

Ю. В. ПОКОНОВА, Л. Н. ВОРОЖБИТОВА, А. И. ГРАВОВСКИЙ

**УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛ И ФЕНОЛОВ**

Авторами предлагаемой статьи уже доказано, что сланцевая смола и фенолы могут служить сырьевыми источниками для получения высокоэффективных углеродных адсорбентов [1, 2], а в немодифицированном виде рассматриваемые соединения можно использовать как связующие [3, 4]. Чтобы применять в качестве углеродсодержащей основы, их следует перевести в нерастворимое и неплавкое состояние, так как они имеют низкую температуру размягчения.

Авторы на многих примерах продемонстрировали, что наиболее неэнергоемкий и технологически простой процесс, который проходит за короткий промежуток времени, — это со- и поликонденсация названных соединений с альдегидами. При этом из сланцевых смол и фенолов образуются неплавкие и нерастворимые полимеры, из которых после измельчения и смешивания со связующим получаются прочные адсорбенты [5]. Будучи введенными в шихту, такие сополиконденсаты дают возможность по существующей промышленной схеме синтезировать механически прочные (до 95 %) и малозольные (до 6 %) адсорбенты с развитой микропористой структурой (объем микропор до  $0,35 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ).

Авторами найдены области эффективного применения полученных углеродных адсорбентов, например очистка воздуха и газовой среды от органических примесей, извлечение драгоценных металлов из растворов и их концентрирование и т. д. [1—4].

Одним из компонентов поликонденсации и ее катализатором являлся кислый гудрон — отходы очистки бензола на сланцеперерабатывающих заводах [1, 2]. В его присутствии реакции со сланцевыми смолами и фенолами проходят с большим экзотермическим эффектом и сопровождаются выделением значительных объемов газообразных продуктов, что приводит к образованию пористых блоков полимеров и уменьшению их механической прочности. Чтобы получить плотные и прочные монолиты, осуществляют сополиконденсацию рассматриваемых соединений с нефтяными остатками, которые имеют сходную реакционную способность, такими, как асфальты, асфальтиты и др. [6].

Продолжая эти исследования, мы получили сополиконденсаты из сланцевых фенолов и фурфуrolа с сомономерами — крекинг-остатком. В качестве объекта исследования использовали водорастворимые сланцевые фенолы, состав которых соответствовал ТУ 38-10-935-75, остаток термического крекинга со следующими характеристиками: плотность  $1200 \text{ кг/м}^3$ , коксуюемость 39,4 %, температура размягчения (К и Ш)  $82^\circ\text{C}$ , йодное число 93, содержание, %: асфальтенов 24,5, карбенов и карбидов 6,6, серы 2,3.

## Характеристика дробленых адсорбентов

Показатель	Образцы адсорбентов			
	1	2	3	4
Соотношение компонентов исходного сырья, %:				
Сланцевые фенолы	30	13	30	30
Фурфурол	50	65	50	50
Крекинг-остаток	20	20	20	20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> концентрированная	3	2	3	3
Обгар, %	8	6	9	11
Содержание золы, %	0,26	0,15	0,44	0,50
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup> :				
по CH <sub>3</sub> OH	1,84	1,62	1,85	1,86
по C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,74	1,39	1,76	1,58
по CCl <sub>4</sub>	1,41	1,18	1,43	1,28
Механическая прочность, %	93	94	93	92
Объемы характерных типов пор, см <sup>3</sup> /г:				
Макропоры	0,26	0,22	0,27	0,28
Мезопоры	0,03	0,03	0,04	0,04
Микропоры	0,20	0,18	0,20	0,22

Сополиконденсат получали по описанному в [7] методу из суммарных сланцевых фенолов крекинг-остатка и технического фурфурола. Сополиконденсаты (выход 90—95 %) термоокисляли при 180 °С, карбонизовали во вращающейся барабанной печи в две стадии — при 450 и 800 °С в атмосфере CO<sub>2</sub> и активировали при 820 °С.

Малообгарные образцы, представляющие собой дробленые углеродные адсорбенты, всесторонне исследовали с целью выяснить возможные области применения (табл. 1). Кроме того, их использовали как углеродсодержащую основу, которую смешивали с суммарной сланцевой смолой, использованной в качестве связующего. Адсорбенты формовали по технологии, предложенной нами ранее [1—3]. Шихта содержала 25 % сополиконденсата 1 (см. табл. 1). Его измельчали до пылевидного состояния, смешивали с 20 % каменноугольной пыли (уголь марки «Т» Кузнецкого бассейна, шахта «Центральная») в двухлопастном смесителе и при 50—60 °С добавляли туда сланцевую смолу. 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 течение 5—6 ч в термощкафу при 100—120 °С.

Таблица 2

**Характеристика сорбционных и разделительных свойств гранулированного адсорбента\*, содержащего 25 % сополиконденсата 1, с обгаром 9 %**

Показатели		
Удельные удерживаемые объемы, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> :		
по двуокиси углерода	172,3	4,15
по ксенону	350	7,2
Критерии разделения для смесей:		
Воздух—CO <sub>2</sub>	38,5	12,6
Воздух—ксенон	32,5	21,2
Критерии селективности при 28 °С по смесям:		
Воздух—CO <sub>2</sub>	0,92	Не опр.
Воздух—ксенон	1,0	Не опр.

