

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи

Першин Егор Александрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ
КОКСОВАНИЯ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Ходяшев Николай Борисович,
доктор технических наук, доцент

Пермь 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 АНАЛИЗ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ.....	15
1.1 Общая характеристика сырьевой базы получения активированных углей	15
1.2 Растительные материалы как сырье для получения активированных углей	16
1.3 Минеральное сырье как основа для получения активированных углей ...	20
1.4 Твердые остатки нефтепереработки как основа для получения активированных углей	33
1.5 Связующие вещества при производстве гранулированных активированных углей	37
1.6 Полимерные материалы и твердые отходы производства как основа получения активированных углей	43
1.7 Выводы	44
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	47
2.1 Методики получения образцов активированных углей	47
2.2 Методики исследования свойств активированных углей и сырья для их получения.....	48
3 ПОЛУЧЕНИЕ ДРОБЛЕННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА.....	57
3.1 Характеристика объекта исследования.....	57
3.2 Влияние параметров процесса карбонизации нефтяного кокса на характеристики получаемых дробленых активированных углей	60
3.3 Исследование возможности получения дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса с использованием дополнительных стадий обработки	67

3.4 Применение дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса	77
3.5 Экономические и технологические аспекты процесса получения дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса	82
3.6 Выводы	83
4 ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ....	85
4.1 Характеристика объектов исследования	85
4.2 Анализ исходного сырья для получения гранулированных активированных углей	87
4.3 Исследование влияния поверхностно-активных веществ на реологические характеристики коксохимических смол	91
4.4 Получение гранулированных активированных углей с использованием композиционных связующих	95
4.5 Применение гранулированных активированных углей, полученных с использованием композиционного связующего	105
4.6 Экономические и технологические аспекты процесса получения гранулированных активированных углей.....	106
4.6 Выводы	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА	126
ПРИЛОЖЕНИЕ А	130
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ В	161
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	162

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АУ	активированный уголь
ДАУ	дробленый активированный уголь
ГАУ	гранулированный активированный уголь
НК	нефтяной кокс
УМС	углеродное молекулярное сито
КХС	коксохимическая смола
ЛХС	лесохимическая смола
ПАВ	поверхностно-активное вещество
T	температура процесса, °C
t	время процесса, ч
$\omega_{\text{карб}}$	выход полупродукта на стадии карбонизации, масс. %
$\omega_{\text{акт}}$	выход продукта на стадии активации, масс. %
ω_{Σ}	суммарный выход продукта, масс. %
$\Phi_{\text{лет}}$	выход летучих веществ, масс. %
$\rho_{\text{ист}}$	истинная плотность, г/см ³
$\rho_{\text{каж}}$	кажущаяся плотность, г/см ³
X_{C}	степень кристалличности, %
$K_{\text{карб}}$	коэффициент объемной усадки на стадии карбонизации
$K_{\text{акт}}$	коэффициент объемной усадки на стадии активации
П	пористость, %
$S_{\text{ВЕТ}}$	удельная площадь поверхности, определенная по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), м ² /г
W_0	предельный объем сорбционного пространства, см ³ /г
$V_{\text{ми}}$	объем микропор, определенный по методу Дубинина-Радушкевича, см ³ /г
$V_{\text{ме}}$	объем мезопор, см ³ /г
V_{Σ}	суммарный объем пор, см ³ /г

х	полуширина щели микропор, нм
Е	характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

В настоящее время промышленное производство активированных углей базируется на хорошо разработанном сырьевом источнике – каменном угле. Однако преимущественное использование каменного угля в долгосрочной перспективе несет определенные риски. Во-первых, не все марки каменного угля могут быть использованы для производства активированных углей. Во-вторых, запасы каменного угля постепенно истощаются, процессы углеобразования в земной коре протекают крайне медленно, а разработка новых месторождений требует значительных затрат.

Помимо каменного угля в качестве вторичного источника промышленного сырья широко используются древесина лиственных пород, а также скорлупа кокосового ореха. Активированные угли на основе данных видов сырья широко применяются в медицине, пищевой промышленности, экологической и бытовой сфере [1, 2]. Однако перечисленные выше вторичные источники не способны в полной мере обеспечить постоянно растущий спрос на активированные угли.

Помимо перечисленного сырья при производстве активированных углей могут использоваться и другие углеродсодержащие материалы: торф, твердые остатки нефтепереработки, твердые бытовые отходы, отходы производств и сельского хозяйства и т.д. Получение активированных углей из данных видов сырья в настоящее время носит исследовательский характер и до конца не изучено.

Исходя из вышесказанного, перед производителями активированных углей возникает серьезная задача, связанная с поиском альтернативных видов сырьевых источников и адаптацией существующей технологии получения активированных углей применительно к новым видам сырья.

В качестве перспективного и крупнотоннажного сырья может выступать нефтяной кокс – остаточный продукт глубокой нефтепереработки.

Нефтяной кокс отличается высоким содержанием углерода, однако сложность состава химических соединений, образующих структуру нефтяного кокса, не позволяет получать активированные угли на их основе с использованием подходов традиционной технологии [3]. Исследование возможности применения различных технологических приемов при получении активированных углей на основе нефтяного кокса позволит не только существенно расширить сырьевую базу получения активированных углей и их ассортимент, но и откроет новые направления переработки нефтяного кокса.

В производстве гранулированных активированных углей ключевым компонентом помимо углеродсодержащего материала является связующее, которое обеспечивает формирование однородной композиции и ее последующий перевод в гранулы, брикеты, таблетки, а при дальнейшей термической обработке способствует формированию твердого пористого монолита. Ранее, в технологии получения гранулированных активированных углей в качестве основного компонента связующего традиционно использовались лесохимические смолы, к которым в качестве добавки, повышающей массовую долю коксового остатка, вводились смолы, получаемые при коксовании каменного угля (коксохимические смолы). По объективным причинам в настоящее время производство лесохимических смол практически прекратилось, что в свою очередь, привело производителей к необходимости их полной замены на коксохимическую смолу. Ключевым недостатком коксохимической смолы является ее высокая вязкость, что затрудняет процессы смешения угольно-смоляной композиции и ее формования. Важной задачей является поиск путей улучшения характеристик коксохимических смол и установление их влияния на технологические параметры процесса и качество гранулированных активированных углей.

Актуальность настоящей работы заключается в физико-химическом обосновании процессов получения разных форм активированных углей на основе принципиально новых сырьевых ресурсов, в том числе – вторичных, а также в установлении влияния характеристик используемого сырья на качество конечного продукта.

Степень разработанности темы исследования.

В процессе поиска информации в литературных источниках на раннем этапе научного исследования проведен анализ существующей на сегодняшний день промышленной сырьевой базы производства активированных углей. Рассмотрена возможность использования перспективных видов сырья в технологии производства активированных углей. В книге В.М. Мухина, А.В. Тарасова, В.Н. Клушина «Активные угли России» (М.: Металлургия, 2000. – 352 с.) описаны некоторые опытно-промышленные технологии, а также резервы существующей технологии получения активированных углей. Авторы уделили большое внимание использованию в качестве связующего коксохимических смол, однако, возможность использования нефтяного кокса в качестве углеродной основы активированных углей практически не рассматривается.

В работах П.В. Кугатова, Б.С. Жирнова, М.А. Тагирова и др. рассмотрены технологические приемы по переработке нефтяного кокса в активированные угли. Основной особенностью данных работ является использование щелочных активаторов и различных добавок, которые требуют введения дополнительных стадий обработки как исходного сырья, так и готового продукта, что усложняет технологический процесс.

В российских и зарубежных научных трудах отсутствуют сведения о возможности применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) для снижения вязкости коксохимической смолы как связующего в технологии получения гранулированных активированных углей. Однако, известны работы по влиянию введения ПАВ в состав лесохимических смол при их

использовании в качестве связующего (авторское свидетельство SU 1768509 A1).

Целью диссертационной работы является разработка физико-химических основ технологии получения дробленых и гранулированных активированных углей с использованием в качестве сырья продуктов коксохимической переработки.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести анализ существующей сырьевой базы производства активированных углей; выявить зависимость характеристик активированных углей от типа используемого сырья.

2. Исследовать возможность использования нефтяного кокса в качестве принципиально нового источника сырья при получении дробленых активированных углей.

3. Установить закономерности влияния параметров технологического процесса на характеристики дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса.

4. Изучить возможность использования коксохимических смол в составе композиционного связующего в технологии получения гранулированных активированных углей; исследовать влияние характеристик композиционного связующего на свойства гранулированных активированных углей.

Научная новизна:

Разработаны физико-химические основы процесса переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в дробленые углеродные сорбенты путём проведения стадии карбонизации при температуре 800°C методом термического удара с последующей активацией в среде перегретого водяного пара при температуре 900°C, что позволяет получать микропористые активированные угли, обладающие объемом

сорбционных пор 38-51% в суммарном объеме пор, который составляет 0,40-0,44 см³/г. Показано влияние сложного состава продуктов пиролиза нефтяного кокса на формирование пористой структуры дробленых активированных углей на его основе и установлена зависимость формирования объема сорбционного пространства от концентрации неорганического модифицирующего агента – раствора ортофосфорной кислоты.

Разработано композиционное связующее для получения гранулированных активированных углей на основе коксохимической смолы, включающее в состав поверхностно-активное вещество неионогенного типа в количестве 1-5 масс. %. Установлена зависимость выхода карбонизованного полупродукта от содержания неионогенного поверхностно-активного вещества в составе связующего. Показана зависимость объемов сорбционных пор гранулированных активированных углей, полученных с использованием композиционного связующего, от технологических параметров проведения процесса активации.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении влияния термического модифицирования нефтяного кокса в процессе получения активированных углей на характеристики готового продукта, а также в установлении технологических параметров процесса получения активированных углей на основе нефтяного кокса; в установлении возможности улучшения реологических характеристик коксохимической смолы как связующего при получении гранулированных активированных углей путем введения добавки поверхностно-активного вещества неионогенного типа, а также в определении влияния введенной добавки на характеристики гранулированных активированных углей на разных этапах их получения.

Практическая значимость заключается в расширении сырьевой базы и ассортимента выпускаемых активированных углей, улучшении свойств существующего сырья, установлении технологических параметров и разработке принципиальных схем процесса получения активированных углей на основе предложенного сырья с целью проектирования новых технологических линий на производстве углеродных сорбентов. Практическая значимость исследования подтверждается актом внедрения результатов на предприятии АО «Сорбент» и актом внедрения в учебный процесс ФГАОУ ВО ПНИПУ.

Методология и методы исследования.

Методология исследования заключалась в системном изучении возможности использования нефтяного кокса как принципиально нового типа сырья при получении дробленых активированных углей, улучшении характеристик связующего и его влияния на свойства гранулированных активированных углей.

В представленной работе использованы стандартные методы получения образцов активированных углей, а также анализа их характеристик. В процессе исследования применены современные методы физико-химического анализа с использованием исследовательского оборудования Центра коллективного пользования «Центр наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» и Научно-образовательного центра технологий сорбентов и катализаторов ФГАОУ ВО ПНИПУ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты отработки и обоснование технологических параметров процесса получения дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса (предварительная обработка раствором ортофосфорной кислоты, карбонизация в режиме термического удара).

2. Результаты по применению дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса в процессе разделения газовой смеси углекислого газа и метана.

3. Физико-химическое обоснование использования поверхностно-активных веществ в составе композиционного связующего на основе коксохимических смол.

4. Влияние состава композиционного связующего и технологических параметров получения на характеристики гранулированных активированных углей.

5. Физико-химические основы технологии получения активированных углей с использованием продуктов коксования.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность научных результатов обеспечивается использованием апробированных методов, применением в экспериментальных исследованиях аттестованного оборудования и поверенных средств измерения. Обоснованность и достоверность результатов научных положений подтверждается полнотой теоретических и практических исследований, их положительной оценкой на научных конференциях и публикацией результатов в ведущих научных журналах.

Результаты научно-исследовательской работы представлены на следующих конференциях: XI Международном Российско-Казахстанском симпозиуме «Углекислотная химия и экология Кузбасса», г. Кемерово (4-6 июля 2022 г.), VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь (5-9 сентября 2022 г.), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск (15-19 мая 2023 г.), Всероссийском симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», г. Москва (16-20 октября 2023 г., 22-25 апреля

2025 г.), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь (28-29 апреля 2022, 17-19 апреля 2024 г.), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, федеральная территория Сириус (7-12 октября 2024 г.).

Реализация работы.

Диссертационная работа выполнена в рамках общего координационного плана Научного совета РАН по физической химии (секция «Адсорбционные явления» на 2025 г. (№ 25-03-460-09).

Соответствие работы паспорту специальности.

Содержание диссертационной работы соответствует формуле специальности 2.6.7: технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты (п. 1), способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты (п. 4), свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами (п. 6).

Публикации.

Материал диссертационной работы опубликован в 3 научных трудах, в том числе 1 - в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts Service, 2 – в ведущих рецензируемых изданиях, 2 – в патентах.

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 162 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографического списка, 4 приложений, содержит 32 рисунка, 33 таблицы, 97 источников литературы.

Благодарности.

Автор выражает искреннюю благодарность доценту кафедры Химии и биотехнологии, к.х.н. Фарберовой Елене Абрамовне, за исключительный вклад в реализацию данного исследования, четкую постановку целей, разработку стратегии исследований и профессиональное наставничество на всех этапах выполнения настоящей работы, а также за передачу богатого профессионального опыта; заведующему кафедрой Химии и биотехнологии, д.т.н. Ходяшеву Николаю Борисовичу, за научное руководство, внимательный анализ полученных результатов, конструктивную критику и ценные рекомендации, способствовавшие успешному завершению работы. Автор благодарит сотрудников кафедр Химии и биотехнологии, Химических технологий ФГАОУ ВО ПНИПУ, а также специалистов АО «Сорбент» за неоценимую помощь в выполнении диссертационной работы.

1 АНАЛИЗ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

1.1 Общая характеристика сырьевой базы получения активированных углей

В настоящее время в связи с высокой скоростью развития различных отраслей промышленности растет потребность в эффективных адсорбционных материалах со специфическими свойствами, позволяющими проводить очистку жидких и газовых сред, а также разделение компонентов реакционных систем. Одними из перспективных адсорбционных материалов являются активированные угли, получаемые путем высокотемпературной обработки углеродсодержащего сырья в инертной и окислительной атмосферах. В качестве углеродсодержащего сырья при получении активированных углей возможно использование различных материалов. Так, согласно классификации, приведенной в [4], активированные угли по типу используемого сырья принято классифицировать на следующие группы:

- каменноугольные – в качестве сырья используются ископаемые угли;
- торфяные – угли на основе торфа и продуктов его переработки;
- древесные – на основе твердых пород древесины;
- косточковые – сырьем выступают скорлупа и косточки плодов растений;
- полимерные – на основе термореактивных полимеров;
- из отходов – угли, полученные путем переработки углеродсодержащих отходов (например, твердые бытовые отходы, древесные опилки и т.д.).

Обобщая данную классификацию, в дальнейшем будем рассматривать следующие группы углеродсодержащего сырья, используемого в технологии получения различных видов активированных углей:

- растительное сырье, включающее древесину, косточки и скорлупу плодов растений, растительные отходы сельского хозяйства, продукты и отходы деревообрабатывающей промышленности;
- минеральное сырье, включающее в себя каменноугольное сырье, торф, нефть, продукты их переработки, а также связующие, используемые при получении гранулированных активированных углей (коксохимические, лесохимические смолы, каменноугольный и нефтяной пек, нефтяные остатки и т.д.);
- полимерное сырье и отходы.

1.2 Растительные материалы как сырье для получения активированных углей

Из растительного сырья были получены первые активированные угли. В настоящее время растительное сырье, представленное древесиной, скорлупой орехов и фруктовых косточек, выступает важнейшим природным материалом для получения активированных углей. Помимо древесины и скорлупы возможно использовать и менее плотные части растений (солому, листья), из которых получают порошкообразные активированные угли.

Рассмотрим структуру растительного сырья. Углеродная структура растительных материалов представляет собой практически однотипное строение. Содержание углерода варьируется в районе 49-50% [5, 6], при этом основная часть углерода входит в состав таких соединений как целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Отличие растительных материалов заключается в их плотности, которая в свою очередь зависит от типа материала, вида растения, влажности, условий роста и других физико-химических факторов. Исходя из существующих различий в структуре растительных материалов, целесообразно проводить рассмотрение данного типа сырья, разбив его на несколько подгрупп:

- древесина, включая продукты и отходы деревообрабатывающей промышленности;
- скорлупа орехов и фруктовых косточек;
- стебли растений, солома, растительные отходы сельского хозяйства.

