

УДК 661.666.1

Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов

В. Ф. Суловикин, Ю. В. Суловикин, М. С. Цеханович

ВИТАЛИЙ ФЕДОРОВИЧ СУРОВИКИН — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: синтез наног углерода и материалов на его основе, технология получения углеродных материалов.

ЮРИЙ ВИТАЛЬЕВИЧ СУРОВИКИН — кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник ИППУ СО РАН. Область научных интересов: синтез и исследование углеродных материалов, технологии получения углеродных материалов.

МАРК СОЛОМОНОВИЧ ЦЕХАНОВИЧ — кандидат технических наук, доцент, заместитель директора по научной работе ИППУ СО РАН. Область научных интересов: исследование и применение углеводородного сырья для производства углеродных материалов, синтез композиционных углеродных материалов.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел./факс (3812)56-02-11, E-mail suruv@ihcp2.oscsbras.ru

Одним из приоритетных направлений, развиваемых в последнее время, является создание композиционных углерод-углеродных материалов на основе пиролитического углерода в качестве связующего или матрицы и различных армирующих наполнителей, используемых в виде порошков или волокон [1, 2].

Особое место среди новых углеродных материалов занимают гранулированные углерод-углеродные материалы на основе нанодисперсного (технического) и пиролитического углеродов.

В настоящей работе представлено современное состояние научных и технологических исследований гранулированных углерод-углеродных материалов, а также рассмотрены области применения этих материалов.

О становлении технологии получения гранулированных углерод-углеродных материалов

В ходе исследований по формированию покрытий пироуглеродом на поверхности технического углерода, как в дисперсном, так и в агломерированном виде, возникла идея о возможности получения углеродного материала путем объемного заполнения пироуглеродом исходных пористых углеродных гранул с достижением насыпной плотности до $0,8\text{--}1,0\text{ г/см}^3$ [3—7]. Однако попытки осуществить технологию пироуплотнения с рециркуляцией гранулированного материала [6] и нагревом реакционного слоя электрическим током [7] из-за существенных недостатков конструктивного и технологического оформления процесса не увенчались успехом и не получили развития.

В 1978 году по идее и инициативе ВНИИ технического углерода был разработан и реализован способ пиролитического уплотнения гранул технического углерода в горизонтальном вращающемся реакторе с

подвижным слоем [8]. Этот прием оказался прорывным в данном процессе и явился началом нового направления в технологии получения углерод-углеродных композиционных материалов [9—12].

Разработанная технология позволяла на основе гранулированного нанодисперсного углерода как армирующей системы получать низкотемпературный пиролитический углерод в необходимых количествах и в удобной для промышленного применения сферической форме гранул.

По новой технологии в сочетании с парогазовой обработкой был создан целый класс пористых гранулированных углерод-углеродных материалов различного назначения [13—21]. Новые пористые материалы пиролитической природы значительно превосходят традиционные активные угли по механической, термической и химической стойкости, содержат меньше неуглеродных примесей. Кроме того, практически ценно, что они обладают преимущественно мезопористой структурой.

Дальнейшее развитие научно-исследовательских и конструкторских работ во ВНИИ технического углерода, в Конструкторско-технологическом институте технического углерода СО РАН и ИППУ СО РАН привело к созданию уникальной, не имеющей мировых аналогов опытно-промышленной технологии получения новых углерод-углеродных материалов. В основу разработки этой технологии была положена концепция матричного синтеза с использованием двух различных структурных модификаций графитоподобных материалов — нанодисперсного углерода и низкотемпературного пироуглерода. Технология позволяет целенаправленно получать углерод-углеродные материалы специального назначения (табл. 1) [22, 23].

Синтетические углерод-углеродные материалы на основе нанодисперсного углерода и пироуглерода

Показатели	Углеродный носитель катализаторов	Сорбенты медицинского назначения		Сорбенты технического назначения		Карбюризатор для металлургии
	сibunит	ВНИИТУ-1	ВНИИТУ-2	техносорб 1	техносорб 2	карбостил
Размер гранул, мм	1,6–3,2	0,5–1,0	0,4–1,2	0,5–2,0	0,5–2,0	1,0–4,0
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	330–480	240–360	280–400	400–600	5–25	—
Насыпная плотность, кг/м ³	500–650	650–750	600–720	400–600	600–900	600–1000
Суммарный удельный объем пор (по сорбции Н ₂ O), см ³ /г	0,45–0,75	0,3–0,45	0,35–0,55	0,6–1,2	0,25–0,65	—
Преимущественный размер пор, нм	2–10	2–5	2–5	2–10	10–60	—
Содержание золы, %	0,1–1,0	0,05–0,15	0,1–0,4	0,1–0,5	0,1–0,5	0,05–0,3
Содержание серы, %	0,05–0,3	0,05–0,3	0,05–0,3	0,05–0,3	0,05–0,3	0,01–0,4
Прочность на раздавливание, кг/см ²	50–200	—	—	70–250	100–400	100–650

Производственный процесс составляют следующие стадии:

— высокотемпературный синтез (1250–1500 °С) из жидких или газообразных углеводородов нанодисперсного углерода с заданными физико-химическими свойствами;

— формирование из частиц нанодисперсного углерода сферических гранул требуемых фракционного состава и насыпной плотности в скоростном смесителе-грануляторе;

— пиролитическое уплотнение (до 300%) сферических гранул в движущемся слое во вращающемся реакторе при термическом разложении газообразных углеводородов (850–950 °С);

— активация гранул углерод-углеродного материала парами воды при температуре 800–900 °С (для получения пористых углеродных материалов);

— классификация гранул с обеспечением требуемого фракционного состава готового продукта.

