

УДК 661.666.1

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ АДсорбЕНТ НА ОСНОВЕ САЖИ И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПЕКА

© 2023 г. П. В. Кугатов^{1,*}, Е. А. Ивашкина^{1,**}, Б. С. Жирнов^{1,***}

¹Институт нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (филиал в г. Салават), 453250 Салават, Республика Башкортостан, Россия

*e-mail: kugpv@mail.ru

**e-mail: ivashkina.zhenya1999@yandex.ru

***e-mail: jbc2@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Предложен способ получения гранулированного углеродного адсорбента, заключающийся в перемешивании суспензии сажи в растворе нафталина (в гептане) в присутствии серной кислоты. Проведенные исследования в совокупности с математической обработкой полученных результатов позволили предложить механизм образования сферических углеродных гранул из сажи и нафталина: в процессе интенсивного перемешивания в присутствии концентрированной серной кислоты из нафталина образуется связующий материал, который адсорбируется на поверхности сажевых частиц. Полученные частицы с тонким слоем связующего материала на их поверхности в поле центробежных сил слипаются, образуя более крупные частицы, которые в итоге приобретают сферическую форму и имеют размер до 5 мм. Сравнение полученных углеродных гранул (из сажи и синтетического пека) с гранулами, приготовленными путем смешения сажи и нефтяного пека, показало, что предлагаемый адсорбент имеет в 1.5–2 раза большие показатели удельной поверхности и механической прочности.

Ключевые слова: *сажа, синтетический пек, активный уголь, серная кислота, сферический углеродный адсорбент*

DOI: 10.31857/S002311772306004X, EDN: BQJCIQ

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет число исследований [1–4], направленных на получение пористых углеродных материалов на основе сажи. К преимуществам данных материалов можно отнести регулярную вторичную пористую структуру (благодаря каркасу из сажевых частиц) и низкое содержание минеральных примесей [1]. Традиционно выделяют два способа получения подобных материалов: отложение пироуглерода из газовой фазы при повышенных температурах в порах исходных сажевых частиц с последующей активацией водяным паром [3]; смешение сажи со связующим материалом с последующим формованием и карбонизацией полученных гранул [1, 4].

Первый способ предполагает более высокие эксплуатационные затраты, так как процесс отложения пироуглерода, протекающий при повышенных температурах (600–1200°C), требует высокой продолжительности, достигающей вплоть до нескольких десятков часов. Однако преимуществом данного способа является возможность по-

лучения гранул округлой формы – наиболее желаемой для гранул сорбента, применяемого в промышленности. К тому же они имеют довольно высокую прочность.

По второму способу получение гранул в виде сфер затруднительно, для формования в основном используются методы экструзии и таблетирования. При экструзии паста, представляющая собой смесь сажи, углеродного связующего и/или растворителя, выдавливается через фильеры при комнатной или повышенной температуре; конечные экструдаты образуются путем разламывания полученных жгутов. При таблетировании же сухая смесь сажи и связующего непрерывно подается в пресс-форму, на выходе из которой получают таблетки.

Следует отметить, что получение пористых углеродных материалов в виде сфер – в целом довольно сложная задача, связанная с ограниченным набором веществ и материалов, способных посредством различных методов обработки образовывать, в конечном счете, гранулы сфериче-

Таблица 1. Основные характеристики сажи, используемых для получения углеродных гранул

Параметр	Марка сажи					
	П 234	П 514	П 701	П 803	К 354	Т 900
Тип сажи	Печная	Печная	Печная	Печная	Канальная	Термическая
Средний диаметр частиц, нм	20	50	70	80	30	90
Абсорбция дибутилфилата, мл/100 г	101 ± 4	101 ± 4	65 ± 5	83 ± 7	—	—
Площадь поверхности, м ² /г	98	50	35	14–18	150	14
pH	6–8	6–8	9–11	7–9	3.7–4.5	—

ской формы. Например, применительно к углеродным материалам был адаптирован известный для получения гранулированных материалов метод, основанный на действии сил поверхностного натяжения. Согласно этому методу, на определенной стадии углеродный материал-предшественник имеет вид жидкости, которая в другой несмешиваемой с ней жидкости приобретает форму практически идеальных сфер, затвердевая, как правило, благодаря тепловому воздействию. К таким материалам можно отнести сорбенты, получаемые на основе мезофазных пексов [5] и фурурольных смол [6].

