

ИССЛЕДОВАНИЕ возможности создания малозольных адсорбционных **УГЛЕРОДНЫХ ФИЛЬТРОВ**

Случайный состав зольных примесей углеродных адсорбентов для очистки воды, получаемых из растительного сырья, может оказаться не безопасным фактором для человека вследствие того, что в этой группе случайных примесей могут появиться тяжелые металлы техногенного происхождения в результате деятельности промышленных предприятий. В предлагаемой работе для получения углеродных адсорбентов выбраны малозольные исходные материалы на основе вискозы. Показана возможность компактирования этих материалов в формы, близкие к изометрическим, а также возможность получения на основе этих материалов малозольных адсорбционно-активных продуктов.



Введение

Одной из ключевых проблем устойчивого развития общества и повышения качества жизни является обеспечение населения чистой питьевой водой, что должно привести к увеличению средней продолжительности жизни человека и снижению рисков возникновения многих хронических и вирусных заболеваний.

Техника и технология водоподготовки непрерывно развивается и совершенствуется. Это результат того, что многолетний опыт в указанном направлении постоянно выявляет многие аспекты, нуждающиеся в дальнейшем совершенствовании. Совершенствование и модернизация идет по всем элементам технологии водоподготовки. В частности, выявляются проблемы, связанные с применением адсорбционных фильтров, использование которых направлено на очистку воды от вредных химических примесей, бактерий и вирусов [1].

Здесь достигнуты серьезные успехи, особенно в применении адсорбционных углеродных фильтров на основе активных углей. Однако здесь необходимо обратить внима-

М.В. Провоторов*,
руководитель,
научно-
исследовательский
центр ЗАО
«Перспективные
технологии»

Е.Н. Бобылева,
студентка,
Институт химии
и проблем
устойчивого развития
Российского химико-
технологического
университета
им. Д.И. Менделеева
(РХТУ
им. Д.И. Менделеева)

ние на один важнейший и, по-нашему мнению, мало изученный аспект в применении этих объектов. Он заключается в том, что используемые активные угли сами по себе содержат примеси, которые принято называть зольными примесями, поскольку их выявляют путем химического анализа зольных остатков после сжигания или окисления такого рода материалов. В большинстве случаев для получения активных углей используют сырьё растительного или животного происхождения [2]. Искусственные сырьевые источники здесь считаются неприемлемыми, поскольку могут образовывать вредные примеси химико-технологического происхождения.

Однако наш многолетний опыт показывает, что и в случае использования биогенных продуктов возможно появление в активных углях вредных для человека компонентов. Это вызвано неблагоприятной экологической обстановкой глобального и местного характера. Так, исследование активных

* Адрес для корреспонденции: provotorov_mv@mail.ru

углей, полученных из древесины березы, ели и осины, произрастающих в Ярославской области, показали наличие в них случайных примесей таких тяжелых металлов как цинк, медь, барий и т.п. Это результат деятельности многочисленных промышленных предприятий в этом регионе[3].

Естественно предположить, что поначалу эти примеси находятся в объемной части активных углей, но в процессе водоочистки постепенно высаливаются и адсорбируются на их внутреннюю поверхность. Такого рода примеси не относятся к специфическим адсорбатам, селективным к поверхности углеродного материала. Селективными в данном случае являются органические вещества, в первую очередь олефины и ароматические соединения. Если такого рода примеси случайно появляются в воде, то они могут вытеснить адсорбированные примеси тяжелых металлов в объем раствора. Отсюда видно, что этот процесс носит случайный характер, который может протекать в достаточно коротком интервале времени. Все это будет сопровождаться случайным и экстраординарным выбросом вредных для человека веществ в воду [4]. Поэтому очень важно обеспечить получение таких углеродных материалов, которые были бы надежно лишены такого рода примесей. Наиболее надежным способом является выбор специального малозольного исходного сырья для активных углей.

Целью данной работы является исследование возможности получения малозольных активных углей. Такие материалы надежно гарантируют получение чистой питьевой воды.

