

## ПОВЫШЕНИЕ СОРТНОСТИ ТОВАРНОГО ТОЛУОЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ СОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

С.А. Андриянцева, А.В. Бондаренко

*Кафедра «Химическая технология», ФГБОУ ВПО «Липецкий государственный  
технический университет», г. Липецк; Fylhbzywtdff@mail.ru*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** качество товарного толуола; коксовая пыль; термохимическая активация; углеродные сорбенты.

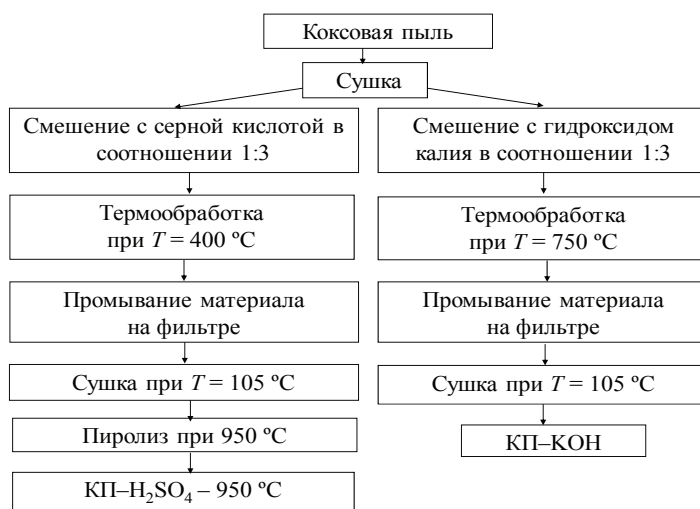
**Аннотация:** Разработана методика получения углеродных сорбентов путем термохимической активации коксовой пыли, являющейся отходом коксохимического производства. Предложено применение полученных материалов для повышения сортности товарного толуола путем снижения в нем количества примесей предельных углеводородов.

---

Одним из товарных продуктов коксохимического производства Новолипецкого металлургического комбината является толуол, образующийся в процессе коксования и извлекаемый из коксового газа в виде компонента сырого бензола последующей ректификацией. Данный продукт производится в соответствии с требованиями ГОСТ 9880–76 [1], согласно которым массовая доля посторонних веществ в толуоле (в основном предельных углеводородов) должна составлять менее 1 %, что превышает на многих предприятиях. Для получения продукта высокого качества необходима дополнительная доочистка. Используемый в настоящее время способ азеотропной перегонки при доочистке [2] отличается сложностью аппаратного оформления, длительностью проведения процесса и дороговизной реактивов. Поэтому для улучшения качества продукта предлагается использовать дополнительную адсорбционную обработку толуола материалами, полученными путем термохимической активации углеродсодержащих отходов коксохимического производства.

В качестве сырья для получения углеродных материалов, применяемых для повышения сортности товарного толуола, была использована коксовая пыль (КП), являющаяся отходом коксохимического производства и представляющая собой мелкодисперсный гидрофобный материал зольностью 8–13 %. Коксовую пыль подвергали активации серной кислотой и гидроксидом калия с дальнейшей термообработкой для развития пористости и придания сорбционных свойств [3, 4]. Принципиальная технологическая схема способов получения углеродных сорбентов методами термохимической активации коксовой пыли представлена на рис. 1.

При реализации вышеуказанной технологии из отхода коксохимического производства было получено несколько видов относительно дешевых сорбентов, обладающих адсорбционными и структурными характеристиками, близкими к некоторым промышленным активным углям [6]: материал высокотемпературной



**Рис. 1. Принципиальная технологическая схема способов получения углеродных сорбентов**

сернокислотной обработки, позволяющей увеличить межслоевое пространство (образец КП–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 950 °C); материал щелочной обработки, обладающий селективностью к отдельным классам углеводов (образец КП–КОН). Кроме того, для полученных материалов после их использования может разрабатываться система утилизации, а не регенерации.

Авторами предлагается использование данных материалов в рамках коксохимического предприятия в качестве сорбентов, селективных к примесям предельных углеводов в товарном толуоле для последующего повышения его сортности. Начальным этапом исследований по изучению селективности полученных материалов определили адсорбцию гептана из растворов его в толуоле рефрактометрическим методом. Изотерму сорбции строили методом конечного объема, изменяя концентрацию растворов в интервале 10–90 масс. %. На основании результатов вышеизложенного эксперимента углеродные материалы КП–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 950 °C и КП–КОН рекомендовали в качестве сорбентов, селективных к предельным углеводородам.

