ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ БЛОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПОМОЩЬЮ 3D ПЕЧАТИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

В.В. Самонин¹, С.П. Хохлачев¹, М.М. Сычев^{2,3}, Е.А. Спиридонова¹, М.Л. Подвязников¹, А.С. Долгин³

¹Кафедра химии и технологии материалов и изделий сорбционной техники, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 24–26/49, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 190013

E-mail: samonin@lti-gti.ru, sergei.hohla4eff@yandex.ru, spiridonova_elena@live.ru, sorbent@mail.ru ²Кафедра теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 24–26/49, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 190013

E-mail: msychov@yahoo.com

³Лаборатория исследования наноструктур, филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Биржевой пр., 6, Санкт-Петербург, Российская федерация, 199034 E-mail: msychov@yahoo.com, dolgin.andrey@inbox.ru

Традиционно активированные угли используются в виде насыпной шихты. Насыпная шихта имеет ряд недостатков, ключевыми из которых являются истирание гранул и высокое гидравлическое сопротивление. Альтернативой является использование сорбиионно-активных материалов в виде блочных изделий. Классической технологией формообразования сорбционно-активных материалов является экструзия. Методом экструзии возможно получение как гранулированных, так и блочных изделий. Однако данная технология сложна и ограничена в возможностях создания различных геометрических форм изделий. В данной работе предложена новая технология получения блочных углеродных изделий из термореактивных смол с применением 3D печати. Технология заключается в 3D печати литьевой формы заданной геометрии из термопластичного полимера с температурой плавления меньшей температуры поликонденсации термореактивной смолы, заполнении формы термореактивной смолой, ее поликонденсации в литьевой форме с дальнейшими процессами карбонизации и парогазовой активации. По предложенной технологии получены изделия высотой от 2,6 см до 8,6 см с прямыми каналами круглого сечения. Показано, что прочность изделий на сжатие в осевом направлении не зависит от высоты изделия и составляет 2,5 МПа. Гидравлическое сопротивление блочных изделий на порядок меньше, чем для насыпной шихты, при этом слабо зависит от высоты блочного изделия. Исследование динамики адсорбции паров бензола на блочных углеродных изделиях в условиях характерных для испытания средств индивидуальной защиты органов дыхания показало, что моментального проскока адсорбтива не происходит, а показатели работы сравнимы с насыпной шихтой промышленно-выпускаемого активированного угля марки АГ-3.

Ключевые слова: активированный уголь, термореактивная смола, блочный адсорбент, 3D печать, динамика адсорбции

Для цитирования:

Самонин В.В., Хохлачев С.П., Сычев М.М., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л., Долгин А.С. Получение сорбционно-активных блочных углеродных изделий с помощью 3D печати и исследование их основных характеристик. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва).* 2025. Т. LXIX. № 2. С. 91–99. DOI: 10.6060/rcj.2025692.11.

For citation:

Samonin V.V., Khokhlachev S.P., Sychov M.M., Spiridonova E.A., Podvyaznikov M.L., Dolgin A.S. Manufacturing of porous carbon monoliths using 3D printing and investigation of their main properties. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 2. P. 91–99. DOI: 10.6060/rcj.2025692.11.

MANUFACTURING OF POROUS CARBON MONOLITHS USING 3D PRINTING AND INVESTIGATION OF THEIR MAIN PROPERTIES

V.V. Samonin¹, S.P. Khokhlachev¹, M.M. Sychov^{2,3}, E.A. Spiridonova¹, M.L. Podvyaznikov¹, A.S. Dolgin³

¹Department of chemistry and technology of materials and products of sorption techniques, St. Petersburg State Institute of Technology, 24-26/49 Moskovsky Ave., St. Petersburg, 190013, Russia

E-mail: samonin@lti-gti.ru, sergei.hohla4eff@yandex.ru, spiridonova_elena@live.ru, sorbent@mail.ru

²Department of Theoretical Foundations of Materials Science, St. Petersburg State Institute of Technology, 24-26/49 Moskovsky Ave., St. Petersburg, 190013, Russia

E-mail: msychov@yahoo.com

³Nanostructures research laboratories, Branch SRC "Kurchatov Institute"-PINP-Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov, 6 Exchange Passage, St. Petersburg, 199034, Russia E-mail: msychov@yahoo.com, dolgin.andrey@inbox.ru

