

Н. Д. ДРОЖАЛИНА, Н. А. БУЛГАКОВА, Ю. И. ГОРЬКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ АДСОРБЕНТОВ ИЗ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

На современном этапе развития технического прогресса одним из способов защиты окружающей среды от загрязняющих веществ является применение безотходных технологий. При разработке таких технологий предусматривается использование наряду с другими методами адсорбционных, обеспечивающих очистку газовых и жидкостных потоков и выделение из них ценных компонентов. В последнее время наметился интерес к углеродсодержащим адсорбентам на минеральной основе (углеродминеральные адсорбенты), способным в целом ряде промышленных производств заменить остродефицитные углеродные адсорбенты.

Имеются сведения о получении углеродминеральных адсорбентов на основе алюмоокисных носителей путем разложения на их поверхности углеводородов при температурах 800—1200°C, в результате чего там отлагается пироуглерод [1—3]. Для увеличения сорбционной емкости адсорбентов закоксированный материал активируют. По сорбционным свойствам такие адсорбенты приближаются к активным углям, а по механической прочности значительно их превосходят. Существенному улучшению сорбционных характеристик адсорбентов способствует смешивание с непористыми частицами исходного вещества некоторого количества выгорающей добавки [4]. В качестве выгорающих добавок были использованы уголь БАУ, древесная мука, крахмал.

Источником получения сравнительно дешевых углеродминеральных адсорбентов могут стать горючие сланцы с повышенным содержанием минеральной части (до 80%). Задача эта весьма актуальна, так как процессы сланцепереработки, особенно энергохимико-технологической, загрязняют окружающую среду в довольно ощутимых размерах. При решении вопроса о промышленном освоении ресурсов горючих сланцев Белорусской ССР проблемы, связанные с охраной окружающей среды, будут весьма существенными.

Установлено [5, 6], что на основе высокозольных карпатских менилитовых сланцев и их полукоксов можно получать ячеистые материалы, способные сорбировать из водных растворов уксусную кислоту, аммиак, фенолы. Для повышения сорбционной емкости полукоксы обрабатывали 20-, 40- и 65-процентной азотной кислотой, а также 10-процентными соляной кислотой и едким натром. Хорошие результаты получены при адсорбции из водных растворов фенолов. Такие адсорбенты могут заменять активированный уголь.

Горючие сланцы БССР могут быть использованы в качестве структурирующей добавки к торфу при получении углеродных адсорбентов с молекулярно-ситовыми свойствами для газоадсорбционной хроматографии [7]. Адсорбенты рекомендуется применять для разделения и очистки газовых смесей и паров органических веществ.

Цель настоящей работы — рассмотрение возможностей получения из горючих сланцев адсорбентов и определение их сорбционных свойств. В качестве исходного сырья были выбраны сланцы Туровского месторождения [8]. Использованные в работе пробы близки по

содержанию условной органической массы, но существенно различаются по химическому составу золы, и в частности по содержанию SiO_2 и CaO (таблицы 1 и 2). Образцы адсорбентов готовили разными методами. Образцы 1 и 2 получали из шихты горючий сланец—торф 1 : 1. Смесь гранулировали, карбонизовали и активировали водяным паром при 850°C . Остальные образцы готовили на основе сланга. Исходный сланец измельчали до крупности менее 0,25 мм, брикетировали и затем дробили на кусочки величиной 3—5 мм, которые нагревали до 600°C в кварцевой трубке, обогреваемой электропечью; выход полукокса из пробы 30 составил 87,1, из пробы 3 — 78,2%. Для упрочнения карбонизованного материала на его поверхности осуществляли пиролиз бензола при 800°C , в результате которого на поверхности полукокса осаждалось до 8—10% пироуглерода.

Таблица 1

Характеристика горючих сланцев, %

| Проба | W^r | A^u | V^m | $(CO)_d^i$ | Условная органическая масса | Элементный состав, на сухой сланец | | | |
|-------|-------|-------|-------|------------|-----------------------------|------------------------------------|-----|-----|-------|
| | | | | | | C | H | S | O · N |
| 3 | 4,5 | 78,1 | 24,0 | 3,7 | 18,2 | 12,0 | 1,8 | 2,7 | 5,4 |
| 30 | 2,7 | 68,7 | 19,7 | 11,5 | 19,8 | 14,3 | 1,6 | 2,0 | 13,4 |

Таблица 2

Химический состав (содержание оксидов) золы горючих сланцев, %

| Проба | SiO | Fe ₂ O | Al ₂ O | CaO | MgO | SO | FlO | P O | Na O | K O |
|-------|------|-------------------|-------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| 3 | 49,7 | 12,8 | 17,6 | 2,5 | 1,8 | 3,8 | 1,2 | 0,3 | 0,3 | 5,1 |
| 30 | 33,4 | 7,2 | 12,8 | 26,3 | 2,0 | 7,0 | 0,8 | 0,3 | 0,2 | 3,4 |

