

Ю. В. ПОКОНОВА, В. А. ПОТАШОВ

НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЛАНЦЕВЫХ ФЕНОЛОВ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АДСОРБЕНТОВ

В результате исследования химических свойств и новых областей использования водорастворимых сланцевых фенолов [1] получен целый ряд продуктов, важных для народного хозяйства. Это композиционные полифункциональные материалы [2—4], применяемые в качестве клеев и покрытий [5—8], полимерные связующие для закрепления грунтов и полимербетонов [9], слоистых пластиков [10] и пенопластов. На основе сополиконденсатов сланцевых фенолов получен ряд катионитов [11] и высокоэффективных адсорбентов, рекомендованных в качестве активных углей для процессов поглощения органических растворителей, очистки воздуха от CO_2 и токсичных промышленных выбросов [12], а также для извлечения благородных металлов из многокомпонентных растворов.

Продолжая эти исследования, мы нашли новый путь использования сланцевых фенолов, применяя их в качестве связующих при получении углеродных адсорбентов. Проблема нахождения новых связующих весьма актуальна из-за значительного дефицита древесной смолы, а также вследствие острой потребности народного хозяйства в широком ассортименте адсорбентов с высокими эксплуатационными свойствами.

Получение углеродных адсорбентов проводили по промышленной схеме, которая включала: измельчение угольной основы, ее смешение со связующим, формование пасты, сушку, карбонизацию и активацию углеродсодержащих гранул. Установлено, что необходимое количество сланцевых фенолов в качестве связующего для каменноугольной пыли — 25—31%. Это соотношение определяется оптимальной технологией получения адсорбентов. При содержании в шихте менее 25% суммарных сланцевых фенолов паста получается сухой и требует высокого давления при прессовании. При содержании их более 31% паста становится вязкой и образующиеся гранулы слипаются вследствие избытка связующего. Оптимальное содержание суммарных сланцевых фенолов в шихте составляет 28%.

Для экспериментов использовали суммарные сланцевые фенолы, состав которых соответствовал ТУ 38-10-935-75, и каменный уголь Кузнецкого бассейна (шахта «Центральная») марки «Т», содержащий 14,1% летучих веществ. Для получения углеродного адсорбента каменноугольную пыль смешивали с суммарными сланцевыми фенолами в двухлопастном смесителе при 50—60°C. Полученную пасту гранулировали шнек-прессом через фильеры 2,5 мм при давлении в формующей части шнека 140—160 кг/см². Гранулы сушили в термошкафу при 100—120°C в течение 5—6 ч. Процесс карбонизации осуществляли во вращающейся барабанной печи в атмосфере CO_2 при повышении температуры до 850°C со скоростью 10°C/мин.

В процессе получения углеродных адсорбентов выявились положительные технологические свойства сланцевых фенолов в качестве связующего. Сланцевые фенолы — полярные вещества, содержащие большое количество гидроксильных групп. 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 сланцевых фенолов хорошо обволакивает мелкодисперсные частицы угольной основы, соединяя их зерна 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 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, его хорошую механическую прочность. Так, сланцевые фенолы способствуют 77—79%-ному выходу карбонизованного продукта (вместе с угольной основой), имеющего механическую прочность 96—98%. Удельная поверхность первичных гранул невысока и составляет (по аргону) 17—20 м²/г. Их реакционная способность равна 2,44—0,49 · 10⁻³ сек⁻¹ (реакционную способность карбонизованных гранул, т. е. интенсивность их взаимодействия с кислородсодержащими газами при активации, устанавливали по парам воды при 850°C). Исходя из данных о реакцион-

Таблица 1

Характеристика пористой структуры углеродных адсорбентов

Образец адсорбента	Обгар, %	Объемы характерных типов пор, см ³ /г*			Параметры микропористой структуры			
		V _{ма}	V _{ме}	V _{ми}	W ₀₁ , см ³ /г	W ₀₂ , см ³ /г	V ₁ · 10 ¹¹	V ₂ · 10 ¹¹
1	30	0,25	0,05	0,41	0,26	0,18	0,79	1,75
2	35	0,27	0,08	0,47	0,29	0,22	0,81	2,10
3	41	0,32	0,10	0,53	0,30	0,27	0,85	2,40
АР-В	—	0,29	0,07	0,31	0,19	0,16	0,70	2,95

* ма — макро-, ме — мезо- и ми — микропоры.

