

## ХИМИЯ

УДК 661.183.2:539.25: 620.187

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КОКСОВОЙ ПЫЛИ

**С.А. Андриянцева**<sup>1</sup>  
**А.В. Бондаренко**<sup>2</sup>

*Липецкий государственный  
технический университет  
Россия, 3980006, г. Липецк,  
ул. Московская, 30  
E-mail: Fylhbzywtdf@mail.ru*

Исследованы способы термохимической активации коксовой пыли, определены адсорбционные свойства полученного материала. Выполнен полный факторный эксперимент по плану-матрице композиционного ротатабельного равномер-планирования второго порядка для определения оптимальных условий сернокислотной обработки для получения окисленного промежуточного продукта. С использованием атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности образцов.

На основе полученных данных предложен способ повышения сортности товарного толуола путем сорбции примесей, полученным адсорбционно-активным материалом.

Ключевые слова: коксовая пыль, сернокислотная термохимическая активация, планирование эксперимента, адсорбционные характеристики, атомно-силовая микроскопия, морфологи поверхности, повышение сортности толуола.

#### Введение

Углеродные материалы – ценное сырье для получения эффективных промышленных сорбентов. Такие материалы подвергают окислительной модификации путем сочетания методов химической и термической обработки с целью увеличения сорбционной емкости, удельной поверхности, химической устойчивости, пористости, общего содержания поверхностных кислородсодержащих групп.

Известно, что окисление угля раствором  $H_2SO_4$  приводит к увеличению общего содержания поверхностных кислородсодержащих групп и к глубокой деструкции угля, о чем свидетельствует существенная потеря массы образца [1, 2].

#### Объекты и методы исследования

В данной работе приводятся результаты исследования влияния сернокислотной термообработки на адсорбционную способность углеродных материалов.

В качестве сырья для получения адсорбционно-активных материалов на основе углерода применялась коксовая пыль – отход коксового производства. Коксовая пыль представляет собой мелкодисперсный (размер частиц 0.09-0.4 мм) гидрофобный материал с содержанием углерода, превышающим 90% масс.

Предлагается сернокислотная термообработка коксовой пыли с целью предварительного окисления углеродной матрицы и дальнейшая термообработка для достижения эффекта терморасширения.

В технологии получения терморасширенного углеродного материала, выделяются два этапа: 1) активирование при 400°C при в присутствии серной кислоты; 2) термообработка при 950°C [3]. Для выявления влияния методов активации были определены равновесная статическая активность по бензолу, осветляющая способность по метиленовому голубому и активность по йоду. Для определения морфологии поверхности образцов проведено исследование поверхности их частиц с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). На основании полученных результатов предложено использование полученных сорбентов в предлагаемом методе повышения сортности товарного толуола.

### Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальных условий сернокислотной термообработки проведен полный факторный эксперимент по плану-матрице композиционного ротатбельного униформ-планирования второго порядка  $2^2$  [4,5]. В качестве независимых переменных выбраны температура термообработки и концентрация окислителя. Уровни варьирования переменных представлены в таблице 1.

Таблица 1

#### Уровни варьирования переменных

№ п/п	Факторы	Концентрация, % ( $x_1$ )	Температура, °C ( $x_2$ )
1	Основной уровень (0)	40	415
2	Интервал варьирования ( $\Delta x$ )	15	235
3	Верхний уровень (+1)	55	650
4	Нижний уровень (-1)	25	180
5	Звездные точки: $+\alpha$ (+1.414) $-\alpha$ (-1.414)	61 19	750 83

Свойства полученного материала оценивались по следующим параметрам: выход продукта; влажность; выход летучих; зольность; сернистость; адсорбционная емкость по бензолу; йодное число; осветляющая способность по метиленовому голубому; истинная плотность; пористость.

Уравнения второго порядка исследовали на экстремум (максимум) как многомерную задачу в рассматриваемом диапазоне значений переменных, что позволило определить оптимальные условия процесса для каждого параметра (табл. 2).

