

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА СТРУКТУРНЫХ И МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНО-ВОЛОКНИСТЫХ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

The research of the complex of structural and mass transfer characteristics of the carbon-fiber filtration materials

Badanie kompleksu charakterystyk strukturalnych i masowo zmiennych węglowo-włóknistych materiałów filtracyjnych

Александр ФЕДОРЕНКО, Михал СТЫП – РЕКОВСКИ, Иван ОБОРСКИЙ

Резюме: двумя независимыми методами – термогравикалориметрическим (ТГК) и изотерм сорбции-десорбции исследованы макро- и микропористая структура массообменных характеристик углеродно-волоконных материалов при увлажнении их водой и бензолом.

Ключевые слова: фильтрационные углеродно-волоконные материалы, методы исследования массообменных характеристик, макро- и микропористая структура

Abstract: It was investigated macro- and micro-pore structure and mass transfer characteristics of carbon fiber materials when wet with water and benzene in two independent methods – thermal printheadcalorimetric and sorption-desorption isotherms.

Keywords: filtration of carbon-fibrous materials, research methods of mass transfer characteristics, macro-and mikroporovaja structure

Streszczenie: Dwoma niezależnymi metodami tzn. termo-grawitacyjno-kalorymetycznym (TGK) i metodą izoterm sorpcji-desorpcji zbadano strukturę makro i mikroporowatą masowo zmiennych charakterystyk węglowo-włóknistych materiałów w sytuacji nawilgocenia ich wodą i benzolem.

Słowa kluczowe: filtracyjne materiały węglowo-włókniste, metody badania masowo zmiennych charakterystyk, makro- i mikroporowata struktura

В последнее время в Украине обострилась и вызывает большую опасность проблема защиты воздушного бассейна от различных выбросов производства. Особенно это относится к вентиляционным выбросам углеводородов в производствах легкой промышленности. Одним из путей решения этой проблемы является использование для очистки воздуха новейших фильтрационных материалов [1].

При разработке экологически чистых, безотходных технологий большую роль играют адсорбционные процессы, первоочередная функция которых заключается в очистке различных газовых потоков и выделении из них компонентов для дальнейшего их использования. В последние годы большое распространение получил углеродно-адсорбционный метод рекуперации паров растворителей.

Постановка задачи. Углеродно-волоконные фильтрационные материалы, полученные карбонизацией гидратцеллюлозных тканей, отличаются между собой волокнистым составом и структурой (переплетением, плотностью и т.д.). Эти характеристики имеют существенное влияние на массообменные,

сорбционные и механические свойства материалов. Поэтому исследования изменений комплекса свойств углеродно-волоконных материалов в зависимости от изменения их сырьевого состава и структуры важно, что позволит прогнозировать фильтрационные свойства материала в зависимости от изменения вышеуказанных показателей.

Таким образом, **целью исследования** является определение массообменных и сорбционных свойств углеродно-волоконных материалов, а также макро- и микропористой структуры этих материалов.

Объекты и методы исследования. Для определения количественных характеристик **макро- и микропористой** структуры материалов необходимо знать общую пористость, диаметра (радиус) пор, дифференциальный объем макро и микропор, удельную поверхность [2]. Общая пористость или просто пористость определяется как суммарное количество всех пор материала и определяется различными методами. Понятие диаметра (радиуса) пор носит условный характер, так как во времени моделируются системой цилиндрических капилляров. Удельная

