

Ю. В. ПОКОНОВА, А. И. ГРАВОВСКИЙ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АДсорбЕНТОВ

Смола термической переработки сланца-кукерсита перерабатывается в промышленном масштабе с получением преимущественно нетопливных и химических продуктов. Одновременно продолжают исследовать для выявления новых направлений ее использования. Так, было найдено, что на ее основе могут быть получены высокоэффективные углеродные адсорбенты [1].

В составе сланцевой смолы — высококонденсированные вещества [2], содержащие ароматические, гетероциклические и нафтенновые кольца. Таким составом обеспечивается высокий выход коксового остатка, имеющего плотную структуру со значительным количеством гетероатомов и свободных радикалов, а также двойных связей, которые при термоллизе образуют дополнительную структурную сетку, повышая прочность кокса. Эти качества сланцевой смолы, как и низкое содержание в ней минеральных компонентов, послужили основанием для попытки применить в настоящей работе сланцевую смолу в качестве связующего при получении углеродных адсорбентов. Отметим также целесообразность этого в связи с острым дефицитом традиционного связующего — древесной смолы.

Углеродные адсорбенты получали по промышленной схеме: измельчение угольной основы, смешивание со связующим, формование пасты, сушка, карбонизация и активация углеродсодержащих гранул. Необходимая доля сланцевой смолы — 23—27 %, она определяется технологическими требованиями к реологии и пластичности смеси при грануляции, а также к прочности получаемых гранул. Если сланцевой смолы в шихте менее 23 %, то паста получится сухой и при прессовании потребуются высокое давление, если же более 27 %, то паста станет вязкой и образующиеся гранулы будут слипаться.

В работе использовали сланцевую генераторную смолу и каменный уголь Кузнецкого бассейна (шахта «Центральная») марки «Т», содержащий 14,1 % летучих веществ. Характеристика смолы: плотность при 20 °С 1017 кг/м<sup>3</sup>; химический состав, %: смоляные фенолы 32, нейтральные кислородные соединения 29, углеводороды 39; элементный состав, %: углерод 82,5, водород 9,6, гетероатомы 7,9. Для получения углеродного адсорбента каменноугольную пыль смешивали со сланцевой смолой в двухлопастном смесителе при 50—60 °С. Полученную пасту гранулировали шнек-прессом через фильеры 2,5 мм при давлении в формующей части шнека 140—160 кг/см<sup>2</sup>. Гранулы сушили в термощкафу при 100—120 °С в течение 5—6 ч. Процесс карбонизации осуществляли во вращающейся барабанной печи в атмосфере СО<sub>2</sub> при повышении температуры от 650 до 900 °С со скоростью 10 °С/мин.

При получении углеродных адсорбентов были выявлены положительные технологические свойства сланцевой смолы в качестве связующего. Сланцевые смолы — пластичные полярные вещества, содержащие гидроксильные группы. Это способствует образованию при адсорбции оптимального граничного сольватного слоя связующего на поверхности угольных частиц. Такой слой обладает непрерывностью и придает пасте хорошие реологические свойства, что обеспечивает формирование гранул необходимой механической прочности. Пленка сланцевой смолы хорошо обволакивает мелкодисперсные частицы угольной основы, соединяя их в единую объемную систему. В процессе карбонизации гранул происходит формирование углеродного состава связующего в виде пористого каркаса, объединяющего отдельные частицы обуглероженного угля.

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

Все эти положительные характеристики сланцевой смолы обуславливают высокий выход углеродного остатка, его хорошую механическую прочность. Так, получен 65—70 %-ный выход углеродного остатка (вместе с угольной основой), имеющего механическую прочность до 94 %. Параметры пористой структуры адсорбентов с различными степенями обгара представлены в табл. 1, где для сравнения приведены также данные по промышленному углю КАД-иодный.