Таблица 2

#### Математические модели и оптимальные условия термического окисления коксовой пыли

Параметр	Уравнение $x_1 = \frac{C - x_0}{\Delta x_1}, x_2 = \frac{t - x_0}{\Delta x_2}$	Оптимальные условия	
		концентрация	температура, °C
1	2	3	4
Выход	$y = 91.8 + 1.1627x_1^2$	40	415
Влажность	$y = 1.88 + 0.4164x_1 + 0.18x_1x_2 - 0.199x_1^2 - 0.852x_2^2$	56.47	677.26
Сернистость	$y = 5.8 - 1.94x_1 + 2.55x_2 - 2.75x_1x_2 + 2.48x_1^2 + 1.22x_2^2$	32.49	36.65
Адсорбционная емкость по бензолу	$y = 0.056 + 0.023x_1 + 0.009x_2 - 0.003x_1x_2 - 0.006x_1^2 - 0.008x_2^2$	67.95	465.06
Йодное число	$y = 23.8 - 5.418x_2 + 3.75x_1x_2 + 4.91x_1^2$	67.95	465.06



Окончание таблицы 2

1	2	3	4
Осветляющая способность по метиленовому голубому	$y=59.4-5.493 \times x_2-13.15 \times x_1^2-9.817 \times x_2^2$	40	349.44
Истинная плотность	$y=3.9+0.195 \times x_1 \times x_2+0.454 \times x_1^2+0.499 \times x_2^2$	40	415
Пористость	$y=39.4-3 \times x_1 \times x_2$	40	415

Таким образом, оптимальные значения изменения концентрации серной кислоты находятся в интервале значений  $40 \div 67.95\%$ , оптимальной принимается верхняя граница изменения интервала.  $C = 68\%$  масс. Оптимальная температура термообработки составляет  $415^\circ\text{C}$ .

Далее исследовалась эффективность последующей термообработки адсорбционно-активного материала (ААМ) для достижения эффекта терморасширения. Предлагаемый способ обработки коксовой пыли базируется на технологии получения терморасширенного графита. Основой для получения расширенного графита являются слоистые соединения графита, т.е. соединения внедрения. Возможность образования таких соединений обусловлена особой пространственной структурой кристаллитов графита. Наличие слоистой структуры дает возможность для проникновения различных реагентов между слоями плоских сеток [6].

Из слоистого соединения при восстановлении или водной промывке реагент удаляется не полностью. При этом образуются остаточные соединения, из которых реагент не может быть удален ни простым промыванием, ни катодным восстановлением. Разрушение их требует энергичного нагрева. При термической обработке ( $800-1200^\circ\text{C}$ ) остаточных соединений происходит деструкция материала, разрыв межплоскостных связей, постепенное удаление реагента.

Оптимальные условия позволили получить окисленный углеродный материал, который был подвергнут термообработке при  $950^\circ\text{C}$  в течение 1.5 часов, выход которого составляет  $80\%$  в расчете на исходный образец.

Для выявления влияния методов активации были определены равновесная статическая активность по бензолу, осветляющая способность по метиленовому голубому, отражающая адсорбцию в мезопорах, и активность по йоду, характеризующая микропористость [7]. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

#### Характеристика адсорбционных параметров углеродного сорбента

Образец	Равновесная статическая активность по $C_6H_6$ (г), г/100 г	Осветляющая способность по метиленовому голубому, %	Активность по йоду
Исх. К. П.	0.55	29	8
КП- $H_2SO_4 - 415^\circ\text{C}$	1.36	37	31
КП- $H_2SO_4 - 950^\circ\text{C}$	4.96	150	42

Результаты показали, что термоокисление незначительно влияет на переходную пористость и не влияет на микропористость материала, последующая термообработка существенно влияет на появление микропор и в 5 раз увеличивают переходную пористость. Поэтому данный материал может быть использован в качестве адсорбента в области начальных значений относительного давления органических соединений.