Activated carbon is traditionally used as a packed bed, which present several drawbacks, including granule aging and high pressure drop. An alternative approach involves the use of adsorbents in structured monolithic forms. Conventional manufacturing techniques, such as extrusion, enable the production of both granular and monolithic adsorbents. However, extrusion is a complex process with limited flexibility in shaping diverse geometric configurations. This study introduces a novel method for fabricating structured carbon monoliths from thermosetting resins using 3D printing. The proposed technique involves 3D-printing an injection mold from a thermoplastic polymer with a melting point below the polycondensation temperature of the thermosetting resin, filling the mold with the resin, curing it in an injection mold, followed by carbonization and vapor-gas activation. Using this method, monolithic adsorbents with heights ranging from 2.6 cm to 8.6 cm and straight circular channels were successfully produced. The compressive strength of the obtained materials was found to be 2.5 MPa in the axial direction, independent of monolith height. Pressure drop measurements demonstrated that the structured adsorbents exhibit an order-of-magnitude reduction compared to bulk granular carbons, with minimal dependence on block height. Breakthrough analysis with benzene vapor, conducted under conditions simulating respiratory protective equipment performance evaluations, revealed no instantaneous adsorbent breakthrough, with adsorption efficiency comparable to that of commercial AG-3 activated carbon granules.

Keywords: activated carbon, phenol formaldehyde resin, porous carbon monolithic, adsorbent, 3D printing, breakthrough analysis

ВВЕДЕНИЕ

Активированный уголь (АУ) является высокопористым, с преобладанием микропор, углеродным гидрофобным адсорбентом и применяется, в частности, в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека в качестве поглотителя вредных компонентов. Также АУ применяются в промышленных установках газоочистки, рекуперации и разделения газовых смесей.

Традиционные АУ выпускаются в порошкообразном, дробленом и гранулированном видах. Наибольшую популярность имеют гранулированные АУ. В технологической практике освоены различные методы формования: пресс-гранулирование, экструзионное формование, жидкостная формовка, высокоскоростное смешение-гранулирование и др. [1-3]. Гранулированные АУ чаще всего применяются в виде насыпной шихты [4]. Насыпная шихта имеет ряд серьезных недостатков: высокое гидравлическое сопротивление шихты, истирание гранул, ограниченный диапазон порозности шихты, завихрение потока. Для ряда применений эти недостатки значительно снижают эффективность процесса.

Альтернативой насыпной шихты является блочное исполнение углеродного адсорбента. В настоящее время наиболее распространенным методом получения блочных углеродных изделий является экструзионное формование. Методом экструзионного формования получают блочные изделия «сотового строения», то есть блоки с прямыми каналами круглого, квадратного или гексагонального сечения.

Получение блочных углеродных сотовых изделий экструзионным формованием возможно различными методами. Прямым формованием паст

из углеродсодержащего сырья с дальнейшими стадиями карбонизации и парогазовой или химической активации [5, 6], формование паст готового порошкообразного АУ со связующим, использование различных силикатных связующих [7], окунанием керамических сотовых блоков в жидкие термореактивные смолы с дальнейшими стадиями карбонизации и активации [8, 9]. Экструзионное формование достаточно сложный метод ввиду необходимости использования материалоемкого оборудования, износа и забивания фильер, что требует их частой замены. Также использование связующего может сильно ухудшать сорбционные характеристики изделия. Ввиду этого актуален поиск новых технологий получения блочных углеродных изделий.

Все большую популярность в технологической практике набирают методы 3D печати изделий. В настоящее время с помощью 3D печати изготавливают импланты, протезы, лопасти, крыльчатки и даже дома. Проведены исследования по получению блочных сорбционно-активных изделий [10, 11].

Среди множества технологий 3D печати для получения блочных углеродных изделий имеют интерес такие технологии, как печать структурированными коллоидными системами (Direct Ink Writing, DIW) [12-14], лазерная стереолитография [15]. С помощью технологий 3D печати возможно создание изделий с заданной геометрией каналов, гидравлическим сопротивлением, а также порозностью [16]. В ряде работ [17-20] показана эффективность работы получаемых изделий в процессах газоочистки и концентрирования газов. Приведенные технологии также обладают своими недостатками, в случае лазерной стереолитографии — высокая стоимость фотополимерных смол, в случае DIW технологии — использование связующих и, как правило, низкая прочность изделий [12, 21-23]. Поэтому расширение ассортимента технологий, позволяющих получать блочные углеродные изделия заданной геометрии без связующего, является важной и актуальной задачей.

В настоящей работе ставится цель разработки технологии получения блочных углеродных изделий заданной геометрии без связующего и исследование динамики адсорбции паров бензола на блочных изделиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Дериватография проводилась на дериватографе Shimadzu DTG-60. Измерение прочности (Р) изделий проводилось на испытательной машине Shimadzu AG-50kNXD при скорости сжатия 10 мм/мин. Измерение прочности на сжатие проводилось как в радиальном, так и осевом направлении.

