

УДК 661.183.2 + 66.081.32

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ СФЕРИЧЕСКОЙ ГРАНУЛЯЦИИ

¹Лимонов Н.Ф., ²Глушанкова И.С., ²Фарберова Е.А., ¹Зорина Е.И.¹ОАО «Сорбент», г. Пермь;²ФГОУ «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
e-mail: irina_chem@mail.ru

Представлены результаты исследования по получению углеродных сорбентов из пористых сферических фенолформальдегидных смол (ФФС). Проведенный термогравиметрический анализ образцов ФФС, полученных при различном соотношении $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, позволил установить условия проведения карбонизации образцов и выбрать для дальнейших исследований образцы ФФС, полученные при соотношении $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 1,6\text{--}1,8$. Углеродные сорбенты получены методом многостадийной карбонизации в среде диоксида углерода при температурах 300–400°C, 500–600°C и 800°C с последующей активацией карбонизатов водяным паром при температуре 900°C. Исследованы основные характеристики образцов карбонизатов и АУ. Установлено, что из пористых ФФС могут быть получены гранулированные углеродные адсорбенты с широким диапазоном изменения параметров пористой структуры от микропористых до мезо- и макропористых.

Ключевые слова: сферическая фенол-формальдегидная смола, термическая деструкция, карбонизация, активация, пористость

PREPARATION CARBON SORBENTS FROM PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS OVAL GRANULATION

¹Limonov N.F., ²Glushankova I.S., ²Farberova E.A., ¹Zorina E.I.¹Company «Sorbent», Perm;²Federal state budgeted educational institution of high professional education «Perm National Research Polytechnic University», Perm, e-mail: irina_chem@mail.ru.

The results of the study to obtain porous carbon adsorbents of spherical phenol-formaldehyde resins (SPF). Conducted by thermal gravimetric analysis of samples of the SPF obtained at different ratios of $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ possible to establish the conditions for the carbonation of samples and selected for further study samples SPF obtained at a ratio of $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 1,6\text{--}1,8$. Carbon sorbents were prepared by a multistage carbonization medium carbon dioxide at temperatures of 300–400°C, 500–600°C and 800°C carbonizate followed by activation with steam at a temperature of 900°C. The basic characteristics of the samples carbonizate and AC. Found that porous FFC can be obtained granular carbon adsorbents with a wide range of variation of the parameters of the porous structure to a meso- microporous and macroporous.

Keywords: spherical phenol-formaldehyde resin, thermal degradation, carbonization, activation, porosity

В настоящее время в соответствии с принятым «Водным кодексом РФ» повышаются требования к инженерным сооружениям и технологическим системам очистки производственных сточных вод. Обезвреживание сточных вод, содержащих органические примеси, такие как фенолы, нефтепродукты, бензол, толуол и т.п. до требуемых нормативов (ПДКр-х) не может быть достигнуто без применения сорбционных технологий. В этой связи разработка дешевых и эффективных углеродных сорбционных материалов, получаемых на основе отходов, является актуальной технологической и экологической задачей.

Известно, что одним из источников сырья для получения углеродных адсорбентов – активных углей (АУ) – являются синтетические полимеры [1–7]. Образование полимерных отходов в России составляет более 3,0 млн т в год, из которых только 10–15 % используется вторично. Получе-

ние углеродных сорбентов при термической переработке полимерных отходов позволит не только решить проблему их утилизации, но и сократить затраты на производство АУ, расширить спектр сорбционных материалов экологического назначения.

Углеродные адсорбенты, полученные из полимерных материалов, характеризуются высокой чистотой, низкой зольностью, регулярностью строения и возможностью направленного формирования пористой структуры, что позволяет эффективно использовать их для очистки сточных вод.

Использование в качестве сырья для получения АУ сферических гранулированных полимерных материалов позволит значительно упростить технологию получения гранулированных сорбентов (ГАУ).

Известны способы получения сферических АУ из гелеобразных отработанных ионообменных смол – сульфированных сополимеров стирола и дивинилбензола [5, 7].

Способ заключается в карбонизации ионо-обменных смол в атмосфере азота при температурах от 300 до 850°C и последующей активации при температурах 900–1100°C путем добавления в атмосферу азота в небольших количествах водяного пара ($\approx$ от 1 до 3 об. %) [7].