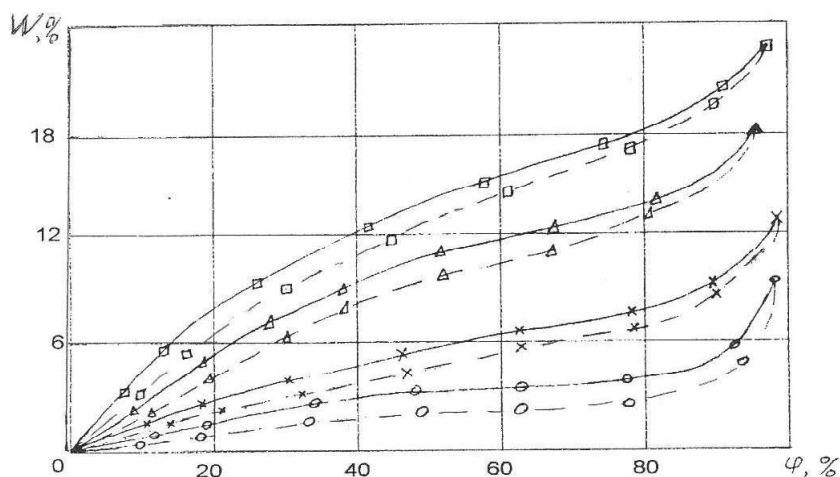


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции углеродно-волоконистых материалов (сплошная линия – десорбция, пунктирная – сорбция): □ –АУВ-М Днепр, -Бусофит Т 1, X-АУТ-М, ○ –Карбопон
 Fig. 1. sorption-desorption isotherms of carbon-fiber materials (Solid line – desorption, dashed – sorption): □ –АУВ-М Днепр, -Бусофит Т 1, X-АУТ-М, ○ –Карбопон

поверхность является суммарной поверхностью стенок пор (m^2/kg).

Методы исследования макропористой структуры текстильных материалов можно разделить на: аналитические методы, примененные на фильтрационных явлениях, статистические термогравикалориметрические (ТГК) [3].

ТГК метод основан на закономерностях кинетики испарения с дисперсного тела жидкости различных форм связи и по сравнению с другими методами имеет ряд преимуществ, среди которых особенно нужно указать на его комплексность и скорость. Кроме того ТГК метод позволяет проводить опыты в условиях максимально приближенных к реальным технологическим процессам с учетом специфических особенностей материалов [3]. В качестве жидкости которая испаряется, как правило, используется вода. В работе [4] показано, что ТГК метод при использовании жидкостей с различным диаметром молекул и различным дипольным моментом позволяет в совершенстве исследовать сорбционные свойства и структуру микропор дисперсных тел. Молекулярно-ситовой эффект, используемый при этом, особенно эффективен при исследовании капиллярно-пористых тел (хрупких гелей и эластичных), к которым относятся углеродно-волоконные материалы. Порой структура таких дисперсных тел неизменная и не зависит от природы жидкости, которой увлажняют, а сорбционные свойства, в основном, определяются размерами молекул жидкости и проникают только в поры соответствующих размеров этих тел. Поэтому в работе в качестве «молекулярных щупов» использовались молекулы воды и бензола, которые значительно отличаются размерами и физико-химическими свойствами. Кроме того, бензол относится к ароматическим углеводородам, которые широко

используются в производствах легкой промышленности.

Кроме ТГК метода, исследования сорбционных свойств проводилось еще одним независимым классическим методом изотерм сорбции-десорбции [2]. Сорбентом в этом методе были пары воды. Методы проведения опытов и расчетов соответствующих характеристик сорбционным и ТГК методами подробно приведены в [2] и [3] соответственно.

Для термограмных и сорбционных исследований были выбраны углеродно-волоконные материалы различной структуры:

АУВ-М «Днепр» – углеволоконный материал саржевого переплетения;

Бусофит Т 1 – материал углеволоконный, сорбционно-фильтрующий;

АУТ-М – активно углеродистая ткань, используется в фармакологии для производства энтеросорбентов;

Карбопон – нетканое активное полотно, используется в фильтрах для очистки вентиляционного воздуха.

Обсуждение результатов исследований. Термограммы сушки (рис. 1, 2) материалов, увлажненных водой, выглядели, что характерно для поликапиллярно-пористых тел, с развитой пористой структурой.

На термограммах можно выделить два прямолинейных отрезка и пять критических точек, соответствующих различным формам и видам связи влаги с материалом [3].