Гидравлическое сопротивление (ΔP) блочных изделий и шихты активированных углей измерялось с помощью микроманометра ММН-240. Измерение проводилось при скорости потока 0,3 дм³/мин см², что соответствует среднему расходу воздуха в противогазовой коробке. Высота насыпной шихты составляла ($3 \pm 0,2$) см.

За значение порозоности (є) блочных изделий принимался удельный объем каналов. Значение порозности насыпной шихты рассчитывалось по формуле:

$$\varepsilon = \frac{1}{\rho_{\rm rp}} - \frac{1}{\rho_{\rm kask}}$$

где р_{гр}, р_{каж} – гравиметрическая (насыпная) и кажущиеся плотности, соответственно, г/см³.

Кажущаяся плотность определялась весовым способом по методу Дубинина-Маркиной.

Предельный объем сорбционного (W_S) и адсорбционного пространства (W_0) определялись весовым способом по парам бензола. Определение предельного объема адсорбционного пространства по азоту осуществлялось по изотерме адсорбции, снятой на сорбтометре sorbi MS. Обработка изотермы адсорбции, производилась согласно теории объемного заполнения микропор (TO3M).

Изучение динамики адсорбции паров бензола проводилось в следующих условиях: исходная концентрация бензола – (3 ± 0.3) мг/дм³, расход паровоздушной смеси (ПВС) – 1,9 дм³/мин, в пересчете на сечение блочного изделия удельный расход составлял (0,4–0,45) дм³/мин · см², относительная влажность ПВС – (75 ± 5) %, температура – 28 °C. Концентрация бензола за блочным изделием оценивалась течеискателем АНТ-3М с диапазоном измерения концентраций (0–66) мг/м³. Перед испытанием блочные изделия сушились при температуре 110 °C в течение (2–3) ч. Обработка выходных кривых осуществлялась по уравнению Н. А. Шилова [24].

Суть предлагаемой технологии получения блочных углеродных изделий заключается в использовании жидкой термореактивной смолы в качестве углеродсодержащего сырья. Смола заливается в литьевую форму, которая изготавливается с помощью 3D печати по технологии FDM (Fusing Deposition Modeling) термопластичными полимерами, и сшивается в ней. Предварительно термореактивная смола вакуумируется для удаления растворенного воздуха. После сшивки смолы предшественник блочного углеродного изделия извлекается (полимерный блок) из литьевой формы. Часть термопластичного полимера, которая остается в каналах изделия, в дальнейшем полностью газифицируется в процессе карбонизации. После процесса карбонизации блочное углеродное изделие активируется смесью водяного пара и азота.

В настоящей работе исследовались блочные углеродные изделия различной высоты с «сотовой» структурой каналов круглого сечения. На этапе проектирования задавались следующие геометрические параметры изделия: высота (5–15) см, диаметр 34,4 мм, количество каналов (61–65), диаметр каналов 2,4 мм, расстояние между каналами 1,2 мм.

В качестве термопластичного материала для 3D печати литьевой формы использовался сополимер акрилонитрилбутадиенстирол (коммерческое название ABS) компании REC (ООО "РЭК"). Выбор этого полимера обоснован его высокой температурой эксплуатации, а также его дешевизной. 3D печать производилась при следующих параметрах: диаметр сопла 0,4 мм, толщина слоя 0,2 мм, температура сопла 240 °C, температура стола 100 °C, скорость печати 60 мм/с, обдув детали 40%. На рис. 1 показаны 3D модель и напечатанная на 3D принтере литьевая форма.



Рис. 1. Внешний вид литьевой формы: A – 3D модель, B – напечатанная форма Fig. 1. The appearance of the injection mold: A – 3D model, B – printed mold

В качестве термореактивной смолы была выбрана фенолформальдегидная смола в виде бакелитового лака марки ЛБС-1 производства ООО «НПК «Астат». Для определения режима сшивки смолы было проведено дериватографическое исследование бакелитового лака. На рис. 2 приведены кривые дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА).



Рис. 2. — Дериватограмма бакелитового лака ЛБС-1. Сплошная — DTA, штрих — TGA

Fig. 2. The curves of derivatographic analysis of bakelite varnish LBS-1. Solid line— DTA, dash line— TGA

По данным рис. 2 видно, что до температуры (70–75) °С тепловой эффект практически отсутствует, при этом наблюдается потеря массы на интегральной кривой. Это объясняется удалением легколетучих растворителей и отсутствием реакций поликонденсации в смоле.

Дальнейшее повышение теплового эффекта обусловлено началом перехода резола в резитол с соответствующим снижением массы смолы. Эндотермический эффект, наблюдаемый в интервале температур (94,8–111,3) °С, связан с удалением воды, присутствующей в смоле. Потеря массы на данном участке наиболее резкая и составляет порядка 10% мас. от общей массы смолы.