Разновидности гранулированных углерод-углеродных материалов прошли успешные испытания на производствах черной и цветной металлургии, в процессах химического и нефтехимического синтеза, на предприятиях ряда отраслей промышленности, использующих сорбционные технологии, а также в практике медицины и охраны окружающей среды, в том числе подготовки воды хозяйственно-питьевого назначения, очистки сточных вод.

Матричный синтез гранулированного углерод-углеродного материала на основе нанодисперсного углерода и пироуглерода

В матричном синтезе углерод-углеродного материала пористые гранулы нанодисперсного (технического) углерода играют роль армирующей системы, структура которой оказывает значительное влияние на процесс формирования углеродной матрицы (рис. 1). Параметры пористой структуры армирующей системы определяют не только характер диффузионных процессов внутри гранулы, но и являются одними из основных факторов формирования свойств гранулированного углерод-углеродного композита [24, 25].

Гранулы технического углерода представляют собой типичную корпускулярную систему, состоящую из соприкасающихся или связанных друг с другом наноразмерных частиц, по форме близких к сферическим. За счет промежутков между частицами в такой системе создается пористая структура. Характер пористой структуры гранулы определяется структурными параметрами нанодисперсного углерода и способом агломерации исходных углеродных частиц. Поскольку частицы нанодисперсного углерода прочно связаны между собой в первичные агрегаты, то основная доля пустот приходится на межчастичные пространства этих образований. Наличие довольно разветвленных первичных агрегатов как раз и обуславливает высокую

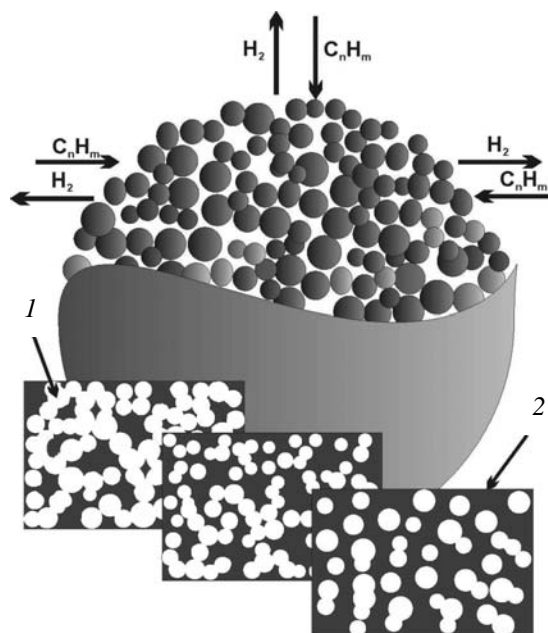


Рис. 1. Схема матричного синтеза гранулированного углерод-углеродного композиционного материала:

1 — армирующий каркас из частиц наноразмерного дисперсного углерода; 2 — пироуглеродная матрица; C_nH_m — реагент (углеводород) для получения исходных углеродных частиц.

Таблица 2

Параметры пористой структуры исходной гранулы нанодисперсного углерода

Показатели	Исходные пористые гранулы (ИПГ)		
	1	2	3
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	117	41	12
Среднеповерхностный диаметр частиц, нм	23,0	78,0	263,0
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,53	0,64	0,73
Насыпная плотность, г/см ³	0,33	0,38	0,40
Общая пористость, %	72	66	62

пористость исходных гранул нанодисперсного углерода. При синтезе композиционного углерод-углеродного материала доля пироуглеродной матрицы может достигать 80%. В табл. 2 приведены параметры пористой структуры исходных гранул трех разновидностей нанодисперсного углерода.

На стадии формирования пироуглеродной матрицы осуществляется массоперенос реагентов (углеводородов) к участкам внутренней поверхности пористой гранулы. От интенсивности массопереноса зависит степень однородности распределения пироуглерода в композиционном материале и соответственно его эксплуатационные свойства [26–28].

Для выяснения того, как осуществляется процесс формирования пироуглеродной матрицы, важна оценка условий перехода протекания реакции из кинетической области во внутридиффузионную. Для описания процесса формирования пироуглеродной матрицы удобно использовать квазигомогенную модель, в которой гранулу нанодисперсного углерода рассматривают как гомогенную среду.

Однородность распределения пироуглерода в грануле нанодисперсного углерода характеризуется коэффициентом эффективности η , определяемым отношением наблюдаемой скорости реакции образования пироуглерода к скорости, реализуемой при условии равнодоступной поверхности всех частиц, составляющих гранулу. Для стационарного процесса коэффициент η описывается уравнением, учитывающим одновременно массоперенос через сферическую поверхность гранулы и сопровождающую его химическую реакцию:

$$\eta = \frac{3}{\Psi} \left(\text{cth}\Psi - \frac{1}{\Psi} \right)$$

где $\Psi = R_0 L^{-1}$ — модуль Тиле; R_0 — радиус гранулы, см; $L = D_{эф}^{0,5} \cdot K_{эф}^{-0,5}$ — эффективная глубина проникновения реакции образования пироуглерода, см; $D_{эф}$ — эффективный коэффициент внутренней диффузии, см²/см; $K_{эф}$ — константа эффективной скорости реакции образования пироуглерода, с⁻¹.

