫХ ВОЛОКОН

И. Н. Бекман, В. Балек\*, Г. Матушек\*\*, А. Кеттруп\*\*

(кафедра радиохимии)

**Изучены перспективы использования эманационно-термического анализа для диагностики процессов перестройки пористой структуры углеродных волокон, происходящих под влиянием термических воздействий. Измерены эманограммы в ходе двух последовательных нагревов (до 500 и 750° соответственно) и последующего охлаждения. Из полученных результатов рассчитаны параметры диффузии торона ( $^{220}\text{Rn}$ ). Показано, что термическая обработка угольных волокон в атмосфере аргона при умеренных температурах (ниже 500°) приводит к «активации» сорбента, выражающейся как в уменьшении диффузионного сопротивления транспортных пор, так и в увеличении числа пор (открытой пористости).**

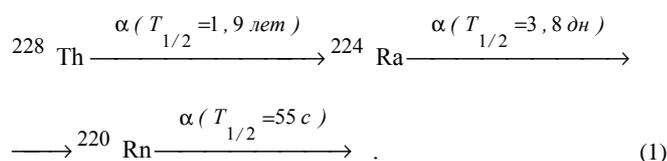
Поскольку процессы массо-переноса в твердых телах при сравнительно низких температурах осуществляются по порам, то прямыми методами исследования структуры подобных объектов являются методы, основанные на измерении кинетики газовой выделении специальным образом подобранных молекулярных зондов [1]. Так, в методе эманационно-термического анализа (ЭТА) регистрируется скорость выделения тяжелого благородного газа – торона (радона-220), с постоянной скоростью образующегося из соли радия, предварительно введенной в образец [2]. Инертный газ (торон) при температурах выше комнатной не реагирует с адсорбционно-активными центрами, и его диффузия не осложнена процессами удержания за счет взаимодействия с окружающей средой, что значительно облегчает интерпретацию результатов с точки зрения оценки пропускной способности транспортных пор. Радиус атома радона практически равен эффективному радиусу молекулы воды, поэтому данные по радону легко пересчитать в параметры диффузии паров воды в том же пористом материале. Наличие в материале постоянного источника диффузионного зонда позволяет проводить эксперименты в динамических условиях, например, в режиме линейного нагрева. ЭТА обеспечивает возможность непрерывной диагностики процесса отжига пор и изменения их транспортной доступности непосредственно в ходе термических или химических (например, в ходе сорбции конденсирующих паров) воздействий на материал образца. Современные методы обработки ЭТА-кривых позволяют получить отдельно информацию как о кинетике отжига пор (например, в ходе спекания), так и об изменении их транспортных характеристик.

В настоящей работе рассмотрены перспективы применения ЭТА для анализа влияния термической обработки пористого твердого тела на его диффузионные характеристики и пропускную способность транспортных путей во-

локонных адсорбентов. Особенности использования метода ЭТА продемонстрированы на примере диагностики пористых образцов углеродных волокон, осуществляемой в режиме линейного нагрева образца.

### Эманационно-термический анализ волокон на основе активированного угля

Эманационно-термический анализ основан на измерении скорости выделения торона ( $^{220}\text{Rn}$ ) из образцов, предварительно меченных материнскими изотопами эманации ( $^{228}\text{Th}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ).  $^{228}\text{Th}$  (период полураспада 1,9 года) в условиях эманационного эксперимента представляет собой постоянный источник  $^{220}\text{Rn}$  (период полураспада 55 с). Атомы радона образуются в ходе самопроизвольного распада материнских нуклидов, осуществляющегося по схеме (1)



Выделение атомов торона непрерывно измеряют в ходе термической обработки образца. При этом полагают, что торий и радий не мигрируют по объему исследуемого материала, а торон в ходе миграции не вступает в химические взаимодействия с материалом.

Интенсивность выделения торона (величина потока торона из порошка) за счет процесса диффузии зависит от геометрии и размеров зерен порошка, постоянной распада торона и эффективного коэффициента диффузии торона по порам и объему материала. Например, поток торона из зерна сферической формы описывается формулой [3]

\*Институт ядерных исследований. Ржеж, Чехия.