С дальнейшим ростом температуры до 150 °С экзотермический эффект увеличивается, что соответствует переходу резитола в резит. При этом потеря массы после 150 °С практически прекращается.

На основании дериватографического исследования был выбран режим сшивки смолы со ступенчатым подъемом температуры с выдержкой при 30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C, 120 °C и 150 °C в течение 48, 14, 14, 7, 2, 2 ч соответственно.

Карбонизация изделий проводилась в электропечи ретортного типа Carbolite Gero 1200 при конечной температуре 800 °C со скоростью роста температуры 3 °C/мин, время изотермической выдержки составляло 2 ч.

Парогазовая активация блочных углеродных изделий проводилась на лабораторной установке при температуре 850 °С смесью водяного пара и азота при их объемном соотношении 1 : 1, расход водяного пара составлял 1 г/мин. Степень обгара рассчитывалась по разнице масс до процесса активации и после. Степень обгара задавалась временем активации. Температура активации измерялась на поверхности блочного углеродного изделия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведен внешний вид получаемых блочных углеродных изделий.



Рис. 3. Внешний вид блочных углеродных изделий Fig. 3. The appearance of porous carbon monoliths

Известно, что термореактивные смолы обладают большой усадкой как в процессе сшивки, так и в процессе карбонизации. В данном случае величина усадки в процессе сшивки смолы в радиальном и в осевом направлениях составила 9 и 25%, соответственно. После процесса карбонизации величины усадки в радиальном и в осевом направлениях одинаковы и равны 20%. Можно видеть, что значения усадок значительны, причем суммарная усадка в радиальном направлении меньше, чем в осевом. Величины усадок необходимо учитывать при проектировании изделий для конкретных применений. Так, готовые блочные углеродные изделия имели следующие геометрические параметры: высота (2,6-8,6) см, диаметр (25-28) мм, количество каналов (61-65), диаметр каналов (1,4-1,6) мм, расстояние между каналами 1,2 мм.

Для полученных изделий измерялась прочность на сжатие в радиальном и осевом направлениях. Прочность полимерного блока в радиальном направлении составляла 4,4 МПа, в то время как прочность карбонизованного блока – 0,6 МПа. Снижение прочности обусловлено различной структурой полимерного и карбонизованного блока. Так, полимерный блок состоит из структурированной пространственной полимерной сетки, сшитой вместе сильными ковалентными связями. В процессе карбонизации разрушаются старые связи, высвобождаются низкомолекулярные вещества, углеродные фрагменты полимеризуются и образуют турбостратные слои графита. Отдельные слои образуют кристаллиты, которые разупорядочены и слабо связаны друг с другом.

В табл. 1 приведены прочности на сжатие по осевой линии для блочного углеродного изделия карбонизованного и активированного до степени обгара $(20 \pm 2)\%$ различной высоты.

Таблица 1

Прочность на сжатие по осевой линии карбонизо-
ванного (Кар.) и активированных (Акт.) блочных
углеродных изделий
Table 1. Axial compressive strength of carbonized and
activated carbon monoliths

Блок	Кар., 2,6 см	Акт., 2,6 см	Акт., 8,6 см
Р, МПа	3,7	2,5	2,5

Из приведенных данных видно, что после процесса активации прочность на сжатие уменьшается, что вызвано развитием пористой структуры изделия. С изменением высоты изделия прочность на сжатие не меняется. Это говорит о том, что по данной технологии возможно получать блочные углеродные изделия различной высоты без снижения их прочности.

В табл. 2 приведены параметры пористой структуры блочных углеродных изделий различной степени обгара.

Таблица 2

Параметры пористой структуры блочных углеродных изделий

 Table 2. Parameters of the porous structure of carbon monoliths

mononiting				
Степень обгара, %	<i>W</i> ₀ , см ³ /г	<i>Ws</i> , см ³ /г	<i>V_{ME}</i> , см ³ /г	ρ _{гр} , г/см ³
0	0,01	0,02	0,01	0,75
20	0,15	0,24	0,09	0,61
32	0,21	0,41	0,20	0,50

Параметр W_0 показывает объем собственно микропор и объем мономолекулярного слоя адсорбтива на поверхности мезопор, чаще всего для активированных углей объем микропор много больше объема монослоя, ввиду чего данный параметр можно рассматривать как характеристику микропористой структуры материала. Параметр W_S показывает сумму микро- и мезопор. Разница этих двух параметров есть объем мезопор V_{ME}. Из приведенных данных видно, что в процессе парогазовой активации развивается микропористая и мезопористая структура. Активированные угли известны своими молекулярно-ситовыми свойствами, в связи с чем были сняты изотермы адсорбции азота для изделия, активированного до степени обгара 20%. Рассчитанный из изотермы предельный объем адсорбционного пространства составляет 0,26 см³/г, а предельный объем сорбционного пространства 0,33 см³/г. Это говорит о том, что блочные углеродные изделия обладают микропорами объемом 0,11 см³/г, которые недоступны для молекул бензола с критическим диаметром молекулы 0,6 нм в то время, как объем мезопор составляет величину, аналогичную величине, полученной при сорбции бензола (соответственно 0,07 и 0,09 см³/г).