\* Механическая прочность 95 %, объемы пор, см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>: микро- 0,17, мезо- 0,04, макро- 0,28.

Характеристика сорбционных и разделительных свойств дробленых адсорбентов

Показатели	Адсорбенты										
	1		2		3		4		АГ-2 (промышленный)		
Температура, °С	28	110	160	28	110	160	28	110	160	28	160
	Удельные удерживаемые объемы газов, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> :										
Воздух	3,1	7,25	3,2	2,59	10,0	3,03	2,42	10,2	2,7	2,32	—
Метан	30,52	4,10	7,2	4,32	52,2	6,84	3,83	26,4	3,85	3,14	—
Двуокись углерода	Не опр.*	13,6	6,50	7,41	Не опр.*	17,54	7,16	85,32	6,03	3,86	3,4
Ксенон	Не опр.*	46,2	17,8	3,42	Не опр.*	51,2	17,3	303,3	14,4	7,76	10,4
Критерий разделения для смесей:											
Воздух—СН <sub>4</sub>	4,6	2,9	2,3	1,4	7,2	1,1	0,8	4,1	1,7	1,5	—
Воздух—СО <sub>2</sub>	Не опр.*	5,1	3,5	2,6	Не опр.*	2,1	1,6	29,2	3,6	2,3	0,6
Воздух—Xe	Не опр.*	5,9	4,8	0,5	Не опр.*	1,9	1,4	42,1	5,6	3,9	3,2

\* При времени выхода компонента более 120 мин (что соответствует удельному удерживаемому объему 350 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>) критерий разделения для смесей таких компонентов не рассчитывали.

Процесс карбонизации и активации осуществляли так же, как и в случае дробленых адсорбентов. В результате был получен низкообгарный углеродный адсорбент (табл. 2). Адсорбционные и разделительно-селективные свойства углеродных адсорбентов оценивали по величинам удельных удерживаемых объемов низкокипящих газов и по смесям воздух—СО<sub>2</sub> и воздух—ксенон в диапазоне температур 28—160 °С (табл. 3).

Условия проявительного хроматографического анализа: длина колонки 1 м, внутренний диаметр 4 мм; температура хроматографической колонки 28, 110 и 160 °С; газ-носитель гелий, его скорость  $41 \pm 0,1$  мл/мин; объем дозы адсорбата 1,0 см<sup>3</sup>, объем загружаемого в колонку образца 12 см<sup>3</sup>, фракция адсорбента 0,25—0,5 мм.

При полном разделении качество разделения бинарных смесей характеризовали критерием разделения  $K_1$ , при неполном — определяли критерий  $K_n$ , который пересчитывали в  $K_1$  в соответствии с [8]. Формула расчета:

$$K_1 = \frac{\Delta V_R}{\mu_1 + \mu_2},$$

где  $\Delta V_R$  — разность объемов удерживания разделяемых компонентов, см<sup>3</sup>;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — показатели количества газа-носителя, см<sup>3</sup>, прошедшего за время выхода хроматографического пика первого и второго компонентов. Их получают умножением ширины пиков компонентов, измеренных на диаграммной бумаге, см, на скорость газа-носителя, см<sup>3</sup>/мин, и делением на скорость давления диаграммной ленты, см/мин.

Чтобы привести значения  $\Delta V_R$  и ширины хроматографических пиков к одним единицам, проводили пересчет, учитывающий скорость движения диаграммной ленты и скорость газа-носителя:

$$K_n = \frac{C_{\max,1} + C_{\max,2}}{C_{\min}},$$

где  $C_{\max,1}$ ,  $C_{\max,2}$ ,  $C_{\min}$  — величины, пропорциональные концентрации компонентов смеси и определяемые измерением высоты пиков в максимальных и минимальных точках, см.

Критерий  $K_n$  пересчитывали в  $K_1$  по формуле

$$K_1 = \sqrt{\frac{\lg K_n}{4 \cdot 0,434}}.$$

Поскольку критерий  $K_1$  есть функция адсорбционных и кинетических свойств адсорбентов, его определение затрудняли установление ширины хроматографического пика и точный расчет времени удерживания диоксида углерода и ксенона при 28 °С. Вследствие того, что в течение 120 мин выход хроматографического пика зафиксирован не был, время удерживания этих газов было условно принято равным 120 мин, что соответствует удерживаемым объемам  $V_R > 350$  см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Для более точной характеристики избирательности образцов был рассчитан критерий селективности  $K_c$ , который зависит только от времени выхода компонентов смеси:

$$K_c = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{t_{R_2} + T_{R_1}},$$

где  $t_{R_1}$  и  $t_{R_2}$  — время удерживания первого и второго компонента бинарной смеси, мин. Оказалось, что при испытании со всеми газами дробленые и гранулированные адсорбенты по удерживающей и разделяющей способности превосходят промышленный адсорбент — гранулированный уголь АГ-2 — в широком интервале температур.

