

Изобретение относится к химической технологии, конкретно к способам получения углеродных сорбентов, и может быть использовано при производстве сорбентов - ионообменников и катализаторов на основе окисленных углей.

Известен "классический" способ окисления углей воздухом, состоящий в том, что через трубку с активированным углем, помещенную в печь, пропускают воздух при температуре 400-450°C в течение 20-30 ч [1]. Такой способ малопроизводителен из-за длительности технологического процесса и мало пригоден при производстве окисленных углей в промышленном масштабе.

Известен способ получения катионита, заключающийся в том, что активный уголь подвергают окислению азотной кислотой при нагревании с последующей термической обработкой продукта при 250-270°C в атмосфере инертного газа, преимущественно азота [2]. Данная технология экономически нецелесообразна из-за необходимости применения дорогостоящих химикатов и сложности утилизации отходов.

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности является способ получения ионообменных материалов, включающий окисление активированного древесного угля влажным воздухом, подаваемым со скоростью 5 л/ч на 1 г угля, в течение 25-30 ч при 410-430°C [3]. Недостатком способа является длительность процесса окисления, узкий температурный интервал и низкий выход целевого продукта (менее 50%).

При указанных способах окисления практически всегда получают полифункциональные катионообменники с широким набором поверхностных функциональных групп. Получить в процессе окисления угли с преобладанием одних каких-то функциональных групп, как правило, не удается. Предложенное изобретение поможет выявить оптимальные условия для получения углеродных катионитов с преимущественным содержанием функциональных групп определенного типа.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разработка способа получения окисленного угля, обеспечивающего при оптимальных режимах технологического процесса (температурном и временном) максимально возможное количество на поверхности окисленных углей кислородсодержащих групп различного характера (сильнокислотных, слабокислотных карбоксильных и фенольных).

Предлагаемый способ позволяет достичь технического результата, заключающегося в повышенном выходе окисленного угля, содержащего максимальное количество определенных поверхностных кислотных групп, и сокращении технологического процесса за счет выбора оптимальных режимов окисления.

Сущность предлагаемого способа заключается в том, что в известном способе получения окисленного угля, включающем термообработку активированного углеродного материала влажным воздухом, согласно изобретению, процесс термической обработки ведут при температуре 390-470°C в течение 1-12 ч.

В частных случаях выполнения способа окисление ведут в более узких температурно-временных диапазонах в зависимости от требуемых свойств окисленного угля. Так, для получения окисленного угля с повышенным содержанием фенольных групп термообработку ведут при 440-470°C в течение 1-3 ч, для получения угля с повышенным содержанием сильнокислотных групп термообработку ведут при 390-410°C в течение 5-11 ч, увеличение содержания слабокислотных групп на поверхности угля достигается при 390-420°C в течение 1-5 ч.

Таким образом, для обеспечения заданных свойств окисленных углей, используемых в качестве сорбентов, необходимы соответствующие температурно-временные режимы окисления.

При определении оптимальных режимов термообработки были выбраны ограничительные параметры, в частности:

а) материал должен обладать эффективной статической обменной емкостью (COE-Rm) не менее 1,3 мэкв/г при величине обгара не более 33%;

б) материал должен обладать эффективной обменной емкостью сильнокислотных групп (SOE-Rm), слабокислотных групп (WOE-Rm) и фенольных групп (POE-Rm) не менее 0,5 мэкв/г при обгаре не более 33%.

В доступных источниках информации не найдено описаний способов получения окисленного угля, характеризующихся совокупностью отличительных признаков предлагаемого изобретения. Поэтому предлагаемое техническое решение соответствует критерию изобретения "новизна".

Анализ известных способов получения углеродных сорбентов показал, что предлагаемые температурно-временные режимы по отдельности встречаются в описаниях технологических процессов, однако зависимость между вышеуказанными свойствами углеродных сорбентов и предлагаемыми режимами окисления из литературы неизвестна, что позволяет сделать вывод о творческом характере решения.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения, приведены в примерах и таблицах.

Пример 1. 50 г активированного угля марки КАУ (из дробленой фруктовой косточки) загружают в кварцевый реактор и помещают в горизонтальную электрическую печь. Через реактор пропускают влажный воздух, подаваемый с постоянной скоростью (~18 л/ч), при  $T=390^\circ$  и в течение 12 часов. Через равные промежутки времени (1 час) отбирают пробы для определения величины обгара и COE, SOE, WOE, POE.

Примеры 29. Все операции аналогичны примеру 1, за исключением температуры окисления, которую постепенно повышают от опыта к опыту на 10°C (до 470°C).