В работах [1, 3, 6] рассмотрены особенности карбонизации и активации синтетических полимеров.

В настоящей работе представлены результаты исследований по получению сферических АУ из пористых сферических фенолформальдегидных смол (ФФС).

Цель исследования – определение закономерностей термической деструкции сферических ФФС, условий карбонизации и активации ФФС с получением эффективных углеродных сорбентов для очистки сточных вод.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения углеродных сорбентов использовали образцы фенолформальдегидных смол сферической грануляции.

Известно, что фенол-формальдегидные смолы представляют собой трехмерный полимер, структура которого зависит от соотношения фенола к формальдегиду при синтезе.

Для исследования влияния исходной структуры ФФС на формирование пористой структуры углеродных сорбентов исследовались образцы ФФС, полученные при различных соотношениях $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$. Для определения размера сфер и поверхности образцов ФФС использовали методы электронной микроскопии.

Исследования закономерностей процессов термодеструкции образцов были проведены методами

термического анализа: дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрия (ТГ), эксперименты проводили на дериватографе Q1500D в среде гелия со скоростью нагрева 10°C/мин.

Суммарный объем пор определяли по величине влагоемкости сорбента, предельный объем адсорбционного пространства – по величине адсорбции паров бензола. Объемы микропор были определены на основании анализа изотерм адсорбции бензола, полученных с использованием приборов «Сорбтома-1800», и рассчитаны на основе уравнения теории объемного заполнения микропор Дубинина–Радushkevicha.

Карбонизацию образцов проводили во вращающейся барабанной печи ретортного типа с электрообогревом и стационарной печи муфельного типа в среде диоксида углерода. Карбонизаты подвергали парогазовой активации при температуре 900°C.

Результаты исследований и их обсуждение

На первом этапе проведения работ исследованы шесть образцов ФФС, полученных при различном соотношении $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$, а также отличающихся плотностью и пористостью. Размер сферических гранул исследуемых образцов составлял от 0,2 до 1,7 мм. Основные характеристики исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Механическая прочность на истирание образцов составляла 93–98 %.

Как видно из представленных данных, пористость образцов ФФС близка к предельному объему сорбционного пространства, определенному по объему адсорбированных паров бензола. Основной объем пор сферических ФФС представлен мезопорами.

Таблица 1

Характеристика исследуемых образцов сферических ФФС

Образец	Отношение $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	Пористость, $\text{см}^3/\text{г}$	Массовая доля летучих, %	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Предельный объем сорбционного пространства, $\text{см}^3/\text{г}$
ФФС-1	1,6	0,7	49,8	0,04	0,5
ФФС-2	1,8	1,2	53,5	0,023	0,8
ФФС-3	1,8	0,8	54,5	0,04	0,87
ФФС-4	1,4	0,81	50,1	0,096	0,85
ФФС-5	1,4	0,42	51,7	0,029	0,43
ФФС-6	1,4	0,78	48,2	0,035	0,88

Результаты термогравиметрических исследований образцов ФФС в среде гелия при скорости нагрева 10 град./мин представлены в табл. 2.

Можно выделить четыре основных этапа деструкции ФФС. На первом этапе в интервале температур 25–250°C происходит выделение влаги и легко летучих соединений (ацетон, пропилен, пропанол и бутанол) с максимумом на дифференциальной

термогравиметрической кривой при температурах 130–140°C, потеря массы в этом интервале составляют 50–59% масс.

Потери массы на втором и третьем этапах деструкции незначительны. На этих стадиях при температурах от 230 до 400°C начинаются процессы карбонизации и формирования пористой структуры сорбентов. В этом интервале температур наблюдается несколько небольших эндозффектов, что

можно объяснить разрывом связей с образованием летучих компонентов CO , CH_4 . Завершение формирования каркаса структуры адсорбентов (четвертая стадия термодеструкции) протекает в широком интервале температур с четко выраженным максимумом скорости разложения при температурах 550–560 °C. Потеря массы в этом интервале составляет от 13,5 до 17% масс и сопровождается одновременно экзо- и эн-

доэффектами, причем суммарный эффект – экзотермический. Можно полагать, что на этой стадии протекают в основном реакции уплотнения и формирование полигексагональной углеродной структуры. Общая потеря массы образцов при температуре 800 °C составляет от 75 до 81%. Установлено, что при термообработке до температуры 800 °C образцы ФФС-2,4,5 и 6 подверглись разрушению или растрескиванию.