Испытания дробленых и гранулированных адсорбентов с различными газами в широком интервале температур показали, что по удерживающей и разделяющей способности они превосходят промышленный адсорбент — гранулированный уголь АГ-2. Сорбционные свойства дробленых адсорбентов по отношению к газам тем лучше, чем больше доля сланцевых фенолов и фурфуурола в составе исходной смеси со сходной пористой структурой образцов. Сорбционные и разделительные свойства гранулированного малообгарного адсорбента немного лучше, чем у дробленых (табл. 3). Кроме того, хотя его микропористая структура развита меньше, он имеет лучшие кинетические свойства. Однако процесс его получения на одну технологическую стадию длиннее, чем процесс получения дробленых адсорбентов, в то время как последние имеют высокую механическую прочность, вполне соизмеримую с прочностью гранулированных образцов.

Итак, все исследованные образцы имеют хорошие разделительные и селективные свойства в широком диапазоне температур, и это дает основание рекомендовать их для использования при очистке воздуха от диоксида углерода и, особенно, ксенона в различных областях техники и промышленности, например для очистки воздуха закрытых помещений, поддержания необходимой воздушной среды в хранилищах пищевых продуктов, очистки воздушных выбросов АЭС и т. д.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Поконова Ю. В., Нахина Л. А. Высокоэффективные углеродные адсорбенты из сланцевой смолы // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 417—422.
2. Поконова Ю. В., Нахина Л. А. Высокоэффективные углеродные адсорбенты из сланцевых фенолов // Там же. 1986. Т. 3, № 4. С. 101—105.
3. Поконова Ю. В., Поташов В. А. Новое направление использования сланцевых фенолов в качестве связующих при получении адсорбентов // Там же. 1985. Т. 2, № 2. С. 197—199.
4. Поконова Ю. В., Грабовский А. И. Использование сланцевой смолы в качестве связующего при получении адсорбентов // Сланцевая промышленность. 1987. № 6. С. 7—8.
5. Поконова Ю. В., Файнберг В. С. Сланцехимия. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. Т. 10. 1985.
6. Поконова Ю. В. Высокоэффективные углеродные адсорбенты из нефтяных остатков. — М., 1986.
7. Поконова Ю. В. Дробленые углеродные адсорбенты из сланцевых фенолов и нефтяного асфальтита // Ж. прикл. химии. 1986. Т. 59, № 11. С. 2607.
8. Жуховицкий А. А., Туркельгауб Н. М. Газовая хроматография. — М., 1962.

Представил Т. А. Пурре

Ленинградский технологический  
Институт им. Ленсовета

Производственное объединение  
«Южуралзолото»

г. Пласт

Поступила в редакцию  
17.09.1987

SHALE OIL- AND PHENOLS-BASED CARBONIC ADSORBENTS

After carbonization and activation, copolycondensates of watersoluble oil shale phenols afford powdered carbonic adsorbents of low ash content (up to 0.50 %), high mechanical strength (up to 94 %) and microporosity (up to 0.22 cm<sup>3</sup>/g). The powdered copolycondensates introduced into the mixture as a carbon basis were moulded with the binding agent — total shale oil to yield granular adsorbents. The sorbtion separating properties of easy-adsorbable (carbon burnout 6—11 %) adsorbents were analysed by using elution gas-adsorption chromatography.

The ground and granular adsorbents obtained from oil shale phenols and shale oil exhibit good separating and selectivity properties. At 28 °C the division criterion in the system air—CO<sub>2</sub> is 9—10 times higher than in the industrial adsorbent — granular coal АГ-2, but the selectivity criterion in the system air—CO<sub>2</sub> and air—xenon is 0.9—1. The adsorbents retain their good properties even at 160 °C.

The new adsorbents may be useful for air purification in rooms, for keeping the required temperature in food storages, as well as for cleaning nuclear power plant gas effluents, etc.

*Lensoviet Leningrad Institute of Technology*

*Production Association «Yuzhuralzoloto»*

*Plast*

1. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на порошковых адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2307.

2. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на гранулированных адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2311.

3. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на порошковых адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2315.

4. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на гранулированных адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2319.

5. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на порошковых адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2323.

6. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на гранулированных адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2327.

7. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на порошковых адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2331.

8. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на гранулированных адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2335.

9. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на порошковых адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2339.

10. Поконова Ю. В., Ворожбитова Л. Н., Грабовский А. И. Выход хроматографического компонента в первом и втором компонентах при сорбции смеси газов на гранулированных адсорбентах. Доклады Академии наук СССР, 1988, т. 29, № 11, с. 2343.

$$K_s = \frac{t_{2s} - t_{1s}}{t_{1s} + t_{2s}}$$

где  $t_{2s}$  и  $t_{1s}$  — время удерживания первого и второго компонента бинарной смеси, мин. Оказалось, что при испытании со всеми газами дробленые и гранулированные адсорбенты по удерживанию и разделяющей способности превосходят промышленный адсорбент — гранулированный уголь АГ-2 — в широком интервале температур.