Полученные данные сведены в табл. 1-5.

В табл. 1 представлены данные по степени обгара угля в процессе окисления в процентах.

Из табл. 2 видно, что для получения сорбента с максимально возможной эффективной обменной статической емкостью COERm (массовый выход  $Rm=(100-\omega)/100$ , где  $\omega$  - величина обгара угля, %) процесс следует вести при температуре 390-410°C в течение 6-11 часов. Брать время более 11 часов технологически невыгодно.

Из табл. 3 видно, что для получения угля с максимально возможной эффективной емкостью по сильнокислотным группам SOE-Rm окисление следует вести при температуре 390-410°C в течение 5-11 ч.

Из табл. 4 следует, что для получения окисленного угля с максимально возможной эффективной емкостью по слабокислотным группам WOE-Rm следует вести при температуре 390-420°C и времени 15 ч.

Из табл. 5 следует, что для получения угля с максимально возможной эффективной емкостью по фенольным группам POE-Rm процесс окисления следует вести при температуре 440-470°C в течение 13 ч.

Как следует из приведенных в таблицах данных, предложенный способ позволяет выбрать режим окисления угля для получения сорбента с определенным значением катионообменной емкости, с варьированием содержания тех или

иных кислородсодержащих кислотных группировок на поверхности.

Поскольку успешному развитию современной сорбционной техники в значительной степени способствует постоянное повышение качества активных (в том числе и окисленных) углей, обусловленное усовершенствованием способов его производства, следует полагать, что данное изобретение может послужить основой создания промышленной технологии производства углеродных катионитов с воспроизводимыми эксплуатационными характеристиками.

Источники информации

1. Тарковская И.А. Окисленный уголь. - Киев: Наукова думка, 1981 г., с. 165-168.
2. Авторское свидетельство СССР № 567666 по кл. C01B31/16, B01J1/22, опубл. в Бюл. № 29 за 1977 г.
3. Тарковская И.А., Горбенко Ф.П., Шевченко С.И. Очистка реактивов высокоизбирательным катионообменником - окисленным углем - "Методы анализа химических реактивов и препаратов", 1967, № 14, с. 28-33 (прототип).

Таблица 1

Температура	Величина обгара в процентах.											
	Время, час											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
390	13,04	11,87	11,04	12,06	13,98	14,79	15,68	16,43	17,86	18,42	18,98	21,34
400	10,02	11,87	13,44	14,79	15,96	16,98	17,89	18,70	19,42	20,07	20,65	22,50
410	7,08	11,88	15,93	19,41	22,42	25,06	27,38	29,45	31,30	32,96	34,47	36,32
420	4,26	11,88	18,34	23,82	28,59	32,76	36,43	39,69	42,61	45,23	47,61	49,46
430	1,54	11,88	20,59	28,05	34,49	40,11	45,07	49,46	53,39	56,92	60,11	61,96
440	0	11,88	22,79	32,10	40,14	47,15	53,32	58,79	63,67	68,06	75,63	77,48
450	0	11,88	24,89	35,98	45,54	53,88	61,21	67,70	73,49	78,69	83,39	85,24
460	0	11,89	26,91	39,71	50,73	60,33	68,76	76,23	82,88	88,86	94,25	96,1
470	0	11,89	28,89	43,69	55,73	67,38	75,75	83,03	91,06	98,60	100	100

Таблица 2

Эффективная статическая обменная емкость (COE • Rm) (мэкв./г).

Температура	Время, час											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
390	0,9181	1,0135	1,1089	1,2043	1,2997	1,3951	1,4905	1,5859	1,6813	1,7767	1,8721	1,9274
400	0,9701	1,0355	1,1009	1,1663	1,2317	1,2971	1,3625	1,4279	1,4933	1,5587	1,6241	1,6895
410	1,0221	1,0575	1,0929	1,1283	1,1637	1,1991	1,2345	1,2699	1,3053	1,3407	1,3761	1,4115
420	1,0741	1,0795	1,0845	1,0903	1,0957	1,1011	1,1065	1,1119	1,1173	1,1227	1,2810	1,1335
430	1,1261	1,1015	1,0769	1,0523	1,0277	1,0031	0,9785	0,9539	0,9293	0,9047	0,8801	0,8555
440	1,1781	1,1235	1,0689	1,0143	0,9597	0,9051	0,8505	0,7959	0,7413	0,6867	0,6321	0,5775
450	1,2301	1,1455	1,0609	0,9763	0,8917	0,8071	0,7225	0,6379	0,5533	0,4687	0,3841	0,1592
460	1,2821	1,1675	1,0529	0,9388	0,8237	0,7091	0,5945	0,4799	0,3653	0,2507	0,1361	0,0215
470	1,3341	1,1455	1,0449	0,9008	0,7557	0,6111	0,4665	0,3219	0,1773	0,0327	-	-

Наиболее технологически выгодный интервал при T = 390 - 410°C и τ 6-11 ч (брать время более 11 часов технологически не выгодно)

Эффективная обменная емкость сильнокислотных групп (SOE · Rm) (мэкв/г).

