

Ю. В. ПОКОНОВА, Л. А. НАХИНА

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорБЕНТЫ ИЗ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Область использования углеродных адсорбентов постоянно расширяется, в связи с чем все более актуальными становятся задачи создания сорбирующих материалов с заданными физико-химическими свойствами и адсорбционными характеристиками, а также изыскания новых источников сырья для их получения. В этом плане заслуживает внимания сланцевая смола — один из наиболее значительных по ресурсам продуктов сланцепереработки, применение которой в качестве сырья для химической промышленности пока что крайне ограничено.

Сланцевая смола — высококонденсированное вещество [1], содержащее ароматические, гетероциклические и нафтенновые кольца. Такой состав обеспечивает высокий выход коксового остатка с плотной структурой, причем значительное количество гетероатомов и свободных радикалов, а также двойные связи при термоллизе образуют дополнительную структурную сетку, увеличивающую его прочность. Эти качества сланцевой смолы в совокупности с низким содержанием минеральных компонентов делают ее перспективным сырьем для производства углеродных адсорбентов [2].

Из-за низкой температуры размягчения сланцевую смолу нельзя использовать для получения адсорбентов в товарном виде, поэтому на ее основе мы получали нерастворимые и неплавкие сополиконденсаты, которые служили составной частью шихты при гранулировании углеродных адсорбентов (УА). Сланцевая смола — высокореакционноспособный продукт и в присутствии кислого катализатора образует с альдегидами сшитые сополиконденсаты. Исследованию процессов термических превращений полимерно-угольно-смоляных композиций на основе сланцевой смолы и свойств полученных УА посвящена эта статья.

Сополиконденсаты были получены на основе промышленных легко-средней и тяжелой фракций генераторной смолы (СТП 38.09.1.613-79) с добавлением фурфурола (ГОСТ 10437-80) и кислого гудрона — отхода сернокислотной очистки бензола и толуола. Сополиконденсаты готовили в эмалированном реакторе, интенсивно перемешивая сланцевую смолу с фурфуролом, к которым добавляли кислый гудрон. При этом происходила экзотермическая реакция, которая заканчивалась спустя 0,5 ч. Для завершения реакции сополиконденсаты прогревали в термощкафу при 100°С в течение 4 ч. Полученные монолиты дробили, измельчая до частиц размерами 0,2—0,5 мм. Соотношение компонентов в сополиконденсате и свойства карбонизованных гранул, полученных при 650°С, представлены в табл. 1. На основе сополиконденсата по известной технологии [2, 3] готовили гранулированные УА из шихты, содержащей 42% сополиконденсата, 20% каменноугольной пыли и 38% связующего — древесной смолы. (Каменноугольная пыль получена из угля марки Т Кузнецкого бассейна, шахта «Центральная».)

По элементному составу углеродного остатка можно судить о глубине конденсационных процессов, проходящих при карбонизации термо-

Свойства карбонизованных гранул сополиконденсата сланцевой смолы

Показатели	ПСС-1	ПСС-2	Показатели	ПСС-1	ПСС-2
Компоненты, %:			Рентгеноструктурные характеристики карбонизованных гранул:		
Сланцевая смола	49	49	ρ^p , г/см ³	1,86	1,88
Фурфурол	24	24	d_{002} , нм	0,41	0,41
Кислый гудрон	27	27	L_c , нм	0,93	0,94
Выход углеродного остатка, %	50	51	L_a , нм	5,97	5,91
Содержание гелевой фракции, %	70	75	Суммарный объем пор, см ³ /см ³ , по:		
Выход летучих, массовая доля, %	3,0	3,1	CH ₃ OH	0,38	0,38
Элементный состав, %:			C ₆ H ₆	0,32	0,28
			CCl ₄	0,20	0,21
C	92,83	92,74	Объемы характерных типов пор, см ³ /см ³ :		
H	1,38	1,35	$V_{ми}$	0,08	0,07
S	1,47	0,95	$V_{ме}$	0,02	0,02
N	0,45	0,40	$V_{ма}$	0,22	0,21
O	3,87	4,56	Механическая прочность, %	95	95
C/H	5,61	5,72	Общая зольность, %	3,7	3,7

Примечание. ПСС-1 — сополимеры на основе легко-средней фракции смолы, ПСС-2 — на основе тяжелой.

окисленных гранул (C/H 5,61). Значительное содержание кислорода, входящего в состав конденсированной структуры, формирующей гексагональные сетки и, возможно, алифатические звенья, способствует образованию лишь частично упорядоченной кристаллоподобной структуры [4]. На рентгенограммах имеется две полосы (002) и (100) слабой интенсивности, которые свидетельствуют о наличии упорядоченной фазы. Наряду с этим в значительных количествах присутствует аморфный углерод, не укомплектованный в пакеты. Средние размеры пакетов L_c и L_a позволяют предположить, что микропоры располагаются между наружными ароматическими сетками соседних пакетов и образованы хаотически расположенными упорядоченными структурами [4]. Карбонизаты также имеют мелкие мезопоры с эквивалентными радиусами менее 10 нм и мелкие и средние макропоры с эквивалентными радиусами около 1500 нм, что объясняется спецификой газовыделения в процессе карбонизации: чем шире температурно-временной интервал выделения газообразных продуктов, тем более однородная пористая структура формируется.