Очевидно, что в случае сажи (изначально представляющей собой твердый высокодисперсный материал) может подойти другая группа методов, основанная на получении сферических частиц из исходного материала под действием центробежных сил. В этом методе исходные частицы, находясь в поле центробежных сил, слипаются между собой, со временем образуя гранулы сферической формы. Очевидно, что частицы сажи отвечают требованию, предъявляемому к исходным частицам-зародышам и заключающемуся в как можно меньшем их размере. Однако для связывания исходных частиц в более крупные частицы и далее в гранулы необходимо связующее, распределенное равномерно по их поверхности. К тому же необходимо наличие среды (например, жидкой), которая будет способствовать не спонтанному образованию большого количества частиц неправильной формы, а постепенному росту частиц, завершающемуся образованием сферических гранул.

В данной работе предлагается способ получения сферического пористого углеродного материала под действием центробежных сил, отвечающий всем трем указанным выше требованиям: для этого готовится суспензия сажи в растворе нафталина (в углеводородном растворителе), в которую при нагреве добавляется серная кислота; далее при непрерывном перемешивании из нафталина и серной кислоты формируется аналог синтетического связующего, благодаря которому частицы сажи слепляются и образуют сферические гранулы. Целью работы является определе-

ние условий, обеспечивающих надежное получение сферических углеродных гранул с высоким выходом и характеристиками (удельная поверхность, прочность).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве наполнителя использовали сажу следующих марок: П 234, П 514, П 701, П 803, К 354, Т 900 согласно ГОСТ [7]. Данные марки сажи приведены в табл. 1.

В качестве связующего вещества использовали нафталин (с температурой плавления 80°C) в смеси с серной концентрированной кислотой (98 мас. %); гептан был взят в качестве растворителя.

Пористые углеродные гранулы были получены следующим образом. Измельченный нафталин (2.4–9.6 г) растворяли в 100 мл гептана, полученный раствор переносили в круглодонную реакционную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником. При непрерывном интенсивном перемешивании в реакционную смесь добавляли сажу в количестве 2.8–11.2 г и серную кислоту объемом 0.12–0.96 мл. Далее включали обогрев и по достижении температуры кипения гептана (98°C) выдерживали реакционную смесь в течение 1–4 ч. Полученный твердый продукт отделяли фильтрованием от раствора и далее сушили в токе азота при температуре около 250°C в течение 2 ч. По окончании эксперимента взвешивали полученный продукт, в основном представленный гранулами округлой формы размером 0.315–1.0 мм (в продукте находилось некоторое количество гранул диаметром вплоть до 5 мм), и определяли выход полученного в процессе связующего материала:

$$Y = \frac{m_{\text{тп}} - m_{\text{с}}}{m_{\text{н}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{тп}}$ — масса полученного твердого продукта после сушки%, г; $m_{\text{с}}$ — масса добавленной сажи, г; $m_{\text{н}}$ — масса добавленного нафталина, г.

В отдельной серии экспериментов проводили промывку твердого продукта после стадии фильтрования чистым гептаном до полного удаления

следов нафталина. После высушивания полученного продукта при температуре около 110°C до постоянной массы также определяли выход связующего материала.

Заключительной стадией получения углеродного адсорбента являлась стадия карбонизации, которую проводили в токе азота (расходом около 50 см³/мин) внутри кварцевой трубки при температуре 800°C в течение 1 ч.

Для полученных углеродных гранул определяли удельную поверхность и механическую прочность гранул на сжатие.

Удельную поверхность находили по методу БЭТ путем обработки изотермы адсорбции бензола динамическим методом. Данный метод измерения изотермы заключается в пропускании через навеску исследуемого пористого материала адсорбтива с точно установленной концентрацией в потоке азота, который в условиях измерения изотермы (20°C) обладает практически нулевой сорбируемостью. Данная газовая смесь пропускается через навеску материала до установления равновесия, которое фиксируется путем взвешивания навески на аналитических весах; в результате также напрямую устанавливается масса поглощенного адсорбата. В работе [8] показано, что результаты, полученные данным динамическим методом, находятся в хорошем совпадении с результатами, полученными на статических установках.

