

УДК 661.183: 661.666.1

## Оптимизация технологических параметров термообработки формованного углеродного сорбента

Т. Н. МАТЮШЕНКО, О. Н. БАКЛАНОВА, Л. Г. ПЬЯНОВА, В. А. ЛИХОЛОБОВ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: medugli@ihcp.ru, medugli@rambler.ru*

### Аннотация

Исследовано влияние технологических параметров термообработки (карбонизации, науглероживания и активации) формованных углеродных экструдатов на текстурно-прочностные показатели готовых углеродных сорбентов медицинского назначения. Определены температурно-временные параметры процессов науглероживания и активации, обеспечивающие получение формованного углеродного сорбента в виде цилиндров с наружным диаметром 8–10 мм, внутренним каналом 3–4 мм и длиной 45–60 мм; удельная поверхность сорбента  $S_{\text{ВЕТ}} = 220\text{--}320 \text{ м}^2/\text{г}$ , прочность на раздавливание  $P > 20 \text{ кгс}/\text{см}^2$ .

**Ключевые слова:** углеродный сорбент, карбонизация, науглероживание, активация, медицинские аппликационные материалы

### ВВЕДЕНИЕ

В течение последних 30 лет сибирскими учеными разработана концепция матричного синтеза углерод-углеродных материалов, основанная на пиролитическом уплотнении гранул технического углерода и дальнейшей парогазовой обработке. На базе этой концепции получены синтетические пористые углеродные материалы: “Сибунит”, “Карбостил”, “Техносорб” [1, 2].

Внешняя поверхность углерод-углеродных материалов этого типа покрыта пироуглеродом – химически инертным, нетоксичным и биосовместимым материалом [3], благодаря чему их можно применять в качестве сорбентов в медицине и ветеринарии. К настоящему времени создано научное направление по синтезу углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения и разработан ассортимент продукции: гемосорбент углеродный в физиологическом растворе стерильный ВНИИТУ-1 [4], энтеросорбент углеродный ВНИИТУ-2 [5], энтеросорбент углеродный ЗООКАРБ [6]. Все они широко ис-

пользуются в России [7–11]. Следует отметить, что перечисленные коммерческие углеродные сорбенты выпускаются в виде гранул диаметром не более 0.1–1.0 мм.

Для проведения профилактических и лечебных медицинских процедур, например, в хирургической, акушерской и гинекологической практике необходимо обеспечить эффективное, безболезненное введение сорбционного материала и его удаление после проведения процедуры. По этой причине изделия медицинского назначения должны иметь оптимальную форму с определенными размерами и развитую пористую структуру.

Учитывая вышеизложенное, поставлена задача оптимизации технологических параметров термообработки применительно к созданию формованного углеродного сорбента в виде цилиндров, который может использоваться в качестве аппликационного материала [12]. Характеристики сорбента: наружный диаметр  $D_{\text{нар}} = 8\text{--}10 \text{ мм}$ , диаметр внутреннего канала  $d_{\text{кан}} = 3\text{--}4 \text{ мм}$ , длина  $L = 45\text{--}60 \text{ мм}$ , удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}} \geq 200 \text{ м}^2/\text{г}$ , прочность на раздавливание  $P \geq 20 \text{ кгс}/\text{см}^2$ .