Таблица 1

Характеристика структуры и свойств сорбентов, полученных с использованием сланцевой смолы в качестве связующего (каменноугольная пыль и смола в соотношении 3 : 1)

Образец адсорбента	Обгар, %	Объем характерных типов пор*, см <sup>3</sup> /г			Прочность по МИС-60-8, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>
		V <sub>ми</sub>	V <sub>ме</sub>	V <sub>ма</sub>		
1	0	0,17	0,07	0,16	94	1,25
2	5	0,19	0,03	0,16	93	1,20
3	18	0,26	0,05	0,18	91	1,30
4	40	0,37	0,07	0,20	87	0,77
КАД-иодный	—	0,21	0,09	0,31	60	0,61

\* Индексы: ми — микро-, ме — мезо- и ма — макропоры.

Как уже было показано, 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 были исследованы полученные в настоящей работе адсорбенты с 40 %-ным обгаром, после чего их свойства сравнили со свойствами КАД-иодного. Сорбционные свойства адсорбентов определяли на растворах, содержащих цианистые комплексы цветных металлов со следующим составом, мг/дм<sup>3</sup>: 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 и анионита АМ-2Б показало, что в течение 120 ч сорбции адсорбент имеет большую сорбционную емкость и селективность по золоту.

Кинетика сорбции цианистых комплексов  
цветных металлов

Время сорбции, ч	Сорбционная емкость, мг/г						Коэффициент селективности по Au, %
	Au	Ag	Cu	Zn	Ni	Co	
Сорбент с 40 %-ным обгаром*							
1	0,6	0,2	8	0	0,2	0	6,0
2	1,0	0,3	15	0	0,2	0	6,0
4	1,5	0,4	15	0	0,2	0	9,2
8	2,5	0,6	15	0	0,4	0,1	12,8
12	3,0	0,8	15	0	0,4	0,1	15,9
24	4,0	0,9	15	0	0,6	0,1	20,0
48	4,5	0,9	15	3	0,7	0,1	20,0
72	5,2	0,7	11	6	0,5	0,1	22,5
96	5,6	0,6	11	9,9	0,4	0,1	20,5
120	6,0	0,6	11	9,9	0,4	0,1	21,5
КАД-иодный							
120	2,6	1,2	65,2	72	2,4	2,3	1,8
Анионит АМ-2Б							
120	5,4	1,5	74,5	84,1	3,2	1,8	3,16

\* Соотношение адсорбент—раствор 1 : 2000.

Таким образом, установлена возможность использования сланцевой смолы в качестве связующего 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 сланцевой смолы позволяет производить такие адсорбенты в требуемых количествах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Поконова Ю. В., Нахина Л. А., Иванова Л. С. Углеродные адсорбенты на основе сланцевой смолы // Укр. хим. ж. 1985. Т. 51. № 7. С. 714—717.
2. Итоги науки и техники / ВИНТИ; Сер. Технология органических веществ; Т. 10: Сланцехимия / Ю. В. Поконова, В. С. Файнберг. — М., 1985.
3. Поконова Ю. В., Нахина Л. А., Иванова Л. С. Получение и исследование углеродных адсорбентов из сланцевой смолы // Химия тв. топлива. 1985. № 6. С. 119—122.

Представил Т. А. Пурре

Поступила в редакцию  
25.11.1986Ленинградский технологический  
институт им. ЛенсоветаПроизводственное объединение  
«Южуралзолото»

г. Пласт Челябинской обл.

USE OF SHALE OIL AS A BINDER TO PRODUCE ADSORBENTS

The total generator shale oil and coal dust may serve as binders to produce carbonic adsorbents. They have high mechanical strength (87—94 %) kept up to high degrees of carbon burnout. With increasing carbon burnout microporosity increases up to  $0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$ . The adsorbent with 40 % carbon burnout is useful for sorption of multicomponent metal cyanide solutions. It has been established that in sorption capacity and selectivity the new adsorbents are superior not only to industrial iodine adsorbent КАД, but also to anionite AM-2B.

It has been shown that excellent properties of anionic adsorbents as well as optimal rheological and technological characteristics of shale oil suggest substitution of the latter for traditional scarce wood tar in the manufacture of adsorbents.

*Lensoviet Leningrad Institute of Technology*

*«Yzhuralzoloto» Production Association*

*Plast*