Материалы и методы исследования

Для исследования возможности получения малозольных адсорбционных углеродных активных фильтров для очистки питьевой воды в качестве исходного материала были взяты вискозные нити «Gutterman» и «Nitex», а также обеззоленная

Таблица 1

Характеристики исходных материалов

Наименование исходного материала	Геометрическая характеристика	Цвет	Массовая доля золы, %
Вискозные нити «Gutterman»	нить диаметром 80 мкм	однородный белый	0,1
Вискозные нити «Nitex»	нить диаметром 70 мкм	однородный белый	0,16
Фильтровальная бумага «синяя лента»	лист толщиной 150 мкм	однородный белый	0,09

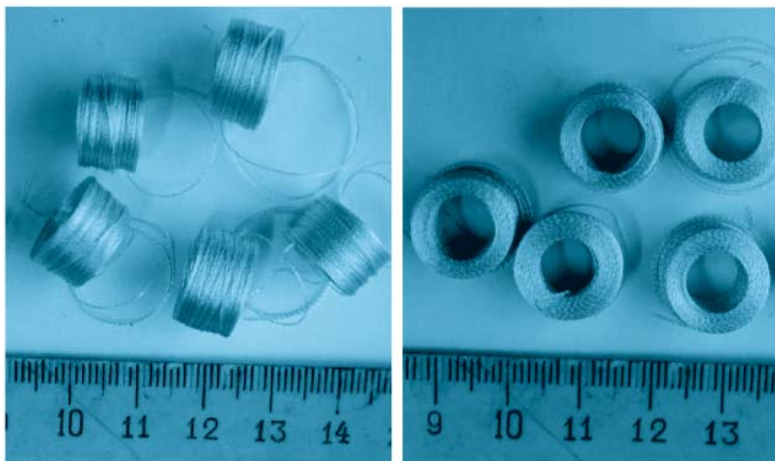


Рис. 1. Бутики из вискозных нитей.

Ключевые слова:

водоочистка,
адсорбционные
фильтры,
углеродные
адсорбенты,
зольность,
карбонизаты вискозы

фильтровальная бумага «синяя лента» (ТУ:6-09-1678-95). Среди исследованных в настоящей работе исходных материалов эти объекты имеют одно из наименьших содержаний зольных примесей (табл. 1) и представляют собой вискозные материалы, полученные путем глубокой переработки растительного сырья, исключающей попадание тяжелых металлов в получаемый продукт [5].

Поскольку адсорбенты в фильтрах должны иметь форму, близкую к изометрической, а выбранные малозольные материалы имели нитевидную и листовую форму, то в первую очередь необходимо было решить проблему придания им определенной компактной формы и размеров. Для этого влажные нити наматывали на специальные разборные катушки с помощью намоточного станка. Далее их сушили при температуре 110°C. В результате получали бутики диаметром 13-15 мм и высотой 7-9 мм (рис. 1). Фильтровальную бумагу, также увлажненную, сворачивали в бутики ручным способом и далее подвергали сушке при той же температуре. При этом получали изделия диаметром 9-11 мм и высотой 15-20 (рис. 2). Карбонизацию исходных материалов проводили в проточных кварцевых ампулах, помещенных в трубчатые печи, в интервале

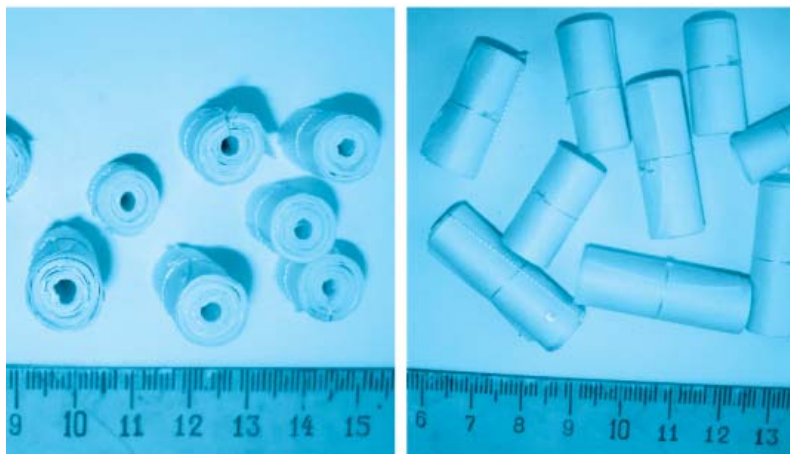


Рис. 2. Бутики из фильтровальной бумаги «синяя лента».

температур от 500°C до 900°C и времени выдержки при этих температурах от 60 до 720 мин. в атмосфере азота марки «ОСЧ».