1.2.1 Древесина как сырье для получения активированных углей

Древесина различных деревьев используется в качестве промышленного сырья для получения дробленых и порошкообразных активированных углей. Так, на основе древесного угля изготавливаются следующие марки активированных углей: дробленые угли – марки БАУ-А (используется для адсорбции из растворов и водных сред), БАУ-Ац (наполнитель ацетиленовых баллонов); ДАК (очистка парового конденсата от примесей); БАУ-МФ (используется в фильтровальных установках) [7]; порошкообразные угли – ОУ-А (очистка воды, растворов, сиропов); ОУ-Б (очистка медицинских препаратов, растворов пищевых производств) [8]. Обычно в качестве исходного сырья используется древесина лиственных деревьев – березы, бука, но в то же время возможно применение и других пород деревьев – осины, лиственницы, пихты, клена и т.д.

В процессе заготовки деревьев образуется большое количество разнообразных отходов (например, кора), которые могут служить хорошим сырьем для получения активированных углей, тем самым решая проблему утилизации древесных отходов. Так, в работе [9] рассмотрено получение углеродных сорбентов из коры лиственницы, предварительно прошедшей стадии экстракции различными органическими растворителями. Процесс карбонизации коры осуществлялся при температуре 650°C в течение 30 минут в атмосфере азота, при активации температура поднималась до 800°C, при этом в атмосферу азота вводился водяной пар до соотношения пар : азот 1:1. Авторы показали, что экстракция органическими растворителями с последующей термической обработкой в инертной и окислительной

атмосфере приводит к увеличению объема пор по воде и активности по метиленовому голубому получаемых углеродных сорбентов. В работе [10] рассмотрен способ получения активированных углей из коры осины с использованием щелочной активации. Для получения карбонизатов образцы коры нагревали до температуры 300-800°C в токе аргона и выдерживали в течение 30 минут. Далее полученный полупродукт измельчали совместно с щелочью, нагревали в токе аргона до температуры 800°C и по окончании процесса промывали. Углеродные сорбенты, полученные в ходе проведенной работы, обладали удельной площадью поверхности по методу БЭТ в диапазоне 1266-1842 м²/г, объемом микропор – 0,41-0,58 см³/г и высокими сорбционными характеристиками по метиленовому синему.

1.2.2 Скорлупа орехов и фруктовых косточек как сырье для получения активированных углей

Из скорлупы орехов и фруктовых косточек можно получать достаточно прочные дробленые активированные угли. Основными компонентами скорлупы являются целлюлоза и лигнин, содержание углерода находится на уровне 54%, а выход летучих веществ составляет 62%.

В промышленности для получения активированных углей широко используется скорлупа кокосового ореха. Так, на ее основе выпускаются дробленые активированные угли марки КАУСОРБ, которые благодаря своей низкой зольности и развитой системе микропор используются в хозяйственно-бытовом водоснабжении, пищевой промышленности, а также в технологиях извлечения золота. Использование скорлупы других орехов носит скорее исследовательский характер. Так, в работе [11] проведен анализ возможности получения активированных углей из скорлупы грецкого ореха. На разных стадиях технологического процесса авторами проведено сравнение исходного сырья, полупродуктов и продуктов с древесиной березы и получаемых на ее основе карбонизатов и активированных продуктов. Так, содержание углерода в скорлупе грецкого ореха находится на более высоком

уровне по сравнению с древесиной березы (51,17 и 49,61% соответственно), при этом основу скорлупы составляет лигнин и целлюлоза, а основу древесины – целлюлоза и гемицеллюлоза. Процессы карбонизации скорлупы и древесины протекают аналогично, однако выход карбонизата из скорлупы превышает выход карбонизата из древесины при одинаковых условиях пиролиза. Активация до разных степеней обгара показывает, что адсорбционная способность углей из скорлупы грецкого ореха увеличивается с ростом степени обгара, при степени обгара на стадии активации 70% полученные активированные угли превышают показатели, отраженные в ГОСТ 6217-74 на уголь марки БАУ-А [7]. Использование различных методов химической активации более подробно рассмотрено в работе [12]. В качестве активирующих агентов авторы использовали растворы гидроксида и карбоната натрия, а также ортофосфорной кислоты. Образцы скорлупы грецкого ореха на 16-20 часов помещались в растворы активирующих агентов. Далее обработанные образцы подвергались термообработке при температуре 300-400°C с получением образцов активированных углей. Дополнительно образцы активированных углей выдерживались в растворе азотной кислоты в течение 20 часов, после чего промывались до нейтральной реакции среды промывных вод. Авторами показано, что дополнительная обработка азотной кислотой позитивно влияет на угли, полученные с использованием активаторов щелочной природы, при использовании ортофосфорной кислоты данная обработка резко ухудшает свойства получаемых углей.

Использование фруктовых косточек (персик, абрикос и др.) рассматривается в работах [13-15]. Проведение процессов карбонизации в инертной атмосфере и активации в атмосфере водяного пара позволяет получать высокоэффективные сорбенты. Так, активированный уголь на основе персиковой косточки способен поглощать до 1,25 г бензола на 100 г угля, активированный уголь на основе абрикосовой косточки имеет

активность по метиленовому голубому до 105 мг/г. Активированные угли на основе фруктовых косточек могут найти свое применение не только при очистке водных растворов, но и в качестве фильтрующих материалов в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД).

1.2.3 Солома и другие растительные материалы как сырье для получения активированных углей

Растительные отходы сельского хозяйства (солома, лузга, шелуха и т.д.) представляют собой большой интерес ввиду больших объемов и хороших характеристик получаемых активированных углей. Известны работы по получению углеродных сорбентов из соломы рапса [16], соломы риса [17, 18], лузги гречихи [19]. В работе [20] приведен анализ углеродсодержащих материалов на основе различных материалов (солома и шелуха риса, соевая, подсолнечная шелуха, а также скорлупа кедровых орехов). При получении углеродных сорбентов из растительных материалов часто применяется метод химической активации. Наибольшее распространение получила стадия промывки исходных растительных материалов различными растворами (как правило, щелочными), после которой следует стадия промывки обработанных образцов дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и последующей термической обработкой. В отдельных случаях промывке подвергается карбонизованный полупродукт, который далее поступает на активацию [16]. Для снижения доли зольной составляющей в структуре активированного угля возможно проведение отмывок с использованием растворов кислот.

1.3 Минеральное сырье как основа для получения активированных углей

В настоящее время на основе данной группы сырьевых материалов получают большинство товарных партий активированных углей. Процессы образования минерального сырья начинаются с отмирания растительной

биомассы, которое в результате уплотнения приводит к образованию торфа. Протекание дальнейших гидрогеологических, климатических процессов приводит к образованию из торфа бурого угля, из которого в дальнейшем образуется каменный уголь и далее – антрацит.

1.3.1 Торф как сырье для получения активированных углей

В результате отмирания растительной биомассы болотистых местностей образуется торф – молодое полезное ископаемое, которое дает начало генетическому ряду твердых топлив: торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит. В структуре торфа принято выделять минеральную и органическую часть. Основу минеральной части составляют оксиды кремния (более 60%), алюминия и кальция (более 20%), калия, железа и серы (11%), магния и фосфора (4%). Помимо перечисленных веществ в минеральной составляющей обнаруживаются такие элементы как титан, барий, хром, марганец, никель, медь, свинец, цинк и т.д. Распределение макро- и микроэлементов неравномерно по мере увеличения глубины залегания торфа. Органическую часть торфа принято характеризовать по наличию битумов, содержание которых увеличивается с увеличением степени разложения органической массы растений; водорастворимых и легкогидролизующих веществ, составляющих до 60% органической массы торфа; трудногидролизующих веществ; гуминовых веществ с содержанием до 35%, служащих источником гуминовых кислот; негидролизующего остатка в количестве 5-12%, что сравнительно невелико из-за отсутствия лигнина в растениях-торфообразователях.

С точки зрения сорбционных свойств торф представляет собой сложную систему, обладающую свойствами пористого тела. Сложность органической составляющей торфа оказывает влияние как на поведение торфяной системы при воздействии на нее с целью придания сорбционных свойств, так и на дальнейшее взаимодействие получаемых сорбентов с загрязнителями [21].

Получение активированных углей на основе торфа без применения химических активаторов подробно рассмотрено в работе [22]. Карбонизация высушенного торфа проводилась в атмосфере азота, активация – в атмосфере водяного пара. Авторами рассмотрено влияние на ключевые характеристики активированного угля таких факторов как время выдерживания образцов, температура печи, скорость потока азота и водяного пара, скорость вращения печи, начальная масса торфа, а также скорость нагрева печи. Так, удельная площадь поверхности, определенная по методу БЭТ, прямо пропорциональна времени выдерживания образцов и скорости потока пара; объем мезопор прямо пропорционален температуре печи. В то же время высокая температура печи и длительное время выдерживания образцов приводят к снижению содержания таких элементов в активированном угле как азот, водород и кислород. Варьирование различных параметров процесса получения активированных углей позволило достичь максимального показателя удельной площади поверхности по методу БЭТ, равного $686 \text{ м}^2/\text{г}$, и объема пор $0,21 \text{ см}^3/\text{г}$.

Наличие органической составляющей в структуре торфа делает перспективным применение методов химической активации, для которого используются различные реагенты. В работе [23] торф смешивался с мочевиной и карбонатом натрия в различных соотношениях перед термической обработкой в атмосфере гелия. Использование химических активаторов в данном случае позволило повысить удельную площадь поверхности активированного угля до $1100 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарного объема пор – до $0,74 \text{ см}^3/\text{г}$. Однако, существенным недостатком данного метода является необходимость введения стадия отмывки активированного угля от остаточных реагентов.

Помимо органической составляющей на качество активированного угля влияет и минеральный состав торфа. В работе [24] исходное сырье подвергалось процессу деминерализации путем промывки 18%-ным

раствором соляной кислоты и далее водой до нейтрального значения pH. В качестве химических активаторов использовались ортофосфорная кислота и хлорид цинка. Удаление минеральной составляющей из торфа приводит к увеличению удельной площади поверхности на 90-190 м²/г. Использование в качестве активирующего агента ортофосфорной кислоты приводит к получению мезопористого активированного угля, при этом процесс деминерализации не оказывает существенного влияния на показатель суммарного объема пор. Использование хлорида цинка позволяет получить активированный уголь с большим объемом микропор, при этом дополнительная деминерализация позволяет повысить показатель суммарного объема пор.

Таким образом, для получения активированного угля на основе торфа с высокими качественными характеристиками необходимо применение методов химической активации. В некоторых случаях также необходимо проводить удаление минеральной составляющей торфа, что позволит не только повысить качественные характеристики активированного угля, но и снизить его зольность.

На основе торфа в промышленности по технологии с использованием сернистого калия в качестве активирующего агента получают активированный уголь марки СКТ. Так, активированный уголь СКТ-6 используют как основу катализаторов, а также в системах очистки газов [25]. Активированный уголь СКТ-6А применяют как высокоэффективный энтеросорбент [26]. Согласно [27] активированные угли марки СКТ отличаются высоким суммарным объемом пор (0,56-1,20 см³/г), высоким сорбционным объемом (0,41-0,85 см³/г) и высоким объемом микропор (0,35-0,61 см³/г).

1.3.2 Ископаемые угли разных стадий метаморфизма как основа для получения активированных углей

Ископаемый каменный уголь является традиционным сырьевым ресурсом, что обусловлено его большими запасами и сравнительной дешевизной.

В основе классификации каменных углей лежит разделение согласно степени их метаморфизма, что в свою очередь выражается в содержании летучих веществ и толщине пластического слоя. Согласно [28] в зависимости от технологических свойств и генетических характеристик ископаемые угли классифицируют на следующие марки:

- 1) Бурые угли (марка Б) – выход летучих веществ составляет порядка 40-50%.
- 2) Каменные угли:
 - 1) Длиннопламенный уголь (марка Д) – выход летучих составляет около 39%;
 - 2) Газовый уголь (марка Г) – выход летучих веществ 36%;
 - 3) Жирный уголь (марка Ж) – выход летучих веществ 30%;
 - 4) Коксовый уголь (марка К) – выход летучих веществ 20%;
 - 5) Отощенный спекающийся уголь (марка ОС) – выход летучих веществ 15%;
 - 6) Тощий уголь (марка Т) – выход летучих веществ 12%.
- 3) Антрацит (марка А) – выход летучих веществ менее 9%.

Помимо перечисленных марок каменных углей возможно выделение промежуточных марок: между марками Д и Г - длиннопламенный газовый уголь (марка ДГ); между марками Г и Ж - газовый жирный отощенный уголь (марка ГЖО), газовый жирный уголь (марка ГЖ); между марками Ж и К - коксовый жирный уголь (марка КЖ); между марками К и ОС - коксовый отощенный уголь (марка КО), коксовый слабоспекающийся низкометаморфизированный уголь (марка КСН), коксовый

слабоспекающийся уголь (марка КС); между марками ОС и Т - тощий спекающийся уголь (марка ТС), слабоспекающийся уголь (марка СС).

Для получения углеродных адсорбентов согласно [28] используют угли марок Д, Г, ГЖО, для получения активированных углей – угли марок СС, Т. В то же время известны работы по получению углеродных адсорбентов с использованием в качестве сырья бурых углей и антрацитов.

1.3.2.1 Бурый уголь как сырье для получения активированных углей

Бурый уголь представляет собой наиболее молодой каменный уголь возрастом около 50 млн лет [29]. Структура бурых углей характеризуется низкой степенью ароматичности, а также значительным содержанием кислорода и различных заместителей, которые могут обуславливать его реакционную способность [30, 31]. Наиболее перспективным источником бурых углей для производства активированных углей является Канско-Ачинский бассейн. Бурые угли данного бассейна отличаются низкой зольностью, низким содержанием серы и низкой себестоимостью вследствие крупнотоннажного производства на открытых разрезах [32]. В работах [33-35] приведены исследования данных углей традиционными методами физико-химического анализа с целью установления функциональных групп, обуславливающих их реакционную способность. Исследования показали наличие в структуре бурых углей сложноэфирных связей, ответственных за реакционную способность в процессах химической деструкции, а также соединительных алкильных мостиков между структурными единицами бурых углей. При термогравиметрическом анализе были обнаружены три температурных экстремума – при 80°C выделяется большое количество гидроксильных и карбоксильных групп, при температуре 420°C происходит разрыв химических связей в структурных единицах, при температуре 580°C наблюдается основная потеря кислорода углем. При этом степень усадки бурого угля в процессе карбонизации при температуре 800°C с медленным нагревом может достигать 30%, при этом пористая структура полупродукта

не отличается от пористой структуры исходного угля. Ускорение нагрева приводит к увеличению пористости, что связано с создающимся избыточным давлением в реакционной среде вследствие образования летучих продуктов пиролиза, что препятствует усадке полупродукта.

Наиболее распространенным способом получения активированных углей на основе бурых углей является использование щелочных реагентов в технологическом процессе. Так, в работах [36-38] для получения сорбента образцы бурого угля пропитывали раствором гидроксида калия концентрации 30-50% в различных соотношениях (обычно от 0,25 до 2 г щелочи на 1 г бурого угля). Обработанные таким образом образцы подвергались карбонизации, промывке от остатков щелочи и высушиванию. В работе [39] показана возможность использования твердых щелочей при получении сорбента. Полученные активированные угли на основе бурого угля обладают удельной площадью поверхности в диапазоне от 250 до 1000 м²/г и объемом сорбционного пространства от 0,1 до 0,6 см³/г, при этом увеличение соотношения щелочь – уголь способствует развитию микропористой структуры. В работе [40] подробно описано влияние щелочной активации на процессы порообразования в бурых углях. С учетом наличия в составе бурого угля органической массы в большем количестве по сравнению с углями других марок авторами установлена линейная зависимость выхода газообразных продуктов активации и параметров пористой структуры, а также определены температурные интервалы, в которых щелочная обработка позволяет произвести дополнительное дегидрирование органики угля без образования микропор, а также усилить процессы порообразования.

1.3.2.2 Каменный уголь как сырье для получения активированных углей

Для понимания различий в марках каменных углей необходимо иметь общее представление о процессах углеобразования. Процесс образования угля складывается из двух стадий – преобразования растительной биомассы в

торф и дальнейшего превращения образующегося торфа в бурый уголь (диагенез), который проходит стадии метаморфизма и превращается в каменный уголь и антрацит. На последнюю стадию влияет ряд физико-химических параметров, среди которых наиболее важными являются давление, температура и время.