Также интересна гравиметрическая плотность изделий. Для большинства промышленновыпускаемых АУ данный показатель находится в пределах (0,4–0,5) г/см³. Для данных изделий гравиметрическая плотность выше (0,61–0,5) г/см³, что является несомненным плюсом. Так, при других равных характеристиках, материал с большей гравиметрической плотностью обладает большим объемом сорбирующих пор на единицу объема блока или шихты.

В табл. 3 приведено сравнение гидравлического сопротивления шихты промышленно-выпускаемых АУ и блочных углеродных изделий, полученных в данной работе.

Таблица 3 Гидравлическое сопротивление промышленных активированных углей и блочных углеродных изделий *Table 3.* Pressure drop of industrially produced granular activated carbons and carbon monoliths

lat activated carbons and carbon monontins			
Материал	d _{гр} , мм	ε, %	ΔР, Па
АГ-5	1,0	39	36
ΑΓ-5	1,9	39	12
AP-A	3,2	39	10
Блок, высота 2,6 см	1,6*	27	< 2
Блок, высота 6,0 см	1,6*	27	2
Блок, высота 8,6 см	1,6*	27	2

* - приведен диаметр каналов

* – the diameter of the channels is given

Из приведенных данных видно, что блочные углеродные изделия обладают гидравлическим сопротивлением на порядок меньшим, чем насыпная шихта промышленно-выпускаемых АУ.

Адсорбция паров бензола в динамических условиях проводилась на блочных углеродных из-

делиях высотой 2,6 см, 6,0 см и 8,6 см. Изделия активировались до степени обгара (20 ± 2) % мас. для блоков высотой 2,6 см и 8,6 см, и до степени обгара 32% мас. для блока высотой 6,0 см.

Выше было указано, что удельная скорость ПВС в пересчете на поперечное сечение изделия составляла (0,40–0,45) дм³/мин см². Однако паровоздушный поток может проходить только через свободный объем каналов, поперечное сечение которых существенно меньше. Так, удельная скорость потока в пересчете на суммарную площадь поперечного сечения каналов составляет порядка 1,5 дм³/мин см². На рисунке 4 приведены выходные кривые адсорбции паров бензола на блочных углеродных изделиях.



Рис. 4. Выходные кривые адсорбции паров бензола на блочных углеродных изделиях. Сплошная – высота изделия 2,6 см, штрих – высота изделия 6,0 см, длинный штрих – высота изделия 8,6 см Fig. 4. Breakthrough curve of benzene vapor adsorption on carbon monoliths. Solid line – height of monolith 2.6 cm, dash line – height of monolith 6.0 cm, long dash line – height of monolith 8.6 cm

На основании выходных кривых была построена зависимость времени защитного действия до концентрации 15 мг/м³ от высоты блочного изделия. На основании зависимости определены основные параметры процесса динамики адсорбции паров бензола на блочных углеродных изделиях по уравнению Н. А. Шилова [24]. Коэффициент защитного действия равняется 43 мин/см, потеря времени защитного действия равняется 71 мин, высота неиспользованного «слоя» 1,6 см.

Из приведенных выходных кривых видно, что даже для самого низкого изделия не наблюдается моментального проскока адсорбтива. Проведенное исследование показывает, что несмотря на низкое гидравлическое сопротивление и открытую систему каналов, блочные изделия могут быть применены в процессе адсорбции при достаточно высоких (3 мг/дм³) концентрациях вредного вещества. Также блочные изделия сравнивались с промышленно-выпускаемым гранулированным активированным углем марки АГ-3 с $W_0 = (0,28-0,30)$ см³/г. В таблице 4 приведены динамические адсорбционные емкости и динамические адсорбционные емкости, отнесенные к предельному объему адсорбционного пространства, для блочных углеродных изделий и активированного угля марки АГ-3.