В целях повышения сорбционной емкости одну часть обработанного таким образом обуглероженного материала активировали водяным паром при 850°C до различных степеней обгара, вторую — обрабатывали (кипячение в течение 2 ч) 10-процентными HCl и NaOH , а затем отмывали водой (табл. 3). (Известно [9, 10], что один из методов повышения активности минеральных адсорбентов — это кислотная обработка, которая воздействует на их структуру и химический состав, а лучшие и наиболее дешевые активаторы — минеральные кислоты: серная и соляная.)

Пористую структуру адсорбентов определяли вакуумно-сорбционным методом по парам бензола при 20°C [11], а сорбционную емкость по отношению к йоду — из 0,1н раствора по общепринятой методике [12] (табл. 4). Все полученные адсорбенты имеют высокую зольность и по химической природе приближаются к углеродминеральным. Повышенной механической прочностью обладают адсорбенты, полученные из сланцев с низким содержанием карбонатов, на полукоксе которых проводился пиролиз бензола. Самая низкая прочность (3—4%) — у образцов из богатых карбонатами горючих сланцев, полукоксы которых не подвергали воздействию пиролиза бензола. Из данных о пористой структуре видно, что исследуемые адсорбенты имеют весьма низкий сорбционный объем, доступный для молекул бензола. Это можно объяснить, с одной стороны, низкой общей пористостью адсорбентов, а с другой — наличием в адсорбентах пор малого диаметра, которые не доступны для молекул адсорбируемого вещества.

Условия получения адсорбентов

| Образец | Исходный материал | Пиролиз | Активирование |
|---------|---------------------------------------|--|--|
| 1 | Полукок из шихты торф—горючий сланец | — | Активирование водяным паром при 850°C |
| 2 | То же | — | Обработка 10%-ной HCl |
| 3 | Полукок из горючих сланцев (проба 3) | $T_{\text{пир}}=800^{\circ}\text{C}$, 20% C_6H_6 | Активирование водяным паром при 850°C |
| 4 | То же | То же | Обработка 10%-ной HCl |
| 5 | Полукок из горючих сланцев (проба 30) | » | Активирование водяным паром в течение 20 мин |
| 6 | То же | » | То же в течение 30 мин |
| 7 | Полукок из горючих сланцев (проба 3) | — | Обработка 10%-ной HCl |
| 8 | То же | — | Обработка 10%-ной NaOH |

Таблица 4

Физико-химическая характеристика адсорбентов из горючих сланцев

| Образец | Обгар, % | A', % | Прочность, % | $W_{0,2}$, см ³ /г | E, кДж/моль | Параметры пористой структуры | | | | |
|---------|----------|-------|--------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------|-----------------|----------------|-----------------------------|-------|
| | | | | | | Объемы пор, см ³ /г | | | Сорбционная емкость по йоду | |
| | | | | | | $V_{\text{ми}}$ | $V_{\text{ме}}$ | $V_{\text{с}}$ | % | мг/г |
| 1 | 31,6 | 78,3 | 31,6 | 0,050 | 15,3 | 0,044 | 0,058 | 0,102 | 39,0 | 494,9 |
| 2 | — | 66,7 | — | 0,112 | 13,5 | 0,090 | 0,207 | 0,297 | 17,0 | 215,7 |
| 3 | 2,7 | 92,4 | 67,0 | 0,010 | 17,2 | 0,010 | 0,010 | 0,020 | 5,5 | 69,8 |
| 4 | — | 80,0 | 70,7 | 0,020 | 16,2 | 0,024 | 0,037 | 0,061 | 5,5 | 69,8 |
| 5 | 12,3 | 87,3 | 3,2 | — | — | 0,013 | 0,0 | 0,013 | 34,0 | 431,5 |
| 6 | 13,8 | 89,5 | 3,0 | — | — | 0,004 | 0,0 | 0,004 | 36,0 | 456,8 |
| 7 | — | 88,0 | 4,3 | 0,032 | 14,2 | 0,040 | 0,040 | 0,080 | 5,5 | 69,8 |
| 8 | — | 90,8 | — | 0,020 | 16,2 | 0,020 | 0,045 | 0,065 | 8,0 | 101,5 |

Не полностью разложившаяся в процессе термического распада часть органического вещества сланцев содержит до 81% углерода, до 6,8% водорода и много кислорода (табл. 5). Самое низкое содержание углерода — 33,3% — зафиксировано в образце 5 из горючего сланца, богатого карбонатами. Очевидно, в процессе активирования водяным паром большая часть углерода удаляется за счет интенсивного распада карбонатной составляющей. У таких образцов при прочих равных условиях обгар больше, чем у адсорбентов, полученных из сланцев пробы 3.