Однородность распределения пироуглерода в пористой грануле нанодисперсного углерода зависит от параметров пористой структуры, размера гранул и условий протекания реакции. На примере процесса формирования углеродной матрицы при термическом разложении этилена [26, 29] построены номограммы процесса; см. на рис. 2 фрагменты номограмм области влияния внутренней диффузии в зависимости от температуры процесса и размера гранул исходного

нанодисперсного углерода для трех разновидностей армирующих систем. Кинетическая область располагается в нижней части каждой кривой номограммы по отношению к линиям зависимостей при $\eta = 0,95$. Кинетическая область ($\eta > 0,95$) для гранул промышленной крупности ($\leq 3,0$ мм) независимо от армирующей системы гарантированно реализуется при температурах не более 805 °С, и эта граница смещается в область более высоких температур с увеличением размера частиц исходного нанодисперсного углерода.

На практике по мере формирования пироуглеродной матрицы влияние внутридиффузионного торможения усиливается еще больше, и это обусловлено одновременно происходящим изменением параметров пористой структуры исходной армирующей системы. В качестве примера на рис. 3 приведены фрагменты номограмм для определения границ кинетической

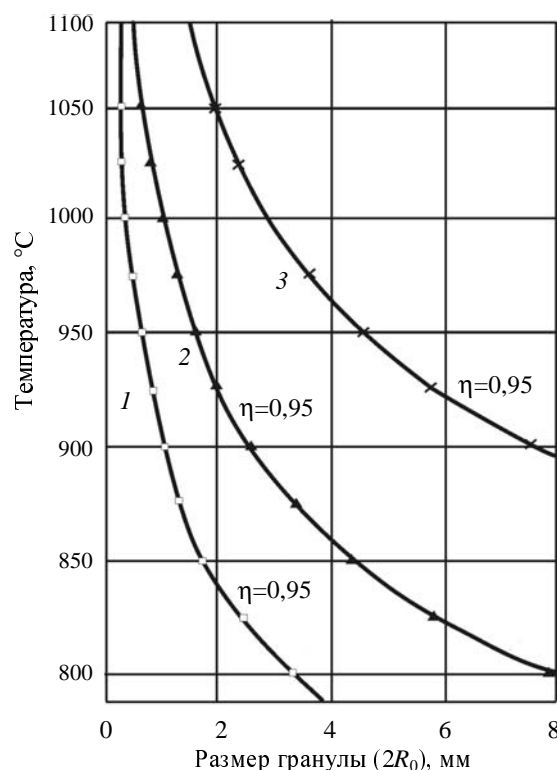


Рис. 2. Взаимосвязь коэффициента эффективности процесса пиролитического уплотнения исходных армирующих систем с размером гранул ($2R_0$) и температурой (фрагменты номограмм):

1 — ИПГ-1; 2 — ИПГ-2; 3 — ИПГ-3 (см. табл. 2)

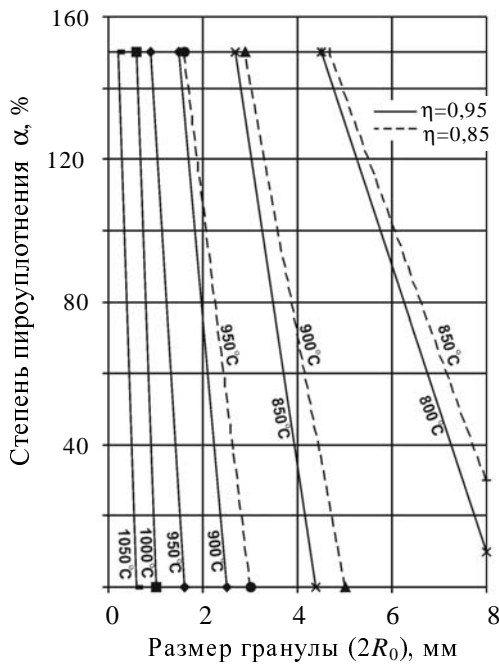


Рис. 3. Взаимосвязь коэффициента эффективности процесса пиролизического уплотнения η исходной армирующей системы (ИПГ-3) с размером гранул ($2R_0$) и степенью их пиролизического уплотнения α (фрагменты номограмм)

области в зависимости от температуры, размера гранул и степени уплотнения α гранул (78,0 нм) армирующей системы [26, 29] (величина α определяется как относительное изменение массы образованного углерод-углеродного материала).

Предельное значение степени уплотнения $\alpha_{нас}$ зависит от условий проведения процесса. В кинетической области $\alpha_{нас}$ определяется только параметрами пористой структуры армирующей системы. Во внутридиффузионной области значение $\alpha_{нас}$ всегда меньше и с повышением температуры и крупности гранул имеет тенденцию к дальнейшему снижению.

При реализации процесса в условиях равнодоступной поверхности гранул формирования пироуглеродной матрицы обычно заканчивают при достижении насыпной плотности гранул ρ_n , равной 1,0 г/см³. При этом предельная степень уплотнения $\alpha_{нас}$ гранул с насыпной плотностью $\rho_{н,0}$ определяется соотношением:

$$\alpha_{нас} = \frac{1 - \rho_{н,0}}{\rho_{н,0}}$$

В общем виде зависимости степени уплотнения α и скорости уплотнения $d\alpha/dt$ от продолжительности процесса формирования пироуглеродной матрицы имеют характерный вид, как показано на рис. 4. Кинетические кривые уплотнения гранул дисперсного углерода можно рассматривать как состоящие из двух участков, которые соответствуют различным периодам процесса. Участок от начала координат до точки перегиба кривой β ($\alpha_{эф}$, $\tau_{эф}$) соответствует периоду наиболее эффективного заполнения пустот армирующей системы, а участок после точки β — замедлению и

асимптотическому приближению скорости уплотнения к наименьшему значению.