\*\*Институт экологической химии. Мюнхен, Германия.

$$J = (3A \text{Coth}(y))/y, \quad (2)$$

где  $y = r_0(\lambda/D)^{1/2}$ ,  $A$  – некоторая постоянная,  $r_0$  – радиус зерна,  $\lambda$  – постоянная распада торона,  $D$  – коэффициент диффузии торона.

В ходе нагрева образца коэффициент диффузии изменяется согласно аррениусовской зависимости

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (3)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный (энтропийный) множитель диффузии,  $Q$  – энергия активации диффузии торона,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Эксперименты проводили с угольными волокнами диаметром 20 мк, полученными пиролизом полимерных нитей без доступа воздуха с последующей обработкой графитизированного продукта горячим паром с целью развития высокой удельной поверхности. Пробу волокон перерабатывали в порошок со средним диаметром зерен 50 мк. Равновесную смесь тория и радия вводили в материал методом пропитки. С этой целью порошок заливали раствором материнских изотопов эманации в ацетоне активностью  $10^5$  Бк/мл и выдерживали в течение 10 мин. Затем образец высушивали и помещали в диффузионную ячейку установки для эманационно-термического анализа [4]. Радиоактивность торона измеряли полусферическим проточным сцинтилляционным счетчиком. Эксперименты осуществляли в ходе линейного нагрева (скорость нагрева 5 град/мин) и последующего охлаждения образца в атмосфере аргона. В ходе эксперимента непрерывно измеряли температуру образца и радиоактивность выделяющегося торона. Данные поступали в компьютер и обрабатывались. Всего было осуществлено два последовательных нагрева (до 500 и 750°) одного и того же образца. Кривые нагрева и охлаждения (эманограммы) обрабатывали нелинейным вариантом метода наименьших квадратов с учетом уравнений (2) и (3).

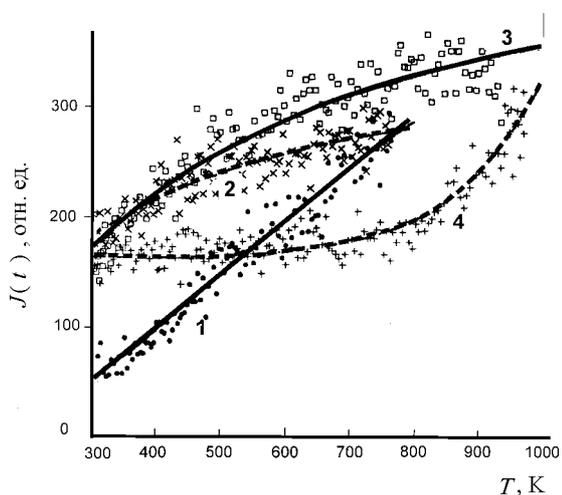


Рис. 1. Эманационно-термический анализ волоконного угольного адсорбента в режиме линейного нагревания и охлаждения. Сравнение экспериментальных результатов с расчетами по традиционной модели диффузии торона по однородно пористой среде: 1 – первый нагрев, 2 – первое охлаждение, 3 – второй нагрев, 4 – второе охлаждение

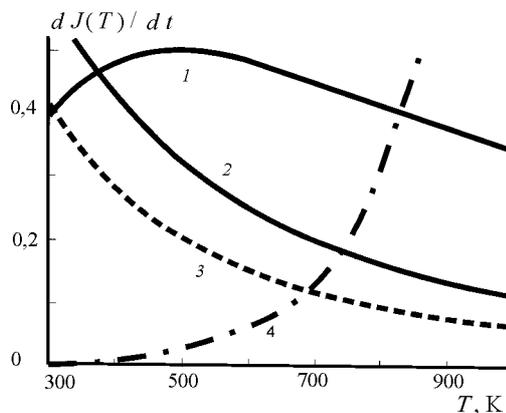


Рис. 2. Скорости изменения эманирования угольных волокон в ходе термической обработки (обозначения те же, что и на рис. 1)