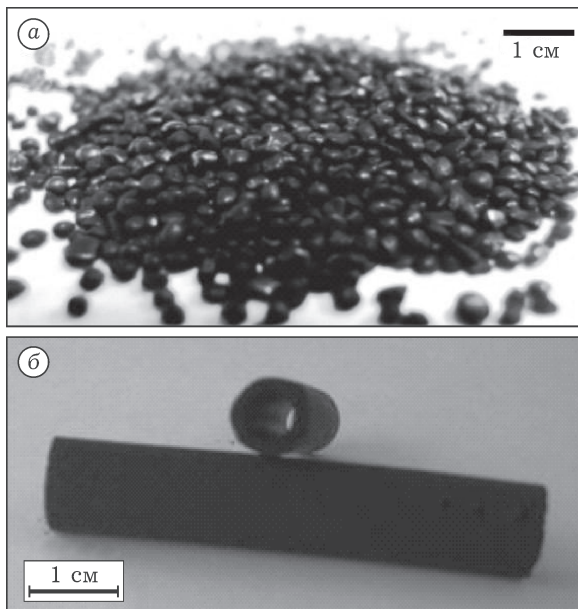


Рис. 1. Образцы гранулированного углеродного гемосорбента ВНИИТУ-1 (а) и формованного углеродного сорбента (б).

От гемосорбента ВНИИТУ-1 получаемый углеродный сорбент отличается по форме: первый представляет собой гранулированный материал (рис. 1, а), в то время как формованный углеродный сорбент – это цилиндр (см. рис. 1, б).

Технология получения формованных углеродных изделий включает следующие стадии [13–15]:

- **приготовление** пластичной углеродной пасты с использованием технического углерода марки П-514 и дисперсионной среды, состоящей из водного раствора и дисперсий полимеров (полиэтиленоксида, поливинилацетата, декстрина);

- **формование** углеродных экструдатов через фильеру методом плунжерной экструзии;

- **сушка** формованных углеродных экструдатов при комнатной температуре в течение 18–24 ч и при температуре 105 °С в течение 4 ч;

- **карбонизация** формованных углеродных элементов в инертной среде, в ходе которой происходит пиролиз и удаление органических компонентов, вводимых в состав пластичной пасты на стадии смешения;

- **науглероживание** карбонизованных углеродных элементов в углеводородной среде,

цель которого – отложение на углеродном каркасе материала пиролитического углерода, образующегося при термическом пиролизе углеводородной среды. Углеродный материал в процессе науглероживания приобретает химическую и термическую устойчивость; его масса, плотность и прочность повышаются, а удельная площадь поверхности снижается;

- **активация** науглероженных углеродных элементов в среде водяного пара с целью формирования пористой структуры и адсорбционных свойств изделий. В процессе активации выгорают аморфный технический углерод и частично пироуглерод, что сопровождается уменьшением массы образца и развитием в нем пористой структуры [15].

Исследования, проведенные ранее для гранулированных материалов, показали, что отклонения режимов термообработки от оптимальных могут привести, с одной стороны, к снижению прочности и нарушению целостности гранул в процессе эксплуатации, а с другой – к получению материала с недостаточно развитой пористой структурой, которая не обеспечивает в процессе эксплуатации требуемых сорбционных характеристик.

В этой связи актуальны исследования влияния температурно-временных параметров термообработки на однородность, механическую прочность и параметры текстуры формованных углеродных сорбентов, обеспечивающие высокую эффективность и надежность их работы в качестве аппликаторов в медицинской практике.

Настоящая статья посвящена отработке и оптимизации температурно-временных параметров термообработки формованных углеродных изделий медицинского назначения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения формованных углеродных сорбентов в лопастном смесителе готовили пластичные углеродные композиции (пасты), смешивая технический углерод марки П-514 с дисперсионной средой (33 и 67 % соответственно).

В качестве компонентов дисперсионной среды использовали полиэтиленоксид (AcrosOrganics, США), декстрин (ГОСТ 6034–74)

и поливинилацетат (ООО “Экохимтрейд-групп”, Москва).

Пластичную пасту экструдировали методом плунжерной экструзии через фильеру с наружным диаметром 9 мм и диаметром канала 4 мм. Полученные экструдаты нарезали на элементы длиной 45–50 мм и высушивали при комнатной температуре в течение 15–20 ч, при температуре 105 °С – 4 ч.

Высокотемпературную термообработку проводили в три стадии в горизонтальном кварцевом реакторе (объем реакционной зоны 0,5 л, частота вращения 5–10 мин<sup>-1</sup>), который обогревали внешним электронагревателем. Расход газов контролировали ротаметрами типа РС.