Фактически время зарастания (τ) устьев межчастичных пространств ($d_{уп}$) в первичном агрегате и будет определять период эффективного заполнения гранулы технического углерода пироуглеродом ($\tau_{эф}$) [30]. Поскольку изменение диаметра межчастичных пространств в агрегате ($d_{уп,\tau}$) определяется как

$$D_{уп,\tau} = d_{уп} - \frac{2W_S}{\rho_{пу}} \cdot \tau,$$

то при полном зарастании промежутков между частицами технического углерода пироуглеродом ($d_{уп,\tau} = 0$) имеем:

$$d_{уп} = \frac{2W_S}{\rho_{пу}} \cdot \tau_{эф}$$

Отсюда

$$\tau_{эф} = \frac{d_{уп}\rho_{уп}}{2W_S}$$

где W_S — удельная скорость образования пироуглерода, г/(см²·с).

При условии равнодоступной поверхности исходных гранул нанодисперсного углерода вплоть до образования преимущественно замкнутой пористости функциональная взаимосвязь между степенью уплотнения α и временем контакта углерода с поверхностью частиц τ , имеет экспоненциальный характер [30]:

$$\alpha = A(1 - e^{-B\tau})$$

где коэффициент A — степень заполнения пироуглеродом всего объема открытых пор армирующей системы, которая определяется структурно-дисперсными характеристиками нанодисперсного углерода и условиями формования этой армирующей системы; при истинной плотности пироуглерода $\rho_{пу} = 2$ г/см³ и известной кажущейся плотности исходной гранулы ρ_k $A = (2 - \rho_k)/\rho_k$; коэффициент B имеет физический смысл средней скорости уплотнения пористой грану-

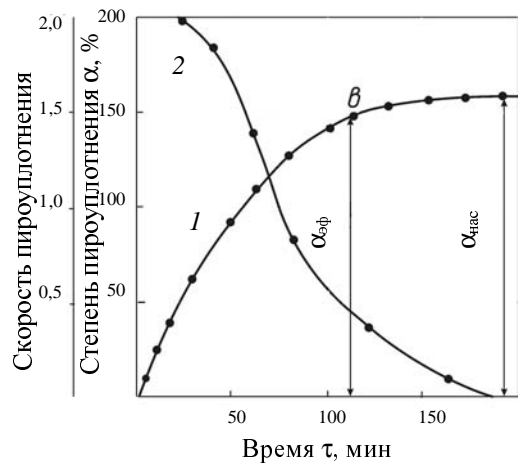


Рис. 4. Кинетические кривые пиролизического уплотнения гранул нанодисперсного углерода:

1 — степень уплотнения α ; 2 — скорость уплотнения $d\alpha/dt$

лы пироуглеродом и определяется параметрами процесса (температура, концентрация и природа углеводородов, тип армирующей системы и скорость подачи углеводородов).

На практике при реализации процесса пироуплотнения гранулы всегда имеют место расхождение между коэффициентом A и $\alpha_{\text{нас}}$, а с усилением диффузионного торможения это расхождение увеличивается и может достигать 50%. Причина подобного расхождения связана с характером пористой структуры армирующей системы — гранул нанодисперсного углерода. Зараствание устья поры происходит несколько раньше заполнения ее полости, что приводит к образованию значительного количества замкнутых пор. Даже в условиях кинетического режима уплотнения полость гранулы остается незаполненной почти на 15–25% от исходной.

Структура гранулированного углерод-углеродного композиционного материала в целом непосредственно определяется строением исходных гранул нанодисперсного углерода и сохраняет ее особенности на протяжении всего процесса уплотнения (рис. 5А, Б). Новый композит представляет собой монолитный материал, имеющий надмолекулярную структуру глобулярного строения, подобную стеклоуглероду.

При выходе реакции на внешнюю поверхность гранулы наблюдается появление вторичных, более крупных надмолекулярных образований (рис. 5В) в виде плотноупакованных полусфер размером 0,5–3,0 мкм [31]. При этом размеры вторичных образований приблизительно совпадают с размерами первичных агрегатов технического углерода. Появление вторичных образований, вероятно, обусловлено заполнением пироуглеродом первичных агрегатов нанодисперсного углерода, которые и создают рельеф внешней поверхности углеродной гранулы.

На атомно-молекулярном уровне композиционный материал имеет турбоэстратную структуру. Рентгеноструктурные параметры материала зависят от степени уплотнения α и температуры процесса, с повышением которых уменьшается межслоевое расстояние d_{002} и увеличиваются размеры области когерентного рассеяния (ОКР) L_a и L_c [32].

Высокотемпературная обработка композита, несмотря на изменение размеров ОКР (уменьшение d_{002} и рост L_a и L_c), не обеспечивает упорядочивание структуры — материал остается трудно графитируе-

мым. Степень графитации практически не зависит от степени уплотнения α , а определяется дисперсностью уплотняемого технического углерода [32].