Таблица 2

Характеристика термической деструкции образцов ФФС

Наименование образца	Отношение $\text{CH}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Пористость, $\text{см}^3/\text{г}$	Стадии деструкции	Интервал температур, °C	$T_{\text{макс}}$, °C	Потеря массы по стадиям, %	Потеря массы до 280 °C, %
ФФС-1	1,6	0,7	1	25–238	138	51,25	75,33
			2	238–348	–	3,55	
			3	348–454	–	3,5	
			4	454–850	564	16,86	
ФФС-2	1,8	1,2	1	25–259	144	58,8	81,0
			2	259–346	–	35	
			3	346–450	402	4,7	
			4	450–780	560	13,5	
ФФС-3	1,8	0,8	1	25–243	134	54,8	78,3
			2	243–330	–	2,2	
			3	330–422	–	3	
			4	422–775	550	16,8	
ФФС-4	1,4	0,8	1	25–235	130	50	77
			2	235–335	–	3,3	
			3	335–435	395	5,5	
			4	435–770	555	17,36	
ФФС-5	1,4	0,42	1	25–300	132	57,5	77,5
			2	300–345	–	0,5	
			3	345–450	–	4,5	
			4	450–800	554	14,16	
ФФС-6	1,4	0,78	1	25–240	138	50	74,9
			2	240–340	–	2,16	
			3	340–435	404	45	
			4	435–785	558	18	

Из шести исследованных образцов оптимальными для получения АУ являются образцы ФФС-3 (отношение $\text{CH}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 1,8$, пористость 0,8 $\text{см}^3/\text{г}$) и ФФС-1 с соотношением $\text{CH}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 1,6$ и пористостью 0,7 $\text{см}^3/\text{г}$.

Для исследования возможности получения АУ из сферических гранул ФФС были получены укрупненные партии пористых ФФС (СФ, ПФС-1, ПФС-2) при соотношении $\text{CH}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 1,6$, а также испытывался образец ФФС-3.

Карбонизацию образцов проводили в две стадии в среде диоксида углерода, расход которого составлял 3 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Температура на первой стадии карбонизации

поддерживалась в интервале 300–400 °C, на второй – 500–600 °C. Установлено, что при проведении низкотемпературной карбонизации не происходило достаточно полного выделения летучих веществ, поэтому образцы подвергали карбонизации при температуре 800 °C. Образец СФ был карбонизован как во вращающейся печи методом многостадийной обработки, так и в стационарной печи при температуре 700 °C. Темп нагрева при этом составлял 5 °C/мин.

Характеристики полученных карбонизатов представлены в табл. 3.

Образец карбонизата К (ФФС), полученного при термодеструкции образца

ФФС-3 при температуре 800°C, обладает развитой пористой структурой (предельный объем сорбционного пространства составляет 0,82 см³/г) с достаточно высокой долей микропор.

Карбонизат СФ, полученный в стационарной печи (К-СФС), обладает большей плотностью и прочностью на истирание по сравнению с образцом СФ, карбонизованным во вращающейся печи (К-СФВ).