Для получения УА из карбонизованных остатков использован перегретый водяной пар. Молекулярная структура карбонизованных продуктов претерпевает глубокие изменения: происходит увеличение доли упорядоченных структур при одновременном сокращении межслоевых расстояний внутри самих пакетов, что свидетельствует о дальнейшей ароматизации первичной структуры в процессе активирования. Это подтверждает и рост соотношения C/H (табл. 2). Отсутствие в УА с обгарами более 30% азота и уменьшение содержания в них серы свидетельствует о том, что эти гетероатомы в основном сосредоточены в аморфной части углеродных остатков в термически неустойчивых соединениях.

Характеристика активированных карбонизатов

Обгар, %	Элементный состав, %				Отно- шение С/Н	Золь- ность, %	Плотность, г/см ³		Механи- ческая проч- ность, %	Истинная плотность, г/см ³		
	С	Н	S	N			O	насып- ная		кажу- щаяся	СН ₃ ОН	С ₁₀ Н ₁₀
АПСС-1												
4	92,56	1,35	1,43	0,37	4,29	4,1	0,60	1,07	94	1,94	1,70	1,40
14	92,04	1,33	1,41	0,32	4,90	4,5	0,55	0,97	92	2,02	1,90	1,62
17	91,59	1,27	1,38	0,28	5,48	4,7	0,51	0,92	91	2,04	2,00	1,68
23	91,11	1,19	1,35	0,16	6,19	5,3	0,46	0,84	90	2,08	2,04	1,84
32	90,70	1,11	1,31	нет	6,88	6,0	0,42	0,76	90	2,14	2,14	1,88
АПСС-2												
5	92,68	1,33	0,94	0,34	4,71	3,9	0,60	1,06	94	1,85	1,66	1,42
11	92,00	1,30	0,92	0,25	5,53	4,2	0,54	0,99	93	1,91	1,83	1,55
15	90,58	1,25	0,89	0,20	7,08	4,4	0,52	0,94	92	1,98	1,93	1,69
26	88,62	1,18	0,87	0,10	9,23	5,2	0,48	0,82	91	1,98	1,93	1,81
30	87,78	1,04	0,85	нет	10,33	5,9	0,43	0,78	90	2,10	2,09	1,87

Примечание. АПСС-1 — УА на основе ПСС-1, АПСС-2 — на основе ПСС-2, здесь и в таблицах 3—5.

Структура карбонизованных продуктов предопределяет формирование пористой структуры углеродных адсорбентов в процессе активирования (табл. 3). С увеличением степени активирования развивается сорбционный объем. При этом по мере увеличения критических размеров молекул в ряду исследованных пикнометрических жидкостей $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{CCl}_4$ величины объемов пор, доступных этим веществам, уменьшаются, что свидетельствует о неоднородности микропористой структуры.

Таблица 3

Рентгенографические характеристики первичной структуры углеродных адсорбентов

Адсорбент	Обгар, %	ρ , г/см ³	d_{1002} , нм	L_c , нм	L_n , нм
АПСС-1	32	2,16	0,35	0,94	6,83
АПСС-2	30	2,12	0,36	0,94	6,71

Приведенные в табл. 4 величины предельных объемов адсорбционного пространства W_0 и объемы характерных типов пор, рассчитанные по экспериментальной изотерме адсорбции паров бензола, показывают, что прогрессирующее активирование сопровождается возрастанием W_0 и значительным увеличением объема микропор при слабом развитии мезо- и макропористости. В процессе активирования происходят не только количественные изменения объемов микропор — они также перераспределяются по эффективным радиусам или входам в них.

Таблица 4

Параметры пористой структуры углеродных адсорбентов

Обгар, %	Объемы характерных типов пор, см ³ /см ³			W_0 , см ³ /см ³	$E \pm 0,5$, кДж/моль
	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	$V_{\text{ма}}$		
АПСС-1					
4	0,11	0,04	0,22	0,14	23,0
14	0,21	0,05	0,23	0,23	25,0
17	0,24	0,06	0,24	0,25	26,0
23	0,27	0,08	0,24	0,29	24,0
32	0,31	0,09	0,25	0,33	24,0
АПСС-2					
5	0,11	0,04	0,21	0,13	23,0
15	0,21	0,07	0,23	0,22	25,0
26	0,26	0,08	0,24	0,28	24,0
30	0,30	0,09	0,24	0,31	23,0

Формирование тонкопористой структуры с высокой механической прочностью УА на основе сополиконденсатов фракций сланцевой смолы обусловлено особенностями углеродного скелета гранул, представляющих собой высоконаполненные композиции, в которых тонкодисперсный полимерный наполнитель и каменноугольная пыль (размеры частиц менее 0,105 мм) связаны пиролитической углеродной матрицей связующего в единую объемную структуру.

