

Ю. В. ПОКОНОВА, Л. А. НАХИНА

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ

Традиционных видов сырья для производства углеродных адсорбентов: древесины, каменного угля и торфа — уже недостаточно для удовлетворения постоянно возрастающих потребностей промышленности и сельского хозяйства, поэтому в последние 15—20 лет для получения адсорбентов стали использовать синтетические полимеры [1]. По многим показателям такие сорбирующие материалы превосходят традиционные, однако они весьма дорогостоящи. Поэтому изыскание новых, легкодоступных сырьевых источников — актуальная задача химии и технологии сорбентов.

Авторы настоящей статьи предложили получать углеродные адсорбенты из жидких продуктов сланцепереработки [2], в частности из суммарных фенолов и их промышленных фракций (пределы кипения фракций, °С: 1-я — 180—270, 2-я — 270—280, 3-я — 280—295, 4-я — 295—330). Высокая реакционная способность и функциональность 2,0—2,5-фенолов в процессах сополиконденсации позволили синтезировать полимерные материалы со значительным выходом коксового остатка, имеющего достаточно плотную и пористую структуру. Эти свойства сланцевых фенолов в совокупности с низким содержанием минеральных компонентов делают их перспективным источником сырья для производства углеродных адсорбентов. Нерастворимые и неплавкие сополиконденсаты фенолов служат основной углеродсодержащей частью шихты при получении гранулированных адсорбентов.

Настоящее сообщение посвящено исследованию процесса получения, а также изучению свойств углеродных адсорбентов на основе сополиконденсатов фракций сланцевых фенолов.

Сополиконденсаты и углеродные адсорбенты получали по ранее описанной технологии [3]. Найденное оптимальное соотношение исходных компонентов (фенолы—фурфурол—кислый гудрон 40 : 30 : 30) и условия процесса сополиконденсации способствуют протеканию реакции одновременно во всем объеме с образованием статистических сополимеров сложного строения. Уменьшение атомного отношения С/Н в ряду фракций фенолов указывает на прямую зависимость степени конденсированности системы от функциональности и однородности компонентного состава. Так, наибольшее количество компонентов с тремя реакционноспособными центрами находится в 1-й фракции фенолов, для которой характерно формирование полимерных структур с высокой концентрацией ароматических и фурановых колец, образующих пространственные сетки с большей плотностью сшивающих групп, а вместе с этим и содержанием гель-фракции, что определяет максимальный по сравнению с остальными фракциями выход углеродного остатка (табл. 1).

Характеристики сополимеров и углеродных адсорбентов на основе фракций фенолов

Показатель	АПСФ-1	АПСФ-2	АПСФ-3	АПСФ-4
Содержание гель-фракции, %	86	80	80	80
Выход углеродного остатка, %:				
Сополимеры	55	53	53	53
Карбонизованный продукт	53	56	58	60
Атомное отношение С/Н:				
Сополимеры	1,20	1,16	1,20	1,18
Карбонизованный продукт	5,45	6,72	6,43	6,48
Активированный продукт	9,78	8,15	8,39	8,15
Содержание золы, %:				
Сополимеры	0,21	0,24	0,24	0,27
Карбонизованный продукт	3,6	3,7	3,8	3,8
Активированный продукт	5,9	6,0	5,6	5,8

Гель-фракция, содержащаяся в сополимерах, а также функциональные группы и непрореагировавшие активные центры, способные взаимодействовать со связующим, определяют соотношения компонентов при составлении полимерно-угольносмоляных композиций (сополимер—угольная пыль—связующее), а на стадии термической обработки — пространственную структуру и свойства карбонизованных остатков (табл. 2). Для композиций на основе фракций фенолов наблюдается постепенное увеличение содержания вводимых в шихту сополимеров: от 43% для 1-й фракции до 48% для 4-й. При этом появляется возможность уменьшить количество связующего с 37% для 1-й фракции до 32% для 4-й, что свидетельствует о частичной замене связующего сополимерами при неизменных пластических свойствах композиции.