Дополнительная активация водяным паром гранулированного углерод-углеродного композиционного материала при температуре 800–900 °С приводит к его селективной газификации и формированию новой пористой структуры, существенно отличающейся от известных пористых материалов [33–36]. Активированный композит имеет развитый объем мезопор (до 70%). По мере прогрессирующей активации (потеря массы от 20 до 60%) углерод-углеродных материалов с предельной степенью уплотнения ($\alpha_{\text{нас}}$) распределение пор по размерам в диапазоне от 3 до 150 нм практически остается неизменным, а размеры преобладающих мезопор (до 50%) находятся в диапазоне от 3 до 5 нм. Микропоры (до 2 нм) и тонкие мезопоры (до 5 нм) принадлежат в основном пироуглеродной матрице, а их количество и соотношение между собой определяется преимущественно степенью ее активации. Более крупные мезопоры относятся в основном к замкнутым межагрегатным и межчастичным пространствам, образующимся при формировании армирующей системы с последующим ее пироуплотнением, и они появляются при вскрытии пор по мере активации. Варьируя свойства армирующей системы, степень ее уплотнения и степень обгара пироуглеродной матрицы можно направленно получать материалы с текстурными характеристиками, обеспечивающими применимость материалов в адсорбционных и каталитических процессах [24, 25, 37–39].

Области применения углерод-углеродных материалов

Углерод-углеродные материалы в металлургии

Для черной и цветной металлургии с внедрением новых, передовых технологий возрастает потребность в малозольных и малосернистых углеродных материалах. Одним из таких материалов, получаемых по технологии матричного синтеза без дополнительной обработки, является углерод-углеродный материал карбостил. Этот материал был разработан для точного внепечного легирования металла углеродом в вакууме и для корректировки химического состава стали [40].

Легирование металла карбостилом проводится до прироста концентрации углерода в металле на 0,1–1,2%(масс.) в зависимости от марки стали. Наиболь-

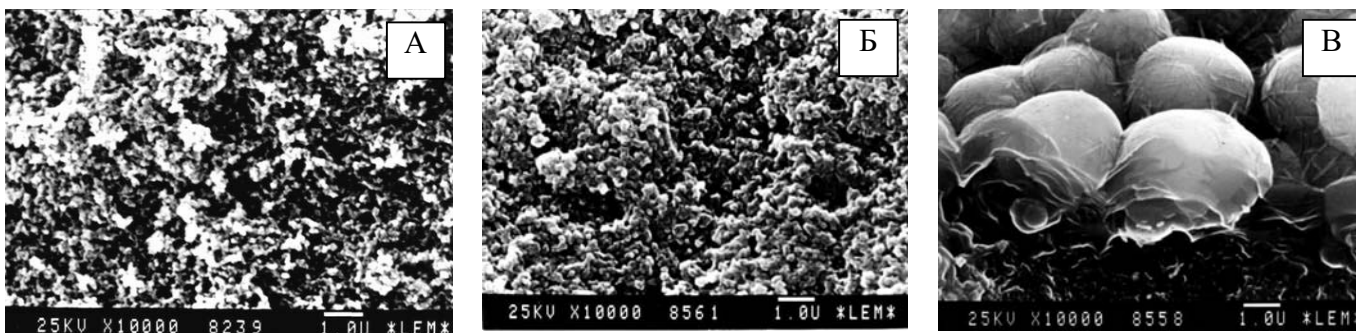


Рис. 5. Микрофотографии армирующей системы на основе нанодисперсного углерода (диаметр пор 78 нм):

А — скол гранулы до пироуплотнения — фрагмент поверхности скола; Б — скол гранулы после пироуплотнения ($\alpha = 120\%$) — фрагмент поверхности скола; В — скол гранулы после пироуплотнения ($\alpha = 120\%$) — фрагмент внешней поверхности гранулы.

ший эффект при легировании малоуглеродистого полупродукта (начальная концентрация углерода 0,06—0,15%) достигается при проведении процесса на установках циркуляционного вакуумирования стали (RH). Сочетание уникальных свойств карбостила обеспечивает высокую точность легирования ($\pm 0,02\%$) в широком диапазоне расхода от 0,05 до 1 кг на 1 тонну полупродукта при степени усвоения легирующей добавки 92—95%. Следует ожидать, что повышения качества стали можно добиться при легировании карбостилом и на установках порционного вакуумирования (DH).

В случае корректировки химического состава стали карбостил добавляют в металл в пределах 0,02—0,2%. Карбостил вводят путем вдувания его со струей аргона в расплавленный металл в ковше или используют порошковую проволоку с наполнителем из карбостила. При этом целесообразно применение гранулированного карбостила с размером гранул менее 1 мм.

В настоящее время карбостил используется на Белорусском металлургическом заводе (г. Жлобин) в производстве кордовой стали (содержание углерода 0,7—0,74%) по технологии фирмы «Фест Альпине» (Австрия). Применение карбостила вместо традиционных материалов (кокс, электродный бой) позволило повысить степень усвоения углерода с $62\pm 21\%$ до $94\pm 3\%$ и улучшить качество кордовой стали, особо чувствительной к природе неметаллических включений [41].

Низкое содержание нежелательных примесей (сера, фосфор, азот, алюминий и др.) в карбостиле дает возможность получать высококачественные марки сталей с заданным узким интервалом содержания углерода. Следует ожидать, что при использовании карбостила можно достигнуть повышенного качества и других марок сталей (рельсовой, подшипниковой, инструментальной, ряда машиностроительных, например, пружинной).

Еще один пример реализации таких уникальных свойств углеродного материала карбостила, как высокая скорость растворения и химическая чистота (99,1—99,8% масс.). Опытные партии этого материала (ООО «Спецферросплав», г. Челябинск) были использованы для получения смесевых модификаторов (ФС40У60), рекомендуемых к применению в производстве отливок из серого чугуна специального качества. Опытно-промышленные партии смесового модификатора прошли успешные испытания на ОАО «АвтоВАЗ».