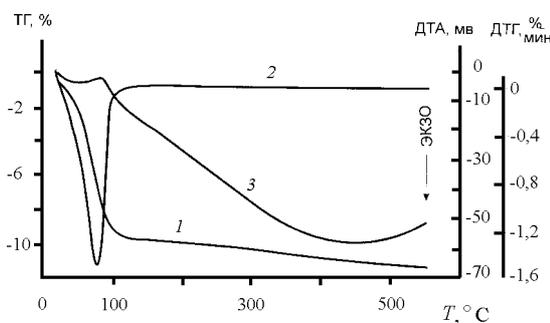


Рис. 3. Термический анализ исходных угольных волокон: 1 – ТГ, 2 – ДТГ, 3 – ДТА

Экспериментальные эманограммы и рассчитанные по ним теоретические зависимости представлены на рис.1. Видно, что кривая первого нагревания вначале имеет форму, близкую к экспоненциальной, но затем темп роста существенно замедляется. Для выявления характера изменения темпов эволюции эманирования в ходе термической обработки от подгоночных кривых были взяты производные по температуре и построены графики зависимости  $dJ(T)/dT$  (рис. 2). Соответствующий первому нагреву график (рис. 2, кривая 1) имеет форму пика с максимумом в районе 200°. При охлаждении после первого нагрева эманирование уменьшается, но по кривой, выпуклой относительно оси температур (рис. 1, кривая 2). При этом кривая охлаждения лежит выше кривой нагревания. Темп изменения эманлирующей способности (рис. 2, кривая 2) описывается монотонной кривой, возрастающей в районе низких температур. Цикл нагрев–охлаждение привел к существенному (в три раза) возрастанию эманлирующей способности угля при комнатной температуре.

Данный пример наглядно демонстрирует возможности эманационного метода с точки зрения диагностики процесса развития транспортных пор и их очистки от различного рода примесей, адсорбированных на их поверхности. Известно, что в порах активированного угля, находившегося длительное время в контакте с атмосферным возду-

Таблица 1

**Параметры диффузии торона в волокнах  
активированного угля**

Режим термической обработки	A	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	Q, кДж/моль
1-й нагрев	$1,47 \cdot 10^4$	0,017	-8,347
1-е охлаждение	$2,46 \cdot 10^3$	0,029	-1,819
2-й нагрев	89	0,324	-2,643
2-е охлаждение	525	6,675	59,635

хом, находится значительное количество паров различных веществ, препятствующих диффузии по нему радиоактивному газовому зонду. В ходе нагрева в атмосфере сухого инертного газа (аргона) адсорбированные пары улетучиваются и эффективная поверхность, доступная для диффузии торона, возрастает, что и проявляется в увеличении эманлирующей способности активированного угля.

Рассчитанные из экспериментальных данных параметры диффузии торона приведены в табл. 1. Видно, что после прогрева угля до 500° энергия активации диффузии (Q) торона уменьшилась более чем в четыре раза (от 8,3 до 1,8 кДж/моль), что указывает на существенное облегчение процесса диффузии торона по открытой пористости. Одновременно увеличилось значение энтропийного множителя диффузии ( $D_0$ ) (от 0,017 до 0,29 см<sup>2</sup>/с), что, по-видимому, указывает на увеличение числа транспортных путей в ходе термической обработки.

В ходе второго нагрева до 750° эманирование во всем интервале температур остается весьма высоким (рис. 1, кривая 3). Как показывает график производной (рис. 2, кривая 3), темп изменения эманлирующей способности в ходе нагрева высок при низких температурах, но по мере продвижения в область высоких температур существенно уменьшается, так что в области температур 400–500° ско-

рость выделения торона практически не зависит от температуры, а выше 700° – даже несколько уменьшается. Энергия активации диффузии торона в ходе 2-го нагрева существенно выше, чем в ходе первого (табл. 1), но несколько выше, чем была в ходе первого охлаждения. При этом предэкспоненциальный множитель диффузии вырос более чем на порядок.