На термограммах сушки образцов, увлажненных бензолом, выделялся только один прямолинейный отрезок, соответствующий полимолекулярной адсорбции. Это свидетельствует об отсутствии микропор, размеры которых соответствуют 2–4 диаметрам молекул бензола.

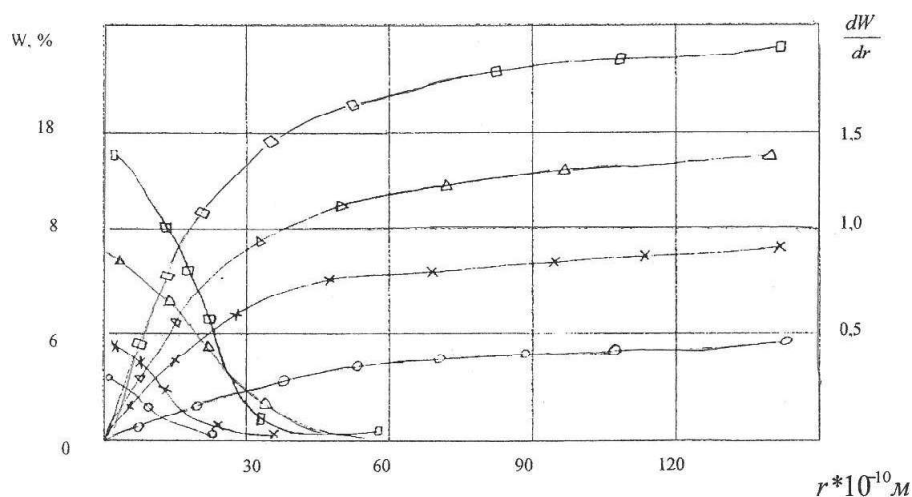


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по размерам углеродно-волоконистых материалов: □ -АУВ-М Днепр, -Бусофит Т I, Х-АУТ-М, ○ -Карбопон
 Fig. 2. Integral and differential curves pore size distribution carbon fibers: □ -АУВ-М Днепр, -Бусофит Т I, Х-АУТ-М, ○ -Карбопон

Таблица 1. Дифференциальная массоемкость пористой структуры образцов при увлажнении бензолом
 Table 1. Differential characteristics of weight capacity of pore structure designs when wet by benzene

Образец		Полная массоемкость	Дифференциальная массоемкость, %			
			Влага в макропорах	Равновесная влага при $\phi \rightarrow 1$	Абсорбированная влага	
					Полислой $\tau < 10^{-8} \text{ м}$	Монослой $\tau < 10^{-9} \text{ м}$
1	АУВ-М „Днепр”	203	121	92,4	92,4	72,2
2	Бусофит Т-1	64,4	9,5	7	7	6,2
3	АУТ-М	157,5	53,2	37,1	37,1	34,3
4	Карбопон	143	11	6,8	6,8	5,5

Таблица 2. Характеристика паровой структуры образцов
 Table 2. Characteristics of pore structure samples

Пример		Объем пор, $10^{-7} \text{ м}^3/\text{г}$					Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$
		Общий	Макропор $r > 10^{-7} \text{ м}$	Микропор $r < 10^{-7} \text{ м}$	Ультрамикропоры		
					Полислой $r < 10^{-8} \text{ м}$	Монослой $r < 10^{-9} \text{ м}$	
							S4
1	АУВ-М „Днепр”	20,3	9,4	3,3	2,3	2,3	109
2	Бусофит Т-1	7,4	6,4	0,3	0,11	0,7	107
3	АУТ-М	18,4	12,1	2,4	0,33	4	562
4	Карбопон	16,6	15,3	0,5	0,13	0,6	101

Массообменные свойства и характеристики пористой структуры образцов углеродно-волоконных материалов при увлажнении бензолом и водой приведены в таблицах 1–4.