Таблица 3

Характеристики карбонизованных образцов ФФС

Образец	Т кар- бон., °С	Насыпная плотность, г/см ³	Выход, %		Массовая доля, %		Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	W_s , см ³
			част- ный	об- щий	золы	лету- чие			
К-СФВ	300–400	0,34	55,8	55,8	1,3	81,5	0,66	–	0,28
	500–600	0,35	61,7	34,4	2,1	37,9	0,65	–	0,4
	800	0,36	84,8			3,3	0,6	–	0,43
К-СФС	600	0,47	30	30	0,5	1,8	0,56	–	0,21
	800	0,45	92,5	27,8	0,9	–	0,68	–	0,24
К-ФФС-3	300–400	0,39	51,9	51,9	0,2	31	0,45	0,11	0,42
	500–600	0,4	70,8	36,7	0,9	9,4	0,55	0,17	0,47
	800	0,4	76,4	28,1	1,2	2,5	0,62	0,28	0,58
К-ПФС-1	300–400	0,32	30,5	30,5	0,1	25,8	0,51	–	0,15
	500–600	0,33	20,9	20,9	0,2	3,5	0,84	–	0,42
	800	0,37	19,4	19,4	0,3	1,2	0,79	–	0,31
К-ПФС-2	300–400	0,29	26,2	26,2	0,1	26,2	1,37	–	0,21
	500–600	0,3	18,3	18,3	0,2	6,3	1,49	–	0,26
	800	0,34	15,9	15,9	0,3	1,2	1,36	–	0,16

Образцы К-ПФС-1 и К-ПФС-2 существенно отличаются как от серии (СФ), так и между собой. К-ПФС-2 содержит много мелкой фракции, обладает развитой пористой структурой (суммарный объем пор составляет более 1,36 см³/г). При определении предельного объема адсорбционного пространства образцов наблюдалась высокая скорость насыщения образца бензолом, что можно объяснить развитым объемом транспортных пор. В данном случае ими являются, очевидно, макропоры. Для образцов К-ПФС-1 и К-ПФС-2 характерно снижение предельного объема сорбционного пространства и суммарного объема пор после карбонизации при температуре 800°C. Можно полагать, что это связано со значи-

тельной усадкой гранул, происходящей при температуре 600–800°C.

Карбонизованные образцы активировали водяным паром во вращающейся электропечи при температуре 900°C. Характеристики полученных АУ прогрессирующей активации при различной степени обгара представлены в табл. 4. Отмеченное у карбонизованных гранул различие в распределении характерных типов пор наблюдалось и у активных углей. Суммарный объем пор у образцов АУ-ПФС-1 и АУ-ПФС-2 достигал значительных величин (1,24 и 1,69 см³/г). Объем микропор на единицу массы сорбента соответствует лучшим промышленным образцам АУ (КАУ, АГ-3, БАУ).

Таблица 4

Характеристика углеродных адсорбентов из ФФС при различной степени обгара

Наименование показателя	АУ-СФВ			АУ-СФС			АУ-ПФС-1			АУ-ПФС-2		
	46 %	52 %	72 %	43 %	46 %	60 %	17	30	46	30	40	53
Насыпная плотность, г/см ³	0,29	0,28	0,25	0,34	0,33	0,30	0,34	0,31	0,27	0,31	0,30	0,28
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,98	1,0	1,17	0,79	0,95	0,85	0,91	1,0	1,24	1,50	1,56	1,69
W_s , см ³ /г	0,62	0,68	0,93	0,71	0,70	0,74	0,41	0,52	0,68	0,35	0,45	0,54
Объем микропор, V_{mi} , см ³ /г	–	–	0,71	–	0,58	0,54	0,28	0,37	0,55	0,21	0,29	0,36
Объем мезопор, V_{me} , см ³ /г	0,60	0,65	0,23	0,70	0,12	0,2	0,13	0,15	0,13	0,14	0,16	0,18
Равновесная активность по толуолу, мг/г							254	354	424	248	290	342

Образцы серии СФ характеризуются развитым объемом микропор, значительно превышающим объем микропор известных микропористых сорбентов на основе скорлупы кокоса (КАУ), фруктовых косточек [4]. Равновесная активность по толуолу, соответственно, значительно выше у образца АУ- ПФС-1, имеющего более развитый объем микропор.

Таким образом, проведенные исследования показали, что из пористых фенолформальдегидных смол сферической грануляции могут быть получены углеродные адсорбенты с широким диапазоном изменения параметров пористой структуры от микропористых (АУ – ПФС-3) до мезо- и макропористых (АУ – ПФС-1 и АУ – ПФС-2).

Высокая активность АУ – ПФС-1 и АУ-ПФС-2 по толуолу свидетельствует о возможности использования полученных сорбентов для очистки сточных вод от ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол, фенол и др.)