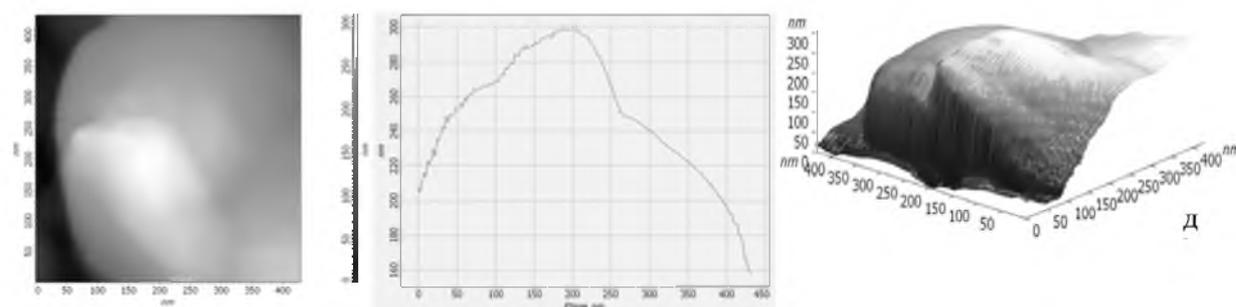
Морфология поверхности образцов исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установлены различия в структуре поверхности коксовой пыли и полученного из нее ААМ. Результаты измерений, полученные с помощью зондового микроскопа, представляли собой геометрические образцы (режим «топографии») в виде двумерных и трехмерных цифровых изображений поверхности [8, 9].

Электронная микрофотография, микропрофиль и 3D-изображение частицы коксовой пыли представлены на рис. 1.

Микрофотография и 3D-изображение исходной коксовой пыли демонстрирует достаточно гладкую поверхность образца. Микропрофиль не показывает наличия пор.

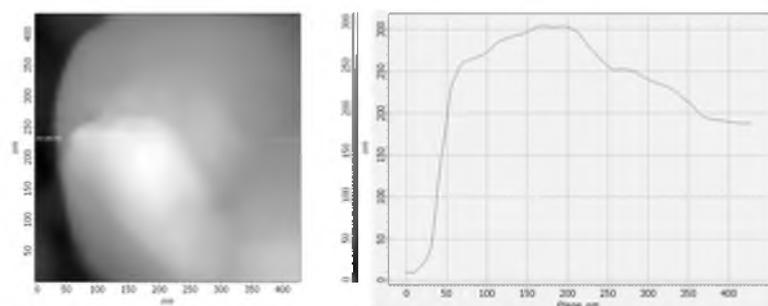
Микропрофили поверхности образца КП- $H_2SO_4 - 400^\circ C$  свидетельствует о возрастании количества и объема пор. 3D-изображение отчетливо показывает чешуйчатое строение активированного материала (Рис. 2).

Внешний вид поверхности образца КП- $H_2SO_4 - 950^\circ C$  свидетельствует о возрастании количества и объема пор. Пористость образуется в межслоевом пространстве, о чем свидетельствуют поперечный и продольный микропрофили поверхности. При повышении температуры до  $950^\circ C$  при активации, помимо углубления поверхностных пор, наблюдается еще и увеличение межпорового пространства, что позволяет судить о присутствии эффекта терморасширения (Рис. 3).