При проведении первой стадии термообработки (карбонизации в инертной среде) температуру в реакторе повышали со скоростью 3 °С/мин до 800 °С и выдерживали в течение 60 мин.

На стадии науглероживания (уплотнения) углеродные элементы выдерживали при температуре 880 °С в течение 1–6 ч в атмосфере пропана в токе аргона. После завершения процесса науглероживания образцы охлаждали в инертной атмосфере, извлекали их из реактора и определяли увеличение массы или степень уплотнения  $\alpha$  по формуле

$$\alpha = (m_k - m_n) / m_n \cdot 100 \%$$

где  $m_n$  – масса образца до начала процесса науглероживания, г;  $m_k$  – конечная масса образца после науглероживания, г.

На следующем этапе термообработки – активации (газификации) – образцы выдерживали в окислительной среде (водяной пар). Режим активации: продолжительность  $\tau_a = 100$  мин, температура процесса 850 °С, расход пара 0,13 г пара на 1 г образца/мин. После завершения процесса активации образцы охлаждали в инертной атмосфере, извлекали их из реактора и определяли степень обгара  $\eta$ , или убыль массы, по формуле

$$\eta = (m_n - m_k) / m_n \cdot 100 \%$$

где  $m_n$  – масса образца до начала активации, г;  $m_k$  – конечная масса образца после активации, г.

Далее формованный углеродный сорбент кипятили в дистиллированной воде для удаления с поверхности и пор сорбента пылевидных углеродных частиц и сушили при температуре 105 °С течение 3 ч.

Для всех образцов после стадий науглероживания и активации определяли удельную поверхность и механическую прочность на раздавливание. Механическую прочность определяли и для экструдатов после стадии сушки при 105 °С.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на экспресс-анализаторе Gemini-2380 (Micromeritics, США) при температуре 77,4 К.

Механическую прочность углеродных элементов определяли с помощью прочномера МП-9С [17].

Образцы для проведения испытания на прочность нарезали на элементы. Длина элемента  $L$  равна наружному диаметру цилиндра  $D_{нар}$ . Механическую прочность на раздавливание измеряли двумя способами: при сжатии по торцам ( $P_{сж/т}$ ) и по образующей ( $P_{сж/о}$ ) цилиндров. Перед проведением испытаний торцевые поверхности цилиндров обрабатывались таким образом, чтобы при сжатии образца плоскости, на которые оказывается давление, были параллельны друг другу, а ось цилиндра – перпендикулярна плоскости, которая оказывает давление.

Площадь поверхности цилиндра  $S$  вычисляли по формуле

$$S = L(D_{нар} - d_{кан})$$

где  $D_{нар}$  – наружный диаметр цилиндра, см;  $d_{кан}$  – диаметр внутреннего канала, см.

Прочность сорбента на раздавливание  $P_i$  вычисляли по формуле

$$P_i = NA/S$$

где  $N$  – показание индикатора, дел.;  $A$  – градуировочный коэффициент прибора, зависящий от предельной нагрузки пружины и определяемый при ее тарировании, кгс/дел.;  $S$  – площадь поверхности цилиндра испытуемого образца, см<sup>2</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из углеродной пасты методом плунжерной экструзии получены формованные углеродные экструдаты в виде цилиндров с наружным диаметром 9 мм, диаметром внутреннего канала 4 мм и длиной 45–60 мм. После сушки определяли их механическую прочность на

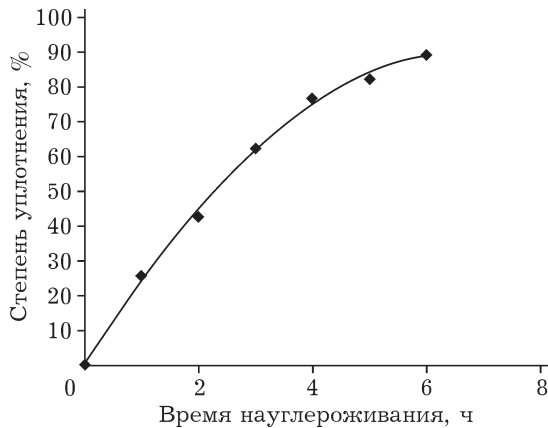


Рис. 2. Зависимость степени уплотнения формованных углеродных элементов от времени науглероживания.