Активацию проводили в тех же ампулах и в тех же печах при температурах от 500°C до 900°C и временах выдержки от 0 до 120 мин. в атмосфере углекислого газа. Цель активации – увеличение микропористости и внутренней поверхности получаемых при карбонизации углеродных материалов. В результате были получены бутики карбонизированных волокон диаметром 7-9 мм и высотой 7 мм (рис. 3) и бутики карбонизированной фильтровальной бумаги диаметром 6-8 мм и высотой 10-15 мм (рис. 4).

Полноту карбонизации определяли для контрольных образцов карбонизата по отсутствию летучих выделений из карбонизата при нагревании до температуры ~ 1000°C в токе азота по наличию или отсутствию конденсата на холодных стенках кварцевой ампулы. После карбонизации и активации материалы сохранили свою волокнистую форму (рис. 5 и 6). Средний диаметр волокон карбонизата вискозных нитей оказался равным примерно 10 мкм, а средний диаметр волокон карбонизата фильтровальной бумаги – 20 мкм. Снимки на рис. 5 и 6 были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA.

Наилучшие результаты по удельной внутренней поверхности карбонизированных и активированных образцов получены для карбонизатов фильтровальной бумаги (табл. 2).

Удельную внутреннюю поверхность S_{in} определяют методом тепловой десорбции аргона на хроматографе «Цвет 211» с расчетами по методу БЭТ. В качестве сорбата был использован аргон, а в качестве газа-носителя гелий. Чистые газы из баллонов смешивались в нужном соотношении до ввода в установку. Скорость газовой смеси при

измерениях составляла 48-52 см³/мин. Прибор калибровали вводом пробы аргона 5 см³. Калибровочный коэффициент, связывающий объем газа с площадью пика на ленте самописца и площадь десорбционного пика, соответствующего количеству поглощенного сорбентом аргона, приводилась к условной скорости 50 см³/мин. Это позволило проводить калибровку один раз. Определение емкости монослоя a_m проводили по одной точке на изотерме, используя формулу Темкина [6]:

$$a_m = a(1-p/p_0)(1+(p_0/p-1)/c),$$

где a – величина сорбции на 1 г сорбента при данном p/p_0 , c – константа принята равной 60 [7], $p/p_0 = 0,2-0,24$ – отношение равновесных давлений пара адсорбата над адсорбентом к давлению насыщенного пара.

Удельную внутреннюю поверхность S_{in} определяли по формуле: $S_{in} = 4,17 \times a_m$, где 4,17 – площадь, занимаемая 1 см³ аргона, при сорбции мономолекулярным слоем. Для каждого образца проводили 3 измерения. Абсолютная точность измерения поверхнос-

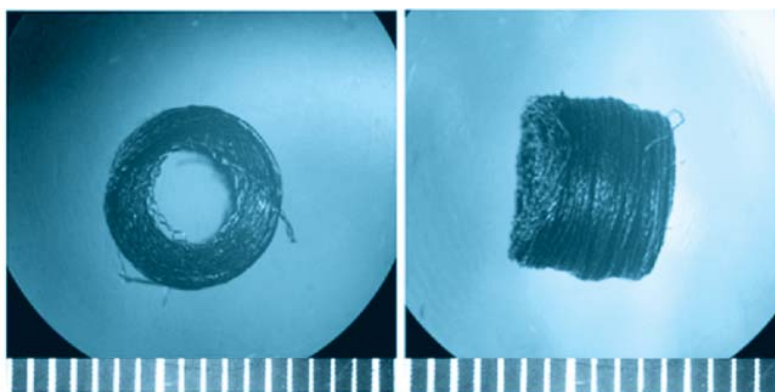


Рис. 3. Оптические микроскопические снимки карбонизированных исходных матриц на основе вискозных нитей (репер – 1 мм).