Механическую прочность гранул на раздавливании измеряли на приборе “Прочномер ПК-1”; за результат испытания принимали среднеарифметическое значение 25 результатов разрушения гранул.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе предлагаемого в настоящей работе метода получения пористого углеродного материала на основе сажи в виде сферических гранул лежит тот факт, что в условиях интенсивного перемешивания в поле центробежных сил из раствора (а именно, из нафталина) в присутствии серной кислоты синтезируется полимерный связующий материал. Этот материал тут же адсорбируется на поверхности сажевых частиц; в условиях перемешивания эти частицы при непрерывном образовании связующего слепляются в более крупные частицы, которые в конечном итоге приобретают сферическую форму.

Образование полимерного связующего в данном случае аналогично получению синтетических пеков из нафталина в присутствии кислотного катализатора [9]. Данный метод был в свое время разработан японскими исследователями с целью получения мезофазных волокнообразующих пеков. В своих работах в качестве катализа-

торов они использовали кислоты Льюиса (AlCl₃, HF·BF₃). В случае же серной кислоты химический процесс, по-видимому, представляет собой образование ди-, три- и тетра нафталинсульфокислот и/или продуктов их конденсации.

Предположение об образовании связующего материала экспериментально подтверждается тем, что: во-первых, в процессе сушки при температурах 110–250°C (в воздушной и азотной среде), а также при прокалке 800°C (в азотной среде) синтезированный продукт (без учета массы сажи) не разлагался без остатка. Это отчетливо видно по материальному балансу процесса. Во-вторых, гранулы, полученные после прокалки, имеют довольно высокую прочность, достигающую до нескольких мегапаскалей, что невозможно без участия достаточного количества связующего материала.

Первой задачей настоящей работы было определение параметров, при которых реакция протекает в кинетическом режиме, а именно, не зависит от интенсивности перемешивания. Для этого проводили серию экспериментов с разным числом оборотов мешалки (200–1200 об/мин) и различным количеством добавленной кислоты (0.1–0.4 мл H₂SO₄ на 1 г нафталина). Согласно полученным результатам, с увеличением числа оборотов мешалки выход связующего материала увеличивается с 8 до 12% и с 36 до 52% для количеств добавленной кислоты 0.1 и 0.4 мл/г соответственно. При этом наибольший рост наблюдается на начальном участке (до 500 об/мин), а при дальнейшем увеличении числа оборотов мешалки увеличение выхода незначительно, поэтому можно принять, что при 500 об/мин процесс будет протекать в кинетической области. В остальных экспериментах этот параметр поддерживали на данном уровне.

В ходе предварительных экспериментов проверили полноту удаления нафталина из твердого продукта путем его многократной промывки гептаном. Результаты показали, что выход связующего материала получается таким же, как и при отгонке нафталина в токе азота при температуре 250°C.

С целью изучения кинетики процесса проводились эксперименты продолжительностью от 1 до 4 ч и разным количеством добавленной кислоты (0.1; 0.2 и 0.4 мл/г нафталина). Другие параметры поддерживались постоянными: температура процесса 98°C, сажа П 701 в количестве 2.8 г на 100 мл растворителя. Согласно результатам, представленным на рис. 1, выход связующего материала зависит как от продолжительности процесса, так и от количества добавленной кислоты. Так, с увеличением времени перемешивания от 1 до 4 ч выход связующего увеличивается с 10 до 20% (для количества кислоты 0.1 мл/г) и с 35 до 70% (для количества кислоты 0.4 мл/г). Стоит от-