Углерод-углеродные материалы в качестве катализаторов и носителей катализаторов

Углеродные катализаторы и носители в большинстве случаев оказываются незаменимыми в процессах химического и нефтехимического синтеза [42]. Из применяемых в настоящее время углеродных катализаторов и носителей подавляющая часть приходится на активные угли каменноугольного и растительного происхождения. Эти материалы обладают развитой пористой структурой, однако их микропористость, размер и форма частиц, а также высокое содержание минеральных примесей, в том числе серы, низкая механическая прочность и подверженность окислению не удовлетворяют требованиям современных каталитических технологий.

Для процессов химического и нефтехимического синтеза весьма эффективными оказались гранулированные пористые углерод-углеродные материалы, получаемые по технологии матричного синтеза. Разновидности этих материалов, выпускаемые под общим товарным названием «сибунит» [14, 22, 43, 44], заняли достойное место в качестве носителей катализаторов для процессов гетерогенного катализа. К положительным качествам данных композитов следует отнести воспроизводимую мезопористую структуру, химическую чистоту, механическую прочность, высокую активность, значительный срок службы катализаторов на их основе. Кроме того, эти углеродные материалы обладают высокой термостабильностью и химической стойкостью, в чем значительно превосходят активные угли. Наряду с гранулированной формой по технологии матричного синтеза созданы блочные изделия, имеющие сотовую структуру, применение которых предполагается в новых и усовершенствованных процессах [45—47].

Уникальные свойства углерод-углеродного носителя сибунита способствовали разработке широкого спектра высокоселективных отечественных катализаторов гидрирования органических соединений типа «палладий на угле» [48, 49]. Промышленная эксплуатация каталитической системы «палладий на сибуните», вводимой в различные жидкофазные процессы как в порошкообразном, так и гранулированном виде, подтвердила селективность, высокую активность, повышенный срок службы этой системы.

Разработанные катализаторы для суспензионных жидкофазных процессов гидрирования *m*-нитробензотрифторида и *o*-нитрофенола в производстве инсектицида фозалана и гербицида которана позволили полностью заменить катализатор фирмы «Лурги» и катализатор «никель Ренея» фирмы «Рон-Пуленк», используемые на электрохимическом заводе в городе Навои [50—52].

Палладиевые катализаторы на гранулированном сибуните были внедрены в процессы диспропорционирования канифоли (заводы синтетического каучука в Омске, Тольятти, Стерлитамаке) и декарбонирования фурфурола (Кропоткинский химический завод). Практика показала, что эксплуатационные свойства катализаторов остаются практически неизменными при увеличении срока их службы не менее чем в два раза [53, 54].

Испытания биметаллического катализатора (Ru-Pd) на сибуните в промышленном реакторе гидроочистки терефталевой кислоты фирмы «Самсунг» выявили его значительное преимущество перед известными коммерческими катализаторами системы Pd/C. Последние дезактивируются более сильно и различие в активности этих двух типов катализаторов со временем, по мере их работы, увеличивается. Например, различие между остаточными содержаниями нежелательных примесей (*n*-карбоксибензальдегида), обеспечиваемыми этими катализаторами, достигает 50 раз [55].

Не менее эффективно применение металлоуглеродных каталитических систем на носителе сибуните в процессах дегидрирования низших алифатических спиртов в синтезе метилформиата, ацетальдегида и ацетона [56]. Эти катализаторы, несмотря на то, что

содержание в них меди более чем на порядок ниже по сравнению с известными промышленными оксидными катализаторами, значительно увеличивают выход целевого продукта. Высокую селективность в реакции дегидрирования изопропилового спирта проявляют рений-сибунитные катализаторы. Замена активированного угля в качестве носителя на сибунит позволяет снизить содержание рения в катализаторе с 30% до 1–2% без потери его активности [56].

Введение сибунита в качестве катализатора в крупнотоннажное производство фосгена оказалось очень эффективным с экологической точки зрения [57–59]. Применение углеродного катализатора привело к снижению содержания CCl_4 в продуктах реакции на порядок и составило менее 50 ppm. После двух лет эксплуатации новый катализатор продолжал работать с прежней эффективностью. В настоящее время материал успешно применяется на заводах компаний «ДюПонт», «Дженерал электрик», «Дэви процесс технологий» и др.

Углерод-углеродные материалы в качестве сорбентов

Гранулированный углерод-углеродный материал техносорб, получаемый по технологии матричного синтеза, специально разрабатывался применительно к процессам подготовки воды хозяйственно-питьевого и промышленного назначения, для очистки сточных вод от органических и минеральных примесей. Он также пригоден для других процессов, реализующих сорбционную технологию [60–62].

Данный сорбент способен выдерживать многократную парогазовую регенерацию, проводимую непосредственно в сорбционных фильтрах, что существенно увеличивает срок его службы и сокращает эксплуатационные затраты в сравнении с традиционно используемыми активными углями.

В ИППУ СО РАН на основе техносорба разработана окислительно-сорбционная технология подготовки питьевой воды [63] и созданы установки очистки подземных вод (с повышенным содержанием железа) производительностью до 500 м³ в сутки. Установка прошла испытания в системе городского коммунального хозяйства г. Ханты-Мансийска, которые подтвердили высокие эксплуатационные качества техносорба [64].

Материал техносорб 1 нашел широкое применение в системе водоподготовки при производстве минеральных вод, безалкогольных и алкогольных напитков, а также для загрузки бытовых фильтров и фильтров малой производительности (до 1 м³/ч) [65].