Результаты показывают, что в ходе второго нагрева достигается высокая эманлирующая способность, при которой маскируются твердофазные процессы, связанные с перестройкой пористой структуры адсорбента (эффект «утомления», когда весь образовавшийся торон за время своей жизни успевает покинуть образец). Уменьшение пропускной способности транспортного канала при высоких величинах эманирования не вызывает уменьшения скорости счета (как это было бы при низких значениях эманлирующей способности), поскольку весь объем материала доступен для диффузии. Происходящая в ходе термической обработки перестройка пор, приводящая к уменьшению эффективного диаметра пор, выражается не в падении эманирования (хотя в конце нагрева эманирование все же начинает падать), а в увеличении эффективной энергии активации диффузии торона.

Сделанный вывод о процессе интенсивной перестройки системы пор в угольных волокнах, происходящем в узком интервале температур (700–750°) в ходе второго нагрева и продолжающийся в ходе последующего охлаждения, подтверждается результатом обработки кривой второго охлаждения (рис. 1, кривая 4). Прежде всего отметим, что кривая 4 имеет типичную для объемной диффузии по непористому материалу экспоненциальную форму, что отличает ее от трех предыдущих кривых, имеющих форму, характерную для эманирования высокопористых твердых тел (подобные кривые всегда выпуклы относительно оси температур). График производной (рис. 2, кривая 4) также демонстрирует принципиальное отличие

Таблица 2

**Адсорбционная емкость угольных волокон**

Образец	Концентрация, мг/мл	Скорость газа, мл/мин	Время прорыва, ч	Адсорбированное количество, мг	Адсорбционная емкость, мг	Адсорбционная емкость NIOSH-угля, мг/г
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>						
1	0,8178	70,210	2,30	7,924	59,170	
2	0,7879	70,474	2,15	7,163	57,144	
3	0,8176	71,792	2,10	7,396	54,777	
Среднее	0,8078				57,030	67,9
2-Бутанол						
1	0,8280	70,210	5,05	17,615	131,534	
2	0,8168	70,474	3,90	13,470	107,459	
3	0,7900	71,792	3,90	13,271	98,289	
Среднее	0,8116				112,427	160,1
Толуол						
1	0,5491	70,210	–	–	–	
2	0,5387	70,474	7,45	16,942	135,158	
3	0,5322	71,792	7,25	16,620	123,093	
Среднее	0,5440				129,126	190

темпов изменения эманулирующей способности в ходе второго нагрева по сравнению с предыдущими ситуациями: здесь уже все процессы изменения эманулирующей способности происходят при высоких температурах, а при низких эмануирование следует обычному уменьшению значений коэффициентов диффузии торона, происходящему при охлаждении.

Энергия активации диффузии торона при втором охлаждении существенно увеличилась и достигла величины  $Q = 59,6$  кДж/моль, что указывает на спекание пор, приводящее к уменьшению эффективного диаметра пор (макро- и мезопоры переходят в микропоры). Одновременно рост предэкспоненциального множителя до величины  $D_0 = 6,7$  см<sup>2</sup>/с (табл. 1) указывает на возрастание общего числа микропор, имеющих доступ к поверхности.

Таким образом, эманационно-термический анализ позволил получить важную информацию о транспортных характеристиках пор и об их изменениях в ходе термических воздействий. ЭТА отражает процессы закупорки и открытия транспортных каналов в ходе сорбции и десорбции паров соответственно и коллапс пористой структуры в ходе спекания. Следует подчеркнуть два основных преимущества использования метода радиоактивного инертного газового зонда для диагностики твердых тел: возможность исследования процессов эволюции пористой структуры адсорбента непосредственно в ходе внешнего воздействия на материал и возможность непрерывного раздельного контроля изменения диффузионного сопротивления пор (определяемых такими параметрами, как длина и диаметр пор) и количества открытых пор (точнее поверхности, доступной для диффузии).

Представляется возможным рекомендовать эманационно-термический анализ для определения термической стабильности адсорбентов и других пористых материалов.