Процесс метаморфизма каменных углей включает в себя две фазы:

1. Катагенез – низкотемпературный метаморфизм в условиях медленного и длительного погружения угольных пластов. Протекает при температуре 130-180°C, давлении порядка 200 МПа на глубине 3-7 км. В данных условиях процессы диагенеза сменяются процессами перерождения бурого угля в каменный, протекают реакции дегидратации, кристаллизации коллоидов, продукты уплотняются, при этом объем угля по сравнению с исходным торфом уменьшается в 5-10 раз. Образуются каменные угли низкой степени метаморфизма (марки Д, Г, Ж, К).

2. Метагенез – высокотемпературный метаморфизм на глубине порядка 5-10 км при температуре 300-350°C и давлении до 600 МПа. При метагенезе происходит дальнейшее плавление и спекание углей, объем по сравнению с исходным торфом уменьшается в 10-15 раз. Огромное влияние на процесс оказывают тектонические процессы в земной коре. В результате образуются каменные угли, относящиеся к маркам ОС, Т, а также антрацит [41].

Степень метаморфизма каменных углей влияет на их физико-химические и механические свойства. В работе [42] показано, что с увеличением степени метаморфизма увеличивается содержание углерода, уменьшается содержание кислорода. Для углей с низкой стадией метаморфизма характерно повышенное содержание карбонильных и гидроксильных групп, а также доли водорода в составе органического вещества. Для жирных углей характерно повышенное содержание высокомолекулярных ароматических углеводородов.

Таким образом, основные отличия каменных углей разных стадий метаморфизма заключаются в количественном содержании атомов углерода и их упорядоченности, а также содержании органической массы в структуре угля.

Основные требования к каменному углю как сырью для получения активированных углей, приведенные в [43], заключаются в выходе летучих веществ (не более 23% для углей марки СС, 18% - для углей марки Т), массовой доле серы (не более 0,5%), массовой доли влаги (не более 9%) и зольности (не более 6%).

Как было сказано ранее, для получения углеродных сорбентов обычно используют каменные угли марок Д, Г, ГЖО, СС, Т. Первые три марки каменного угля относятся к молодым низкометаморфизированным углям. Химический состав углей данных марок представлен смесью полициклических ароматических соединений с высокой долей летучих веществ, воды и минеральных примесей [44].

Анализ литературы показывает, что угли марок Д, Г и СС при получении активированных углей используются гораздо чаще. В работе [45] приведена сравнительная характеристика углей данных марок. Угли представленных марок обладают собственной удельной поверхностью 6,7, 5,7 и 6,1 м²/г для марок Д, Г и СС соответственно. Уголь марки Г отличается от остальных повышенным содержанием поверхностных кислородсодержащих функциональных групп, уголь марки СС характеризуется большей зольностью (порядка 11 масс. %) и более высоким содержанием углерода (~82%), уголь марки Д в свою очередь характеризуется высокой массовой долей кислорода (19%). Авторы считают, что уголь марки Д является наиболее перспективным для получения адсорбентов.

В связи с высоким содержанием органических соединений в структуре молодых углей (к которым относятся угли марок Д и Г) технологические

приемы получения активированных углей схожи с таковыми при использовании в качестве сырья бурых углей. Так, в работе [46] авторы для получения активированного угля из углей марки Д используют щелочную активацию гидроксидом калия. Используя разные способы термической обработки, авторами получены активированные угли с удельной площадью поверхности 980-1160 м²/г, суммарным объемом пор 0,43-0,50 см³/г и долей микропор примерно 78%. В то же время возможно применение и других активирующих агентов, например, хлоридов железа, никеля, кобальта [47]. При этом получаемые активированные угли могут обладать уникальными свойствами. Так, в работе [48] использование хлорида железа (III) в качестве добавки привело к образованию кристаллической фазы магнетита в структуре активированного угля, что обуславливает магнитные свойства получаемого сорбента. Использование традиционной технологии получения активированного угля без введения активирующих агентов приводит к получению сорбентов с удельной площадью поверхности 315-510 м²/г и суммарным объемом пор 0,16-0,34 см³/г в зависимости от длительности процесса активации [49], что существенно меньше результатов щелочной активации.

Каменные угли марки СС, имеющие более высокую степень метаморфизма и, следовательно, более высокое содержание углерода, могут использоваться в качестве сырья для получения активированных углей, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами. Так, в работах [50, 51] авторами получены гранулированные углеродные молекулярные сита, в качестве углеродной основы которых выступает каменный уголь марки СС, в качестве связующего – каменноугольная смола с добавками гидроксида или карбоната калия. При этом процесс активации проводится до относительно низких степеней обгара карбонизата (10-15%). Полученные молекулярные сита обладают высокой разделяющей способностью при разделении молекул в газовых средах. В другом способе [52] углеродные молекулярные сита из

углей марки СС получают путем нагрева от 100 до 330°C в токе воздуха. Полученный сорбент обеспечивает высокую селективность при разделении смеси угарного газа и водорода.

Помимо углеродных молекулярных сит из каменного угля марки СС можно получать высокоэффективные активированные угли разной формы. В патенте [53] представлены способы переработки каменного угля данной марки в порошковые, дробленые и гранулированные сорбенты. Так, для получения дробленого активированного угля исходный каменный уголь дробят до нужной фракции, проводят термообработку при температуре 250-350°C, карбонизируют при температуре 550-650°C и активируют в среде водяного пара при температуре 900-950°C. Полученный таким способом дробленый активированный уголь далее может быть подвергнут размолу с целью получения порошкового активированного угля. Для получения гранулированных сорбентов могут быть использованы отсеивы при дроблении каменного угля, которые размалываются до фракции 0,1 мм, смешиваются со связующим и гранулируются. Дальнейшая термическая обработка гранул аналогична таковой при получении дробленых углей. Полученные активированные угли имеют суммарный объем пор 0,62 см³/г (для дробленых и порошковых углей) и 0,75 см³/г (для гранулированных углей).

В работе [54] подробно рассмотрено влияние гранулометрического состава пыли каменного угля марки СС на качественные характеристики получаемых гранулированных активированных углей. В ходе исследования авторами установлено, что увеличение степени измельчения каменного угля приводит к необходимости увеличения содержания связующего с целью достижения оптимальной формуемости угольно-смоляной композиции. Анализ пористой структуры готовых гранул активированного угля показывает, что с увеличением степени размола возрастают такие характеристики как удельная площадь поверхности по методу БЭТ, объем микропор, а также полуширина щели микропор.

Приведенные выше данные были систематизированы в работах [55, 56]. В работе [55] исследовано влияние механоактивационной обработки углей разных марок (Б, Д, СС, Т) со щелочью на их качественные характеристики. При сравнении исходных углей показано, что с увеличением стадии метаморфизма уменьшается выход летучих веществ, а также соотношение кислорода к углероду. При получении углеродных сорбентов с использованием щелочной активации более высокими значениями параметров пористой структуры обладают активированные угли на основе каменного угля марки Д (1133-1365 м²/г), при этом получаемые АУ имеют поры в более широком диапазоне размеров. Сорбенты на основе марок СС и Т отличаются более высокой долей микропор в сорбционном объеме пор (69% и 96% соответственно). В работе [56] авторами проведено исследование с использованием в качестве сырья углей марок Д, Г, СС, Т. Увеличение соотношения водорода к углероду в составе угля снижается с ростом стадии метаморфизма, при этом от данного соотношения практически в линейной зависимости находятся такие показатели как выход готового сорбента (уменьшается с ростом соотношения Н/С) и удельная площадь поверхности (увеличивается с ростом соотношения Н/С) при щелочной активации.

Таким образом, на основе каменного угля марки Д можно получать активированные угли с более высокой удельной площадью поверхности; сорбенты на основе каменных углей марок СС и Т обладают несколько меньшей удельной площадью поверхности, но при этом являются более микропористыми.

1.3.2.3 Антрацит как сырье для получения активированных углей

Антрацит – наиболее древний каменный уголь, представляет собой сложную угольную систему из органических микрокомпонентов, отличающуюся от каменного угля более высоким содержанием углерода 90-96%, выходом летучих веществ менее 8%, высокой степенью ароматичности. Большая часть добываемого антрацита используется в качестве топлива, но в

то же время небольшая доля низкочольных антрацитов может использоваться для получения различных материалов, в том числе активированных углей [57].

В процессе термической обработки антрацитов происходит удаление влаги и летучих веществ, а также преобразование структуры антрацитов. В состав летучих веществ входят такие газы как сероводород, оксиды углерода, метан и водород, причем с увеличением степени метаморфизма антрацита увеличивается доля водорода и снижается доля метана в составе отходящих газов. Степень метаморфизма также влияет и на формирование пористой структуры в процессе термической обработки. Так, в антраците с низкой степенью метаморфизма при карбонизации растет объем сорбционного пространства и снижается объем макропор, в то время как у антрацита с высокой степенью метаморфизма наблюдается обратная картина. В то же время общий объем пор в целом несколько уменьшается [58]. Термическая обработка антрацитов в присутствии окислителей (в качестве которых в технологии получения активированных углей выступают активирующие агенты – водяной пар, углекислый газ и т.д.) приводит к преобразованию пористой структуры антрацитов, но в то же время получение адсорбционных материалов на основе антрацитов является сложной задачей ввиду их низкой реакционной способности при взаимодействии с активирующими агентами, что может объясняться более высокой степенью метаморфизма по сравнению с каменными углями [59].

Так как антрацит представляет собой каменный уголь высокой степени метаморфизма (иными словами, высокоуглеродистый каменный уголь), то процесс получения активированных углей на его основе возможно осуществлять без проведения предварительных процессов термической обработки. Так, в работе [60] получение активированных углей на основе антрацита осуществляли путем прямой активации перегретым водяным паром в течение 3 часов при температуре 900-950 °С. Полученные в

результате активированные угли относятся к сорбентам со смешанным типом пор, при этом доля микропор составляет 30% от суммарного объема пор. В то же время активация антрацита перегретым водяным паром привела к увеличению его зольности, что в последствии сказывается на проведение процессов сорбционной очистки воды.

1.4 Твердые остатки нефтепереработки как основа для получения активированных углей

В процессе углубленной переработки жидких нефтяных остатков – мазутов, гудронов, газойлей, крекинг остатков и т.д. образуется твердый вторичный продукт – нефтяной кокс. Источниками образования нефтяного кокса являются асфальто-смолистые вещества, основными структурными элементами которых являются малореакционные бициклические органические молекулы, имеющие более реакционноспособные короткие боковые радикалы. В составе данных соединений присутствуют группы -ОН, -СО, -СОС, -СН, -СН₂, -СН₃, а также нафтеновые структуры, -NH₂, -NH, -SH и т.д.

Механизм процесса образования кокса протекает в 3 этапа:

1. Углеводороды коксуемого сырья распадаются с образованием жидких фракций.
2. Наряду с продолжающимися реакциями распада начинается конденсация высокомолекулярных углеводородов.
3. Наблюдается интенсивное газообразование, в результате которого усиливаются реакции конденсации и уплотнения углеводородов, что приводит к образованию продукта глубокого уплотнения – «коксового пирога».

Наиболее распространенным способом получения нефтяного кокса является замедленное коксование, протекающее при температуре 450-480°C

и давлении 0,2-0,6 МПа. Процесс термического разложения нефтяных остатков можно представить в виде следующей схемы:

Высокомолекулярные углеводороды → Смолы → Асфальтены → Полубитум
→ Битум → Асфальтовый кокс → Карбоидный кокс

Переход от одного этапа к другому выражен не резко, в результате чего возможно получение кокса различного качества.

Элементный состав получаемого нефтяного кокса зависит от исходного сырья. Первичные карбоидные структуры имеют аморфное строение, дальнейшая термическая обработка может привести к образованию кристаллической графитоподобной структуры. При усилении процессов коксообразования в конечном продукте концентрируются углерод, а также сернистые, азотистые, кислородные и металлоорганические соединения. Содержание водорода в свою очередь уменьшается. Соотношение элементов в структуре нефтяного кокса и их изменения при термической деструкции влияют на структурные, физико-химические, механические свойства кокса. При термической переработке нефтяного кокса в качестве летучих продуктов выделяются водород и метан, а также в небольшом количестве углеводороды $C_2 - C_4$. Если выход летучих веществ превышает 9-10%, то термическая переработка нефтяного кокса затрудняется вследствие выделения при температуре 600-700 °С смолоподобных продуктов, в результате чего происходит спекание нефтяного кокса в «коксовый пирог».

Помимо летучих соединений в структуре нефтяного кокса присутствуют сера в виде серосодержащих органических веществ, сульфидов, сульфатов; кремний и алюминий, так как присутствуют в исходной нефти в виде глины и песка; натрий, кальций, магний в виде хлоридов; железо; ванадий; титан; никель; фосфор и т.д. Суммарное содержание данных элементов зависит от качества исходной нефти, способа коксования, коррозионной устойчивости оборудования, наличия солей в воде, используемой для удаления кокса из реакторов.

В структуре нефтяного кокса принято выделять упорядоченную и неупорядоченную части. Упорядоченная часть представляет собой конденсированные ароматические кольца, расположенные в двумерной плоскости. Связь ароматических структур между собой обеспечивается неупорядоченной частью, представленной боковыми углеводородными цепочками. Нефтяные коксы разного производства отличаются соотношением упорядоченной и неупорядоченной части, а также количеством и прочностью боковых связей. Двумерные плоскости упорядоченной части образуют кристаллиты определенной структуры. Боковые цепи неупорядоченной части, соединяющие кристаллиты кокса, более короткие и прочные по сравнению с асфальтенами и смолами нефтяного сырья. В структуру боковых цепей могут входить такие радикалы как $\text{CH}_3\cdot$, $\text{SH}\cdot$, $\text{H}\cdot$ и др. Помимо данных радикалов в состав боковых цепей и ароматических колец могут входить различные гетероатомы. При повышении температуры структура нефтяного кокса изменяется, при этом происходит переход в более устойчивое двумерное состояние, и далее – в трехмерное, что лежит в основе процесса графитизации. При карбонизации нефтяного кокса (температура процесса 500-1000 °С) происходит удаление большого количества летучих веществ и начало структуризации углеродного каркаса. Наблюдается увеличение внутренней поверхности и снижение удельной поверхности кокса. Двумерная упорядоченность подвергается дальнейшему структурированию, межплоскостные расстояния уменьшаются. Дальнейшее увеличение температуры приводит к удалению значительной части гетероатомов, росту удельной поверхности коксов и переходу двумерной упорядоченности в трехмерную [61, 62].

Традиционно нефтяной кокс находит свое применение в алюминиевой промышленности, производстве электродов, абразивов, карбидов, однако высокое содержание углерода в структуре кокса делает его перспективным сырьем для получения активированного угля. Так, в работе [63] авторами

получен гранулированный сорбент на основе нефтяного кокса, смешанного с нефтяным пеком, выступающим в данном случае в роли твердого связующего. В результате проведенных процессов карбонизации и активации полученный сорбент обладает высокими адсорбционными характеристиками и может быть использован в качестве замены промышленного гранулированного активированного угля марки АГ-3 при очистке сточных вод.

Получение дробленых сорбентов на основе нефтяного кокса возможно проводить с использованием традиционной технологии, включающей проведение карбонизации и активации. В работе [64] описан способ, включающий карбонизацию кокса в атмосфере азота и последующую активацию в водяном паре. Однако, учитывая специфику процесса получения нефтяного кокса, возможно осуществлять процесс получения активированных углей без проведения процесса карбонизации. В таком случае для развития пористой структуры в процессе активации необходимо использование химических активаторов. Процесс получения активированного угля при использовании в качестве активатора гидроксида калия осуществляется следующим образом. Целевая фракция нефтяного кокса смешивается с избытком гидроксида калия (обычно, количество гидроксида калия превышает количество нефтяного кокса в 2-3 раза), и далее полученная смесь подвергается высокотемпературной обработке в атмосфере азота. С целью удаления остатков щелочи полученный сорбент промывается растворами кислот и далее – дистиллированной водой [65, 66]. Получаемые таким способом сорбенты обладают более развитой удельной площадью поверхности по сравнению с сорбентами на основе нефтяного кокса, полученными по традиционной двухстадийной технологии.

На свойства активированного угля из нефтяного кокса существенное влияние оказывают характеристики исходного сырья, поступающего на коксование. Если исходное сырье коксования содержит малое количество

нафтеновых, парафиновых, смоляных соединений, то активированный уголь обладает низким выходом летучих веществ. Меньшее содержание ароматических соединений и повышенное содержание смол и предельных углеводородов приводит к получению высокопористого сорбента [67].

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность получения активированных углей на основе нефтяного кокса, однако, применяемые технологические подходы отличаются повышенной трудоемкостью из-за применения дополнительных реагентов и многостадийности, отличающейся от традиционной технологии получения активированных углей.