Таблица 4

Динамические емкости блочных углеродных изделий и промышленно-выпускаемого гранулированного активированного угля *Table 4.* Dynamic capacities of carbon monoliths and in-

dustrially produced granular activated carbon				
Параметр	АГ-3	Блок	АГ-3	Блок
	2,6 см		6,0 см	
$A_{\partial u \mu}, \Gamma/\mathrm{c}\mathrm{M}^3$	0,036	0,025	0,054	0,049
$A_{\partial u \mu}/W_0, \%$	33	33	49	50

Меньшая адсорбционная емкость блочных углеродных изделий обосновывается меньшим предельным объемом адсорбционного пространства. Однако динамические емкости, отнесенные к предельному объему адсорбционного пространства блочных изделий и гранулированного активированного угля, равны. Это говорит о схожести особенности динамики сорбции в насыпной шихте и в блочном изделии.

Полученные зависимости показывают возможность использования сорбционно-активных блочных углеродных изделий, получаемых по предложенной технологии, в качестве фильтрующих элементов в установках очистки газовых сред, в частности в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена новая технология получения сорбционно-активных блочных углеродных изделий с применением 3D печати. Предлагаемая технология позволяет получать изделия различной геометрии без связующего. В то же время технология достаточно проста.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А. Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов. *Катализ в промышленности.* 2012. № 2. С. 41–48. В данной технологии углеродсодержащим сырьем являются термореактивные смолы, в настоящей работе использовался бакелитовый лак. Суть технологии заключается в 3D печати из термопластичного полимерного материала литьевой формы, в которой производится сшивка смолы, с дальнейшими традиционными стадиями, присущими технологиям получения активированных углей.

На примере блочных изделий «сотовой» структуры с прямыми каналами круглого сечения показано, что блочные изделия достаточно эффективно адсорбируют пары бензола в динамических условиях опыта. По величине отработки адсорбционной емкости блочные изделия не уступают традиционной насыпной шихте гранулированного активированного угля марки АГ-3. При этом гидравлическое сопротивление блочного углеродного изделия на порядок меньше сопротивления насыпной шихты.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Коллектив авторов благодарит инжиниринговый центр Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета) за помощь в проведении измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-79-30029).

Разработка методики изготовления изделий выполнена в рамках госзадания 1023033000085-7-1.4.3.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The team of authors thanks the engineering center of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University) for their assistance in carrying out measurements.

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 21-79-30029).

The development of a method for manufacturing products was carried out within the framework of state task 1023033000085-7-1.4.3.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

- Gur'yaniv V.V., Mukhin V.M., Kurilkin A.A. Developing ash-free high-strength spherical carbon catalyst supports. *Catalysis in Industry*. 2013. V. 5. N 2. P. 156-163. (in Russian). DOI: 10.1134/S2070050413020062.
- 2. Solovei V.N., Spiridonova E.A., Samonin V.V., Khrylova E.D., Podvyaznikov M.L. Synthesis of spherically shaped

- 2. Соловей В.Н., Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Хрылова Е.Д., Подвязников М.Л. Получение гранулированного углеродного сорбента сферической формы. Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 7. С. 908–915.
- 3. Сафин Р.Г., Сотников В.Г., Степанова Т.О. Исследование влияния связующих на адсорбционные параметры активированных углей, полученных из растительных отходов агропромышленного комплекса. *Российский хими*ческий журнал. 2024. Т. LXVIII. № 2. С. 38-44. DOI: 10.6060/RCJ.2024682.5.
- 4. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Спиридонова Е.А. Сорбционные технологии защиты человека, техники и окружающей среды. СПб.: Наука. 2021. 531 с.
- Parsa M., Qi Y., Di Nuzzo J.J., Moussakhani Y., Tirto A., Chaffee A.L. Regenerable carbon honeycomb monoliths directly prepared from brown coal: A novel carbon product. *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 471. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144699.
- 6. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дуплякин В.К. Блочные углеродные изделия сотовой структуры: особенности технологии получения, области применения. *Российский химический журнал.* 2007. Т. 51. № 4. С. 119–126.
- Yates M., Blanco J., Avila P., Martin M.P. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification. *Microporous and Mesoporous materials*. 2000. V. 37. N 1–2. P. 201–208. DOI: 10.1016/S1387-1811(99)00266-8.
- Gadkaree K.P. Carbon honeycomb structures for adsorption applications. *Carbon*. 1998. V. 36. N 7–8. P. 981–989. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00230-3.
- 9. Vergunst T., Linders M.J.G., Kapteijn F., Moulijn J.A. Carbon-based monolithic structures. *Catalysis Reviews*. 2001. V. 43. N 3. P. 291-314. DOI: 10.1081/CR-100107479.
- Lawson S., Li X., Thakkar H., Ronaghi A. A., Rezaei F. Recent advances in 3D printing of structured materials for adsorption and catalysis applications. *Chem. Rev.* 2022. V. 121. P. 6246-6291. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00060.
- Yu J., Zhu J., Chen L., Chao Ya., Zhu W., Liu Z. A review of adsorption materials and their application of 3D printing technology in the separation process. *Chemical Engineering Journal.* 2023. V. 475. P. 146247. DOI: 10.1016/j.cej.2023.146247.
- Middelkoop V., Coenen K., Schalck J., Van Sint Annaland M., Gallucci F. 3D printed versus spherical adsorbents for gas sweetening. *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 357. P. 309-319. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.130.
- Llamas-Unzueta R., Menéndez J.A., Suárez M., Fernández A., Montes-Morán M.A. From whey robocasting to custom 3D porous carbons. *Additive Manufacturing*. 2022. V. 59. P. 103083. DOI: 10.1016/j.addma.2022.103083.
- 14. Абрамов А.А., Окишева М.К., Цыганков П.Ю., Меньшутина Н.В. Разработка «чернил» для реализации экструзион-ных методов 3D-печати вязкими материалами. *Российский химический журнал.* 2023. Т. LXVII. № 2. С. 74-82. DOI: 10.6060/RCJ.2022672.9.
- Steldinger H., Esposito A., Brunnengräber K., Gläsel J., Etzold B.J.M. Activated carbon in the third dimension—3D printing of a tuned porous carbon. *Advanced Science*. 2019. V. 6. N 19. P. 901340. DOI: 10.1002/advs.201901340.
- Stuart S., John C., Jonathan B., Andrew B., Martin S., Steven T., Semali P. Tailoring 3D Printed Micro-Structured Carbons for Adsorption. *Advanced Functional Materials*. 2023. V. 33. N 31. P. 2213715. DOI: 10.1002/adfm.202213715.
- 17. Chen Q., Chen Z., Wang Ya., Tian E., Mo J. Hierarchical diffusion pathways into VOC adsorption films by