а)

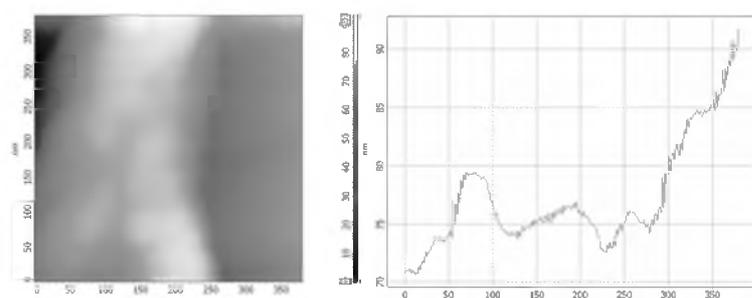
б)



в)

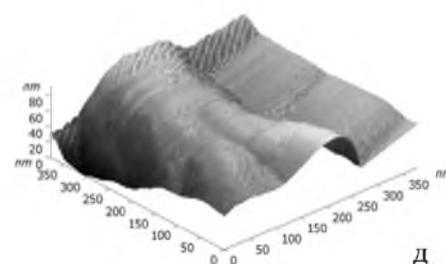
г)

Рис. 1. Электронная микрофотография (а, в), поперечный (б) и продольный (г) микропрофили, и 3D-изображение частицы исходной коксовой пыли (д)

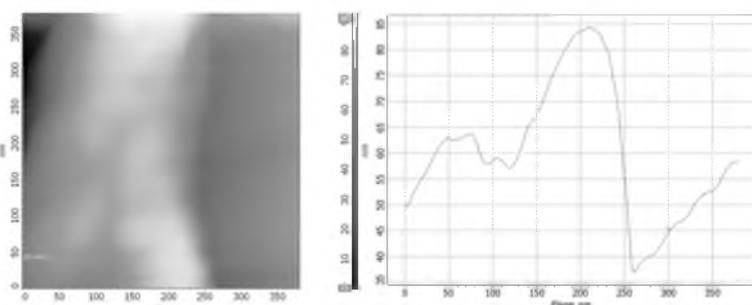


а)

б)



д)



в)

г)

Рис. 2. Электронная микрофотография (а, в), поперечный (б) и продольный (г) микропрофили, и 3D-изображение частицы КП- $H_2SO_4 - 400^\circ C$  (д)



Апробировано применение образца КП- $H_2SO_4 - 950^\circ C$  для повышения качества товарного толуола.

Одним из товарных продуктов КХП ОАО «НЛМК» является толуол. Данный продукт производится в соответствии с требованиями ГОСТ 9880-76. Настоящий стандарт устанавливает требования к каменноугольному и сланцевому толуолу, изготовленному для нужд народного хозяйства и для поставки на экспорт, согласно которому массовая доля посторонних веществ, в основном предельных углеводородов, должна составлять менее 1% [10]. В настоящее время данный показатель превышает на многих предприятиях. Поэтому для повышения качества толуола предлагается использовать адсорбционную обработку. Чистоту и качество толуола контролируют методами *газо-жидкостной* хроматографии.