1.5 Связующие вещества при производстве гранулированных активированных углей

Процесс получения гранулированных активированных углей заключается в приготовлении композиции из мелкодисперсного углеродсодержащего материала и связующего с последующим формованием композиции различными способами. Связующее в процессе грануляции выполняет следующие функции:

- соединяет частицы углеродсодержащего материала друг с другом;
- обеспечивает формирование единой системы;
- при химических превращениях образует жесткий каркас, препятствуя таким образом рассыпанию углеродсодержащего материала.

На практике при получении гранулированных активированных углей используют связующие органической природы, так как неорганические связующие приводят к увеличению зольной составляющей готового продукта. Традиционно в качестве связующего применяются терморезистивные лесохимические и коксохимические смолы.

Лесохимическая, или древесная, смола образуется в процессе термического разложения древесины. При пиролизе древесины образуется парогазовая смесь, при охлаждении которой получают конденсат – сырую жижку, содержащую в своем составе сложные органические соединения. При отстаивании жижки от водного слоя отделяются суспендированные вещества, образующие отстойную смолу. В оставшейся водной части жижки содержится растворимая смола, которую возможно отделить только перегонкой. При перегонке смолы сначала удаляется кислая вода, затем – фракции смоляных масел: креозотовые масла (температура кипения 180-240°C), ингибитор (210-310°C), тяжелые масла (280-340°C). По окончании перегонки остается твердый остаток – пек. Наибольший выход масел достигается при перегонке отстойной смолы, не содержащей примеси растворимой, так как растворимая смола обладает гораздо меньшей термической устойчивостью, и при заводских условиях перегонки большая часть фенольных соединений растворимой смолы переходит в пек. Поэтому основным способом переработки растворимой смолы является химическое модифицирование.

Лесохимическая смола, используемая в качестве связующего для получения гранулированных активированных углей, должна соответствовать определенным требованиям: массовая доля воды – не более 3%, массовая доля пека – 55-68%, массовая доля коксового остатка – 10-15% и т.д. [68]. Исходя из этого, смола, получаемая при термической переработке древесины, для использования в качестве связующего должна подвергаться некоторой предварительной обработке. Так, одним из вариантов является уваривание сырой отстойной смолы до содержания влаги 3% (так называемая кондиционная смола). Другим вариантом является приготовление связующего на основе продуктов перегонки лесохимической смолы. Для этого 55-60 частей древесного пека смешивают с 15-20 частями креозотовых или тяжелых масел. Получаемая смесь обладает очень высокой вязкостью, в

связи с чем в ее состав добавляют 20-30 частей нефтяной пиролизной смолы [69].

Каменноугольная (коксохимическая) смола представляет собой черную маслянистую жидкость с едким запахом, которая получается в процессе коксования – термической обработки каменного угля без доступа воздуха при температуре 900-1000 °С. На состав и свойства получаемой каменноугольной смолы влияет степень метаморфизма исходного сырья. Выход смолы в процессе коксования составляет 8-9% от массы сухого угля, при этом получаемая смола богата нафтеновыми, фенольными соединениями, чье содержание зависит от степени метаморфизма каменного угля.

Образование каменноугольной смолы в процессе коксования протекает в 2 этапа:

1. Разложение каменного угля и образование первичных жидких и газообразных продуктов.
2. Разложение первичных жидких продуктов и образование смолы [70].

Получаемые в результате жидкие продукты являются термодинамически стабильными соединениями. По химическим свойствам соединения каменноугольной смолы делятся на:

1. Нейтральные соединения, состоящие из одно- и многоядерных углеводородов (нафталин, антрацен, карбазол, стирол и т.д.).
2. Кислые соединения, в состав которых входит кислород в боковых радикалах (фенольные соединения, крезолы и т.д.).
3. Основные соединения, в состав которых входят высококипящие основания и азотсодержащие соединения (пиридин, хинолин) [71].

Ректификация каменноугольной смолы является основным способом ее переработки. При ректификации получают следующие фракции:

1. Легкая фракция – состоит из бензольных углеводородов, пиримидиновых оснований, нафталина, фенолов. Содержание компонентов варьируется в широких диапазонах. Данная фракция служит сырьем при получении бензола.

2. Фенольная фракция – содержит 40% фенолов, до 30% нафталина, более 30% гомологов бензола, до 3% оснований и других соединений. Используется при получении фенолов и азотистых оснований, после экстракции данных соединений оставшуюся нейтральную часть подвергают редистилляции, получающиеся фракции присоединяют к нафталиновой фракции.

3. Нафталиновая фракция с содержанием нафталина 79-88% служит источником (помимо нафталина) хинолиновых оснований и фенолов. После удаления фенолов и оснований содержание нафталина увеличивается до 90-91%.

4. Поглотительная фракция используется как сырье при производстве высококипящих фенолов и тяжелых пиридиновых оснований, а также при производстве поглотительного масла. Поглотительное масло находит свое применение в приготовлении технических масел, а также в процессах поглощения ароматических углеводородов.

5. Антраценовая фракция, как правило, классифицируется на первую и вторую антраценовые подфракции. Основу первой подфракции составляют непосредственно антрацен, а также карбазол, фенантрен и другие ароматические соединения. Продуктами переработки первой антраценовой подфракции являются антраценовое масло – ценное сырье при производстве технического углерода, и сырой антрацен, который далее подвергается обогащению. Вторая антраценовая подфракция, как и антраценовое масло, используется при производстве технического углерода, а также в качестве компонента технических масел [70, 72].

В настоящее время использование лесохимической смолы в качестве основного компонента связующего невозможно в связи с практически полной остановкой ее производства, поэтому предприятия-производители активированных углей используют каменноугольную смолу в качестве основы связующих материалов. Ключевыми недостатками каменноугольной смолы являются:

- 1) высокое содержание коксового остатка, что приводит к закоксовыванию оборудования, а также чрезмерному уплотнению гранул при термической обработке и, как следствие, снижению пористости;
- 2) высокая вязкость, что затрудняет процессы смешения угольно-смоляной композиции и ее формование.

Основное внимание при производстве гранулированных активированных углей в настоящее время уделено подбору оптимального состава связующего, при котором снижается влияние перечисленных недостатков.

Помимо лесохимической и коксохимических смол в качестве связующего могут быть использованы различные вещества, имеющие аналогичный химический состав. В работе [73] исследуется возможность использования в качестве связующего тяжелых продуктов нефтепереработки – мазута, гудрона, битума, тяжелого газойля и др. Авторами показано, что использование тяжелых продуктов нефтепереработки в чистом виде не удовлетворяет требованиям к связующим по показателям вязкости или массовой доле кокса, однако, смешение компонентов с оптимальными характеристиками позволит получить эффективное композиционное связующее. В работе [74] в качестве связующего используются битум, смеси битумных эмульсий и крахмала, а также смесь тяжелого газойля каталитического крекинга и лесохимической смолы. Активированные угли на основе данных связующих и каменноугольной пыли обладают суммарным объемом пор по воде 0,68-0,75 см³/г и высокими сорбционными

характеристиками. При использовании альтернативных связующих в качестве углеродной основы может выступать не только пыль каменного угля, но и другие углеродсодержащие материалы. В работе [75] в качестве углеродной основы выступает пыль нефтяного кокса, а в качестве связующих используются различные гудроны и тяжелые газойли. Таким образом, гранулированные активированные угли получают полностью из остаточных продуктов глубокой переработки нефти. Удельная площадь поверхности по методу БЭТ полученных активированных углей лежит в диапазоне 511-602 м²/г, что сравнимо с некоторыми марками промышленных углей.

По агрегатному состоянию связующие вещества могут быть не только жидкими, но и твердыми. Наиболее распространенным твердым связующим является пек – твердый остаток от перегонки коксохимических, лесохимических и нефтяных смол. Рассмотрим химическую структуру на примере нефтяных пеков. В состав нефтяных пеков могут входить различные классы углеводородных соединений (как линейных, так и циклических), а также различные гетеросоединения – сернистые, азотистые, кислородсодержащие, металлоорганические и т.д. Количество индивидуальных соединений, составляющих нефтяной пек, может составлять от нескольких сотен до нескольких тысяч. При температуре 160-200°C нефтяной пек размягчается, а при дальнейшем охлаждении пек через ряд сложных преобразований приобретает иерархическое упорядоченное состояние, что делает возможным использовать пек в качестве связующего материала [76].

В случае использования пека в качестве связующего обычно проводится совместное измельчение углеродсодержащей основы и связующего или раздельное измельчение компонентов композиции с последующим смешением. Для обеспечения процесса формования к измельченному сырью добавляют жидкие компоненты, например, толуол, растворяющий часть соединений связующего [77, 78], или другие

углеводороды [79], сульфитно-спиртовую барду [80], а также растворы щелочей (чаще всего – гидроксида калия) [81]. Как было сказано ранее, щелочная обработка позволяет усилить процессы порообразования, поэтому щелочь может вводиться не только на стадии гранулирования смеси в качестве смачивающего раствора, но и в сухом виде при смешении сухих компонентов, а также пропитывать уже готовые «зеленые» гранулы будущего активированного угля.

1.6 Полимерные материалы и твердые отходы производства как основа получения активированных углей

Получение активированных углей на основе полимерных материалов и различных углеродсодержащих отходов в настоящее время имеет скорее исследовательский характер, поскольку данный вид сырья не может полноценно обеспечить потребности промышленного производства углеродных сорбентов. Тем не менее, полимерные материалы и отходы различных производств могут рассматриваться как перспективный вид сырья для получения разных форм активированных углей. В работе [82] в качестве исходного материала для получения активированных углей используются отходы от производства текстолита (тканенаполненной пластмассы, представляющей собой продукт переработки фенолформальдегидных смол), а также фурфурола. Технология переработки текстолита заключалась в его карбонизации при температуре 450°C с последующей активацией в окислительной атмосфере (смесь углекислого газа и водяного пара) при температуре 850-900°C. В свою очередь на основе фурфурола были получены сферические гранулы путем жидкостного формования сополимера фурфурола и эпоксидной смолы с последующей термообработкой, аналогичной таковой в технологии переработки текстолита. Полученные активированные угли обладают достаточно низкой зольностью (0,5-3,8%) и высоким суммарным объемом пор (0,85-0,87 см³/г).

В работе [83] в качестве исходного материала для получения активированных углей служат отходы пенополистирола. Процесс получения активированных углей в данном исследовании заключается в двухстадийной термической обработке – карбонизации в атмосфере аргона при температуре 530°C и активации при температурах 600-800°C с использованием безводного гидроксида калия в качестве химического активатора. Использование представленных технологических операций позволило получить активированный уголь с объемом сорбционных пор 0,8-1,2 см³/г.

В другом способе получения сферического активированного угля, описанного в [84], в качестве сырья предлагается использовать сульфированные сополимеры полистирола и дивинилбензола, которые выступают в качестве основы многих ионообменных смол. Процесс карбонизации сферических частиц проводится в атмосфере азота при температуре 950°C. Процесс активации в данном случае сопряжен с процессом карбонизации и включает стадию ввода активирующего агента (небольшого количества водяного пара) в атмосферу азота. Полученные активированные угли имеют удельную площадь поверхности по методу БЭТ 1580-2197 м²/г.

1.7 Выводы

Перечисленные выше виды сырья могут быть использованы для получения разных форм активированного угля. В таблице 1.1 приведены получаемые формы активированных углей из разного типа сырья [85].

Таблица 1.1. Формы активированных углей в зависимости от используемого сырья

Сырье	Форма получаемого активированного угля
Растительное	Порошкообразный; дробленый; гранулированный
Торф	Порошкообразный; гранулированный
Бурый уголь	Порошкообразный; дробленый
Каменный уголь и антрацит	Порошкообразный; дробленый; гранулированный
Нефтяной кокс	Порошкообразный; дробленый; гранулированный
Полимерное сырье и отходы	Порошкообразный; дробленый; гранулированный

Как видно из таблицы, из всех видов сырья возможно получение порошкообразных активированных углей путем измельчения исходного сырья или измельчения готового активированного угля гранулированной или дробленой формы. Получение дробленого активированного угля из торфа напрямую невозможно из-за его исходного состояния, однако, при необходимости, можно раздробить гранулированный уголь и отобрать нужную фракцию.

С целью получения углеродных сорбентов с требуемыми характеристиками возможно использование различных комбинаций сырья. Например, добавление торфа к каменному углю [86] или смешение нефтяного кокса и каменного угля [87] позволяет не только снизить себестоимость получаемого сорбента путем замены дорогого сырья, но и в некоторых случаях улучшить его качественные характеристики.

Промышленное производство активированных углей базируется на хорошо разработанных сырьевых ресурсах – каменном угле, некоторых видах растительного сырья. Однако использование данных сырьевых ресурсов в долгосрочной перспективе имеет определенные риски, связанные с истощением сырьевой базы каменных углей и постоянно растущим спросом на активированные угли. Перечисленные в таблице 1.1 виды сырья в перспективе могут решить указанные проблемы, однако их применение носит зачастую исследовательский характер и до конца не изучено.

Таким образом, для расширения промышленной сырьевой базы производства активированных углей необходимо провести поиск крупнотоннажного сырья и исследования, связанные с вовлечением данного сырья в существующую технологию получения активированных углей. Процесс коксования различного ископаемого сырья в настоящее время широко применяется с целью получения твердых и жидких продуктов, которые потенциально могут найти свое применение при получении разных форм активированных углей. Разработка технологических подходов,

позволяющих получать качественные активированные угли на основе продуктов коксования является важной задачей, решение которой позволит расширить сырьевую базу получения активированных углей и их ассортимент.

2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методики получения образцов активированных углей

Методика проведения процесса гранулирования

Процесс гранулирования заключался в смешении разогретого до температуры 60°C связующего (при необходимости – с предварительно введенными в его состав добавками) с мелкодисперсным углеродсодержащим материалом в лопастном смесителе в течение 20 минут при поддержании температуры 60°C. Полученная композиция формовалась на шнековом грануляторе через фильеры с диаметром отверстий 5 мм. Полученные жгуты разрезались на гранулы длиной ~ 1 см, которые затем высушивались на воздухе в течение 1 суток и далее – в муфельной печи при температуре 110°C в течение 2 часов.

Методика проведения процесса карбонизации

Первичная термическая обработка углеродсодержащего материала в инертной атмосфере (карбонизация) осуществлялась в муфельной печи. Предварительно высушенный образец углеродсодержащего материала взвешивали с точностью до 0,01 г, помещали в металлический контейнер и закрывали крышкой. Далее согласно технологическим режимам проведения процесса карбонизации контейнер помещали в холодную или разогретую до определенной температуры муфельную печь и выдерживали в течение заданного времени при данной температуре. По окончании процесса и полного остывания контейнера карбонизованный полупродукт взвешивали с точностью до 0,01 г и определяли выход карбонизованного полупродукта по формуле:

$$\omega_{\text{карб}} = \frac{m_{\text{кп}}}{m_{\text{ум}}} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

где $m_{\text{ум}}$ – масса углеродсодержащего материала до карбонизации, г;

$m_{\text{кп}}$ – масса карбонизованного полупродукта, г.

Методика проведения процесса активации

Полученный в результате карбонизации полупродукт помещали в сетчатую лодочку из нержавеющей стали и взвешивали с точностью до 0,01 г. Лодочку с образцом помещали в трубчатую печь, к которой присоединяли парогенератор, представляющий собой установленную в колбонагревателе колбу с дистиллированной водой, соединенную с трубчатой печью через пароперегреватель. Через 30 минут после включения парогенератора устанавливали режим нагрева трубчатой печи. По окончании процесса и полного остывания образец высушивали до постоянной массы при температуре 110°C и взвешивали с точностью до 0,01 г. Выход активированного продукта определяли по формуле:

$$\omega_{\text{акт}} = \frac{m_{\text{ап}}}{m_{\text{кп}}} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

где $m_{\text{ап}}$ – масса активированного продукта, г;

$m_{\text{кп}}$ – масса карбонизованного полупродукта до проведения процесса активации, г.

Суммарный выход продукта определяли по формуле:

$$\omega_{\Sigma} = \frac{\omega_{\text{карб}} \cdot \omega_{\text{акт}}}{100\%} \quad (2.3)$$

2.2 Методики исследования свойств активированных углей и сырья для их получения

Метод пиролитической газовой хроматографии

Метод пиролитической газовой хроматографии применялся с целью определения качественного состава летучих продуктов пиролиза пробы образца. Анализ проводился на приборе Agilent 7890В с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5977В и пиролитической приставкой FrontierLab Multi-Shot Pyrolyzer PY-3030D. Условия проведения анализа:

- газ-носитель – гелий;
- скорость потока – 1 мл/мин;
- колонка – HP-1MS.

Чувствительность детектора (отношение сигнал : шум) составляет 300 : 1, предел допускаемого среднеквадратичного отклонения по времени удерживания составляет не более 3%.