granulated carbon sorbent. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016. V. 89. N 7. P. 1102-1108. (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427216070090.

- Safin R.G., Sotnikov V.G., Stepanova T.O. Study of the influence of binders on the adsorption parameters of activated carbon obtained from plant waste of the agro-industrial complex. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 2. P. 38-44. (in Russian). DOI: 10.6060/RCJ.2024682.5.
- 4. Samonin V.V., Podvyaznikov M.L., Spiridonova E.A. Sorption technologies for the protection of humans, technology and the environment. SPb: Nauka. 2021. 531 p.
- Parsa M., Qi Y., Di Nuzzo J.J., Moussakhani Y., Tirto A., Chaffee A.L. Regenerable carbon honeycomb monoliths directly prepared from brown coal: A novel carbon product. *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 471. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144699.
- Baklanova O.N., Plaksin G.V., Duplyakin V.K. Block carbon articles of cellular structure: special processing features, range of applications. *Russian Journal of General Chemistry*. V. 77. N 12. P. 2311-2319. (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363207120365.
- Yates M., Blanco J., Avila P., Martin M.P. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification. *Microporous and Mesoporous materials*. 2000. V. 37. N 1–2. P. 201–208. DOI: 10.1016/S1387-1811(99)00266-8.
- Gadkaree K.P. Carbon honeycomb structures for adsorption applications. *Carbon*. 1998. V. 36. N 7–8. P. 981–989. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00230-3.
- Vergunst T., Linders M.J.G., Kapteijn F., Moulijn J.A. Carbon-based monolithic structures. *Catalysis Reviews*. 2001. V. 43. N 3. P. 291-314. DOI: 10.1081/CR-100107479.
- Lawson S., Li X., Thakkar H., Ronaghi A. A., Rezaei F. Recent advances in 3D printing of structured materials for adsorption and catalysis applications. *Chem. Rev.* 2022. V. 121. P. 6246-6291. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00060.
- Yu J., Zhu J., Chen L., Chao Ya., Zhu W., Liu Z. A review of adsorption materials and their application of 3D printing technology in the separation process. *Chemical Engineering Journal.* 2023. V. 475. P. 146247. DOI: 10.1016/j.cej.2023.146247.
- Middelkoop V., Coenen K., Schalck J., Van Sint Annaland M., Gallucci F. 3D printed versus spherical adsorbents for gas sweetening. *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 357. P. 309-319. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.130.
- Llamas-Unzueta R., Menéndez J.A., Suárez M., Fernández A., Montes-Morán M.A. From whey robocasting to custom 3D porous carbons. *Additive Manufacturing*. 2022. V. 59. P. 103083. DOI: 10.1016/j.addma.2022.103083.
- Abramov A.A., Okisheva M.K., Tsygankov P.Y., Menshutina N.V. Development of "ink" for extrusion methods of 3D printing with viscous materials. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 2. P. 74-82. (in Russian). DOI: 10.6060/RCJ.2022672.9.
- Steldinger H., Esposito A., Brunnengräber K., Gläsel J., Etzold B.J.M. Activated carbon in the third dimension—3D printing of a tuned porous carbon. *Advanced Science*. 2019. V. 6. N 19. P. 901340. DOI: 10.1002/advs.201901340.
- Stuart S., John C., Jonathan B., Andrew B., Martin S., Steven T., Semali P. Tailoring 3D Printed Micro-Structured Carbons for Adsorption. *Advanced Functional Materials*. 2023. V. 33. N 31. P. 2213715. DOI: 10.1002/adfm.202213715.
- Chen Q., Chen Z., Wang Ya., Tian E., Mo J. Hierarchical diffusion pathways into VOC adsorption films by direct ink writing and ammonium carbonate treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 471. P. 144560. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144560.