Выводы

1. На основе проведенного термогравиметрического анализа процессов деструкции образцов сферических пористых фенолформальдегидных смол, полученных при различных соотношениях $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, установлены условия проведения карбонизации образцов и выбраны для дальнейших исследований образцы ФФС, полученные при соотношении $\text{CH}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = 1,6\text{--}1,8$.

2. Разработан способ получения сферических углеродных сорбентов из ФФС методом многостадийной карбонизации в среде диоксида углерода при температурах 300–400°C, 500–600°C и 800°C с последующей активацией карбонизатов водяным паром при температуре 900°C.

3. Установлено, что из сферических ФФС при различной степени обгара при активации могут быть получены углеродные адсорбенты с широким диапазоном изменения параметров пористой структуры от микропористых до мезо- и макропористых АУ.

4. Высокая активность АУ – ПФС-1 и АУ-ПФС-2 по толуолу свидетельствует о возможности использования полученных сорбентов для очистки сточных вод от ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол, фенол и др.).

Исследования проводились в рамках работ по постановлению правительства России № 218 от 09.04.2010 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских ВУЗов и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичных производств» по теме:

«Создание высокотехнологичного адаптивного производства углеродных сорбентов и фильтрующих материалов как основы отечественной сорбционной, экологической и противогазовой техники нового поколения».

Список литературы

1. Высокоэффективные адсорбенты на основе активированного угля с высокой микропористостью: патент РФ 2378046 / Фон-Блюхер Х., Берингер Б., Гибельхаузен Я.-М. № 2007137631/15; заявл. 11.10.07; опубл. 10.01.10. Бюл. № 1 – 16 с.
2. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
3. Клушин В.Н. Углеродные адсорбенты на основе полимерсодержащих отходов / В.Н. Клушин [и др.]. – М: Биоларус, 1993. – 141 с.
4. Мухин В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин – М.: Metallurgiya, 2000. – 352 с.
5. Activated charcoal production / Ernest de Ruiter – US 10/567,794; Пат. 7662747 США, В2. Заявлено 24.07.04; Опубл. 16.02.10.
6. Laszlo K., Bota A. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 1965–1976.
7. Method of producing activated carbon particles from spent granular organic ion-exchange resin / Hasso von Blücher, Ernest de Ruiter US 08/919,429. Пат. 6184177 США, В1.; Заявлено 28.08.97; Опубл. 06.02.01.

References

1. Vysokoeffektivnyye adsorbenty na osnove aktivirovannogo uglya s vysokoy mikroporistostyu: patent RF 2378046 / Fon-Blyuher H., Beringer B., Gibelhaufen Ya.-M. 2007137631/15; yayavl. 11.10.07; opubl. 10.01.10. Byul. 1 16 p.
2. Kinle H., Bader E. Aktivnyye ugli i ih promyshlennoe primeneniye. L.: Himiya, 1984. 216 p.
3. Klushin V.N. Uglernodnyye adsorbenty na osnove polimersoderzhaschih othodov / V.N. Klushin [i dr.]. M: Biolarus, 1993. 141 p.
4. Muhin V.M. Aktivnyye ugli Rossii / V.M. Muhin, A.V. Tarasov, V.N. Klushin. M.: Metallurgiya, 2000. 352 p.
4. Activated charcoal production / Ernest de Ruiter US 10/567,794; Pat. 7662747 SShA, B2. Zayavleno 24.07.04; Opubl. 16.02.10.
5. Laszlo K., Bota A. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors // Carbon. 2000. Vol. 38. pp. 1965–1976.
6. Method of producing activated carbon particles from spent granular organic ion-exchange resin / Hasso von Blücher, Ernest de Ruiter US 08/919,429. Pat. 6184177 SShA, B1.; Zayavleno 28.08.97; Opubl. 06.02.01.
7. Method of producing activated carbon particles from spent granular organic ion-exchange resin / Hasso von Blücher, Ernest de Ruiter US 08/919,429. Pat. 6184177 США, В1.; Заявлено 28.08.97; Опубл. 06.02.01.

Рецензенты:

Пойлов В.З., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Химическая технология», ФГОУ «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь;

Дегтев М.И., д.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии, ФГОУ «Пермский государственный национальный исследовательский университет», г. Пермь.

Работа поступила в редакцию 05.12.2013.