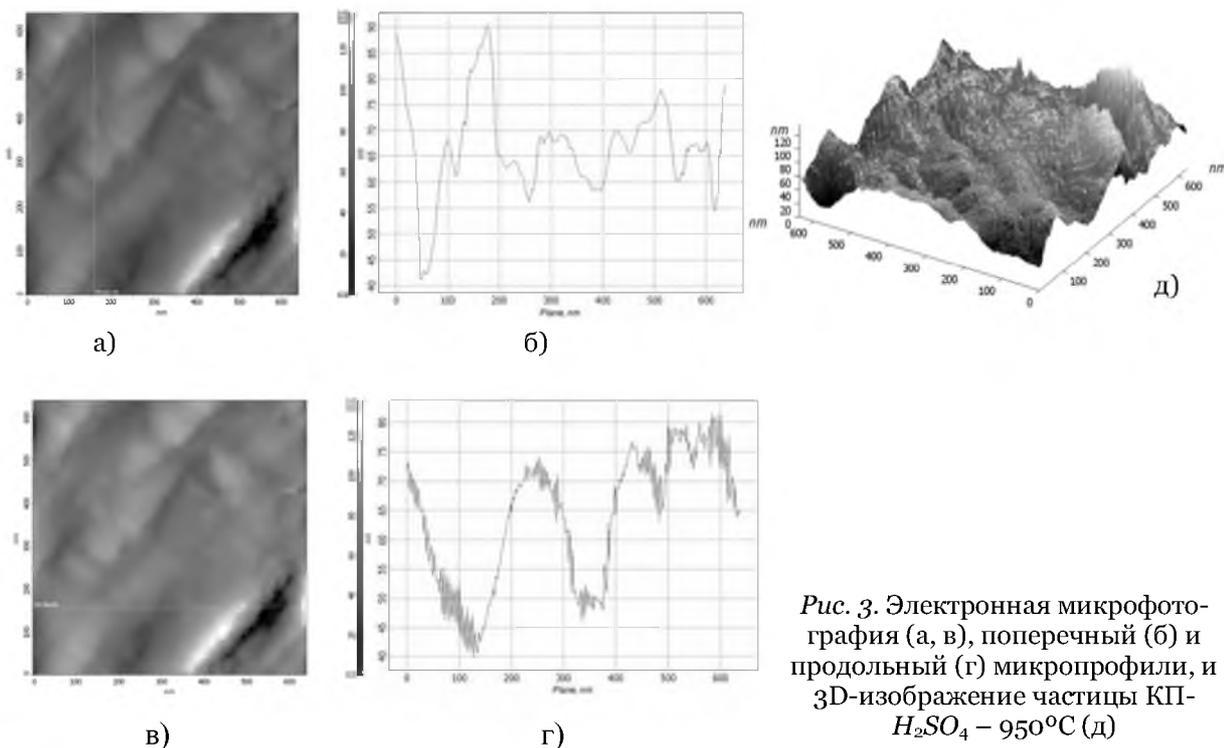


Рис. 3. Электронная микрофотография (а, в), поперечный (б) и продольный (г) микропрофили, и 3D-изображение частицы КП- $H_2SO_4 - 950^\circ C$  (д)

Для исследования селективности материала готовились растворы гептана в толуоле различных концентраций, в которые добавляли определенное количество ААМ. Адсорбционная способность материалов в растворе гептан-толуол отражена на рис. 4.

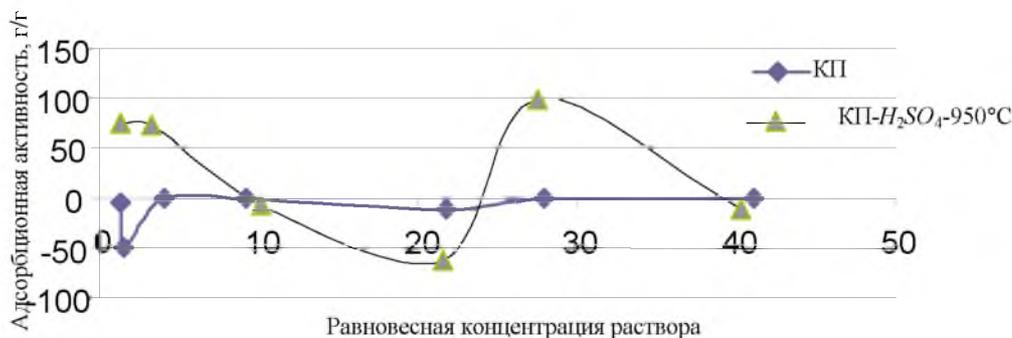


Рис. 4. Изотермы адсорбции гептана из раствора его в толуоле

Полученные изотермы показали, что в начальном интервале концентраций активированный образец адсорбирует преимущественно гептан. По графику можно предположить, что чем меньше концентрация гептана в толуоле, тем больше селективность к нему у КП- $H_2SO_4$ -950°C. Исходная коксовая пыль сорбирует преимущественно толуол.

Адсорбционно-активный материал КП- $H_2SO_4$ -950°C можно рекомендовать при очистке от примесей товарного толуола.

