

Ю. В. ПОКОНОВА, А. И. ГРАБОВСКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ СЛАНЦЕПРОДУКТОВ

Ранее было показано, что жидкие продукты сланцепереработки могут служить сырьевым источником для получения высокоэффективных углеродных адсорбентов, которые можно использовать во многих областях народного хозяйства: для улавливания из воздуха паров органических веществ, извлечения бензина из природных газов, а также для очистки загрязненных растворов от соединений с небольшой величиной молекул [1, 2], для селективного выделения благородных металлов из многокомпонентных растворов цианидов металлов [3].

В продолжение этих исследований была получена серия адсорбентов, шихта которых состоит из сополиконденсата сланцевой смолы, а сами они сформированы сланцевыми фенолами. Эти углеродные адсорбенты получали по промышленной схеме, которая включала: измельчение угольной основы, ее смешивание со связующим, формирование пасты, сушку, карбонизацию и активацию углеродсодержащих гранул.

Сополиконденсаты готовили в эмалированном реакторе смешиванием сланцевой смолы с фурфуролом, к которым при интенсивном перемешивании добавляли кислый гудрон [2]. При этом имела место экзотермическая реакция, которая заканчивалась спустя 0,5 ч. Для завершения реакции сополиконденсаты нагревали в термостате при 100 °С в течение 4 ч. Полученные монолиты дробили, измельчая до крупности 0,1—0,3 мм.

Характеристика сланцевой смолы: плотность при 20 °С 1017 кг/м³; химический состав, %: смоляные фенолы 32, нейтральные кислородные соединения 29, углеводороды 39; элементный состав, %: углерод 82,5, водород 9,6, гетероатомы 7,9. Использовали фурфурол, полученный по ГОСТ 10437-80, и кислый гудрон — отход сернокислотной очистки бензола и толуола СПЗ г. Сланцы. Массовое соотношение компонентов в сополиконденсате сланцевая смола—фурфурол—кислый гудрон 50 : 25 : 25. Измельченный сополиконденсат смешивали с каменноугольной пылью угля Кузнецкого бассейна (шахта «Центральная») марки «Т», содержащего 14,1 % летучих веществ. Для получения углеродного адсорбента каменноугольную пыль смешивали с суммарным сополиконденсатом смолы. Соотношение сополиконденсат—каменноугольная пыль 41 : 21. Необходимая доля сланцевых фенолов, использованных в качестве связующего, составляет 28 %. Это соотношение определяется оптимальной технологией получения адсорбентов. При содержании в шихте менее 25 % суммарных сланцевых фенолов паста получается сухой, и при ее прессовании требуется высокое давление. При содержании их более 30 % паста становится вязкой, и образующиеся гранулы слипаются вследствие избытка связующего.

Для экспериментов использовали суммарные сланцевые фенолы, состав которых соответствовал ТУ 38-10-935-75.

Углеродный адсорбент получали по известной технологии [2]. Пасту гранулировали шнек-прессом через фильеры 2,5 мм при давлении в формующей части шнека 140—160 кг/см². Гранулы сушили в термощкафу при 100—120 °С в течение 5—6 ч. Процесс карбонизации осуществляли во вращающейся барабанной печи в атмосфере СО₂ при повышении температуры от 650 до 900 °С со скоростью 10 °С/мин.

Карбонизаты активировали при температуре (920 ± 10) °С в потоке водяного пара во вращающейся барабанной печи с внешним обогревом до получения 6—28 %-ных обгаров. Выход углеродного адсорбента составляет 40—60 %.

Пленка сланцевых фенолов хорошо обволакивает мелкодисперсные частицы основы, соединяя их в единую объемную систему. В процессе карбонизации гранул углеродный состав связующего формируется в виде пористого каркаса, который объединяет отдельные частицы обуглероженного угля.

Кокс, образующийся при пиролизе сланцевых фенолов, покрывает значительную часть поверхности угольных зерен и заполняет в виде связок промежутки между частицами угольной основы.

Все эти положительные характеристики сланцевых фенолов обуславливают высокий выход углеродного остатка и его хорошую механическую прочность. Так, получен 65—70 %-ный выход углеродного остатка, имеющего механическую прочность до 97 % (табл. 1).

Таблица 1

Структура и свойства адсорбентов

Обгар, %	Объемы характерных типов пор, см ³ /см ³			W ₀₁ , см ³ /см ³	E ± 0,5, кДж/моль	Прочность, %
	микро-	мезо-	макро-			
6	0,35	0,06	0,16	0,37	24,8	97
15	0,55	0,08	0,19	0,58	26,7	95
20	0,65	0,11	0,28	0,67	25,6	93
25	0,72	0,13	0,38	0,75	24,8	92

Ранее нами было показано, что сорбционная способность адсорбентов из сланцепродуктов с обгаром 25—40 % при извлечении золота из многокомпонентных растворов цианистых комплексов выше, чем у промышленных углей [3]. В этом же аспекте был изучен полученный в настоящей работе адсорбент с 28 % обгара, который исследован более подробно. Его свойства приведены ниже.