Метод сканирующей электронной микроскопии

Получение микрофотографий поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром XFlash 4010 фирмы Bruker. Метод основан на зондировании поверхности исследуемого образца тонко сфокусированным пучком электронов – электронным зондом. Микрофотографии образцов получают при регистрации обратно рассеянных электронов (разрешающая способность – 4 нм) и вторичных электронов (разрешающая способность – 3 нм). Для проведения анализа исследуемый образец приклеивается к держателю с помощью токопроводящего скотча.

Метод синхронного термического анализа

Синхронный термический анализ проводился с целью определения технологических параметров процесса карбонизации, а также определения энергии активации технологических процессов. Анализ осуществлялся на приборе STA 449C Jupiter.

Методика термического анализа заключается в нагревании образца в инертной атмосфере в интервале температур от 35 до 1000 °С с фиксацией кривых изменения массы (термогравиметрическая кривая, погрешность измерения – 1 мкг) и кривой изменения энтальпии (кривая дифференциальной сканирующей калориметрии, погрешность измерения – 3%).

Методика определения энергии активации окислительной термической обработки образцов заключается в нагреве образца в инертной атмосфере до заданной температуры с последующей заменой инертного газа (аргона) на диоксид углерода, при этом обработку диоксидом углерода ведут до степени

обгара 30 масс. %. На основании изменения массы определяются характеристики скорости реакции и энергии ее активации.

Метод определения параметров пористой структуры образцов активированных углей (по адсорбции азота)

Определение параметров пористой структуры образцов активированных углей проводилось с использованием быстродействующего анализатора сорбции газов Quantachrome Nova 1200e.

Сущность метода заключается в адсорбции азота при температуре 77К на поверхности исследуемого образца, предварительно прошедшего стадию дегазации. Математическая обработка результатов анализа с использованием программного обеспечения NovaWin позволяет рассчитать показатели удельной площади поверхности по методу БЭТ, предельный объем сорбционного пространства, объем микро- и мезопор, размеры пор, а также распределение объемов пор по размерам [88]. Погрешность измерения при определении параметров пористой структуры составляет не более 3%.

Определение степени кристалличности

Определение степени кристалличности образцов проводилось с использованием программного обеспечения «Crystallinity Calculation, Shimadzu Corporation» на основании анализа фазового состава образцов на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Для отделения $K\beta$ составляющей рентгеновского излучения при проведении анализов использовался монохроматор.

Метод ИК-спектроскопии

Определение функциональных групп методом качественной ИК-спектроскопии осуществлялось на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Nicolet-380. Навеска образца с точностью до 0,0001 г прессовалась в таблетки с 0,008 г бромида калия. Идентификация полос поглощения на ИК-спектрах осуществлялась на основании литературных данных [89].

Метод рентгенофлуоресцентного анализа

Определение содержания элементов в исследуемом образце проводили с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-8100P в вакууме. Прибор позволяет определять содержание элементов, начиная с натрия (Na^{11}). Для количественного определения содержания элементов использовался метод фундаментальных параметров, в основе которого лежит расчет теоретических интенсивностей для определения количественного состава, исходя из измеренных интенсивностей.

Метод определения суммарного объема пор

Определение суммарного объемного пор по воде проводилось в соответствии с ГОСТ 17219-71 [90].

Метод основан на заполнении пор размером от 0,5 до 10^4 нм водой в процессе кипячения навески исследуемого образца с последующим удалением избытка влаги с поверхности.

Эксикаторный метод определения статической сорбционной емкости образцов активированных углей

Определение сорбционной емкости образцов проводилось эксикаторным методом в статических условиях. В качестве поглощаемых веществ выступали пары жидких адсорбатов. В эксикатор, заполненный жидким адсорбатом, помещались высушенные до постоянной массы бюксы. Эксикатор герметично закрывали и выдерживали бюксы до прекращения изменения массы. Далее в бюксы помещали навеску предварительно высушенного до постоянной массы исследуемого образца и снова помещали в эксикатор. Выдерживание образцов проводилось до прекращения изменения их массы.

Статическая сорбционная емкость A образцов определялась по уравнению:

$$A = \frac{m_{6-0}^{\text{после}} - m_{6-0}^{\text{до}}}{m_{\text{обр}}} \cdot \rho_{\text{адс}} \quad (2.4)$$

где $m_{6-0}^{\text{после}}$ - масса бюкса с образцом после проведения эксперимента, г;

а $m_{6-0}^{\text{до}}$ - масса бюкса с образцом до проведения эксперимента, г;

$m_{\text{обр}}$ – масса исходного образца, г;

$\rho_{\text{адс}}$ – плотность адсорбата при температуре проведения эксперимента, г/см³.

Метод газовой хроматографии

Определение возможности разделения газовой смеси полученными образцами углеродных сорбентов проводилось методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.2.

Для экспериментов были подготовлены хроматографические колонки длиной 1 м, которые набивались исследуемым образцом фракции 0,1 мм. Перед анализом проводилось термостатирование в течение 2 ч при температуре анализа. Анализируемые газовые смеси вводились шприцом через кран-дозатор. Условия проведения анализа:

- газ-носитель – азот;
- скорость потока – 5 мл/мин;
- детектор – по теплопроводности (катарометр).

Обработка результатов хроматографического анализа проводилась с использованием программного обеспечения Хроматэк Аналитик. Коэффициент селективности K , характеризующий относительное удерживание разделяемых газовых компонентов на исследуемом сорбенте, вычисляется по формуле:

$$K_{\text{сел}} = \frac{t_{R2} - t_R'}{t_{R1} - t_R'} \quad (2.5)$$

где t_{R1} , t_{R2} – время выхода исследуемых газовых компонентов, мин;

t_R' – время выхода компонента, не сорбируемого на исследуемом образце, мин.

Метод определения истинной плотности

Определение истинной плотности проводилось с использованием автоматического газового пикнометра Quantachrome UltraPyc 1200e.

Сущность метода заключается в заполнении измерительной ячейки с образцом газом (гелием или высокочистым азотом), способным проникать в мельчайшие поры и зазоры между частицами образца. Изменение свободного объема измерительной ячейки при заполнении газом составляет величину истинного объема пробы. После установления равновесного давления измерительная ячейка соединяется с дополнительной камерой известного объема, в результате чего происходит падение давления до заданного значения. Исходя из величин объемов, давлений и массы исследуемого образца рассчитывается показатель истинной плотности [88].

Метод определения кажущейся плотности

Определение кажущейся плотности проводилось на пикнометре Micromeritics GeoPyc 1360.

Сущность метода заключается в определении объема измерительной камеры, в которой находятся исследуемый образец и квазижидкая среда, представляющая собой порошкообразный материал с высокой текучестью. Объем измерительной камеры вычисляется путем измерения положения поршня, который поджимает среду в измерительной камере. На основании холостого измерения объема измерительной камеры (с квазижидкой средой в отсутствие образца) и конечного измерения рассчитывается показатель кажущейся плотности. С учетом данных истинной плотности и рассчитанной кажущейся плотности прибор рассчитывает показатели пористости и суммарного объема пор [88].

Метод определения массовой доли коксового остатка

Определение массовой доли коксового остатка в образцах связующих проводилось с использованием анализатора Normanlab NMC 440 в соответствии с методикой ASTM D 4530-07.

Метод определения фракционного состава связующих

Определение фракционного состава связующих, прошедших предварительную стадию выделения асфальтенов методом

центрифугирования [91], проводилось с использованием газового хроматографа Agilent 7890В. Условия выполнения анализа:

- газ-носитель – гелий;
- параметры колонки: капиллярная колонка, длина – 5 м, диаметр – 0,53 мкм;
- детектор – пламенно-ионизационный (ПИД).

Обработка результатов хроматографического анализа проводилась методом имитированной дистилляции с использованием программного обеспечения AC SimDis.

Метод определения динамической вязкости связующих

Определение динамической вязкости связующих проводилось с использованием модульного компактного реометра ротационного типа Anton Paar MCR-102.

Принцип действия прибора заключается в измерении усилия, которое затрачивается на вращение одного элемента измерительной геометрии относительно другого. В качестве измерительной геометрии использовалась плита-плита с диаметром 25 мм. При заданной скорости вращения подвижной части измерительной геометрии прибор определяет величину затраченного усилия на сдвиг подвижной части относительно неподвижной. Далее величина затраченного усилия пересчитывается на величину динамической вязкости по формуле:

$$\eta = \frac{F_{\text{напр}} \cdot l}{v_{\text{об}} \cdot S} \quad (2.6)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с;

$F_{\text{напр}}$ – напряжение сдвига, Н;

$v_{\text{об}}$ – скорость вращения подвижной части измерительной геометрии, с⁻¹;

l – толщина слоя измеряемого вещества, находящегося между подвижной и неподвижной частью измерительной геометрии, м;

S – площадь поверхности измеряемого вещества, м².

Метод определения кислородсодержащих функциональных групп на поверхности образцов активированных углей

Определение поверхностных кислородсодержащих функциональных групп активированных углей проводилось по методике, описанной в [85].

Метод основан на кислотно-основном титровании вытяжек из активированных углей, полученных путем их обработки различными реагентами.

Метод определения выхода летучих веществ

Определение выхода летучих веществ в исследуемом образце проводилось в соответствии с ГОСТ Р 55958-2014 [92]. Сущность метода заключается в определении потери массы образца при нагревании в контролируемых условиях.

Метод определения коэффициента объемной усадки

Определение коэффициента объемной усадки гранул в процессе термической обработки проводилось на основании величин кажущейся плотности. Коэффициент объемной усадки рассчитывается следующим образом:

$$K = \frac{\rho_{\text{каж}}^{\text{стад}}}{\rho_{\text{каж}}^{\text{пр.стад}} \cdot x} \quad (2.7)$$

где $\rho_{\text{каж}}^{\text{стад}}$ - кажущаяся плотность на текущей стадии процесса, г/см³;

$\rho_{\text{каж}}^{\text{пр.стад}}$ - кажущаяся плотность на предыдущей стадии процесса, г/см³;

x – выход продукта на расчетной стадии (в долях).

Метод определения адсорбционной активности по метиленовому голубому

Определение адсорбционной активности по метиленовому голубому проводилось в соответствии с ГОСТ 4453-74 [8]. Сущность метода заключается в определении оптической плотности раствора метиленового голубого после его адсорбции на заданной навеске активированного угля.

Метод определения адсорбционной активности по йоду

Определение адсорбционной активности по йоду проводилось в соответствии с ГОСТ 6217-74 [7]. Сущность метода заключается в

титровании раствора йода в йодистом калии раствором тиосульфата натрия после адсорбции йода на заданной навеске активированного угля.

Метод определения активности по четыреххлористому углероду

Определение активности по четыреххлористому углероду проводилось в соответствии с ГОСТ 33584-2015 [93]. Сущность метода заключается в пропускании через предварительно взвешенный образец воздуха с примесью четыреххлористого углерода.

Метод определения статической прочности гранул активированного угля

Статическую прочность гранул активированных углей определяли на приборе ИПГ-1М ФГУП «УНИХИМ». Принцип действия прибора основан на измерении величины максимальной силы, под воздействием которой происходит разрушение гранулы при ее сжатии между двумя параллельными плоскостями. Для определения средней статической прочности проводилось не менее 20 параллельных измерений. Средняя статическая прочность гранул X рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n \cdot S} \quad (2.8)$$

где P_i – сила, необходимая для разрушения гранулы, Н;

S – площадь поперечного сечения гранулы, см²;

n – число параллельных измерений.

3 ПОЛУЧЕНИЕ ДРОБЛЕННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА

3.1 Характеристика объекта исследования

В качестве объекта исследования выбран нефтяной кокс с повышенным содержанием летучих веществ, полученный по технологии замедленного коксования. Для характеристики нефтяного кокса как объекта исследования были использованы паспортные данные продукта нефтеперерабатывающего производства и данные, полученные в результате комплекса физико-химических исследований. В таблице 3.1 приведены характеристики исследуемого образца нефтяного кокса.

Таблица 3.1 - Характеристики исследуемого образца нефтяного кокса

Показатель	Значение
Фракция, мм	3,5-2,0
Массовая доля воды, % при 100°С	0,26
при 200°С	0,34
Массовая доля зольных компонентов, %	0,22
Массовая доля серы, %	3,46
$\rho_{ист}$, г/см ³	1,36
$\rho_{каж}$, г/см ³	1,18
П, %	13,0
V_{Σ} , г/см ³	0,11
$S_{вет}$, м ² /г	4
W_0 , см ³ /г	0,01
$V_{ми}$, см ³ /г	0,00
X, нм	3,6
E, кДж/моль	3,6

Как следует из таблицы 3.1, исследуемый образец обладает низкими показателями пористой структуры, что свидетельствует об отсутствии развитой системы пор.

Методом пиролитической газовой хроматографии определен качественный состав летучих продуктов, образующихся при пиролизе исследуемого образца в интервале температур 100-900°С, что позволяет оценить примерный состав углеводородов в структуре нефтяного кокса. На рисунке 3.1 приведена пирохроматограмма исследуемого образца при

температуре 600°C, в таблице 3.2 приведен перечень продуктов пиролитического разложения при разных температурах,

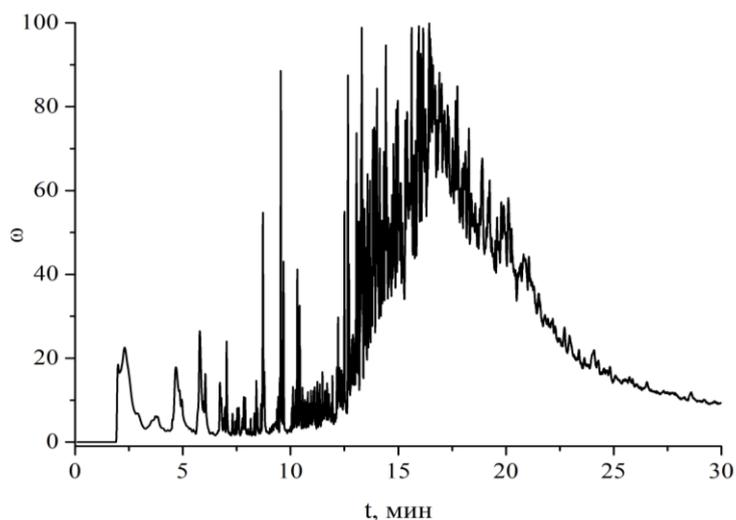


Рисунок 3.1 – Пирохроматограмма исследуемого образца нефтяного кокса при температуре 600°C

Таблица 3.2 – Состав летучих продуктов пиролиза нефтяного кокса при разных температурах по результатам пиролитической газовой хроматографии

Температура пиролиза, °C	Идентифицированные продукты разложения
100	Диоксид углерода, кислород, диметилформамид
200	Диоксид углерода, кислород, производные нафталина (1,5-диметилнафталин, 1-этилнафталин, 1-(2-пропенил)нафталин), дибензотиофена (3-метилдибензотиофен), антрацена (2-этилантрацен, 9-цианоантрацен), фенантрена (2-метилфенантрен), алифатические неразветвленные (декан, нонадекан) и разветвленные (9-гексилгептадекан) углеводороды
300	Продукты при 200°C, а также бифенилы, производные бензола, фенотиазина, хинолина, индола, пирена, акридина, карбазола
400	Продукты при 300°C, а также производные бензотиофена, индена, хризена
500	Продукты при 400°C, а также производные флуорена, алкены (1-гептадеканен, цетан, 1-нонадеканен)
600	Продукты при 500°C, а также пропан
700-900	Выделение газо-, парообразных продуктов не наблюдалось

Выделение в интервале температур до 600°C большого количества летучих веществ свидетельствует о наличии в структуре нефтяного кокса ароматических соединений нафталинового, фенантренового, антраценового

рядов, а также производных бензотиофена и алифатических углеводородов, входящих в состав асфальтовых и смолистых соединений.

При анализе поверхности исследуемого образца методом электронной микроскопии (рисунок 3.2) обнаружено наличие кристаллических частиц разного размера. Предположительно, данные частицы относятся к веществам нафталиновой группы, что косвенно подтверждается результатами анализа, полученными методом пиролитической газовой хроматографии. Степень кристалличности исходного образца нефтяного кокса при определении методом рентгенофазового анализа составила 12,6%, средний размер кристаллитов – 3,26 нм.