Таблица 2

Адсорбционные свойства и механическая прочность углеродных адсорбентов

Образец адсорбента	Статическая активность по толуолу, г/л (ГОСТ 8703-74)	Динамическая активность по бензолу, мин (ГОСТ 17218-71)	Активность по йоду, % (ГОСТ 6217-74)	Прочность по методике МИС-60-8
1	165	67	99	90
2	171	69	105	88
3	179	74	105	86
АР-В	135	50	75	70

ной способности, процесс активирования карбонизатов проводили при температуре $920 \pm 10^\circ\text{C}$ в токе водяного пара во вращающейся барабанной печи с внешним обогревом до 26—41%-ных обгаров. Выход углеродного адсорбента составляет 40—54%.

Параметры пористой структуры и адсорбционные характеристики полученных адсорбентов представлены в таблицах 1 и 2, где для сравнения приведены также данные по промышленному рекуперационному адсорбенту АР-Б, при получении которого используют древесную смолу. Исследования показали, что применение сланцевых фенолов в качестве связующего дает возможность синтезировать адсорбент с большим предельным объемом адсорбционного пространства (в 1,6 раза). В результате наблюдается следующее увеличение сорбционной активности по сравнению с адсорбентом АР-Б — лучшим из выпускаемых в СССР рекуперационных углей: по парам толуола в статических условиях опыта — на 33%, по парам бензола в динамическом режиме опыта — на 48, по йоду — на 40%. Новые адсорбенты значительно превосходят промышленный уголь и по показателю механической прочности (на 21%).

Таким образом, впервые установлена возможность использования сланцевых фенолов в новом направлении — в качестве связующего при получении углеродных адсорбентов. При этом получены адсорбенты, имеющие значительные преимущества в прочностных и сорбционных характеристиках по сравнению с промышленными. Новые адсорбенты 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. Выпуск углеродных адсорбентов легко наладить на действующих предприятиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поконова Ю. В., Проскураков В. А., Левановский В. И. Химия и технология сланцевых фенолов. — Л., 1979.
2. Поконова Ю. В. Альтины — новые продукты сланцехимии. — Л., 1982.
3. Поконова Ю. В. Получение поликонденсационных материалов на основе сланцевых фенолов. — Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ, 1982, № 6, с. 15—20.
4. Поконова Ю. В., Мелешков С. П., Мелешко В. Н., Полькин Г. Б. Полифункциональные полимерные материалы на основе сланцевых фенолов. — Горючие сланцы / ЭстНИИНТИ, 1983, № 2, с. 19—24.
5. А. с. 891740 (СССР). Композиция для герметизации, склеивания, покрытия / Ю. В. Поконова, В. Н. Машин, А. И. Шульман. — Оpubл. в Б. И., 1981, № 47.
6. А. с. 767155 (СССР). Состав для покрытия / Ю. В. Поконова, В. В. Кузнецов, Г. М. Лихачев. — Оpubл. в Б. И., 1980, № 36.
7. А. с. 939515 (СССР). Композиционные материалы для покрытия и склеивания / Ю. В. Поконова, В. Н. Машин, А. Г. Синайский, К. К. Грамматникс. — Оpubл. в Б. И., 1982, № 24.
8. А. с. 1046268 (СССР). Герметик / Ю. В. Поконова, В. Н. Мелешко, В. Н. Машин, Т. А. Пурре. — Оpubл. в Б. И., 1983, № 37.
9. А. с. 408929 (СССР). Связующее / Ю. В. Поконова, О. П. Жебенев, И. Б. Свиридова. — Оpubл. в Б. И., 1973, № 48.
10. А. с. 958447 (СССР). Полимерное связующее для слоистого пластика / Ю. В. Поконова, М. А. Наукина, В. А. Проскураков. — Оpubл. в Б. И., 1982, № 34.

11. Поконова Ю. В., Мелешков С. П., Персинен А. А. Полифункциональные катиониты на основе сополиконденсатов суммарных сланцевых фенолов и фурфурола. — В кн.: Химия и применение фенолальдегидных смол. Таллин, 1982, с. 110—111.
12. Поконова Ю. В., Нахина Л. А. Синтез и исследование углеродных адсорбентов из сланцевых фенолов. — Горючие сланцы / ЭстНИИТИ, 1982, № 12, с. 16—23.

Представил А. Я. Аарна

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
23. 10. 1984

Yu. V. POKONOVA, V. A. POTASHOV

A NEW TREND IN USING OIL SHALE PHENOLS AS BINDERS TO YIELD ADSORBENTS

The total oil shale phenols (25—31%) are demonstrated to serve as binders in place of charcoal in obtaining carbonic adsorbents. Over industrial adsorbent AR-B the above adsorbents have higher mechanical strength and enlarged limiting values of adsorption volume permitting the increase in capacity to sorb vapours of volatile solvents and solutes. The adsorbents may be useful as recuperation coals for volatile solvents as well as for sorption of compounds of small-size molecules.

Lensoviet Institute of Technology
Leningrad