Проведем анализ результатов таблиц 1, 2, 3, 4 и рисунков 1 и 2 по исследованным образцам:

1. Углеродно-волоконистый материал АУВ-М «Днепр» наибольшую полную массоемкость и объем

макро- и микропор по сравнению с другими образцами. Имея развитую ультрамикропористую структуру этот материал имеет большие значения удельной поверхности, рассчитанной как по механизму поли- (S4), так и мономолекулярной (S5) адсорбции. Этот материал имеет большое количество микропор размером $(5 \dots 30) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (рис. 2), что объясняет большие значения

Таблица 3. Дифференциальная массоемкость поровой структуры образцов при увлажнении водой
Table 3. Differential characteristic of weight capacity of pore structure samples of water when wet

Образец	Полная (ТГК)	Дифференциальное содержание, %							
		Влага в микропорах (ТГК)	Равновесная влага при $\varphi \rightarrow 1$		Адсорбированная влага				
			ТГК	Изот	Полислой $r < 10^{-8} \text{ м}$		Монослой $r < 10^{-9} \text{ м}$		
					ТГК	Изот	ТГК	Изот	
1	АУВ-М „Днепр”	169,6	89,9	59,9	23,8	14,6	12	6,9	6,1
2	Бусофит Т1	109,8	60	22,6	19	13,3	9	6,2	5,2
3	АУТ-М	132,1	82,6	45,1	13,2	18,1	6,2	3,5	3
4	Карбопон	97,2	-	18,8	9,4	5,5	3,1	12,2	2,1

Таблица 4. Характеристика поровой структуры образцов при увлажнении водой
Table 4. Characteristics of pore structure of samples when wet with water

Образец	Общий	Объем пор, $10^{-7} \text{ м}^3/\text{г}$					Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$
		Макропор $r > 10^{-7} \text{ м}$	Микропор $r < 10^{-7} \text{ м}$	Ультрамикропоры			
				Полислой $r < 10^{-8} \text{ м}$	Монослой $r < 10^{-9} \text{ м}$		
						ТГК	
1	АУВ-М „Днепр”	16,9	3,0	4,7	1,50	0,77	S4
2	Бусофит Т-1	11,0	3,7	1,7	1,31	0,62	S5
3	АУТ-М	13,2	2,8	3,7	0,81	0,35	S4
4	Карбопон	9,7	7,8	0,3	0,55	0,22	S5

удельных поверхностей S4 и S5. Отмеченные особенности имеют место как при увлажнении водой, так и бензолом. Материал АУВ-М «Днепр»: гигроскопичность (при $\varphi \rightarrow 1$), которая превышает гигроскопичность хлопка [3]. Развитая ультрамикропористая структура (и большие значения удельной поверхности) обеспечивает повышенную сорбционную емкость по отношению к низко-, средне- и высокомолекулярным веществам, в том числе токсинам, микробным телам, газам, алкалоидам тому подобное.

- Материал Бусофит Т-1 имеет пористую структуру, характеристики которой зависят от жидкости, которая увлажняет образец. При увлажнении водой значение общего объема пор и объема макропор мало отличаются от подобных характеристик АУВ-М, а объем микропор меньше примерно в 3 раза (табл. 3). Но при увлажнении образца бензолом общий объем пор «Бусофита» почти в 3 раза меньше чем в АУВ-М «Днепр», а объем микропор меньше в 10 раз. То есть материал «Бусофит Т-1» имеет большое количество так называемых мезопор, размеры которых лежат между размерами молекул бензола и воды. Гигроскопичность и удельная поверхность «Бусофита Т-1» также меньше чем у образца АУВ-М. Но если при

увлажнении этих образцов бензолом значения этих показателей отличаются в 10–12 раз, а при увлажнении водой в 1,2–1,4 раза (табл. 3). Таким образом, материал «Бусофит Т-1» имеет менее развитую микро- и макропористую структуру (как по воде, так и по бензолу). Наличие в этом материале большого количества пор по размерам близких к диаметру молекул бензола, позволяет рекомендовать этот материал в качестве фильтра для задержания опасных органических растворителей, (толуол, бензин, ацетон и т.п.).