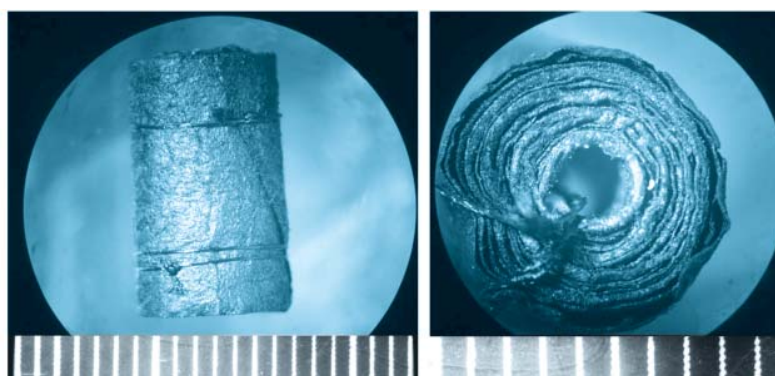


Рис. 4. Оптические микроскопические снимки карбонизированных исходных матриц на основе фильтровальной бумаги «синяя лента» (репер – 1 мм).

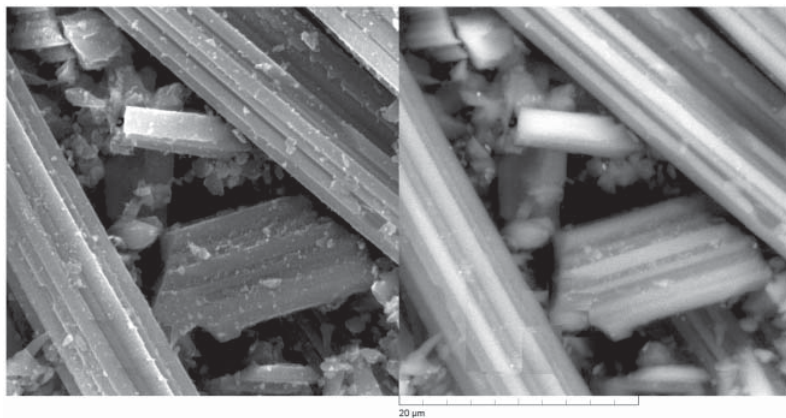


Рис. 5. Снимки сканирующей электронной микроскопии карбонизированных углеродных матриц на основе вискозных нитей в режимах SE (слева) и BSE (справа).

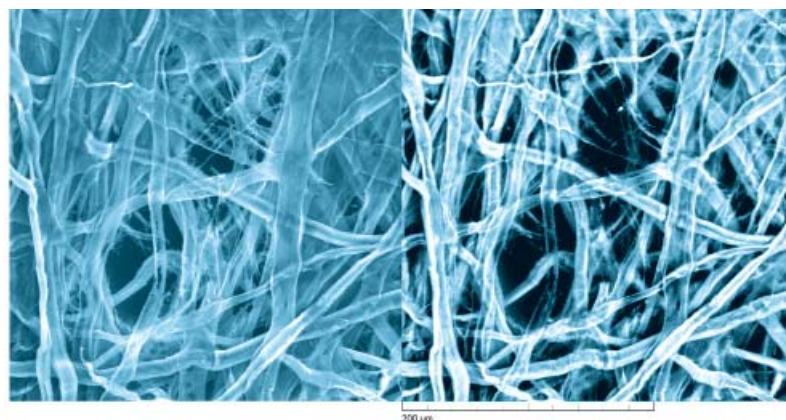


Рис. 6. Снимки сканирующей электронной микроскопии карбонизированных исходных матриц на основе фильтровальной бумаги «синяя лента» в режимах SE (слева) и BSE (справа).

ти методом тепловой десорбции $\pm 20\%$. Воспроизводимость измерений одного образца $\pm 5\%$, воспроизводимость измерений образцов в разных сериях синтезов $\pm 20\%$. Массовую долю зольного остатка устанавливали по ГОСТ 12596-67 после полного окисления на воздухе углеродных материалов в корундовых тиглях в муфельных печах (табл. 3). Для сравнения в табл. 3 приведены данные по зольности активированного карбонизата березы [8].
Наилучшие результаты здесь были получены для фильтровальной бумаги.

Таблица 2

Характеристики карбонизатов фильтровальной бумаги

№ п/п	Температура карбонизации, °С	Время карбонизации, мин.	Время активации, мин.	Удельная внутренняя поверхность, м ² /г (расчет по методу БЭТ)
1	600	120	15	240
2	600	240	15	320
3	900	240	15	590
4	500	720	0	390

Результаты и их обсуждение

Для получения малозольных углеродных адсорбентов были выбраны исходные материалы на основе вискозы, которую получают путем глубокой химической переработки растительного сырья. Такая переработка приводит к существенной очистке исходного сырья от большинства примесей, в особенности от тяжёлых металлов. Таким образом, имеются серьезные основания использовать такого рода продукты для получения малозольных углеродных фильтров для воды. Однако в настоящее время вискозу получают в виде волокон, которые в дальнейшем перерабатывают в нити или бумагу и другие нетканые листовые материалы. Это не совсем удобная форма для получения углеродных фильтрующих элементов. Поэтому в настоящей работе была показана возможность создания способов компактирования нитей и нетканых листовых материалов в изделия, по форме близкой к изометрической.