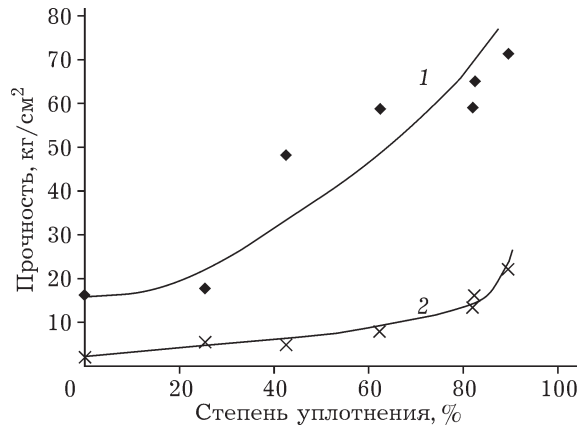


Рис. 3. Влияние степени уплотнения формованных углеродных элементов на прочность: 1, 2 – при сжатии по торцу и по образующей цилиндра соответственно.

раздавливание. При сжатии образцов механическая прочность по торцам цилиндров составила  $(16.3 \pm 2.3)$  кгс/см<sup>2</sup>, при сжатии по образующей цилиндра –  $(2.0 \pm 0.6)$  кгс/см<sup>2</sup>. Таким образом, при изменении направления раздавливания прочность изменяется более чем в 8 раз. Причины различия в прочности углеродных элементов по торцам и по образующей связаны с формированием в углеродно-полимерной пластичной композиции флуктационной сетки зацеплений и ориентацией образовавшихся кластеров вдоль экструзионного потока. Это приводит к упрочнению материала именно в направлении экструзии и к повышению прочности при раздавливании углеродных элементов по торцам цилиндра. Далее формованные углеродные элементы высушивали и науглероживали. Для всех науглерожженных образцов рассчитана степень уплотнения и определена прочность при раздавливании образцов по торцам и по образующей цилиндра (рис. 2, 3). Видно, что при

увеличении времени науглероживания закономерно возрастают степень уплотнения формованных углеродных элементов и их прочность.

Как следует из данных рис. 3, прочность науглерожженных элементов при раздавливании по торцу выше, чем прочность при раздавливании по образующей. Видно, что для формованных экструдатов, в составе которых присутствуют полимеры, введенные на стадии приготовления пластичной углеродной пасты, отношение  $P_{сж/т}/P_{сж/о} = 8$  (см. рис. 3). Для науглерожженных образцов оно снижается и варьирует от 4 до 6. Полученные результаты подтверждают выдвинутую гипотезу о влиянии степени ориентированности углерод-полимерных частиц, участвующих в экструзии, на прочность углеродных элементов.

В ходе последующей карбонизации полимерных компонентов пластичной пасты и образования углеродных частиц сглаживаются различия в структуре углеродных элементов,

ТАБЛИЦА 1

Удельная поверхность и прочность формованных углеродных сорбентов после активации

Номер образца	Степень уплотнения $\alpha$ , %	Степень обгара $\eta$ , %	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	Прочность $P$ , кгс/см <sup>2</sup>	
				по торцам	по образующей
1	25.4	24.6	307	8.5	1.3
2	42.6	16.2	268	22.3	2.5
3	62.4	11.6	223	27.5	6.1
4	76.8	9.8	166	31.2	8.1
5	82.3	7.5	85	35.6	9.8
6	89.4	3.0	28	40.1	13.9

а соответственно, и в прочности материала параллельно или перпендикулярно направлению экструзии. При увеличении степени уплотнения различия в прочности нивелируются вследствие равномерного осаждения пироуглерода по всей внешней поверхности углеродных элементов.