- Материал АУТ-М имеет объем макро- и микропор по величинам близким к подобным характеристикам материалов АУВ-М и Бусофит. Но объемы ультрамикропор, соответственно, значения удельных поверхностей S4 и S5 в образцах АУТ-М в два раза меньше, чем в АУВ-М как по воде, так и по бензола. Уменьшение сорбционных свойств АУТ-М (по сравнению с АУВ-М) подтверждается не только данными, полученными ТГК методом (табл. 1-4), но и данными, полученными другим независимым методом изотерм сорбции-десорбции (рис. 1,2). Таким образом, материал АУТ-М, как и материал «Бусофт Т-1», который приближается по характеристикам пористой структуры, можно рекомендовать к использованию

в качестве фильтров для средних и высокомолекулярных веществ в технологиях легкой, пищевой и фармацевтической промышленности.

4. Материал «Карбопон» по сравнению с другими образцами углеродно-волоконных материалов, которые исследовались, имеет наименьший общий объем пор (по воде) за счет незначительного объема микропор, который в 15 раз меньше, чем в материала АУВ-М (табл. 2). Материал «Карбопон» имеет наименьшие сорбционные свойства (рис.1) и наименьшие значения S4 и S5 как по бензолу (табл. 1,2), так и по воде (табл. 3,4).

Поскольку материал «Карбопон» имеет достаточно большой объем макропор как по бензолу, так и по воде, его можно применять в качестве фильтров для очистки воды и воздуха от паров органических растворителей

Выводы

Исследования комплекса структурных массообменных характеристик углеродно-волоконных материалов двумя независимыми методами (ТГК и изотерм сорбции-десорбции) позволило определить дифференциальные массообменные свойства этих материалов, рассчитать полный объем пор и объемы макро- и микропор, определить удельную поверхность поли- и монослоя, рассчитать объемы пор, заполняемых увлажненной жидкостью по механизму поли- и мономолекулярной адсорбции, определить сорбционные свойства материалов, величину пористости твердой фазы.

Исследование влаго-обменных свойств, проведенных по группам углеродно-волоконных материалов, доказали, что такие характеристики как гигроскопичность, количество адсорбционной влаги поли- и монослоя, объем микропор, удельная

поверхность зависит от свойств волоконного состава исследуемых образцов.

Анализ характеристик макро- и микропоровой структуры ткани позволил прогнозировать их фильтрационные свойства, область применения, а также определять изменения этих характеристик в зависимости от сырьевого состава и технологии изготовления нитей из текстильных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Писарев В.Е. Федоренко А.А. Адсорбционная установка для воздушно-газовых смесей. Пат. Украины №39520 ВО1 D53 / 74 Публ.15.06.2001, Бюл.№5, 2001.
- [2] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 555с.
- [3] Луцык Р. В. Малкин Е. С., Абаржы И. И. Тепло-массообмен при обработке текстильных материалов. Киев.: Научная мысль, 1993.- 344с.
- [4] Казанский В. М. Луцык Р. В. Мельникова А. Ф. термограммы сушки хрупких гелей. Инженерно-физ. Журнал.-1972.- 22 N2. -с.259–266.
- [5] Alexander Fedorenko, Ivan Oborski, Michał Styp-Rekowski, Maciej Matuszewski. On air permeability and absorption of carbon fibrous materials for ventilation filter for cleaning up emissions. Materiały seminaryjne Twórczość inżynierska dla współczesnej Europy – Bydgoszcz, Listopad, 2015. S 8–13.
- [6] Ivan Oborski, Alexander Fedorenko, Michał Styp-Rekowski, Maciej Matuszewski. Production of clothknited materials for medicine and technology in a knitted manner. Materiały seminaryjne Twórczość inżynierska dla współczesnej Europy – Bydgoszcz, Listopad, 2015. S 27–33.

Doc.dr in. Aleksander Fiedorenko i prof. Iwan Oborski – Wydział Mechatroniki i Technologii Komputerowych Kijowskiego Narodowego Uniwersytetu Technologii i Projektowania (KNUTD), ul. B. Lypińskiego 11, bl.4, Kijów, e-mail: ivan.oborskiy@mail.ru