Анализ рентгенограмм (высота пакета L_a , его диаметр L_c , межплоскостное расстояние внутри пакетов кристаллической структуры углеродных адсорбентов d_{002}) показал присутствие в карбонизованных остатках областей с упорядоченной структурой (пакетов сеток циклического углерода) и аморфного углерода. Для углеродных остатков на основе сополимеров фракций фенолов происходит формирование более крупных пакетов (табл. 3) по сравнению с другими сланцепродуктами, что объясняется более плотной структурой исходных полимерных материалов.

Формирование объема микропор связано с образованием пакетов, их пространственной ориентацией, с дефектами самих пакетов, а также с распределением аморфного углерода по объему гранулы. Образование мезо- и макропор зависит от плотности исходных сополимеров и сложных процессов взаимодействия твердой, жидкой и газообразной фаз. Выделение большого количества метана в узком интервале температур вследствие деалкилирования значительно увеличивает интенсивность газовой выделения, что в свою очередь приводит к развитию объемов мезо- и макропор с широким распределением по эффективным радиусам. Карбонизованные продукты обладают, главным образом, мелкими мезопорами с эквивалентными радиусами менее 10 нм и мелкими и средними макропорами с радиусами от 750 до 1250 нм. Механическая прочность полученных углеродных адсорбентов превышает 90%.

Карбонизованные остатки активировали перегретым водяным паром. В процессе активации пористость (табл. 2) определяет величину и доступность внутренней поверхности гранул для молекул окислителя. Содержание в минеральной части (зольность до 4%) окислов же-

Физико-химические характеристики и параметры пористой структуры углеродных адсорбентов

Образец	Обгар, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Механиче- ская прочность, %	Истинная плотность, г/см ³		Объемы характерных типов пор, см ³ /см ³			W ₉ ⁹ , см ³ /см ³	E ± 0,5 кДж/моль
				CH ₃ OH	C ₆ H ₆	CCl ₄	V _{мн}	V _{ме}		
АПФ-1	0	1,24	95	1,69	1,45	1,20	0,04	0,05	0,17	—
	20	0,99	92	2,03	1,99	1,85	0,23	0,05	0,21	21,0
	27	0,91	89	2,08	2,04	1,88	0,28	0,07	0,21	18,0
	34	0,82	86	2,11	2,07	1,94	0,33	0,07	0,22	16,0
АПФ-2	0	1,23	93	1,72	1,49	1,19	0,05	0,04	0,17	—
	15	1,04	90	1,98	1,94	1,69	0,23	0,05	0,17	23,0
	25	0,92	89	2,06	2,03	1,86	0,29	0,06	0,18	20,0
	38	0,76	85	2,08	2,05	1,98	0,35	0,08	0,20	14,0
АПФ-3	0	1,22	93	1,67	1,47	1,18	0,05	0,04	0,17	—
	15	1,04	91	1,99	1,92	1,72	0,24	0,04	0,17	23,0
	20	0,97	90	2,03	2,00	1,79	0,27	0,06	0,20	20,0
	30	0,85	88	2,06	2,04	1,87	0,30	0,08	0,21	19,0
АПФ-4	0	1,26	95	1,61	1,45	1,20	0,04	0,04	0,17	—
	14	1,08	91	1,99	1,95	1,72	0,24	0,04	0,17	23,0
	25	0,95	89	2,06	2,04	1,89	0,28	0,06	0,19	20,0
	34	0,83	87	2,08	2,06	1,93	0,32	0,07	0,21	17,0

леза и кальция способствует каталитическому повышению реакционной способности углеродных остатков [4].