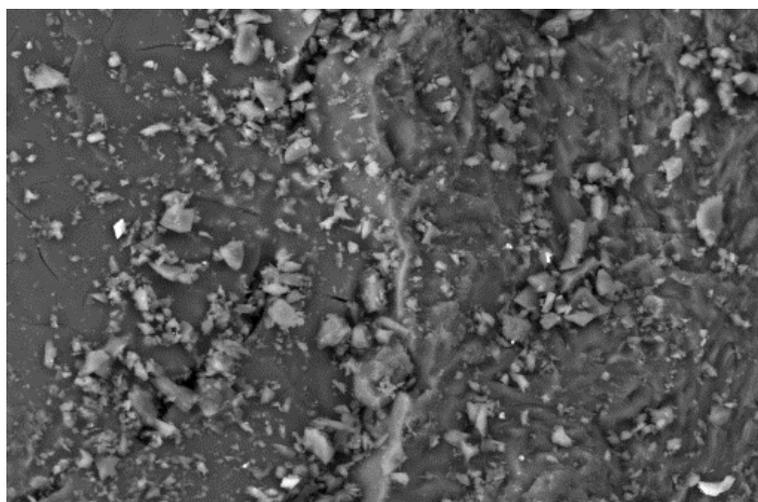


Рисунок 3.2 – Микрофотография поверхности исследуемого образца нефтяного кокса (увеличение 300х)

Таким образом, проведенные исследования подтверждают отсутствие пористости в исходном образце нефтяного кокса. Наличие в структуре нефтяного кокса большого количества ароматических соединений, способных удаляться при воздействии высоких температур, с одной стороны может привести к развитию пористого пространства в процессе использования нефтяного кокса в качестве сырья в традиционной технологии получения ДАУ, с другой стороны – может послужить фактором, затрудняющим переработку нефтяного кокса в активированный уголь.

3.2 Влияние параметров процесса карбонизации нефтяного кокса на характеристики получаемых дробленых активированных углей

Для определения режимов термической обработки нефтяного кокса методом термогравиметрического анализа в инертной атмосфере (аргон) определены интервалы температур, при которых наблюдается большая потеря массы исследуемого образца. На рисунке 3.3 приведены кривые синхронного термического анализа образца нефтяного кокса в атмосфере аргона.

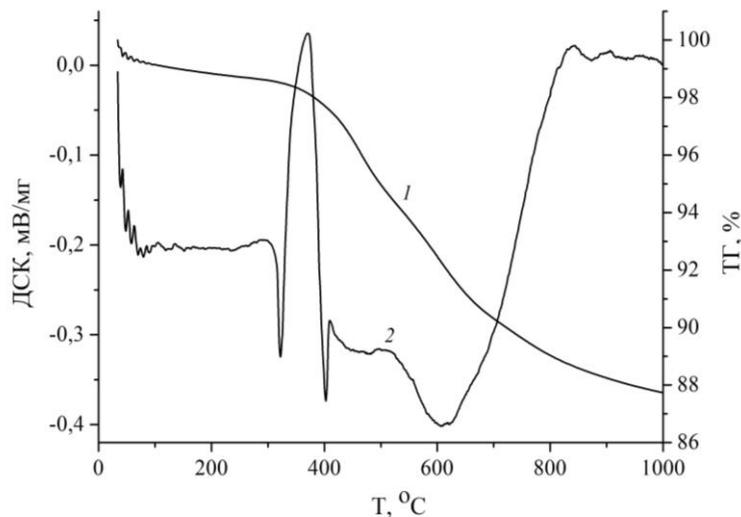


Рисунок 3.3 – Результаты синхронного термического анализа исследуемого образца нефтяного кокса в атмосфере аргона: 1 – кривая ТГ, 2 – кривая ДСК

При температуре 400-700°C происходит удаление летучих веществ, при этом потеря массы составляет 7,5%. При дальнейшем нагреве потеря массы замедляется и при 1000°C достигает ~12%.

Учитывая температуру процесса получения нефтяного кокса (процесс замедленного коксования протекает при температуре 470-510°C), температура проведения процесса карбонизации должна составлять не менее 500°C. Температура выше 800°C не приводит к существенной потере массы, но при этом повышает энергетические затраты на проведение процесса.

Таким образом, на основании проведенного анализа для последующих исследований были намечены 4 варианта осуществления предварительного

процесса термического модифицирования (карбонизации), представленные в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Описание технологических режимов проведения процесса карбонизации нефтяного кокса

Условное обозначение	T, °C	t, ч	Режим*	Атмосфера	ω _{карб} , масс. %
500/4CP	500	4	статический	Летучие продукты разложения нефтяного кокса	77,0
800/4CP	800	4	статический		58,7
800/1ТУ	800	1	термический удар		81,8
800/3ТУ	800	3	термический удар		70,7

* статический режим заключается в установке закрытой емкости с образцом в холодную печь с последующим разогревом до температуры карбонизации, выдерживании в течение заданного времени и охлаждении в печи; режим термического удара заключается в установке закрытой емкости с образцом в нагретую до температуры карбонизации печи (скорость нагрева печи - 10°/мин), выдерживании в течение заданного времени и охлаждении в печи.

Проведена карбонизация образцов нефтяного кокса с использованием вышеописанных режимов проведения процесса. Активация предварительно подготовленных образцов нефтяного кокса проводилась при температуре 900°С в атмосфере перегретого водяного пара в течение 1 часа. В таблице 3.4 приведены параметры пористой структуры образцов, полученных при активации карбонизованных в различных режимах нефтяных коксов.

Таблица 3.4 – Параметры пористой структуры активированных образцов нефтяного кокса

Показатель	Условия карбонизации			
	500/4CP	800/4CP	800/1ТУ	800/3ТУ
ω _{акт} , %	33,8	40,6	26,0	30,5
ω _Σ , %	26,0	23,9	21,2	21,6
S _{ВЕТ} , м ² /г	98	194	260	269
W ₀ , см ³ /г	0,07	0,13	0,15	0,17
V _{ми} , см ³ /г	0,05	0,09	0,13	0,13
V _{ме} , см ³ /г	0,02	0,03	0,03	0,04
E, кДж/моль	18,3	17,3	20,1	17,8

Ниже на рисунках 3.4-3.5 представлены данные таблицы 3.4 в виде сравнительных характеристик по удельной площади поверхности и пористости полученных образцов.

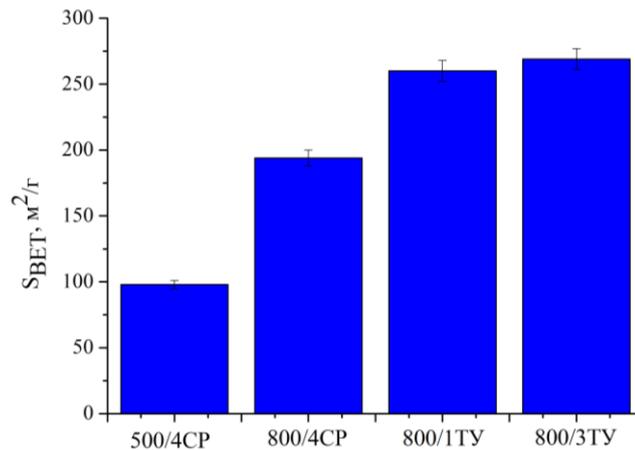


Рисунок 3.4 – Изменение удельной площади поверхности полученных сорбентов по методу БЭТ в зависимости от способа карбонизации

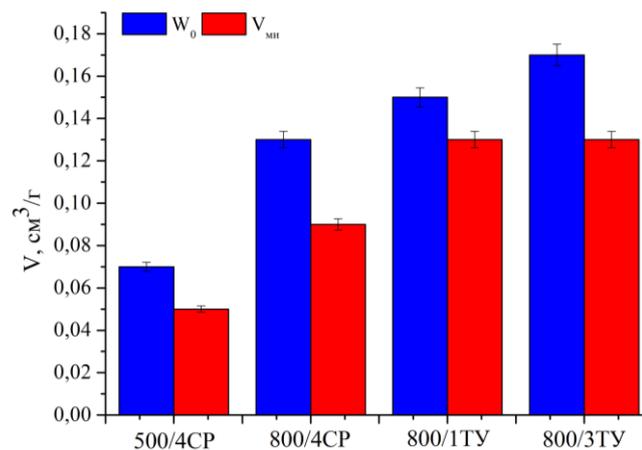


Рисунок 3.5 – Изменение характеристик пористой структуры полученных сорбентов в зависимости от способа карбонизации

Как следует из таблицы 3.4 и рисунков 3.4-3.5, наиболее развитой пористой структурой обладают образцы ДАУ, полученные при карбонизации в режимах 800/1ТУ и 800/3ТУ. Увеличение времени карбонизации до 3 часов (образец 800/3ТУ) не приводит к существенному увеличению показателей пористости, однако, повышает энергетические затраты на проведение процесса карбонизации.

Таким образом, дальнейшие исследования проводились на образце 800/1ТУ, который подвергался карбонизации методом термического удара при температуре 800°C в течение 1 ч. Пористая структура полученного сорбента представлена, в основном, микропорами, доля мезопор в структуре сорбционного пространства составляет 18,3%.

При анализе карбонизованного образца методом пиролизической газовой хроматографии при температуре 600°C (рисунок 3.6) выделение летучих продуктов пиролиза не наблюдалось, что может объясняться удалением большей части летучих веществ в процессе карбонизации, а также с блокировкой остаточных летучих продуктов вследствие уплотнения углеродного каркаса.

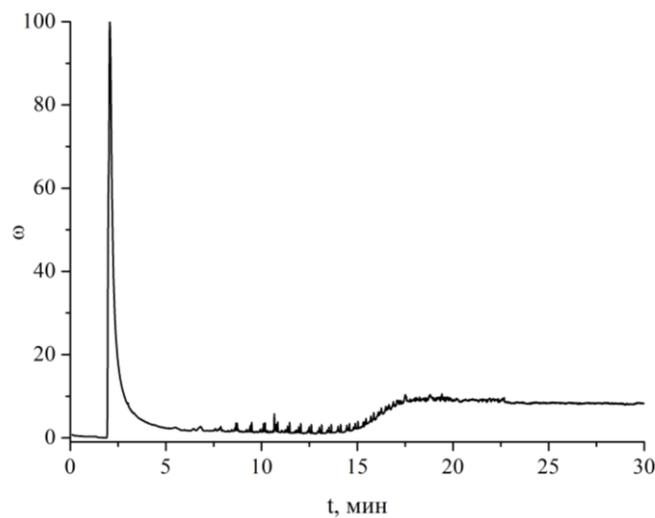


Рисунок 3.6 – Пирохроматограмма при температуре 600°C карбонизованного образца нефтяного кокса

Анализ карбонизованного образца методом электронной микроскопии показал снижение количества кристаллических частиц на поверхности образца. На рисунке 3.7 можно наблюдать появление трещин, лагун, полостей, образующих макропористую структуру будущего сорбента. На основе данных дефектов рельефа поверхности в дальнейшем возможно развитие мезо- и микропористой структуры. Степень кристалличности карбонизованного образца составляет 7,38%, средний размер кристаллитов – 1,78 нм.

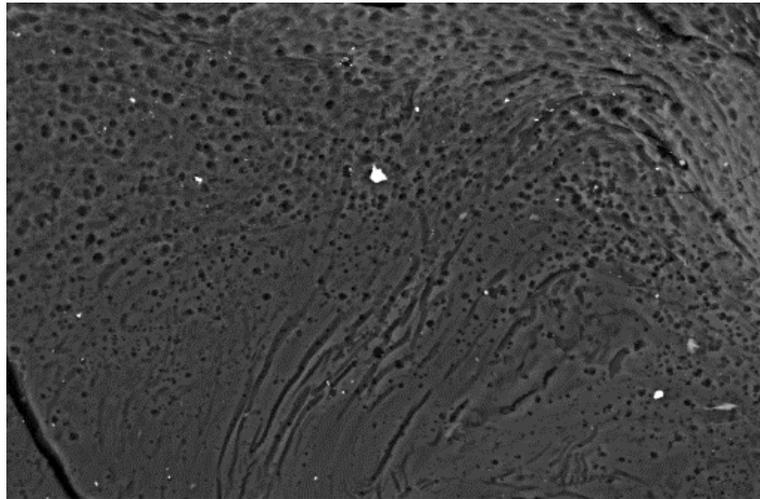


Рисунок 3.7 – Микрофотография поверхности карбонизованного образца нефтяного кокса (увеличение 300х)

На пирохроматограмме активированного образца при температуре 600°C (рисунок 3.8) идентифицируются бензол, а также группы фурановых соединений. Появление органических соединений в продуктах пиролиза активированного образца свидетельствует об их неполном удалении в процессе карбонизации, что, как предполагалось ранее, может быть вызвано их блокировкой при уплотнении углеродного каркаса в процессе термообработки в инертной атмосфере и разблокировке или окислением при дальнейшей термообработке в окислительной атмосфере.

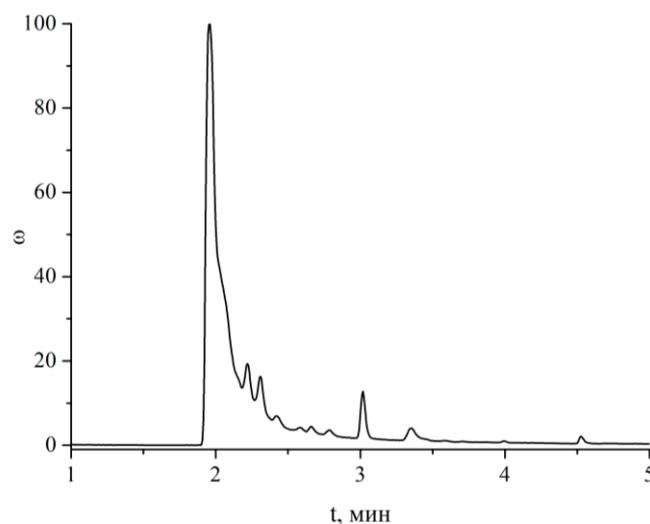


Рисунок 3.8 – Пирохроматограмма активированного образца нефтяного кокса при температуре 600°C

Приведенная на рисунке 3.9 микрофотография поверхности активированного образца показывает практически полное исчезновение частиц кристаллического вещества с поверхности нефтяного кокса. Также наблюдается увеличение количества дефектов рельефа поверхности, которые можно отнести к макропорам полученного углеродного сорбента.

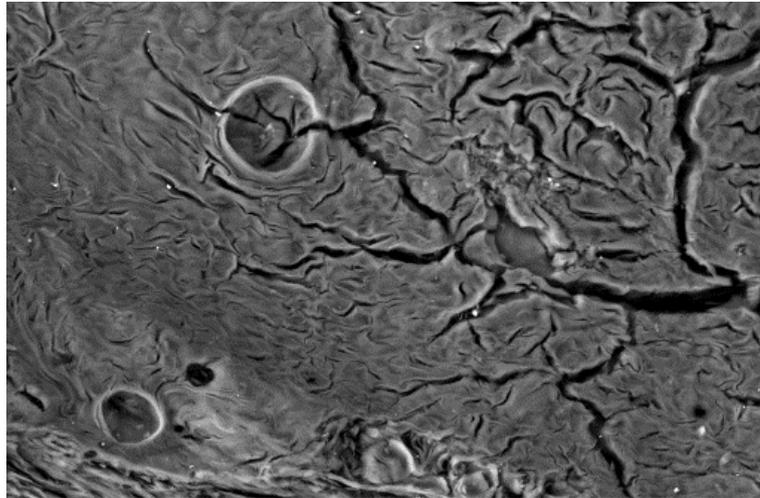


Рисунок 3.9 – Микрофотография поверхности активированного образца нефтяного кокса (увеличение 300х)

Сравнительный анализ образцов нефтяного кокса на разных этапах его термической обработки в процессе получения ДАУ методом качественной ИК-спектроскопии (рисунок 3.10) показал наличие на ИК-спектре исходного образца следующих полос поглощения:

- 1450 см^{-1} – нормальные колебания ароматического кольца.
- $1087, 1048\text{ см}^{-1}$ – серосодержащие органические соединения.
- 879 см^{-1} – С-Н связи органических соединений.