**Адсорбционные характеристики пористых волокон из активированного угля**

В работе измерены адсорбционные характеристики угольных волокон по отношению к парам дихлорметана,

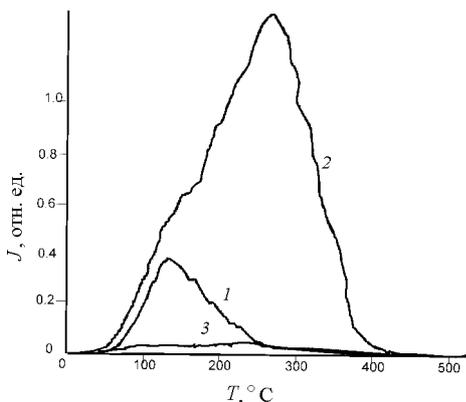


Рис. 4. Кривые термостимулированного выделения различных газов из угольных волокон в ходе линейного нагревания. Система газ-адсорбент до начала нагрева: 1 – 2-бутанол, 2 – толуол, 3 – дихлорметан

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 84,93), 2-бутанола (M = 74,12), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O и толуола, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (M = 92,14). Известно, что экспериментальные данные по адсорбции этих трех веществ позволяют детально охарактеризовать сорбент и обеспечивают возможность расчета его сорбционных характеристик по отношению к практически любым другим органическим парам.

В ходе диагностики хроматографическим методом при комнатной температуре определяли время прорыва изучаемого пара сквозь слой угольных волокон. Из полученных данных рассчитывали адсорбционную емкость сорбента. Данные для угольных волокон сравнивали с NIOSH-углем – одним из лучших гранулированных сорбентов, изготавливаемых на основе активированного угля. Исследовали три пробы углей одной партии и для каждой пробы проводили два параллельных эксперимента. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Как следует из табл. 1, в цепочке дихлорметан – бутанол – толуол сорбционная способность угля возрастает. Статическая емкость угольных волокон несколько выше, чем емкость лучших гранулированных сорбентов, но динамическая емкость заведомо выше у волоконных сорбентов по сравнению с гранулированными.

Для дополнительной характеристики сорбентов использовали методы термического анализа ДТА, ТГА, ДТГ и термостимулированного газовыделения (с масс-спектро-

Таблица 3

**Результаты термического анализа угольных волокон**

Процесс	Волокно	T <sub>мин</sub> , °C	T <sub>макс</sub> , °C	ΔM, %
1	исходное ТГ	21,6	265,7	-9,23
2		165,7	528,8	-1,43
1	ДТГ		78	
2			400	
1	ДТА		80,8	
2			450	
1	с адсорбированными парами ТГ	50,2	358,8	-17,69
1		ДТГ		127,7

Таблица 4

**Система газ – сорбент до начала нагрева**

Газ	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2-Бутанол	Толуол
Молекулярный вес	84,92	74,12	92,14
Отношение паров в газовой фазе	1,00	0,93	0,67
Отношение паров в твердой фазе	1,00	2,36	2,8

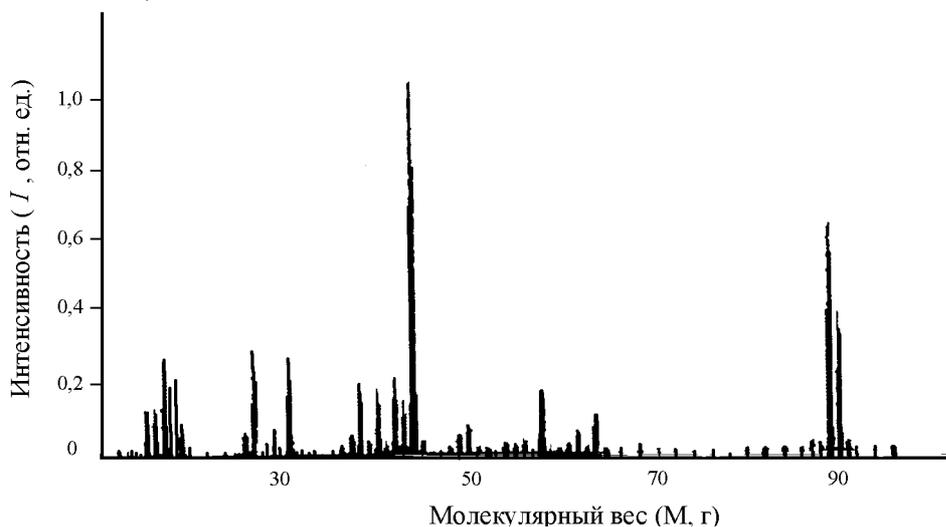


Рис. 5. Масс-спектр газов, выделяющихся из угольного волокна при температуре 100°

метрическим способом детектирования выделяющихся из образца газов). Анализ проводили в режиме линейного нагревания в атмосфере азота со скоростью 5 град/мин в интервале температур от 20–550°.