Термическая обработка в окислительной среде сопровождается дальнейшим накоплением конденсированных структур: атомное отношение С/Н увеличивается почти в 1,5 раза (табл. 1). Одновременно значительно изменяется и сама упорядоченная фаза. Увеличение размеров пакетов L_a и сокращение межслоевых расстояний d_{002} (табл. 3), по сравнению с соответствующими значениями для карбонизованных продуктов, свидетельствуют об ароматизации первичной структуры вследствие удаления неорганизованного углерода.

Таблица 3

**Рентгенографические характеристики
первичной структуры углеродных адсорбентов**

Образец и его обгар, %	ρ , г/см	d_{002} , нм	L_a , нм	L_c , нм
АПСФ-1 (0)	2,06	0,37	1,40	6,80
АПСФ-1 (34)	2,13	0,36	1,41	7,10
АПСФ-2 (0)	2,04	0,37	1,40	6,63
АПСФ-2 (38)	2,10	0,36	1,42	7,08
АПСФ-3 (0)	2,03	0,37	1,41	6,79
АПСФ-3 (30)	2,08	0,37	1,41	7,06
АПСФ-4 (0)	2,01	0,38	1,41	6,83
АПСФ-4 (34)	2,11	0,36	1,40	7,13

Изменения в надмолекулярной структуре неразрывно связаны с процессами формирования пористой структуры углеродных адсорбентов. С увеличением степени активирования развивается сорбционный объем (табл. 2), при этом следует отметить неоднородность образующейся микропористой структуры. Доступность микропор для молекул веществ с различными критическими размерами (метанол — 0,44 нм, бензол — 0,58 нм, четыреххлористый углерод — 0,69 нм) существенно отличается для углеродных адсорбентов с малыми обгарами и сближается — для высокообгарных образцов (обгар более 20%). Причем развитие объема микропор, недоступных для молекул четыреххлористого углерода, характерно для композиций на основе сополимеров более однородного по компонентному составу сырья.

Величины объемов характерных типов пор (микро- $V_{ми}$, мезо- $V_{ме}$ и макропор $V_{ма}$) и структурные параметры (пределный объем адсорбционного пространства W_0 и характеристическая энергия адсорбции E_0 , определенные по парам бензола — табл. 2), свидетельствуют о том, что прогрессирующее активирование сопровождается в основном ростом объема микропор. Качественное изменение микропористой структуры отражает экстремальная зависимость E_0 от объема микропор. Таким образом, в результате активирования в углеродных адсорбентах развиваются значительные объемы адсорбционного пространства, сформированные микропорами с высокими значениями адсорбционных потенциалов, а также достаточные объемы транспортной пористости, обеспечивающие хорошие кинетические характеристики в процессе адсорбции.

Следовательно, углеродные адсорбенты на основе сополимеров фракций фенолов должны проявлять высокую адсорбционную активность в процессах поглощения паров органических растворителей. Как показали исследования (табл. 4), полученные адсорбенты обладают высокой равновесной динамической емкостью a_p по парам бензо-

ла (обгары более 25%) и хлористого этила (обгары 14—20%) и в 1,4 раза превосходят по этим показателям промышленные активные угли марок АГ-2 и СКТ. Судя по увеличению степени использования слоя η в динамических условиях опыта, углеродные адсорбенты должны эффективно поглощать из паровоздушного потока пары органических растворителей, присутствующие в малых концентрациях.

Таблица 4

Динамические характеристики процесса адсорбции паров бензола и хлористого этила

Образец	Обгар, %	Бензол, $C_0=1,2$ мг л			Хлористый этил, $C_0=5$ мг л	
		$t_{0,01}$, мин	a_p , мг/см ³ слоя	η	$t_{0,01}$, мин	a_p , мг см слоя
АПСФ-1	20	224	145	0,61	94	34
	27	289	153	0,75	73	26
	34	249	130	0,76	65	23
АПСФ-2	15	293	140	0,61	84	30
	25	310	148	0,83	79	28
	38	277	128	0,86	61	22
АПСФ-3	15	210	127	0,63	80	29
	20	271	135	0,72	77	27
	30	297	148	0,80	70	25
АПСФ-4	14	214	138	0,62	79	28
	25	264	143	0,74	71	26
	34	251	127	0,79	60	21
АГ-2	пром.	184	137	0,71	—	—
СКТ	пром.	273	152	0,75	75	27