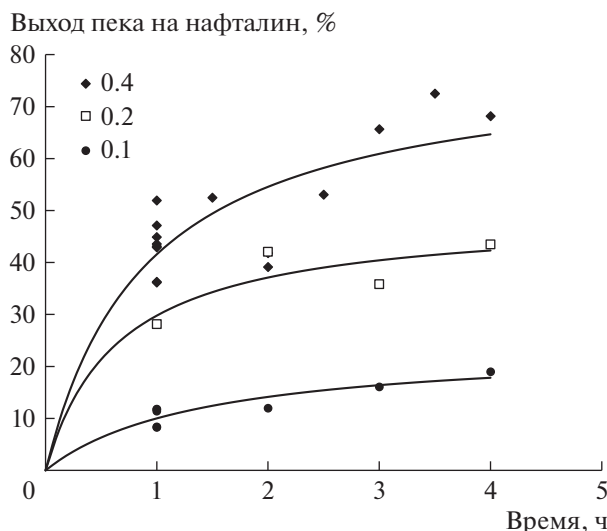


Рис. 1. Зависимость выхода связующего материала от продолжительности процесса (количество добавленной кислоты 0.1; 0.2 и 0.4 мл/г нафталина).

метить, что сходимость методики проверяли при наибольшем соотношении кислота/нафталин и времени перемешивания 1 ч. Данные, приведенные на рисунке, показывают, что разброс точек достаточно велик, однако он становится значительно меньше при более низких концентрациях кислоты в системе (0.1 и 0.2 мл/г).

Очевидно, что важной задачей является подбор кинетического уравнения для описания процесса и определение его констант. Для этого рассмотрим протекающую химическую реакцию упрощенно, как:



Для описания данной реакции может быть предложено следующее уравнение скорости

$$W = kC_{\kappa}^0 C_{\text{н}}, \quad (3)$$

где k — кажущаяся константа скорости химической реакции при данной температуре, л/(моль · с); C_{κ}^0 — начальная концентрация кислоты, моль/л; $C_{\text{н}}$ — концентрация нафталина, моль/л.

Концентрация нафталина $C_{\text{н}}$ в момент времени τ определяется по формуле

$$C_{\text{н}} = C_{\text{н}}^0 \left(1 - \frac{Y}{100}\right), \quad (4)$$

где Y — это выход связующего материала, рассчитанный по формуле (1).

На основе уравнения (3) составляем дифференциальное уравнение скорости реакции

$$-\frac{dC_{\text{н}}}{d\tau} = kC_{\kappa}^0 C_{\text{н}}. \quad (5)$$

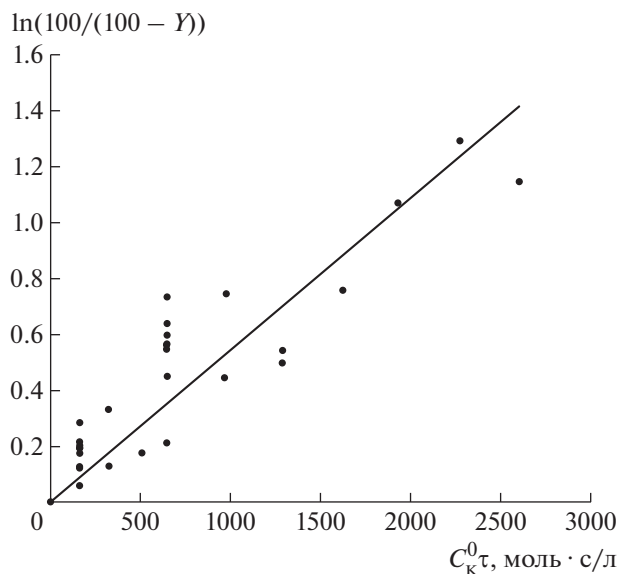


Рис. 2. Линеаризованная форма зависимости выхода связующего материала от продолжительности процесса.

Интегрируя последнее выражение, получаем линейную форму интегрального уравнения скорости реакции:

$$\ln \left(\frac{C_{\text{н}}^0}{C_{\text{н}}} \right) = kC_{\kappa}^0 \tau. \quad (6)$$

С учетом выражения (4) отношение, стоящее в левой части уравнения (6) под знаком логарифма, может быть выражено через выход связующего материала Y . Тогда уравнение (6) будет иметь вид

$$\ln \left(\frac{100}{100 - Y} \right) = kC_{\kappa}^0 \tau. \quad (7)$$

Рассчитывая логарифм, стоящий в левой части уравнения (7), можно получить приведенные выше экспериментальные данные в линеаризованной форме (рис. 2), откуда находим величину константы $k = 5.44 \times 10^{-4}$ л/(моль · с).