Хроматографическое определение примесей предельных углеводов в товарном толуоле проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» при условиях, указанных ниже.

Температура, °C .....	200
Скорость нагрева, °C/мин .....	5
Температура, °C: колонки .....	100
детектора .....	200
испарителя .....	25
Объем пробы, мкл .....	1
Длина газохроматографической колонки, м .....	69
Продолжительность анализа, мин .....	30

Далее определяли содержание примесей по площади пиков компонентов анализируемого продукта. Исследование влияния количества углеродных сорбентов на показатели качества товарного толуола проводили методом постоянной концентрации, варьируя массу навески. Образцы толуола с углеродными сорбентами герметично закрывали и выдерживали в течение суток. Хроматографичес-

ким анализом полученных равновесных растворов определяли их состав и, используя данные по исходному толуолу, рассчитывали концентрацию компонентов примесей в массовых процентах. После чего определяли адсорбционную емкость по формуле

$$a = \frac{(C_H - C_K)V\rho 0,01}{m},$$

где  $C_H$ ,  $C_K$  – концентрация компонентов в исходном толуоле и анализируемой пробе соответственно, г/мл;  $V$  – объем толуола, мл;  $\rho$  – плотность толуола, г/см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески сорбента, г [7].

Для исследования селективности образцов углеродных материалов КП–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 950 °С и КП–KOH к предельным углеводородам на примере адсорбции гептана из растворов его в толуоле строили изотерму сорбции методом конечного объема, изменяя концентрацию растворов в интервале 10–90 % (рис. 2).

Изотермы указывают на то, что углеродные сорбенты адсорбируют преимущественно гептан в начальном интервале концентраций, что подтверждает их селективность по отношению к предельным углеводородам в разбавленных растворах. Термохимическая обработка позволяет увеличить селективность к исследуемым веществам за счет изменения характера поверхности и приобретения материалами дополнительной пористости. Исходная коксовая пыль сорбирует преимущественно толуол.

Для исследования эффективности адсорбционной очистки товарного толуола, выполнено количественное определение примесей предельных углеводородов газохроматографическим методом. Полученные результаты приведены на рис. 3 и в табл. 1.

Исследование влияния количества углеродных сорбентов на показатели качества толуола проводили методом постоянной концентрации, варьируя массу навески, которая составляла соответственно 4; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,125 г/100 мл толуола. Образцы толуола с сорбентами герметично закрывали и выдерживали в течение суток. Хроматографическим анализом полученных равновесных растворов определяли их состав, и, используя данные по исходному толуолу, приведенные в табл. 1, рассчитывали концентрацию компонентов примесей в массовых процентах (табл. 2).

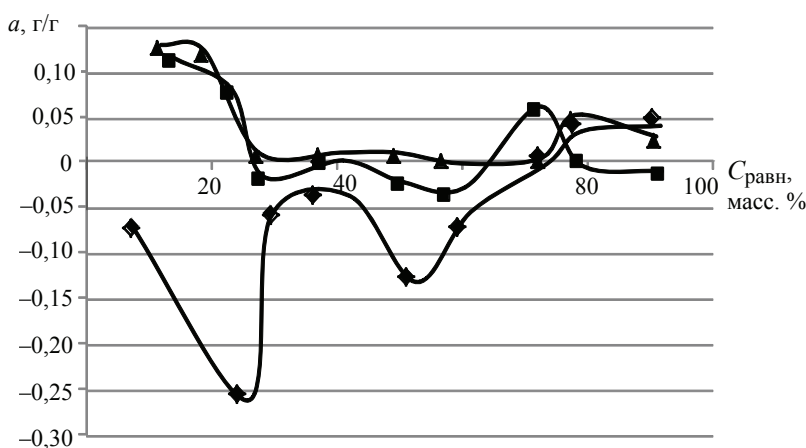


Рис. 2. Изотермы адсорбции в системе толуол–гептан:

◆ – коксовая пыль; ■ – КП–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 950 °С; ▲ – КП–KOH