Для определения эффективности очистки в колбы вместимостью 50 мл наливали по 25 мл толуола и добавляли навеску сорбента (масса навески варьировалась в интервале 0-5 г/100 мг толуола). Через сутки производили отбор проб. Анализ на хроматографе «Кристалл 2000М».

По результатам хроматографического анализа определены концентрации равновесных растворов, построена зависимость остаточной концентрации предельных углеводородов от массы сорбента (рис. 5) и изотерма сорбции предельных углеводородов из товарного толуола при 200°C (рис. 6).

Из графиков видно, что кроме высокой адсорбционной ёмкости, изотерма образца КП- $H_2SO_4$ -950°C. пропорциональна количеству сорбента и имеет восходящий характер, что говорит о преимуществе физической сорбции.

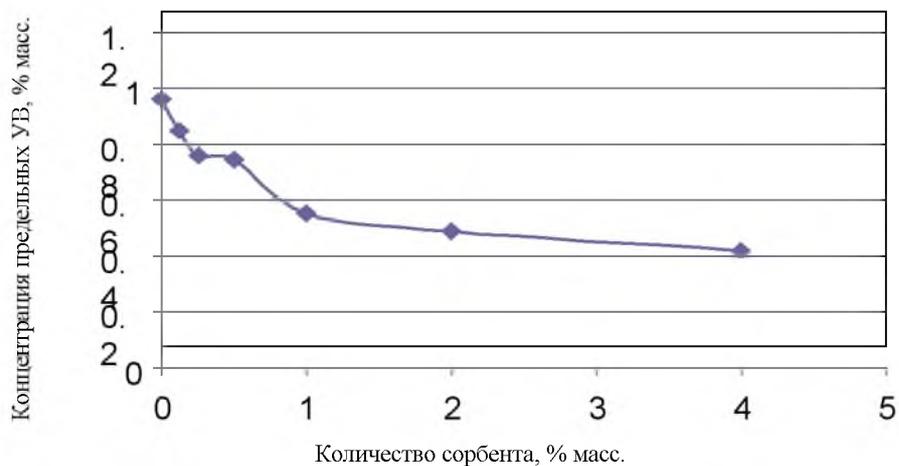


Рис. 5. Изменение содержания предельных углеводородов в зависимости от количества сорбента

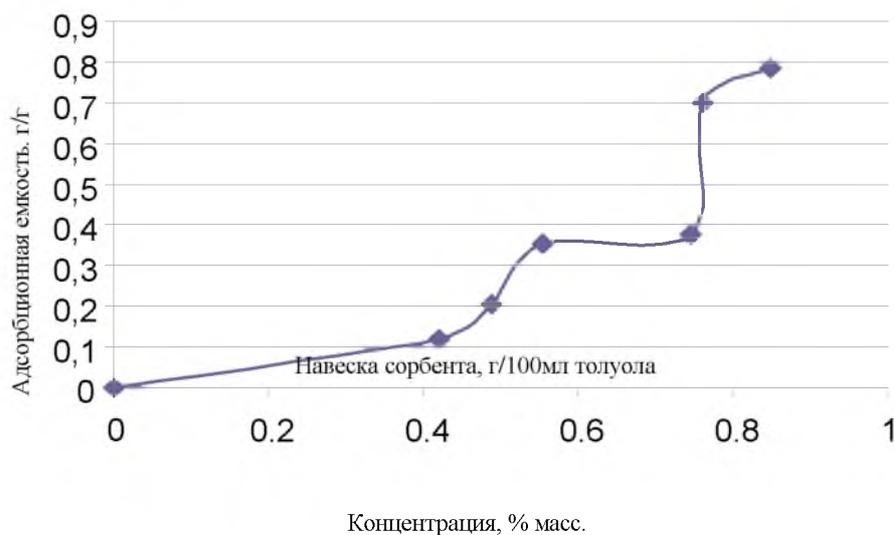


Рис. 6. Изотермы адсорбции предельных углеводородов из товарного толуола образцом КП- $H_2SO_4$ -950°C.