direct ink writing and ammonium carbonate treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 471. P. 144560. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144560.

- Chisalița D.A., Boon J., Lücking L. Adsorbent shaping as enabler for intensified pressure swing adsorption (PSA): A critical review. *Separation and Purification Technology*. 2024. V. 353. P. 128466. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128466.
- Jivrakh K.B., Varghese A.M., Ehrling S., Kuppireddy S., Polychronopoulou K., Abu Al-Rub R.K., Alamoodi N., Karanikolos G.N. 3D-printed zeolite 13X gyroid monolith adsorbents for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*. 2024. V. 497. P. 154674. DOI: 10.1016/j.cej.2024.154674.
- Krishnamurthy S., Roelant R., Blom R., Arstad B., Li Z., Rombouts M., Middelkoop V., Borras A. B., Naldoni L. Scaling up 3D printed hybrid sorbents towards (cost) effective post-combustion CO₂ capture: A multiscale study. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2024. V. 132. P. 104069. DOI: 10.1016/j.ijggc.2024.104069.
- Diaz-Herrezuelo I., Vega G., Navarro M., Miranzo P., Osendi M.I., Gasas J.A., Quintanilla A., Belmonte M. 3Dprinted palladium/activated carbon-based catalysts for the dehydrogenation of formic acid as a hydrogen carrier. *Journal of Materials Chemistry A*. 2023. V. 11. P. 24321-24329. DOI: 10.1039/d3ta05644a.
- Смирнова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. Синтез, структура и свойства композита бентонит - активированный уголь. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 59-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6903.
- 23. Солодов В.С., Папин А.В., Неведров А.В., Черкасова Т.Г. Оценка возможности применения коксовой пыли в технологии коксования. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 113-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6588.
- 24. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. Москва: Колосс. 2009. 183 с.

- Chisaliţa D.A., Boon J., Lücking L. Adsorbent shaping as enabler for intensified pressure swing adsorption (PSA): A critical review. *Separation and Purification Technology*. 2024. V. 353. P. 128466. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128466.
- Jivrakh K.B., Varghese A.M., Ehrling S., Kuppireddy S., Polychronopoulou K., Abu Al-Rub R.K., Alamoodi N., Karanikolos G.N. 3D-printed zeolite 13X gyroid monolith adsorbents for CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*. 2024. V. 497. P. 154674. DOI: 10.1016/j.cej.2024.154674.
- Krishnamurthy S., Roelant R., Blom R., Arstad B., Li Z., Rombouts M., Middelkoop V., Borras A. B., Naldoni L. Scaling up 3D printed hybrid sorbents towards (cost) effective post-combustion CO₂ capture: A multiscale study. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2024. V. 132. P. 104069. DOI: 10.1016/j.ijggc.2024.104069.
- Diaz-Herrezuelo I., Vega G., Navarro M., Miranzo P., Osendi M.I., Gasas J.A., Quintanilla A., Belmonte M. 3Dprinted palladium/activated carbon-based catalysts for the dehydrogenation of formic acid as a hydrogen carrier. *Journal of Materials Chemistry A*. 2023. V. 11. P. 24321-24329. DOI: 10.1039/d3ta05644a.
- Smirnova D.N., Grishin I.S., Smirnov N.N. Synthesis, structure and properties of bentonite - activated carbon composite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 2. P. 59-66. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6903.
- Solodov V.S., Papin A.V., Nevedrov A.V., Cherkasova T.G. Evaluation of the possibility of using coke dust in coking technology. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*].2022. V. 65. N6. P. 113-119. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226506.6588.
- 24. **Shumyackij Yi.I.** Industrial adsorption processes. Moscow: Kolos. 2009. 183 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 19.11.2024 Принята к опубликованию 24.04.2025

Received 19.11.2024 Accepted 24.04.2025