Исследование процессов карбонизации и активации показало, что наилучшие результаты по значениям удельной внутренней поверхности были получены для изделий из фильтровальной бумаги «синяя лента» при температуре карбонизации 900 °С за время 240 мин и активации при той же температуре в течение 15 мин. Однако полученные здесь значения удельной внутренней поверхности уступают по этой характеристике лучшим углеродным адсорбентам. Поэтому технология карбонизации и активации требует дальнейшего совершенствования.

Наилучшие результаты по зольности карбонизатов также принадлежат карбонизату фильтровальной бумаги «синяя лента». Их малозольность значительно выше, чем у известных углеродных адсорбентов, получаемых на основе материалов растительного происхождения, например, такого широко используемого материала, как березовый активный уголь БАУ-А. Однако, несмотря на то, что вискозные материалы получают по достаточно устойчивой технологии, разброс параметра их зольности оказался

Таблица 3

Зольность активированных карбонизатов в масс. %

Зольность активированных карбонизатов в масс. %	
Карбонизат фильтровальной бумаги «синяя лента»	0,75 ± 0,25
Карбонизат вискозных нитей «Gutterman»	0,9 ± 0,3
Карбонизат вискозных нитей «Nitex»	1,1 ± 0,35
Активный березовый уголь БАУ-А по ГОСТ 6217-74	6 (взято из [8])

довольно значительным – порядка 25÷ 35 %, что делает необходимым учитывать этот фактор в дальнейших разработках малозольных фильтров.

Заключение

Приведенные результаты работы показывают возможность создания малозольных углеродных адсорбционных фильтров для очистки воды. Необходимость использования малозольных фильтров вызвана возможным присутствием в них примесей тяжелых металлов техногенного происхождения, которые в результате фильтрации могут попасть в очищаемую воду. Для получения малозольных карбонизатов в качестве исходных материалов были опробованы два вида материалов: вискозные нити и обеззоленная фильтровальная бумага. Их технология не допускает присутствия в них тяжелых металлов. Найден способ компактирования этих углеродных материалов в формы, приемлемые для фильтрации.

Литература

1. Егоров М.А. Очистка питьевой воды с помощью природного сорбента ракушечника // Вода: химия и экология. 2008. № 4. С. 41-43.
2. Протасов А.В. Состояние и перспективы развития производства активированного угля / А.В. Протасов, В.Л. Козлова, В.И. Азаров, В.Н. Пиялкин // Науч. тр. Моск. гос. ун-та леса, 1995. № 227. С. 73-78.
3. Петров В.С. Технология сорбентов и других угольных материалов из отходов растительного происхождения / В.С. Петров, Ю.Я. Симкин, О.К. Крылова // Химия в интересах устойчивого развития, 1996. Т. 4. № 4-5. С. 389-394.
4. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
5. Серков А.Т. Вискозные волокна. М.: Химия, 1980. 29 с.
6. Темкин М.И. Вычисление величины поверхности по данным сорбции паров // Журн. физ. Химии, 1955. Т. 29, № 9. С. 1610-1613.
7. Бухнова Н.Е. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции / Н.Е. Бухнова, А.П. Карнаухов. Новосибирск.: Наука, 1965. 42 с.
8. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог / Под общ. ред. В.М. Мухина. М.: Издат. дом «Руда и металлы», 2003. 103 с.



M.V. Provotorov, E.N. Bobyleva

LOW-ASH ADSORPTIVE CARBON FILTERS

Random composition of ash additives for water purification, produced from organic substances, may be harmful for human, because of heavy metal presence as a result of industrial undertaking. In the work

low-ash materials based on viscose are taken as adsorbents. Possibility of this adsorbent compaction into forms close to isometric and production of low-ash adsorptive carbon filters was studied.

Key words: water purification, adsorptive filters, carbonic adsorbents, ash content, carbonating agent of a viscose