Для поглощения предельных углеводородов следует использовать добавку сорбента в расчете 0,5г на 100 мл толуола, т е 0,5кг на 100л толуола. Данное количество сорбента можно добавлять непосредственно в ёмкости для хранения толуола. Отбор товарного толуола следует производить через фильтрующую перегородку.

### Выводы

1. В работе рассмотрена возможность использования в качестве сырья для получения адсорбционно-активных углеродных материалов отхода коксохимического производства – мелкодисперсной коксовой пыли. Предложена технология активирования, исследованы адсорбционные свойства полученных углеродных сорбентов. Таким образом, в результате исследований предложен метод получения адсорбционно-активных материалов из коксовой пыли – отхода производства кокса.

2. Определены оптимальные условия сернокислотной термообработки при получении промежуточного продукта.

3. Доказано наличие эффекта терморасширения в активированной коксовой пыли.

4. Апробировано применение полученного углеродного материала для повышения сортности товарного толуола. Установлено, что в большей степени адсорбционно-активный материал  $KП-H_2SO_4-950^{\circ}C$  можно рекомендовать при очистке от примесей товарного толуола. Оптимальной выбрана дозировка сорбента в количестве 0.5 г на 100 мл толуола (или 0.5 кг на 100 л).

### Список литературы

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России / Под общ. ред. проф. д-ра техн. наук А.В. Тарасова. – М.: Металлургия, 2000 – 352 с.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
3. Yehaskel A. Activated carbon. Manufacture and Regeneration. - Hoyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A, 1978. – 327 p.
4. Филоненко Ю.Я., Корчагин В.А. Основы научных исследований. – Липецк: ЛЭГИ, 2006. – 88 с.
5. Андриянцева С.А., Рогатнев Р.Г., Бондаренко А.В. Термическое окисление коксовой пыли как способ повышения сорбционной активности // Экология ЦЧО РФ. – 2009. – №1 (22). – С. 9-14.
6. Кузнецов Б.Н., Щипков М.Л., Чесноков Н.В.. Получение пористых углеродных материалов высокоскоростным нагревом и предварительной химической модификацией антрацитов // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005. - № 13. – С. 521–529
7. Колышкин Д.А. Михайлова К.К. Активные угли (свойства и методы испытаний). Справочник. - Л.:ХИМИЯ, 1972. - 56 с.
8. Сеницына О.В., Яминский И.В. Зондовая микроскопия поверхности графита с атомным разрешением. // Успехи химии. – 2006. – №1. – С. 8-17.
9. Андриянцева С.А., Бондаренко А.В., Денисов И.С., Микроскопический анализ морфологии поверхности углеродных материалов // Экология ЦЧО РФ. – 2009. – №2 (23). – С. 10-18.
10. ГОСТ 9880-76. Толуол каменноугольный и сланцевый. – М., Госстандарт, 1976.

## SYNTHESIS AND QUALITY OF SORBENTS DERIVED FROM COKE DUST

**S.A. Andrijantseva**  
**A.V. Bondarenko**

Lipetsk State Technical University  
Moscowskaya St, 30, Lipetsk, 398006,  
Russia  
E-mail: Fylhbzywtdf@mail.ru

The methods of coke dust chemical activation were analyzed, and adsorption qualities of the material were determined. Overall factor experiment according to composition rotatable plan-matrix of second order for defining of sulfuric-acid formation optimal conditions was realized. It was done for getting of oxidized intermediate product. The morphology of surface forms with the application of atomic-power microscopy was examined.

On the basis of the obtained statistics the method of toluol upgrading by means of admixture absorption by active material was produced.

Key words: coke dust, acid thermo chemical activation, design of experiments, features of adsorption, atomic power microscopy, morphology of feature, upgrading of toluene.