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова Л. С. В кн.: Химия и технология реакционноспособных олигомеров, 1984, с. 11—20.
2. Поконова Ю. В., Нахина Л. А. Синтез и исследование углеродных адсорбентов из сланцевых фенолов. — Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ, 1982, № 2, с. 16—23.
3. А. с. 966002 (СССР). Способ получения углеродного адсорбента / Ю. В. Поконова, Л. А. Нахина. — Оpubл. в Б. И., 1982, № 38, с. 110.
4. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л., 1982.

Представил А. Я. Аарна

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета

Поступила в редакцию 24. 05. 1985

HIGH-EFFICIENT CARBONIC ADSORBENTS FROM OIL-SHALE PHENOLS

Water-soluble oil-shale phenols may serve as binders in obtaining high-efficient carbonic adsorbents. Copolycondensates based on phenol fractions introduced into the mixture may lead to adsorbents of high mechanical strength (up to 95%), low ash content (about 6%) and high microporosity (V_{mi} up to $0.35 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$). The carbonic adsorbents produced may be useful in air and gas atmosphere purification from organic impurities.

Lensoviet Leningrad Institute of Technology

Sample No.	Strength, %	Ash, %	V_{mi} , cm^3/cm^3	V_{total} , cm^3/cm^3	V_{pore} , cm^3/cm^3
АНОС-1	95	6.0	0.35	0.85	0.50
АНОС-2	92	6.5	0.32	0.82	0.48
АНОС-3	90	7.0	0.30	0.80	0.46
АНОС-4	88	7.5	0.28	0.78	0.44
АНОС-5	85	8.0	0.25	0.75	0.42
АНОС-6	82	8.5	0.22	0.72	0.40
АНОС-7	80	9.0	0.20	0.70	0.38
АНОС-8	78	9.5	0.18	0.68	0.36
АНОС-9	75	10.0	0.15	0.65	0.34
АНОС-10	72	10.5	0.12	0.62	0.32
АНОС-11	70	11.0	0.10	0.60	0.30
АНОС-12	68	11.5	0.08	0.58	0.28
АНОС-13	65	12.0	0.05	0.55	0.26
АНОС-14	62	12.5	0.02	0.52	0.24
АНОС-15	60	13.0	0.00	0.50	0.22

Итак, мы видим, что при введении в состав смеси феноловых фракций и фенольных олигомеров, полученных из битуминозных фенолов, в качестве связующего компонента, образуются высокоэффективные адсорбенты. С увеличением содержания фенольных олигомеров в смеси (табл. 3), при этом сохраняется структура пористой системы, которая является основой для формирования высокоэффективной адсорбционной структуры. В результате введения в состав смеси фенольных олигомеров, образуются адсорбенты с высокой механической прочностью (до 95%), низким содержанием золы (около 6%) и высокой микropорозностью (V_{mi} до $0.35 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$).

Важным фактором является также и то, что при введении в состав смеси фенольных олигомеров, образуются адсорбенты с высокой механической прочностью (до 95%), низким содержанием золы (около 6%) и высокой микropорозностью (V_{mi} до $0.35 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$). Это свидетельствует о том, что при введении в состав смеси фенольных олигомеров, образуются адсорбенты с высокой механической прочностью (до 95%), низким содержанием золы (около 6%) и высокой микropорозностью (V_{mi} до $0.35 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$).

Следовательно, полученные адсорбенты на основе смеси феноловых фракций и фенольных олигомеров являются высокоэффективными адсорбентами в процессах поглощения паров органических веществ. Как показали исследования (табл. 4), полученные адсорбенты обладают высокой микropорозностью (до $0.35 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) и высокой механической прочностью (до 95%).