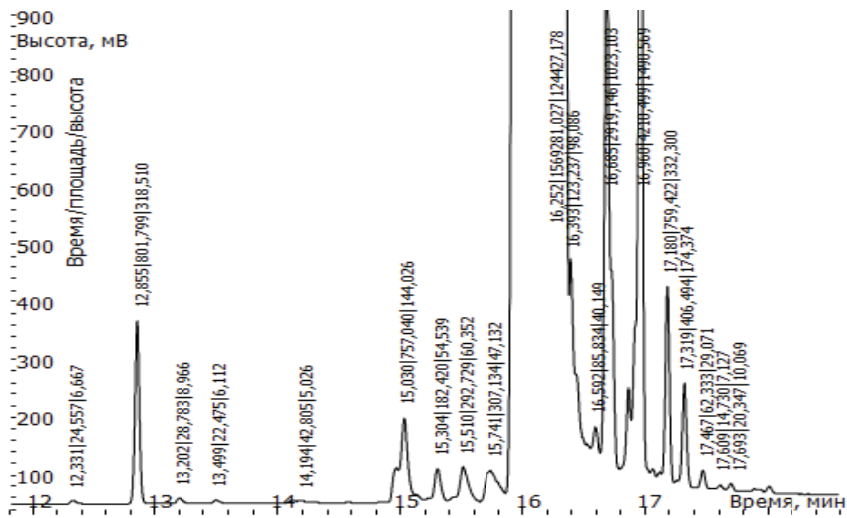


Рис. 3. Хроматограмма товарного толуола

Таблица 1

**Состав и концентрация примесей в товарном толуоле**

Наименование вещества	Концентрация, масс. %
<i>n</i> -Гексан	0,0001
<i>n</i> -Гептан	0,0016
Циклогексан	0,1476
Метилциклогексан	0,1758
<i>n</i> -Нонан	0,2100
Бензол	0,0215
Неидентифицированные смеси: $X_1$	0,2478
$X_2$	0,0670
$X_4$	0,0022
<i>para</i> -Ксилол	0,0041
<i>ortho</i> -Ксилол	0,0014

Таблица 2

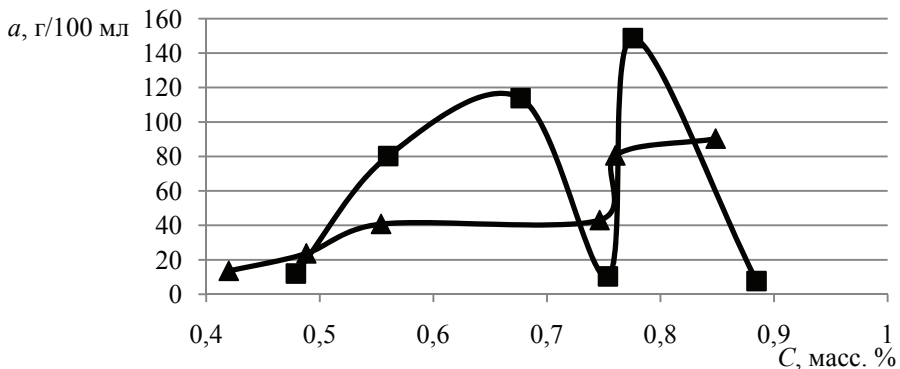
**Состав и количество примесей в толуоле после очистки**

Навеска г/100 мл	Концентрация, масс. %				
	<i>n</i> -гептан	циклогексан	метилциклогексан	нонан	сумма
1	2	3	4	5	6
Образец КП-КОН					
4	$0,119 \cdot 10^{-2}$	0,101	0,109	0,268	0,479
2	$0,139 \cdot 10^{-2}$	0,143	0,217	0,392	0,754
1	$0,155 \cdot 10^{-2}$	0,153	0,250	0,480	0,885
0,5	$0,143 \cdot 10^{-2}$	0,147	0,127	0,284	0,560
0,25	$0,150 \cdot 10^{-2}$	0,138	0,193	0,344	0,677
0,125	$0,154 \cdot 10^{-2}$	0,154	0,233	0,387	0,776
0	$0,230 \cdot 10^{-2}$	0,164	0,265	0,530	0,962