Преимущества техносорба перед традиционно используемыми активными углями (высокая механическая прочность, термическая устойчивость, стойкость в агрессивных средах, хорошая смачиваемость) определяют целесообразность его применения для очистки технологических растворов от органических примесей в гидрометаллургии. Были проведены опытно-промышленные испытания техносорба в процессах очистки кобальтового электролита от экстрагентов и разбавителей на Норильском горно-металлургическом комбинате, а также в процессах очистки сточных вод производства вольфрама на Нальчикском гидрометаллургическом заводе. Степень извлечения органических примесей (триалкиламина, изоктилового спирта и

синтетических жирных кислот) достигает не менее 96%, а возврат в экстракционный цикл растворенного в воде экстрагента составил около 90%. При эксплуатации сорбент выдерживает не менее 1000 циклов сорбции–регенерации.

Углерод-углеродные материалы в медицине и ветеринарии

Все основные виды углеродных гемосорбентов, получаемых из ископаемого сырья и материалов органического происхождения (каменного угля, древесины, лигнина, фруктовых косточек, скорлупы орехов, торфа, сапропеля), содержат различные количества минеральных примесей в виде солей калия, кальция, натрия, магния, железа, алюминия, кремния и др. В процессе приготовления углеродных гемосорбентов все эти вещества переходят в оксидную форму и при использовании гемосорбентов в небольших количествах поступают в кровь [66]. Этому недостатку практически лишены углерод-углеродные гемосорбенты.

Синтезированный во ВНИИ технического углерода гранулированный пористый углерод-углеродный материал из нанодисперсного и пиролитического углеродов послужил основой для создания гемосорбента ВНИИТУ-1, а также энтеросорбентов ВНИИТУ-2 и зоокарб. Достоинствами сорбента ВНИИТУ-1 являются низкое содержание неуглеродных примесей, умеренная сорбирующая способность, ограничивающая удаление вместе с токсичными веществами и жизненно необходимых, высокая механическая прочность гранул, отсутствие пыли не только адгезионной, но и внутрисорбционной, а также гладкая поверхность гранул, обеспечивающая повышенную кровосовместимость и инертность по отношению к форменным элементам крови, что в совокупности обеспечивает хорошую динамику сорбционной очистки [67].

В настоящее время углеродный гемосорбент ВНИИТУ-1 широко используется в медицинской практике в России и странах СНГ.

Заключение

Продолжение работ по внедрению углерод-углеродных материалов выявляет новые требования к их эксплуатационным свойствам, что стимулирует дальнейшее развитие исследований в области синтеза этих материалов. В частности, представляет интерес создание структурно-организованных углеродных систем, модифицированных гетероатомами.

Проведение исследований с введением гетероатомов в углерод-углеродные материалы актуально по следующим направлениям: модификация поверхности пористых углеродных материалов с целью улучшения активности каталитических систем на их основе; создание специфических селективных сорбентов с повышенной сорбционной емкостью по отношению к органическим веществам и металлам; повышение стойкости к воздействию агрессивных сред в экстремальных условиях эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997, 718 с.
2. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998, 516 с.