Таблица 3.

Температура	Время, час											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
390	0,293	0,354	0,413	0,473	0,532	0,594	0,654	0,710	0,780	0,695	0,739	0,941
400	0,309	0,353	0,395	0,437	0,478	0,519	0,559	0,600	0,610	0,679	0,719	0,746
410	0,325	0,352	0,378	0,403	0,427	0,450	0,472	0,494	0,515	0,536	0,557	0,573
420	0,341	0,352	0,362	0,371	0,379	0,387	0,393	0,400	0,405	0,410	0,416	0,422
430	0,357	0,352	0,347	0,342	0,336	0,329	0,322	0,316	0,309	0,302	0,294	0,295
440	0,365	0,352	0,333	0,314	0,296	0,277	0,260	0,242	0,225	0,208	0,166	0,160
450	0,352	0,352	0,319	0,288	0,259	0,231	0,204	0,170	0,152	0,128	0,104	0,096
460	0,352	0,352	0,306	0,264	0,225	0,188	0,154	0,122	0,091	0,061	0,033	0,023
470	0,352	0,352	0,294	0,242	0,194	0,151	0,111	0,078	0,051	0,011	0	0

Наиболее технологически выгодный интервал при T = 390 - 410°C и времени  $\tau$  = 5 - 11 ч.

Таблица 4

Количество слабокислотных карбоксильных групп (WOE · Rm) (мэкв/г).

Температура	Время, час											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
390	0,768	0,705	0,638	0,568	0,531	0,510	0,354	0,401	0,355	0,311	0,268	0,225
400	0,669	0,617	0,568	0,520	0,480	0,440	0,310	0,360	0,320	0,280	0,240	0,200
410	0,580	0,530	0,480	0,440	0,410	0,370	0,304	0,320	0,290	0,270	0,250	0,220
420	0,500	0,440	0,435	0,398	0,367	0,319	0,298	0,279	0,262	0,246	0,233	0,219
430	0,382	0,352	0,328	0,306	0,287	0,269	0,254	0,240	0,227	0,215	0,204	0,193
440	0,269	0,264	0,255	0,246	0,236	0,225	0,213	0,201	0,189	0,176	0,142	0,108
450	0,150	0,176	0,188	0,192	0,191	0,185	0,174	0,162	0,146	0,128	0,108	0,088
460	0,031	0,088	0,123	0,143	0,151	0,149	0,139	0,122	0,093	0,072	0,041	0,010
470	0	0	0,065	0,094	0,111	0,113	0,103	0,082	0,046	0,017	0	0

Наиболее технологически выгодный интервал при T = 390 - 420°C и времени  $\tau$  = 1 - 5 ч.

Эффективная обменная емкость фенольных групп (POE · Rm) (мэкв/г).

Таблица 5

Температура	Время, час											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
390	0	0	0.048	0.134	0.222	0.309	0.398	0.486	0.575	0.663	0.751	0.787
400	0.008	0.066	0.138	0.208	0.270	0.42	0.408	0.473	0.536	0.599	0.662	0.701
410	0.116	0.176	0.231	0.282	0.318	0.376	0.418	0.458	0.498	0.536	0.573	0.579
420	0.248	0.286	0.319	0.348	0.373	0.395	0.415	0.334	0.450	0.466	0.479	0.493
430	0.388	0.396	0.402	0.405	0.404	0.404	0.402	0.398	0.393	0.388	0.381	0.379
440	0.528	0.506	0.480	0.454	0.0428	0.403	0.378	0.353	0.328	0.303	0.243	0.229
450	0.663	0.617	0.541	0.494	0.442	0.392	0.344	0.299	0.255	0.213	0.172	0.155
460	0.797	0.727	0.624	0.529	0.448	0.372	0.302	0.236	0.175	0.117	0.062	0.042
470	0.931	0.837	0.701	0.564	0.454	0.352	0.260	0.173	0.095	0.021	0	0

Наиболее технологически выгодный интервал при T = 440 - 470°C и времени  $\tau$  = 1 - 3 ч.