1	2	3	4	5	6
Образец КП–H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
4	0,101·10 <sup>-2</sup>	0,106	0,076	0,237	0,420
2	0,118·10 <sup>-2</sup>	0,129	0,112	0,245	0,488
1	0,130·10 <sup>-2</sup>	0,134	0,111	0,308	0,554
0,5	0,187·10 <sup>-2</sup>	0,150	0,176	0,409	0,746
0,25	0,198·10 <sup>-2</sup>	0,155	0,190	0,413	0,760
0,125	0,223·10 <sup>-2</sup>	0,159	0,217	0,479	0,849
0	0,230·10 <sup>-2</sup>	0,164	0,265	0,530	0,962

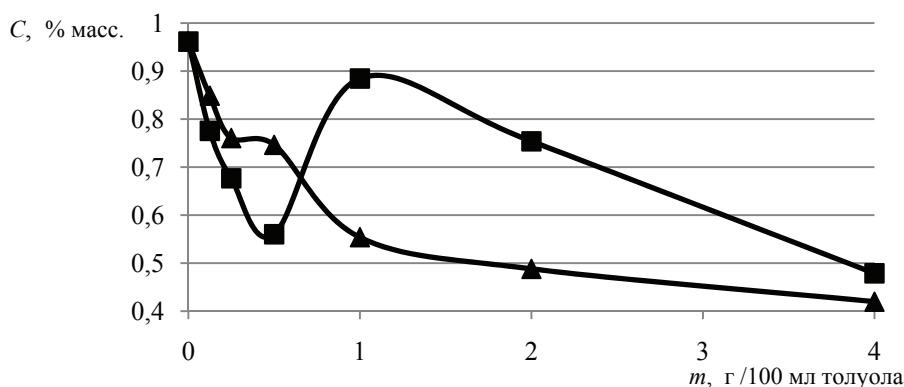
По данным табл. 2 и по рассчитанной адсорбционной емкости образцов были построены графики зависимости адсорбционной емкости от концентрации веществ (рис. 4) и зависимости снижения концентрации примесей в толуоле от количества добавки к нему каждого из углеродных сорбентов (рис. 5). Из графика на рис. 4 видно, что образец КП–KOH имеет более высокую адсорбционную емкость, чем образец КП–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 950 °С.

Зависимость не является типичной для изотерм, так как они имеют выраженный минимум. Точки с минимума (0,753727; 0,090381) на рис. 3, и (2; 0,753727) на рис. 5 являются достоверными, полученными на основании экспериментов, выполненных в трех повторах. Однако авторы затрудняются объяснить процессы, соответствующие этим точкам. Предположительно происходит избирательная адсорбция ионов, которая обусловлена явлениями взаимной поляризации (как самих ионов, так и функциональных групп ионитов), а также теми особенностями структуры поверхности КП–KOH, которые создают условия, благоприятствующие процессам комплексообразования, возникновения координационных связей, циклизации и подобным им процессам, приводящим к возникновению наиболее устойчивых связей поверхностных радикалов с молекулами предельных углеводородов. Подобная форма изотерм двухкомпонентных растворов описана в работе [7]. Несмотря на высокие адсорбционные показатели образца КП–KOH, изотерма для образца КП–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 950 °С пропорциональна количеству сорбента и имеет восходящий характер, что говорит о преимуществе физической сорбции.



**Рис. 4. Изотермы адсорбции предельных углеводородов из товарного толуола образцами углеродных сорбентов:**

—▲— КП–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 950 °С; —■— КП–KOH



**Рис. 5. Изменение содержания предельных углеводородов в зависимости от количества углеродных сорбентов:**  
 ▲ — КП-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 950 °C; ■ — КП-KOH

Проведя анализ зависимости изменения содержания предельных углеводородов от количества сорбентов (см. рис. 5), с некоторой долей допущения можно считать оптимальной добавку сорбента в расчете 0,5 г на 100 мл толуола. Сорбент рекомендуется добавлять непосредственно в емкость для хранения толуола. Отбор товарного толуола следует проводить через фильтрующую перегородку. Отработанный сорбент предлагается утилизировать в шихту коксовой батареи.