3. *Tesner P.A.* Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972, 136 с.
4. *Tesner P.A.* Chemistry and Physics of Carbon, v. 19, p. 65—161.
5. Авт. свид. СССР № 73460, опубл. 01.01.1948.
6. Patent USA № 2719779, 04.10.1955.
7. Авт. свид. СССР № 784153, опубл. 01.08.1980.
8. Авт. свид. СССР № 1085186, опубл. 08.12.1983.
9. Авт. свид. СССР № 1116671, опубл. 01.06.1984.
10. Авт. свид. СССР № 1529618, опубл. 15.08.1989.
11. Патент РФ № 2106375, опубл. 10.03.1998, бюл. № 30/2002.
12. Патент РФ № 2270716, опубл. 27.02.2006, бюл. № 06/2006.
13. Patent USA № 4978649, 1990.
14. *Ermakov Yu.I., Surovikin V.F. e. a.* React. Kinet. Lett., 1987, v. 33, № 2, p. 435—440.
15. UK Patent, GB № 2217701, 1991.
16. Patent DE3112886A, 1989.
17. Republik Österreich Patent AT398912B, 1995.
18. Rayanme De Belgique № 1001878A31, 1990.
19. Patent Roma № 1233767, 1992.
20. Sverige Patent № 8901404-7, 1991.
21. Патент РФ № 1706690, опубл. 23.01.1992, бюл. № 31/2000.
22. *Суrowикин В.Ф.* Тр. между. (4-го нац.) симп. по адсорбции и хроматографии макромолекул. М.: ПАИМС, 1994, с. 104—108.
23. *Суrowикин Ю.В., Суrowикин В.Ф., Цеханович М.С.* Тез. докл. 3-й между. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». М., 2004, с. 217.
24. *Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Чувилин А.Л., Плаксин Г.В., Суrowикин В.Ф., Ермаков Ю.И., Семиколенов В.А.* Химия тверд. топлива, 1990, № 2, с. 125—129.
25. *Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В., Суrowикин В.Ф., Семиколенов В.А.* Там же, 1990, № 4, с. 124—128.
26. *Суrowикин Ю.В.* Тр. между. (4-го нац.) симп. по адсорбции и хроматографии макромолекул. М.: ПАИМС, 1994, с. 142—145.
27. *Суrowикин Ю.В., Агафонов М.Ф.* Мат. III Всесоюз. сем. «Адсорбция и жидкостная хроматография полимеров». М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1992, с. 196—201.
28. *Суrowикин Ю.В.* Мат. II Всес. сем. по адсорбции и хроматографии полимеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1989, с. 190—199.
29. *Суrowикин Ю.В.* Тр. между. (4-го нац.) симп. по адсорбции и хром. макромолекул. М.: ПАИМС, 1994, с. 146—149.
30. *Суrowикин Ю.В.* Мат. III Всесоюз. сем. «Адсорбция и жидкостная хроматография полимеров». М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1992, с. 217—224.
31. *Суrowикин Ю.В.* Дис. ... канд. техн. наук. МИНГ им. И.М. Губкина, Москва, 1990.
32. *Суrowикин Ю.В., Константинова Д.С., Юрковский И.М., Арсонов А.Я.* Мат. II Всесоюз. сем. по адсорбции и хроматографии полимеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1989, с. 196—201.
33. Патент РФ № 1352707, опубл. 10.07.1996, бюл. № 36/2000.
34. Патент РФ № 1453682, опубл. 10.09.1996, бюл. № 36/2000.
35. Патент РФ № 2275237, опубл. 05.10.2006, бюл. № 03/2006.
36. Патент РФ № 2268774, опубл. 27.01.2006, бюл. № 03/2006.
37. *Суrowикин Ю.В.* Тез. докл. X между. конф. «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии», 24—28 апреля 2006 года, Москва, Клязьма, с. 96.
38. *Плаксин Г.В., Суrowикин В.Ф., Фенелонов В.Б., Семиколенов В.А., Оккель Л.Г.* Кинетика и катализ, 1993, т. 34, с. 1079—1083.
39. *Суrowикин Ю.В., Суrowикин В.Ф.* Тез. докл. 3-й между. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технологии». Москва, 2004, с. 216.
40. Патент РФ № 2285664, опубл. 20.10.2006, бюл. № 29/2006.
41. *Мазуров Е.Ф., Малютин А.В., Кушарев Н.Н., Суrowикин Ю.В., Стеблов А.В.* Сталь, 1991, № 9, с. 26—29.
42. *Rodriguez-Reinoso F.* Carbon, 1998, v. 36, p. 159—174.
43. *Поляков Н.С., Петухова Г.А., Суrowикин В.Ф.* Изв. АН. Сер. хим., 1993, № 8, с. 1377—1380.
44. *Плаксин Г.В.* Химия в интересах устойчивого развития, 2001, № 9, с. 609—620.
45. *Бакланова О.Н., Дулякин В.К., Плаксин Г.В.* Там же, 2000, № 8, с. 667—674.
46. *Дулякин В.К., Бакланова О.Н., Плаксин Г.В.* Хим. промышленность, 1996, № 4, с. 225—258.
47. Патент РФ № 2057709, опубл. 10.04.1996, бюл. № 22/2001.
48. *Семиколенов В.А.* Ж. прикл. химии, 1997, т. 70, с. 785—796.
49. *Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дулякин В.К., Лихолобов В.А.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006, т. 50, № 4, с. 140—154.
50. Патент РФ № 1593009, опубл. 10.06.1999.
51. Патент РФ № 1188964, опубл. 20.07.1997.
52. Патент РФ № 1169237, опубл. 25.07.1995.
53. *Суrowикин В.Ф., Лихолобов В.А., Суrowикин Ю.В., Цеханович М.С. и др.* Тез. докл. сем. РФФИ «Современные тенденции развития малотоннажных продуктов, г. Нижнекамск, 2000, с. 15.
54. Патент РФ № 2056939, опубл. 27.03.1996.
55. Патент РФ № 2146172, опубл. 10.03.2000.
56. *Яшенцева М.А., Егоров Е.В., Трусов А.И., Нугманов Е.Р., Антонюк С.Н.* Успехи химии, 2006, т. 75(II), с. 119—132.
57. *Abrams L., Cicha W.V., Manzer L.E., Subramoney S.* A New Catalyst for Old Process, Driven by Environmental Issues. Elsevier, 2000, p. 455—460.
58. *Суrowикин Ю.В., Суrowикин В.Ф., Цеханович М.С., Лихолобов В.А.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006, т. 50, № 1, с. 58—59.
59. *Суrowикин В.Ф., Суrowикин Ю.В., Цеханович М.С., Лихолобов В.А.* Мат. между. сем. «Наноструктурные материалы. 2004: Беларусь—Россия», г. Минск, 2004, с. 91.
60. *Раздьяконова Г.И., Суrowикин В.Ф., Березин Л.В., Цеханович М.С., Суrowикин Ю.В.* Мат. науч.-практ. конф. «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты». Кемерово, 2004, с. 142—145.
61. *Раздьяконова Г.И., Суrowикин Ю.В.* Тр. II между. сем. «Углеродные сорбенты», 18—21 сентября 2000г., г. Кемерово, с. 10—12.
62. Патент РФ № 2251537, опубл. 10.05.2005, бюл. № 13/2005.
63. Патент РФ № 2083506, опубл. 10.07.1997, бюл. № 01/2004.
64. *Шопин В.М., Суrowикин В.Ф., Цеханович М.С., Суrowикин Ю.В., Раздьяконова Г.И.* Сб. мат. науч.-практ. конф. «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты». Кемерово, 2004, с. 128—131.
65. *Суrowикин Ю.В., Суrowикин В.Ф., Цеханович М.С.* Сб. мат. науч.-практ. конф. «ХИМИЯ XXI век: новые технологии, новые продукты». Кемерово, 2004, с. 133—135.
66. *Лопухин Ю.М., Молоденков М.И.* Гемосорбция. М.: Медицина, 1985, 288 с.
67. *Суrowикин В.Ф., Червяков П.И., Суrowикин Ю.В.* Тр. между. (4-го нац.) симп. по адсорбции и хроматографии макромолекул. М.: ПАИМС, 1994, с. 115—119.