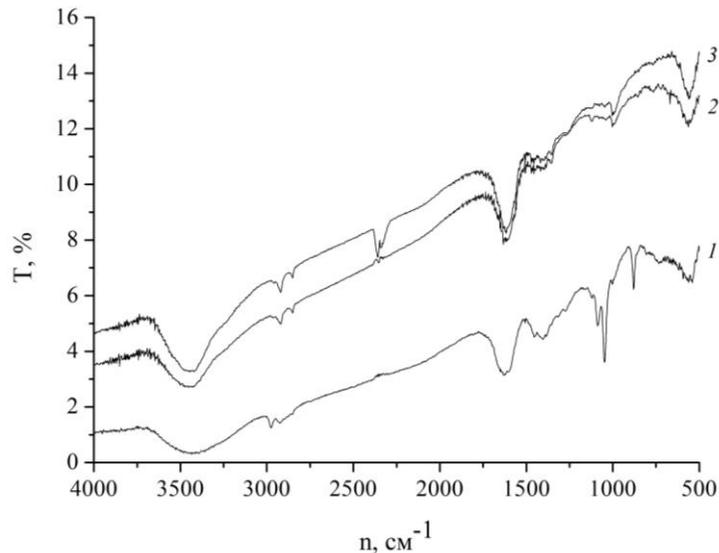


Рисунок 3.10 – ИК-спектры образцов нефтяного кокса: 1 – исходный образец, 2 – карбонизованный полупродукт, 3 – активированный продукт

Данные полосы поглощения не обнаружены на ИК-спектрах карбонизованного и активированного образцов, что свидетельствует об удалении в процессе термической обработки нефтяного кокса углеводородов ароматического и фуранового ряда.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что получение ДАУ на основе нефтяного кокса с развитой пористой структурой по традиционной технологии затруднено вследствие неполного удаления остаточных органических соединений в процессе термической обработки, что препятствует формированию развитой пористой структуры.

Наиболее вероятным вариантом улучшения характеристик получаемого сорбента является введение дополнительных стадий в традиционную технологию получения ДАУ.

3.3 Исследование возможности получения дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса с использованием дополнительных стадий обработки

При получении ДАУ в качестве предварительной стадии обработки исходного нефтяного кокса были рассмотрены следующие технологические приёмы, представленные в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Описание дополнительных технологических стадий

Условное обозначение	Описание стадии	Характеристики стадии
НК-Н ₂ O	Кипячение исходного нефтяного кокса в дистиллированной воде	Время процесса – 15 мин
НК-ТО	Термическое окисление в присутствии кислорода воздуха	Температура процесса - 300°C; время процесса – 1 ч
НК-K ₂ CO ₃ -x	Обработка исходного нефтяного кокса растворами карбоната калия концентрации x масс. %	Концентрация раствора – 1, 5, 10, 17 масс. %; время обработки – 30 мин; температура процесса – 25-30°C
НК-HNO ₃	Кипячение исходного нефтяного кокса в концентрированной азотной кислоте	Время процесса – 15 мин
НК-H ₃ PO ₄ -x	Обработка исходного нефтяного кокса растворами ортофосфорной кислоты концентрации x масс. %	Концентрация раствора – 1, 5, 10, 17 масс. %; время обработки – 30 мин; температура процесса – 25-30°C

Для проведения процесса карбонизации использовался ранее выбранный режим 800/1ТУ (температура – 800 °С, время – 1 ч, режим термического удара).

Кипячение частиц нефтяного кокса в дистиллированной воде

(режим НК-Н₂O)

Одним из рассмотренных способов предварительной обработки нефтяного кокса являлось кипячение частиц в дистиллированной воде при соотношении НК : вода = 1:2 в течение 15 минут с последующим фильтрованием и сушкой образца.

На пирохроматограмме данного образца (рисунок 3.11) присутствует большое количество пиков, аналогично исходному нефтяному коксу, при

этом некоторые пики увеличились, что может быть связано с частичным разупорядочиванием структуры нефтяного кокса в процессе кипячения.

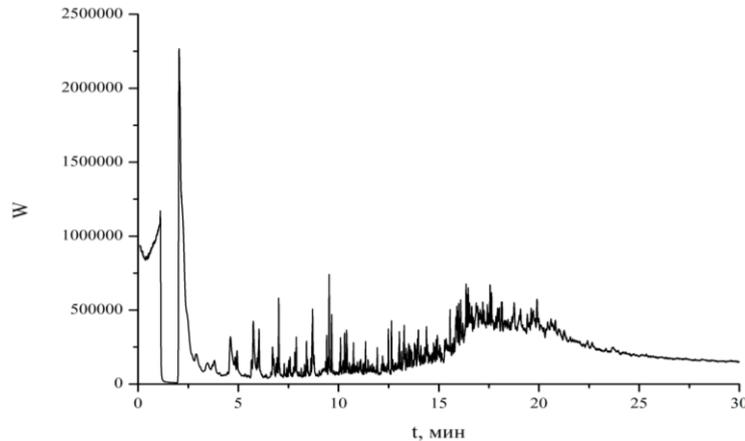


Рисунок 3.11 – Пирохроматограмма образца нефтяного кокса после кипячения при температуре 600°C

В таблице 3.6 приведено сравнение показателей пористой структуры образца ДАУ, полученного в результате данной предварительной обработки, а также активированного угля на основе необработанного нефтяного кокса.

Таблица 3.6 - Параметры пористой структуры образцов нефтяного кокса с применением режима НК-Н₂O

Показатель	Режим обработки	
	Без обработки	НК-Н ₂ O
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	260	258
$W_0, \text{ см}^3/\text{Г}$	0,15	0,15
$V_{\text{ми}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	0,13	0,13
$V_{\text{ме}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	0,03	0,02
$E, \text{ кДж/моль}$	20,1	19,0
$\omega_{\text{карб}}, \%$	81,8	87,1
$\omega_{\text{акт}}, \%$	26,0	55,2
$\omega_{\Sigma}, \%$	21,2	48,1

Как следует из таблицы 3.6, кипячение нефтяного кокса в дистиллированной воде не способствует дальнейшему формированию пористой структуры. Сравнение показателей выхода конечного продукта затруднено вследствие потерь исходного сырья в процессе кипячения, так как в процессе кипячения происходит образование пылеобразных частиц кокса, которые в дальнейшем удаляются вместе с фильтратом.

*Термическое окисление частиц нефтяного кокса кислородом воздуха
(режим НК-ТО)*

Термическое окисление частиц нефтяного кокса в присутствии кислорода воздуха проводилось в открытых тиглях в муфельной печи при температуре 300°C, время выдерживания – 1 час.

Приведенная на рисунке 3.12 пирохроматограмма термоокисленного образца также показывает выделение большого количества летучих продуктов в процессе пиролиза.

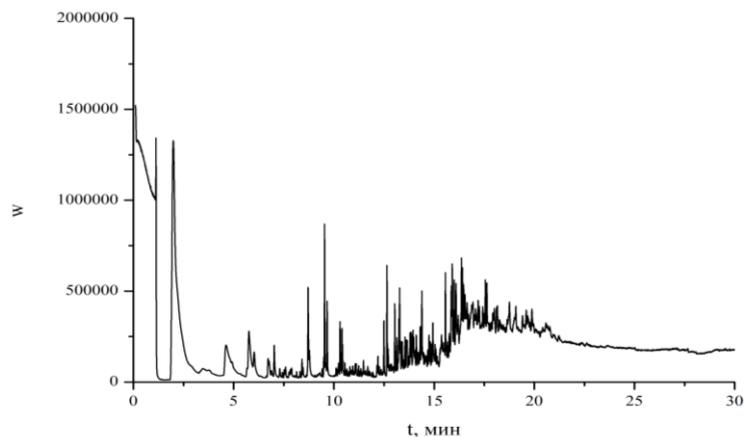


Рисунок 3.12 – Пирохроматограмма термоокисленного образца НК-ТО при температуре 600°C

В таблице 3.7 приведены характеристики пористой структуры полученного активированного образца с применением режима ТО. Для сравнения также приведены аналогичные показатели необработанного образца.

Таблица 3.7 – Параметры пористой структуры образцов нефтяного кокса с применением режима НК-ТО

Показатель	Режим обработки	
	Без обработки	НК-ТО
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	260	257
$W_0, \text{ см}^3/\text{Г}$	0,15	0,15
$V_{\text{ми}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	0,13	0,13
$V_{\text{ме}}, \text{ см}^3/\text{Г}$	0,03	0,02
$E, \text{ кДж/моль}$	20,1	20,1
$\omega_{\text{карб}}, \%$	81,8	86,8
$\omega_{\text{акт}}, \%$	26,0	62,9
$\omega_{\Sigma}, \%$	21,2	54,6

Результаты таблицы 3.7 показывают, что введение дополнительной стадии термической обработки кислородом воздуха при температуре 300°C не приводит к развитию пористой структуры, но позволяет повысить выход готового продукта более чем в 2 раза. По-видимому, для улучшения характеристик готового сорбента требуются более жесткие методы обработки нефтяного кокса.

*Обработка частиц нефтяного кокса растворами карбоната калия
(режим НК-К₂СО₃-х)*

На основании предыдущих исследований сделан вывод о необходимости применения более жестких методов предварительной обработки, в частности – использование химических реагентов. В качестве одного из методов такой обработки была выбрана пропитка частиц нефтяного кокса растворами карбоната калия концентрации 1, 5, 10, 17 масс. % при соотношении НК : раствор К₂СО₃ = 1:2 и перемешивании в течение 30 минут. В таблице 3.8 приведены значения выходов карбонизованного полупродукта и активированного продукта в результате термической обработки.

Таблица 3.8 – Массовые выходы образцов НК-К₂СО₃ – х на разных стадиях термической обработки

Параметр	Образец			
	НК-К ₂ СО ₃ – 1	НК-К ₂ СО ₃ – 5	НК-К ₂ СО ₃ – 10	НК-К ₂ СО ₃ – 17
ω _{карб} , %	73,9	77,6	76,0	76,8
ω _{акт} , %	23,4	7,3	0,2	0,2
ω _Σ , %	17,3	5,7	0,2	0,1

Использование данного метода обработки приводит к низким выходам конечного продукта вследствие выгорания образцов на стадии активации. При увеличении концентрации карбоната калия выше 5 масс. % нефтяной кокс практически полностью выгорает. В работе [94] отмечена роль ионов К⁺ и других щелочных металлов как катализаторов процессов парогазовой активации.

Таким образом, применение данного метода предварительной обработки нефтяного кокса невозможно вследствие низких выходов активированного продукта.

*Кипячение частиц нефтяного кокса в концентрированной азотной кислоте
(режим НК- HNO_3)*

Данный метод предварительной обработки заключался в кипячении частиц нефтяного кокса в растворе концентрированной азотной кислоты при соотношении НК : кислота = 1:2 в течение 15 минут с последующей фильтрацией и сушкой обработанных частиц. На пирохроматограмме данного образца (рисунок 3.13) можно наблюдать практически полное отсутствие пиков, относящихся к органическим соединениям.

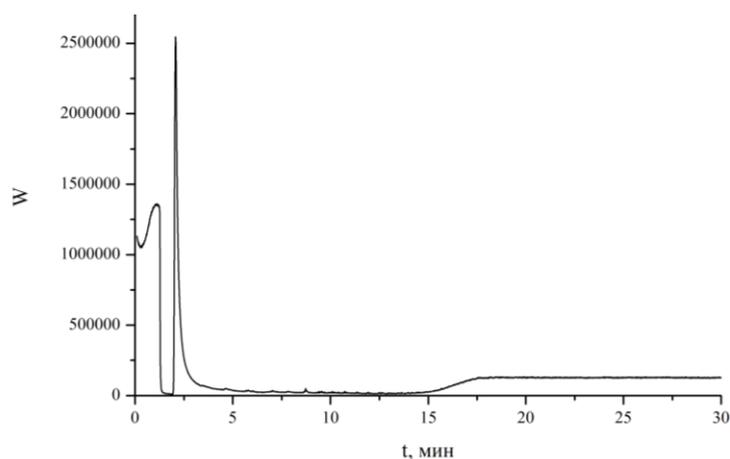


Рисунок 3.13 – Пирохроматограмма образца нефтяного кокса после кипячения в азотной кислоте при температуре 600°C

Таким образом, в результате обработки азотной кислотой происходит окисление органических соединений нефтяного кокса, что приводит к образованию диоксида углерода, оксида азота (IV) и воды.

В таблице 3.9 приведены параметры пористой структуры образца АУ, полученного на основе окисленного концентрированной азотной кислотой нефтяного кокса.

Таблица 3.9 – Параметры пористой структуры образцов АУ из нефтяного кокса с применением режима НК- HNO_3

Показатель	Режим обработки	
	Без обработки	НК- HNO_3
$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	260	340
W_0 , см ³ /г	0,15	0,20
$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	0,13	0,16
$V_{\text{ме}}$, см ³ /г	0,03	0,04
E , кДж/моль	20,1	19,4
$\omega_{\text{карб}}$, %	81,8	80,0
$\omega_{\text{акт}}$, %	26,0	38,9
ω_{Σ} , %	21,2	31,2

Предварительная обработка частиц нефтяного кокса азотной кислотой приводит к увеличению показателей удельной площади поверхности и объема сорбционного пространства примерно на 30%, при этом сохраняется соотношение объема микро- и мезопор, которое составляет ~ 4:1.

Однако данный метод предварительной обработки имеет ряд существенных недостатков. В процессе обработки образуется опасный газообразный продукт – оксид азота (IV), являющийся токсичным веществом. Также при обработке теряется большая часть исходного сырья, что приводит к увеличению его расхода.

*Обработка частиц нефтяного кокса растворами ортофосфорной кислоты
(режим НК- H_3PO_4 -х)*

Обработка растворами ортофосфорной кислоты частиц нефтяного кокса проводилась аналогично обработке растворами карбоната калия: нефтяной кокс погружали в растворы ортофосфорной кислоты концентрации 1, 5, 10, 17 масс. % в соотношении НК : раствор $\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:2$ и перемешивали в течение 30 минут. Ортофосфорная кислота при обработке нефтяного кокса может играть две роли – как кислотного катализатора реакций разрыва связи в полимерных соединениях, а также образовывать фосфатные и полифосфатные мостики в полимерных соединениях. При дальнейшей термической обработке образующиеся мостики разрываются, фосфатные

группы разлагаются и реагируют с углеродом, что в свою очередь способствует развитию пористой структуры [95].

В таблице 3.10 приведены параметры пористой структуры образцов ДАУ на основе нефтяных коксов, предварительно обработанных растворами ортофосфорной кислоты, а на рисунках 3.14-3.15 – сравнительные гистограммы.

Таблица 3.10 – Параметры пористой структуры образцов НК-Н₃РO₄-х

Показатель	Образец				
	Без обработки	НК-Н ₃ РO ₄ -1	НК-Н ₃ РO ₄ -5	НК-Н ₃ РO ₄ -10	НК-Н ₃ РO ₄ -17
S _{ВЕТ} , м ² /г	260	243	312	294	301
W ₀ , см ³ /г	0,15	0,16	0,21	0,19	0,20
V _{ми} , см ³ /г	0,13	0,12	0,15	0,14	0,14
V _{ме} , см ³ /г	0,03	0,04	0,06	0,04	0,06
E, кДж/моль	20,1	17,8	17,6	17,2	19,0
ω _{карб} , %	81,8	80,3	81,8	81,2	77,8
ω _{акт} , %	26,0	28,1	26,0	26,8	23,0
ω _Σ , %	21,2	22,5	21,2	21,7	17,9

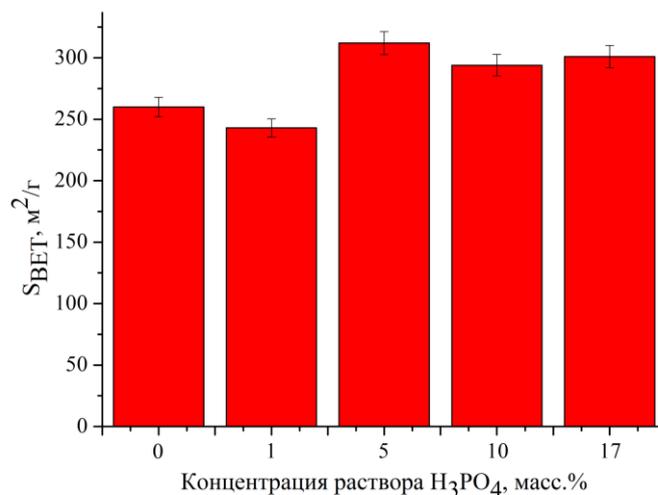


Рисунок 3.14 – Удельная площадь поверхности полученных сорбентов по методу БЭТ

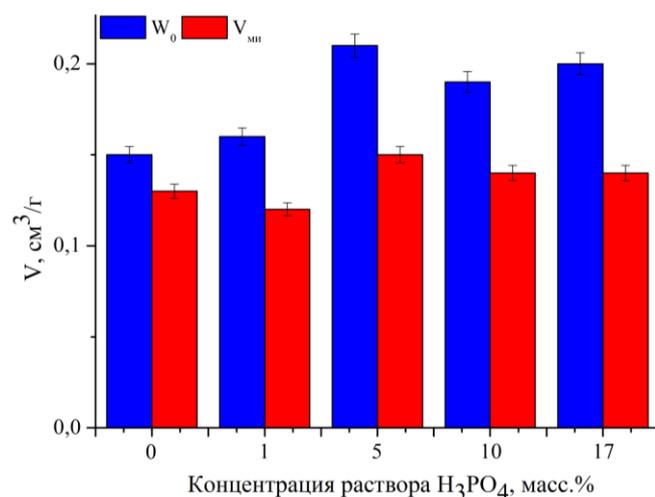


Рисунок 3.15 – Изменения значений объема сорбционного пространства полученных сорбентов от концентрации раствора ортофосфорной кислоты

Использование растворов фосфорной кислоты с концентрацией выше 1% при модифицировании нефтяного кокса приводит к существенному развитию пористой структуры. В то же время, наибольшее развитие пористого пространства наблюдается при использовании пропиточного раствора ортофосфорной кислоты концентрации 5%. Использование раствора ортофосфорной кислоты концентрации 17% приводит к аналогичным результатам, но является нецелесообразным из-за дополнительных расходов и снижения выхода продукта.