**Вывод.** Разработан способ повышения сортности товарного толуола путем дополнительной доочистки углеродными сорбентами. Сорбенты получены из углеродсодержащего отхода коксохимического производства путем термохимической обработки. На основании хроматографических исследований доказана возможность использования углеродных сорбентов на основе термохимически активированной коксовой пыли для повышения сортности товарного толуола. В качестве наиболее подходящего выбран материал сернокислотной термообработки как более инертный, обладающий физической адсорбцией с воспроизводимым механизмом взаимодействия с компонентами примесей очищаемого продукта. Рассчитана оптимальная добавка углеродных сорбентов, которая составила 0,5 г на 100 мл толуола, или 0,5 кг на 100 л толуола. Данное количество сорбента можно добавлять непосредственно в емкости для хранения толуола. Отработанный сорбент рекомендуется утилизировать в состав твердых энергоносителей.

#### Список литературы

1. ГОСТ 9880–76. Толуол каменноугольный и сланцевый. – Введ. 1977–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1994. – 8 с.
2. Гордон, А. Очистка органических растворителей [Электронный ресурс] / А. Гордон, Р. Форд // Химия и химик. – 2008. – № 2. – Режим доступа : chemistry-chemists.com/N2/80-85.htm. – Загл. с экрана. – Дата обращения 10.11.2011.
3. Albert Yehaskel. Activated carbon. Manufacture and Regeneration / Albert Yehaskel. – Hoes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, 1978. – 216 p.
4. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение : пер. с нем. / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л. : Химия, 1984. – 327 с.
5. Андриянцева, С.А. Синтез и свойства адсорбционно-активных материалов, полученных на основе коксовой пыли / С.А. Андриянцева, А.В. Бондаренко // Науч. ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естествен. науки. – 2011. – Вып. 15, № 9(104). – С. 96–101.

6. Мухин, В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин ; под общ. ред. А.В. Тарасова. – М. : Metallurgia, 2000. – 352 с.

7. Сорбционная активность углеродных сорбентов, модифицированных серебром и золотом / И.И. Михаленко [и др.] // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья : сб. ст. по материалам III междунар. науч. конф. / Белгород. гос. ун-т. – Белгород, 2008. – С. 16–19.

---

## Improving the Grade of Commercial Toluene Using Sorbents from Waste Coke-Chemical Production

S.A. Andriyantseva, A.V. Bondarenko

*Department "Chemical Technology", Lipetsk State Technical University;  
Fylhbzywtdf@mail.ru*

**Key words and phrases:** carbon sorbents; coke dust; quality of commercial toluene; thermochemical activation.

**Abstract:** The paper presents the developed method for the production of carbon sorbents by means of thermo-chemical activation of coal dust, which is a waste of coke-chemical production. We propose to use the obtained materials to raise the grade of the commercial toluene by reducing the amount of impurities limiting hydrocarbons in it.

---

## Erhöhung der Güteklassenstruktur des Warentoluols mit der Anwendung der Sorbens aus den Abfallprodukten der Kokereiproduktion

**Zusammenfassung:** Es ist die Methodik der Erhaltung der Kohlenstoffsorbens durch die thermochemischen Aktivierung des Koksstaubes, der der Abfall der koks-chemischen Produktion ist, erarbeitet. Es ist die Anwendung der erhaltenen Stoffe für die Erhöhung der Güteklassenstruktur des Warentoluols durch die Senkung der Menge der Beimischungen der Grenzkohlenwasserstoffe vorgeschlagen.

---

## Augmentation de la qualité du toluol de marchandise avec l'utilisation des absorbants à partir des déchets de la production de cokerie

**Résumé:** Est élaborée la méthode de l'utilisation des absorbants de carbone par la voie de l'activation thermochimique de la poussière de coke qui est le résultat des déchets de la production de cokerie. Est proposée l'application des matériaux reçus pour l'augmentation de la qualité du toluol de marchandise par la diminution de la qualité des additions des carbures.

---

**Авторы:** *Андрянцева Светлана Александровна* – соискатель кафедры «Химическая технология»; *Бондаренко Антонина Викторовна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология», ФГБОУ ВПО «Липецкий государственный технический университет», г. Липецк.

**Рецензент:** *Дождиков Владимир Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Теплоэнергетика», ФГБОУ ВПО «Липецкий государственный технический университет», г. Липецк.