Результирующей ступенчатого процесса активирования является развитие в исследуемых образцах УА достаточного объема транспортной пористости для обеспечения высокой кинетики сорбции и значительных объемов адсорбционного пространства, сформированных микро- и супермикропорами, с высокими значениями характеристической энергии адсорбции (табл. 4). По параметрам микропористой структуры ($V_{ми}$ до $0,31 \text{ см}^3/\text{см}^3$ и E от 23 до 26 кДж/моль) полученные адсорбенты перспективны для адсорбции паров органических растворителей с небольшими критическими размерами молекул, особенно при их малой начальной концентрации в газовой воздушной смеси.

Таблица 5

Динамические характеристики процесса адсорбции паров бензола и хлористого этила различными адсорбентами

Адсорбент	Обгар, %	Бензол, $C_0=1,2 \text{ мг/л}$			Хлористый этил, $C_0=5 \text{ мг/л}$	
		$t_{0,01}$, мин	a_p , мг/см ³ слоя	a_d/a_p	$t_{0,01}$, мин	a_d , мг/см ³ слоя
АПСС-1	17	254	140	0,72	75	27
	23	348	171	0,79	80	29
	32	394	189	0,84	71	26
АПСС-2	15	241	128	0,75	62	22
	26	313	160	0,78	78	28
	30	345	175	0,79	69	24
Промышленные адсорбенты						
АГ-2	—	—	137	0,71	—	—
СКТ	—	—	152	0,75	75	27

Из табл. 5 видно, что с увеличением степени активирования закономерно возрастает время защитного действия слоя адсорбента Θ по бензолу, одновременно растут величины динамической a_d и равновесной динамической a_p адсорбционных емкостей, а также степень использования равновесной динамической адсорбционной емкости a_d/a_p . Для полученных адсорбентов с обгарами 30—32% величина равновесной динамической адсорбционной емкости по парам бензола в 1,2—1,4 раза выше, чем для промышленных активных углей, во столько же раз увеличивается и степень использования слоя УА. Время защитного действия по парам хлористого этила больше в 1,1—1,3 раза.

Сланцевая смола в количестве 23—25% может быть использована также в качестве связующего вместо древесной смолы, ставшей в последнее время дефицитной.

Таблица 6

Свойства сорбентов, полученных с использованием сланцевой смолы в качестве связующего (соотношение каменноугольная пыль—смола 3 : 1)

Обгар, %	Объем характерных типов пор, см ³ /г			Прочность по МИС-60-8, %	Статическая активность по толуолу, г/л
	$V_{ми}$	$V_{ме}$	$V_{ма}$		
25	0,23	0,04	0,18	94	173
30	0,24	0,04	0,19	92	180
35	0,27	0,05	0,20	89	184

Углеродные адсорбенты получают по описанному выше методу смешением каменноугольной пыли со сланцевой смолой и последующими грануляцией, карбонизацией и активацией водяным паром. Свойства полученных адсорбентов представлены в табл. 6.

Углеродные адсорбенты из сополиконденсатов сланцевой смолы в зависимости от обгаров могут быть использованы для поглощения плохо сорбируемых (обгары 15—25%) и хорошо сорбируемых веществ (обгары 30—32%) в процессах очистки воздуха и газовых сред от органических примесей. Адсорбенты, полученные на основе сланцевой смолы — связующего, могут применяться в качестве рекуперационных углей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеленин Н. И., Файнберг В. С., Чернышева И. Б. Химия и технология сланцевой смолы. — Л., 1968.
2. А. с. 1020372 (СССР). Способ получения гранулированного углеродного адсорбента / Поконова Ю. В., Нахина Л. А. — Оpubл. в Б. И., 1983, № 20, с. 65.
3. А. с. 850205 (СССР). Способ получения углеродного адсорбента для поглощения полярных газов / Поконова Ю. В., Олейник М. С. — Оpubл. в Б. И., 1981, № 28, с. 29.
4. Franklin R. E. The structure of graphitic carbon. — Acta Crystall., 1951, 4, N 3, p. 253—261.

Представил А. Я. Аарна

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
16. 04. 1985

Yu. V. POKONOVA, L. A. NAKHINA

HIGH-EFFICIENT SHALE OIL-BASED CARBONIC ADSORBENTS

The total semicoking oil and its two industrial fractions may serve as binders in obtaining carbonic adsorbents. Copolycondensates from shale oil, furfural and acid tar introduced into the mixture may lead to adsorbents possessing high mechanical strength (up to 90%), low ash content (not over 6%), high total porosity, microporosity (V_{mi} up to $0.31 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) and adsorption energy (E up to 26 kJ/mole). The carbonic adsorbents obtained may be useful in adsorbing hard-to-sorb (carbon burn-out 15—25%) and easy-adsorbable (carbon burn-out 30—32%) substances. The above adsorbents are superior to industrial ones in sorption properties.

Lensoviet Leningrad Institute of Technology