Рентгенографическая плотность, г/см ³	2,10
Высота пакета L _a , нм	6,70
Диаметр пакета L _c , нм	0,93
Межслоевое расстояние d ₀₀₂ , нм	0,36
Объемы пор, см ³ /см ³ :	
микро-	0,70
мезо-	0,15
макро-	0,35
Энергия адсорбции, кДж/моль	23,9
Прочность, %	89
Соотношение C/H _{атом}	6,24
Содержание гетероатомов, %	7,61
Статическая активность по толуолу, г/л	180

Элементный состав углеродного остатка наглядно характеризует глубину конденсационных процессов, происходящих при карбониза-

ции термоокисленных гранул (С/Н 6,24). Значительное содержание гетероатомов, которые входят в состав конденсированной структуры, формирующей гексагональные сетки и, возможно, алифатические звенья, способствуют образованию лишь частично упорядоченной кристаллоподобной структуры [2]. Анализ рентгенограмм показал наличие двух полос (002) и (100) слабой интенсивности. Полоса (002) диффузионного отражения на дифрактограммах свидетельствует о присутствии упорядоченной фазы. Наряду с этим в значительных количествах наличествует аморфный углерод, неупорядоченный в пачки. Средние размеры пакетов (L_c и L_a) позволяют предположить, что микропоры располагаются между наружными ароматическими сетками соседних пакетов, образованных хаотически расположенными упорядоченными структурами [2].

Сорбционные свойства адсорбентов определяли на растворах, содержащих цианистые комплексы цветных металлов, со следующим составом, мг/дм³: золото 1,08, серебро 0,58, медь 49, цинк 32—45, никель 0,7—0,8, кобальт 0,2—0,3, цианид 400, оксид кальция 240 (табл. 2). Опыты проводили по методу постоянных концентраций целевого компонента и солевого состава (со сменой растворов) в статических условиях с перемешиванием. Концентрацию металлов определяли атомно-абсорбционной спектрофотометрией на приборе фирмы «Перкин Эльмер» (модель 503). Сравнение свойств полученного адсорбента со свойствами промышленного активного угля КАД-иодный, СКТ и анионита АМ-2Б показало, что в течение 120 ч сорбции адсорбент имеет большую сорбционную емкость и селективность по золоту.

Таблица 2

Кинетика сорбции цианистых комплексов золота, серебра и цветных металлов и коэффициент селективности для адсорбента с обгаром 28 %

Время от начала опыта, ч	Сорбционная емкость, мг/г							K _c
	Золото	Серебро	Медь	Цинк	Никель	Кобальт	Сумма	
1	0,75	0,25	0	4,15	0	0	5,10	14,5
2	1,05	0,25	0	8,25	0,10	0	9,70	10,8
4	1,50	0,20	0	6,20	0,25	0	8,25	18,1
8	2,02	0,47	0	8,25	0,30	0,10	11,60	18,1
12	2,65	0,65	0	10,30	0,45	0,15	14,15	18,7
24	3,40	0,80	0	10,30	0,60	0,15	15,26	22,3
48	4,30	1,01	0	10,30	0,60	0,20	26,45	26,2
72	5,40	1,10	0	10,30	0,60	0,27	17,10	30,6
96	6,15	1,15	0	10,30	0,60	0,27	18,50	33,3
120	6,40	1,25	0	10,30	0,60	0,30	18,90	34,0
КАД-иодный*	2,60	1,12	65,25	71,9	2,40	2,30	145,45	1,78
СКТ	4,00	1,15	56,50	28,8	2,10	2,70	94,80	4,20
АМ-2Б	5,50	1,45	76,7	84,1	3,15	1,85	170,55	3,15

* 120 ч.

Таким образом, установлена возможность использовать сланцевые жидкие продукты при получении углеродных адсорбентов. При этом получены адсорбенты, значительно превосходящие промышленные по прочности и сорбционным характеристикам. Новые адсорбенты можно использовать для выделения и концентрирования золота из многокомпонентных растворов цианистых комплексов цветных металлов.

Доступность сланцевых продуктов позволяет производить такие адсорбенты в требуемых количествах на действующих предприятиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поконова Ю. В., Поташов В. А. Новое направление использования сланцевых фенолов в качестве связующих при получении адсорбентов // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 2. С. 197—199.
2. Поконова Ю. В., Нахина Л. А. Высокоэффективные углеродные адсорбенты из сланцевой смолы // Там же. № 4. С. 417—422.
3. Поконова Ю. В., Грабовский А. И. Использование сланцевой смолы в качестве связующего при получении адсорбентов // Там же. 1988. Т. 5, № 3. С. 300—302.

Представил А. Я. Аарна

Ленинградский технологический институт
им. Ленسوвета

Поступила в редакцию
11.05.1988

Ju. V. POKONOVA, A. I. GRABOVSKY

PREPARATION AND INVESTIGATION OF OIL SHALE-BASED CARBONIC ADSORBENTS

Carbonic adsorbents with different degrees of carbon burnout have been obtained from copolycondensates of shale oil, furfural and acid tar (50 : 25 : 25) as well as coal dust. They have been moulded by total oil shale phenols (28 %). The yield of adsorbents is 65—70 % and they possess high mechanical strength, up to 97 %. The adsorbent with carbon burnout of 28 % has a partially ordered crystalline structure. Medium pile sizes suggest that micropores are located between the surface aromatic nets of the adjacent piles formed by chaotically arranged ordered structures. The microporosity of the adsorbent is up to 0.70 cm³/cm³, adsorption energy 23.9 kJ/mole, heteroatoms content 7.61 %. Its sorptive capacity is higher by a factor of 1.5—3 and selectivity of extraction gold from multicomponent solutions of its cyanides by a factor of 10 compared with industrial adsorbents KAD-iodic and CKT.

Lensoviet Leningrad Institute of Technology