Активация науглероженных образцов проводилась при одинаковых температурно-временных параметрах: температура активации 850 °С, время обработки 100 мин, расход пара 0.13 г пара/(г<sub>С</sub> · мин). Результаты приведены в табл. 1. Анализ данных показал, что степень обгара формованных углеродных сорбентов снижается при увеличении степени уплотнения науглероженных образцов. Полученные закономерности изменения удельной поверхности и прочности формованных углеродных элементов аналогичны зависимостям, полученным ранее для гранулированных углеродных материалов [14].

При увеличении степени уплотнения от 25.4 до 89.5 % степень обгара снижается от 24.6 до 3.0 %. При этом удельная поверхность уменьшается от 307 до 28 м<sup>2</sup>/г, а прочность углеродных материалов при раздавливании по торцам цилиндров возрастает от 8.5 до 40.1 кгс/см<sup>2</sup>.

Стендовые медицинские испытания показали, что формованный углеродный сорбент должен иметь прочность по торцам не менее 20 кгс/см<sup>2</sup>, а удельную поверхность по низкотемпературной адсорбции азота – не менее 220 м<sup>2</sup>/г. Сопоставляя уровень требуемых текстурно-прочностных параметров с аналогичными показателями, полученными в настоящей работе, можно сказать, что образцы № 2 и 3 соответствуют требованиям, предъявляемым к сорбентам-аппликаторам медицинского назначения.

Формованные медицинские сорбенты с требуемыми значениями удельной поверхности и прочности могут быть получены при условии, что на стадии науглероживания степень уплотнения варьирует в пределах 20–

40 %, а на стадии активации обгар материала составляет 11–16 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе оптимизации параметров термообработки формованных углеродных сорбентов установлены зависимости изменения текстурно-прочностных свойств формованных сорбентов при варьировании температурно-временных параметров процессов науглероживания и активации.

Определены оптимальные условия термообработки формованного углеродного сорбента, обеспечивающие получение сорбентов-аппликаторов для применения в акушерской и гинекологической практике: удельная площадь поверхности не менее 220 м<sup>2</sup>/г, прочность при раздавливании по торцу более 20 кгс/см<sup>2</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Суrowикин В. Ф., Суrowикин Ю. В., Цеханович М. С. // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI, № 4. С. 111–118.
- 2 Лихолобов В. А., Суrowикин В. Ф., Плаксин Г. В. // Катализ в пром-сти. 2008. Спецвыпуск. С. 63–67.
- 3 Ma L., Sines G. // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 445–467.
- 4 ТУ 9398-002-71069824-2004. Гемосорбент углеродный в физиологическом растворе стерильный ВНИИТУ-1.
- 5 Фармакопейная статья предприятия (ФСП) 42-0465-3814-03.
- 6 ТУ 9318-003-71069834-2006. Энтеросорбент углеродный Зоокарб.
- 7 Суrowикин В. Ф., Пьянова Л. Г., Лузянина Л. С. // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI, № 5. С. 159.
- 8 Пьянова Л. Г. // Химия уст. разв. 2011. № 1. С. 113–122.
- 9 Пат. 2211727 РФ, 2003.
- 10 Пат. 2331581 РФ, 2007.
- 11 Пат. 2363733 РФ, 2008.
- 12 Рачковская Л. Н. Углеродминеральные сорбенты для медицины. Новосибирск: СО РАСХН, 1996. 231 с.
- 13 Бакланова О. Н., Плаксин Г. В., Дуплякин В. К. // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI, № 4. С. 119–125.
- 14 Дуплякин В. К., Бакланова О. Н., Плаксин Г. В. // Хим. пром-сть. 1996. № 4. С. 43–46.
- 15 Пат. 2014123752 РФ, 2014.
- 16 Плаксин Г. В. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 5. С. 609–620.
- 17 ТУ 38415400-95. Носитель углеродный для катализаторов Сибунит.