Стоит отметить, что C_{κ}^0 представляет из себя величину, которая не включена в константу k , так как в ходе экспериментов она может быть легко измерена. В ходе обработки экспериментальных данных, в том числе представленных на рис. 1, а также полученных с разными марками саж, установлено, что расположение экспериментальных точек на линеаризованной форме графика получается аналогичным рис. 2. Это говорит о том, что удельная поверхность конкретной сажи не влияет на выход связующего материала. Однако стоит отметить, что в целом присутствие такого высокодисперсного материала, как сажа, с высокой поверхностью в реакционном объеме, способствует образованию связующего материала из нафтали-

Таблица 2. Характеристики углеродных адсорбентов, полученных из сажи, нефтяного пека и нафталина

Параметр	Адсорбент из сажи и нефтяного пека	Адсорбент из сажи и синтетического пека (из нафталина)
Форма гранул	Таблетки, экструдаты	Гранулы сферической формы
Размер гранул, мм	2–10	0.315–5.0
Удельная поверхность, м ² /г	70–110	95–180
Прочность на сжатие, МПа	2–3	2–5

на. Последнее подтверждено экспериментами без сажи, по результатам которых выход связующего материала оказался близким к нулю.

Зная количество взятых сажи и нафталина, а также выход связующего материала в процессе, можно рассчитать процентное содержание последнего в полученных углеродных гранулах композита. Проведенные ранее исследования [1] показали, что гранулы углеродного адсорбента на основе сажи и нефтяного пека имеют высокие показатели удельной поверхности и механической прочности, если исходные нефтяной пек и сажа взяты в соотношении 20/80–40/60 (наилучшее соотношение 30/70). Руководствуясь тем же принципом, с помощью найденной константы k можно получать углеродные композиты из сажи и нафталина таким образом, чтобы в них после отгонки нафталина процентное содержание связующего материала также находилось в пределах 20–40%.

В заключение можно провести сравнение углеродных адсорбентов, полученных в работах [1] из сажи и нефтяного пека с образцами, представленными в настоящей работе. Поскольку в исследуемых гранулах связующий материал представляет собой синтетический пек, образованный одновременно с процессом перемешивания в суспензии с сажевыми частицами, то качество перемешивания будет превосходить качество обычного механического перемешивания сажи и нефтяного пека, поэтому от полученного конечного материала

можно ожидать улучшенных свойств поверхности и прочности. Это предположение подтверждается данными табл. 2, из которой видно, что адсорбенты из сажи и синтетического пека обладают удельной поверхностью и механической прочностью, в 1.5–2 раза превышающей аналогичные показатели для адсорбентов, приготовленных на основе нефтяного пека.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kugatov P.V., Zhirnov B.S.* // J. Porous Mater. 2013. V. 20. № 4. P. 875.
2. *Yue Z., Economy J.* // Microporous Mesoporous Mater. 2006. V. 96. № 1–3. P. 314.
3. *Суrowикин В.Ф., Суrowикин Ю.В., Цеханович М.С.* // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI (51). № 4. С. 111.
4. *Федоров Н.Ф.* // Рос. хим. журн. 1995. Т. XXXIX (39). № 6. С. 73.
5. *Watanabe K., Ishihara T., Sakaguchi Y.* Method for activating infusibilized pitch beads. Pat. 5236688 US. 1993.
6. *Цивадзе А.Ю., Гурьянов В.В., Петухова Г.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. Т. 47. № 5. С. 508.
7. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины.
8. *Rubinshtein A.M., Afanasyev V.A.* // Bull. Acad. Sc. USSR. Division chem.sc. 1956. V. 5. № 11. P. 1329.
9. *Mochida I., Korai Y., Ku C.-H., Watanabe F., Sakai Y.* // Carbon. 2000. V. 38. № 2. P. 305.