Таблица 5

Элементный состав адсорбентов, % на горючую массу

| Образец | C | H | O+N+S |
|------------------|------|-----|-------|
| Исходный полукок | 68,8 | 5,9 | 25,3 |
| 1 | 80,4 | 2,3 | 17,3 |
| 4 | 81,1 | 2,2 | 16,7 |
| 5 | 33,3 | 2,7 | 64,0 |
| 7 | 54,0 | 5,8 | 40,2 |
| 8 | 61,3 | 6,8 | 21,9 |

Сорбционная емкость по йоду адсорбентов, полученных из смеси торфа и горючего сланца путем активирования водяным паром, составляет 39%, примерно столько же йода адсорбируют образцы, полученные из горючего сланца пробы 30. Остальные имеют низкую сорбционную емкость по йоду. Более высокая сорбционная емкость по йоду образцов 5 и 6, обладающих весьма низкой пористостью, объясняется, по-видимому, хемосорбцией йода на поверхности адсорбентов.

Описанные исследования — первый шаг в направлении получения адсорбентов из сланцев. Необходимо дальнейшее совершенствование технологии получения подобных адсорбентов и изучение областей их использования для адсорбции различных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рачковская Л. Н., Мороз Э. М., Ануфриенко В. Ф. и др. Физико-химическое исследование углеродсодержащих адсорбентов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1982, вып. 5, № 12, с. 34—39.
2. Рачковская Л. Н., Фенелонов В. Б., Левицкий Э. А. и др. Адсорбция фенола из водных растворов на углеродсодержащих минеральных сорбентах. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1982, вып. 5, № 12, с. 40—46.
3. Буянов Р. А., Афанасьев А. Д., Коломийчук В. Н. и др. Влияние термической обработки каталитически зауглероженной окиси алюминия на состояние углеродных отложений. — Кинетика и катализ, 1977, 18, вып. 3, с. 749—752.
4. Комаров В. С., Репина Н. С., Скурко О. Ф. Влияние выгорающей добавки на пористость твердых тел, конструируемых из частиц непористого вещества. — Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1983, № 4, с. 30—35.
5. Гринберг И. В., Панькова Т. В. Пиролиз карпатских менилитовых сланцев и получение из них ячеистых материалов. — Химия тв. топлива, 1976, № 5, с. 17—32.
6. Гринберг И. В., Макитра Р. Г., Фильц Д. И. Адсорбционные свойства полуюкса карпатских менилитовых сланцев в связи с проблемой их комплексного использования. — Химия тв. топлива, 1980, № 3, с. 67—72.
7. А. с. 994405 (СССР). Способ получения углеродного адсорбента для газоадсорбционной хроматографии / Н. Д. Дрожалина, Н. А. Булгакова. — Оpubл. в Б. И., 1983, № 5, с. 99.
8. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Стельмах Г. П., Яременко И. А. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. — Минск, 1983.
9. Комаров В. С., Скурко О. Ф. Кислотная активация глин. — Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1973, № 6, с. 47—50.
10. Комаров В. С. Адсорбционно-структурные физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. — Минск, 1970.
11. Дубинин М. М., Астахов В. А. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров микропористыми адсорбентами. — Изв. АН СССР. Сер. хим. наук, 1971, № 1, с. 5—17.
12. Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники. — М.; Л., 1932.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
17.04.1985

Институт торфа
Академии наук Белорусской ССР
г. Минск

PRODUCTION OF ADSORBENTS FROM OIL SHALES

This paper considers the production of carbon-coated mineral adsorbents from oil shales. As a raw material, high- and low-carbonate Byelorussian oil shale served. The shale was ground to about 0.25 mm particles, briquetted and crushed to 3—5 mm granules. In order to strengthen the carbonized material, pyrolysis of benzene was carried out with precipitation of pyrocarbon on the surface of semicoke. To increase the sorbing capacity of adsorbents, a part of the carburized material was activated with steam at 850°C, while the rest was treated with 10% HCl and NaOH. The above adsorbents contained up to 90% of ash. The mechanical strength of the adsorbents from low-carbonate oil shales was 70—80%. The adsorbents produced from high-carbonate shales possessed low mechanical strength (up to 4%), but higher capacity to sorb iodine (up to 39%). The sorbents contained 8% of carbon and 6.8% of hydrogen.

It was concluded that under suitable conditions the thermal treatment of oil shales may lead to carbon-coated mineral adsorbents that can serve as a filtering material in purifying waste waters, especially those from the shale-processing industry.

*Academy of Sciences of the Byelorussian SSR,
Institute of Peat
Minsk*