Кривые ТГ, ДТГ и ДТА исходных угольных волокон приведены на рис. 3, общая кривая газовой выделения – на рис. 4, а кривые выделения различных газов – на рис. 5. Параметры основных эффектов собраны в табл. 3. Заметная потеря веса (выделение паров воды, см. рис. 3) происходит при температурах 50–90°, а некоторое уменьшение веса – в широком интервале температур с пиком при 400°, связанное с выделением углекислого газа (рис. 3) (возможно, из-за окисления угля следами кислорода в азоте). На ДТА-кривой наблюдается экзо-эффект при 100° и эндо-эффект при 450°.

Для измерения термодесорбционных характеристик угольные волокна сначала насыщали в парах всех трех указанных выше веществ. На основании табличных значений парциальных давлений этих паров, находящихся при комнатной температуре в равновесии с жидкостью, можно заключить, что отношение концентраций паров в газовой фазе смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – 2-бутанол – толуол равно 37,87:37,58:25,19% (или 1,5:1,49:1,0). Если волокна из активированного угля поместить в эту атмосферу, то с учетом адсорбционных характеристик (табл. 2) соотношение паров, адсорбированных на угле, для смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – 2-бутанол – толуол составит 16,24:38,30:45,45% или 1,0:2,36:2,8 (табл. 4), т.е. если в газовой фазе преобладают пары дихлорметана, то на адсорбенте – пары толуола. Приведенное соотношение концентраций паров на угле можно рассматривать как начальное во всех последующих использованиях методов термического анализа для анализа волокон.

Кривые термодесорбции в режиме линейного нагрева образца приведены на рис. 3, а параметры эффектов – в табл. 3. Видно, что различные пары выделяются в различных интервалах температур: максимальная скорость выде-

ления бутанола и толуола при нагреве достигается при 130 и 250° соответственно (регистрируется масс-спектрометром в виде большого и широкого пика), а дихлорметана – при 280° (может быть зарегистрирована только на весьма чувствительном диапазоне прибора). Масс-спектр выделяющихся при 100° паров приведен на рис. 5. Хорошо видны пики воды ( $M = 18$ ), азота ( $M = 28$ ), кислорода ( $M = 32$ ), углекислого газа ( $M = 44$ ) и толуола (в виде двух фрагментов молекулы  $M = 91$  и  $M = 92$ ). Еще заметен пик бутанола ( $M = 74$ ), а пики дихлорметана ( $M = 84$  и  $M = 86$  из-за присутствия в молекуле двух разных изотопов хлора) практически отсутствуют.

Таким образом, полученные в рамках настоящей работы высокопористые угольные волокна обладают по отношению к парам органических веществ сорбционной способностью, сравнимой с лучшими мировыми аналогами, но характеризуются более высокими динамическими характеристиками. Регенерация угля для разных паров требует разных температур (130 для бутанола и 250° для толуола и дихлорметана). Можно ожидать, что на базе активированных углей и тканей могут быть созданы планарные элементы адсорбционных аппаратов регулярных структуры, предназначенных для очистки воздуха от паров токсичных органических веществ.

Авторы выражают признательность Немецкой службе академических обменов за финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекман И.Н. // Радиохимия. 1998. **40**. С. 150.
2. Балек В., Тельдеиш Ю. Эманационно-термический анализ. Применение в химии твердого тела, аналитической химии и технике. М., 1986.
3. Flugge S., Zimen K.E. // Z.Physik.-Chem. 1939. **B42**. P. 179.
4. Заборенко К.Б., Мелихов Л.Л., Портяной В.А. // Радиохимия. 1969. **14**. С. 891.