Изменение предельного объема сорбционного пространства в зависимости от концентрации ортофосфорной кислоты аппроксимируется полиномом 3 степени:

$$W_0 = 0,0001C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^3 - 0,0029C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^2 + 0,023C_{\text{H}_3\text{PO}_4} + 0,1473$$

$$\text{Коэффициент аппроксимации } R^2 = 0,9458.$$

Полученное уравнение может быть использовано с целью прогнозирования качества ДАУ на основе нефтяного кокса с использованием растворов ортофосфорной кислоты (концентрацией до 17 масс. % включительно) в качестве химического активатора. Для подтверждения возможности применения найденного уравнения получен образец ДАУ на основе нефтяного кокса, обработанного раствором ортофосфорной кислоты

концентрации 0,5% масс. Значение W_0 , полученное при расчете по данному уравнению (0,158 см³/г), отличается от экспериментально полученного значения W_0 (0,156 см³/г) не более чем на 1,3%.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определено остаточное содержание фосфора и некоторых других элементов в карбонизованном и активированном образцах НК-Н₃РO₄-5. Результаты приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Содержание элементов в образцах по результатам рентгенофлуоресцентного анализа

Элементы	Содержание в образцах, масс. %	
	Карбонизованный НК-Н ₃ РO ₄ -5	Активированный НК-Н ₃ РO ₄ -5
S	2,88	2,55
P	0,57	0,08
V	0,07	0,11
Al	0,03	0,02
Fe	0,02	0,06
Ni	0,02	0,03
Ca	0,01	0,01
K	0,01	0,01
Zn	Менее 0,01	Менее 0,01

Результаты анализа показывают, что содержание фосфора в активированном образце существенно снижается по сравнению с карбонизованным образцом.

На пирохромограмме активированного образца НК-Н₃РO₄-5 (рисунок 3.16) можно наблюдать снижение количества пиков и их высоты, при этом в составе продуктов пиролиза идентифицируются серосодержащие органические соединения.

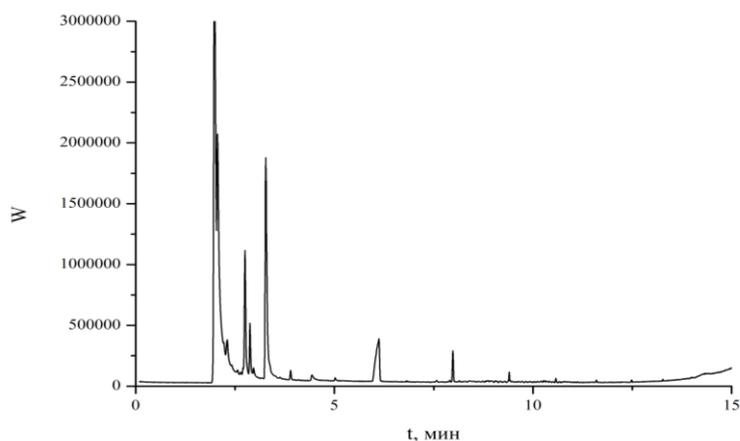


Рисунок 3.16 – Пирохроматограмма активированного образца НК-Н₃РO₄-5 при температуре 600°С

Выбор эффективного метода предварительной обработки нефтяного кокса

В таблице 3.12 приведены характеристики пористой структуры ДАУ на основе нефтяного кокса с использованием наиболее эффективных методов предварительной обработки.

Таблица 3.12 – Сравнение характеристик пористой структуры для различных методов предварительной обработки нефтяного кокса

Показатель	Образец		
	Без обработки	НК-ННО ₃	НК-Н ₃ РO ₄ -5
S _{ВЕТ} , м ² /г	260	340	312
W ₀ , см ³ /г	0,15	0,20	0,21
V _{ми} , см ³ /г	0,13	0,16	0,15
V _{ме} , см ³ /г	0,02	0,04	0,06
E, кДж/моль	20,1	19,4	17,6
ω _{карб} , %	81,8	80,0	81,8
ω _{акт} , %	26,0	38,9	26,0
ω _Σ , %	21,2	31,2	21,2

Использование кислотной обработки частиц нефтяного кокса позволило существенно повысить показатели пористой структуры, однако, использование метода обработки азотной кислотой является нецелесообразным с точки зрения экологии (в процессе обработки выделяется ядовитый оксид азота (IV)) и технологии (требуются дополнительные затраты на кипячение смеси кислота – НК). Исходя из полученных результатов, наиболее эффективным методом предварительной

обработки является обработка раствором ортофосфорной кислоты с оптимальной концентрацией 5 масс. %.

3.4 Применение дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса

В настоящее время большое внимание уделяется созданию углеродных материалов с однороднопористой структурой. Обычно АУ обладают неоднородной пористой структурой, однако, при правильном подборе исходного сырья и условий термической обработки возможно получать АУ с относительно однородной пористостью.

ДАУ на основе необработанного нефтяного кокса был исследован по показателю суммарного объема пор по воде, который составил 0,40-0,44 см³/г. Значения предельного объема сорбционного пространства и объема микропор данного ДАУ, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота, составили 0,15 и 0,13 см³/г для ДАУ на основе исходного кокса и 0,21 и 0,16 см³/г для ДАУ на основе нефтяного кокса, обработанного раствором ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс.%, соответственно. На рисунке 3.17 приведено процентное соотношение микро- и мезопор в ДАУ.

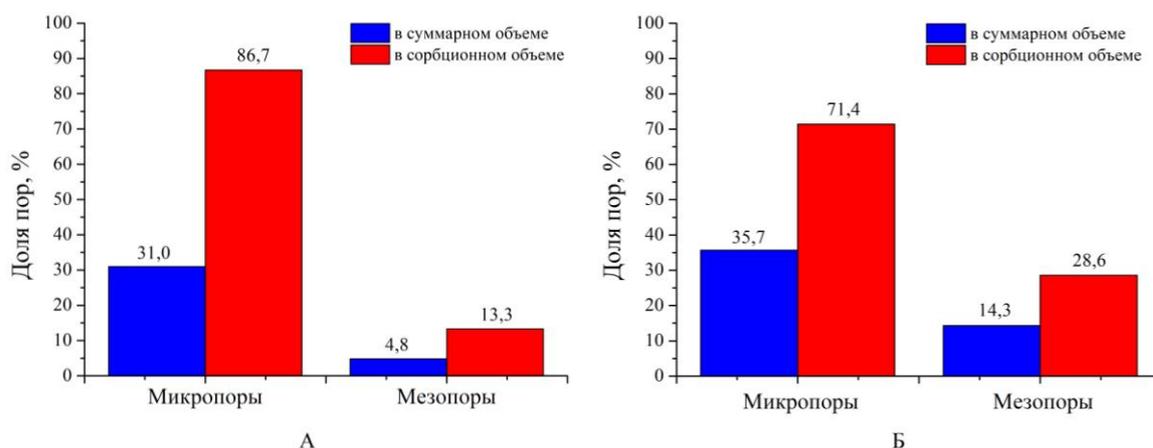


Рисунок 3.17 – Доля микро- и мезопор в суммарном и сорбционном объеме пор дробленого активированного угля: А – на основе исходного нефтяного кокса; Б – на основе нефтяного кокса, обработанного раствором ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. %

Введение стадии обработки химическим активатором привело к увеличению доли микропор в суммарном объеме пор на 4,7%, доли мезопор – на 9,5%. При этом в структуре сорбционного пространства происходит увеличение доли мезопор на 15,3% за счет снижения доли микропор. Тем не менее, полученный ДАУ является преимущественно микропористым. Микропоры обладают довольно крупными размерами. Так, полуширина щели микропор составляет 0,65-0,74 нм, что позволяет отнести их к супермикропорам. На рисунке 3.18 приведено распределение пор по размерам исследуемого ДАУ.

Преобладающий объем сорбционных пор исследуемого образца принадлежит порам в интервалах размеров полуширины щели 0,5-0,8; 1,0-2,2 нм. Основная доля микропор приходится на поры в интервале размеров полуширины щели:

- ДАУ на основе исходного нефтяного кокса – 0,5-0,6 нм (~69% от объема микропор);
- ДАУ на основе нефтяного кокса, обработанного раствором ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. %, – 0,6-0,7 нм (~73% от объема микропор).

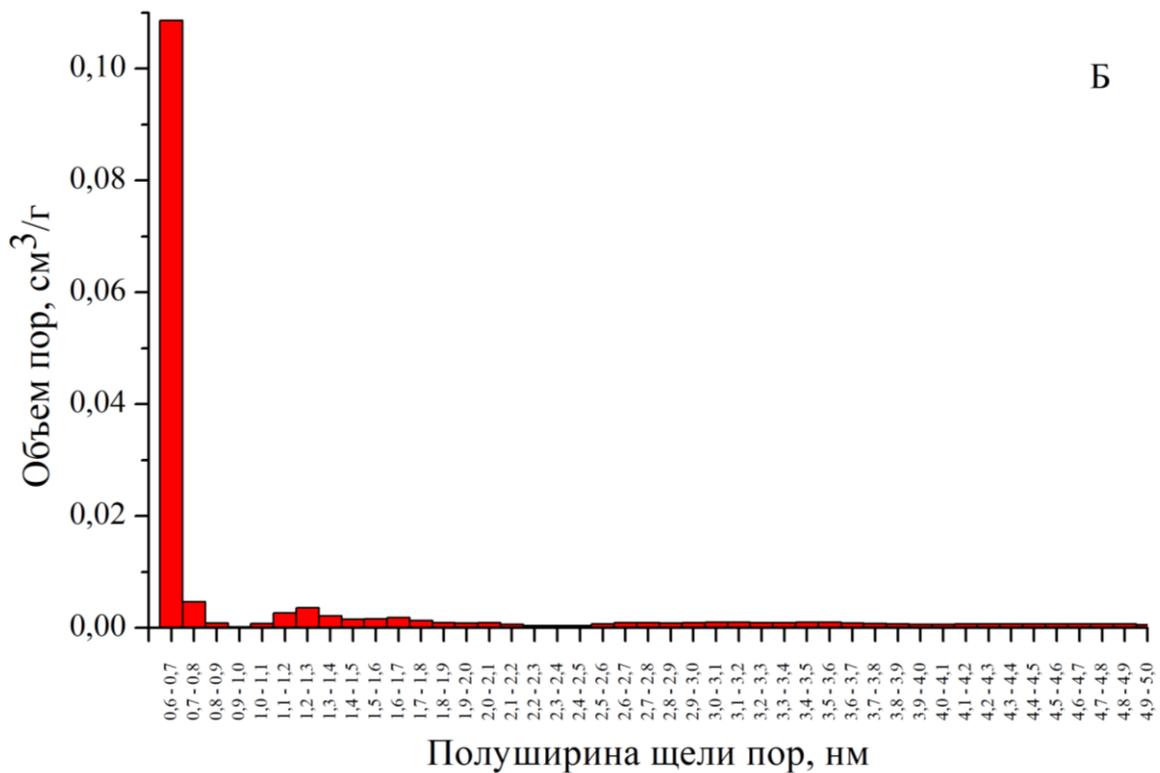
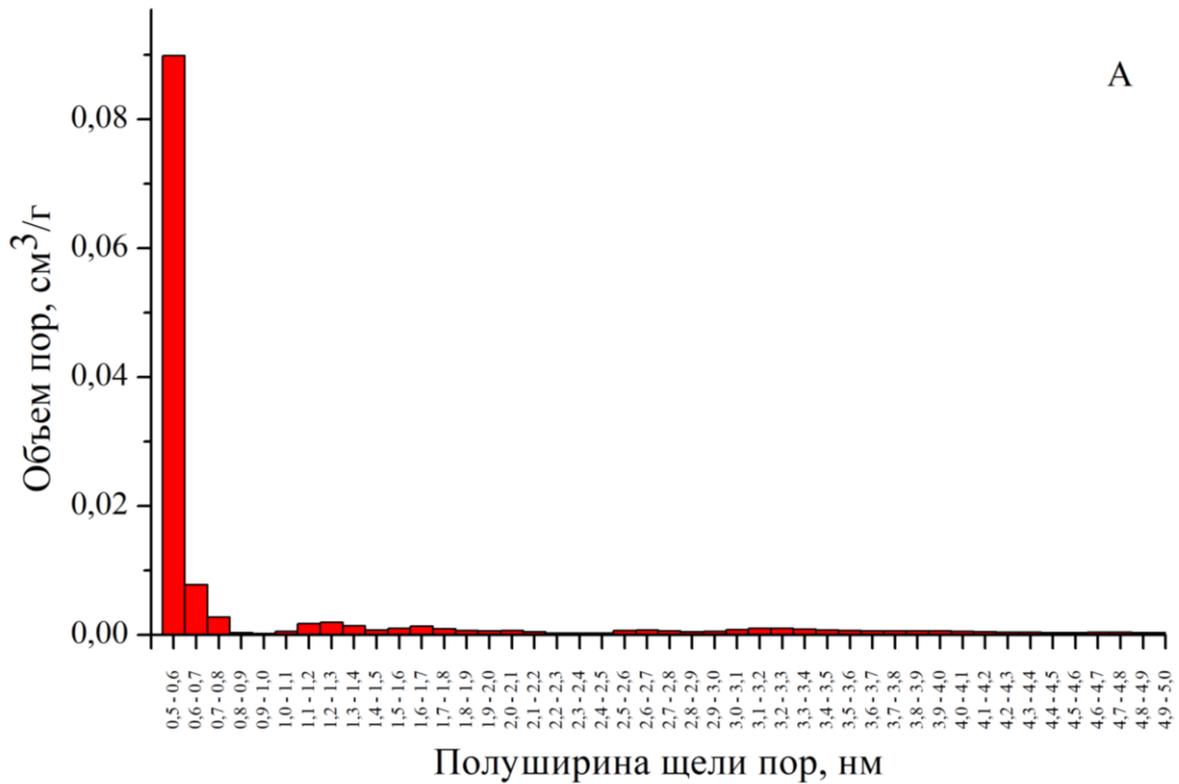


Рисунок 3.18 – Гистограмма распределения объемов пор по размерам: А – ДАУ на основе исходного нефтяного кокса; Б – ДАУ на основе нефтяного кокса, обработанного раствором ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс.%

Высокая доля микропор в структуре исследуемых ДАУ наводит на мысль о возможности их применения в процессах разделения газовых смесей, молекулы которых обладают небольшими размерами.

Образцы ДАУ на основе необработанного нефтяного кокса и обработанного раствором ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс.% были исследованы по показателям сорбции различных веществ в статических условиях. В качестве образца сравнения выступало углеродное молекулярное сито промышленного производства (условное обозначение – УМС) [96].

Для исследования были выбраны пары воды (кинетический диаметр $d = 0,3$ нм) и бензола ($d = 0,6$ нм). Результаты исследований приведены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Сорбционная емкость полученных сорбентов по парам различных веществ

Образец	Сорбционная емкость, см ³ /г		Пористая структура	
	Н ₂ О (пары)	С ₆ Н ₆ (пары)	V _{ми} , см ³ /г	W ₀ , см ³ /г
Без обработки	0,11	0,18	0,13	0,15
НК-Н ₃ РО ₄ -5	0,13	0,22	0,15	0,21
УМС	0,30	0,15	0,07	0,09

Сорбционная емкость образца, полученного из нефтяного кокса, предварительно обработанного раствором ортофосфорной кислоты, по парам воды и бензола превышает аналогичные показатели по сравнению с образцом ДАУ, полученным из исходного кокса на 18-22%. Полученные образцы по сравнению с промышленным УМС обладают меньшей сорбционной емкостью по воде и большей – по бензолу. При этом сорбционные емкости образцов ДАУ на основе нефтяного кокса по воде близки к объему микропор, по бензолу – к объему сорбционных пор.

Для исследования возможности разделения газовых смесей полученными сорбентами применяли метод газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.2. В качестве разделяемой смеси использовалась смесь диоксида углерода и метана ($d_{CO_2} = 0,33$ нм, $d_{CH_4} = 0,44$ нм) Для эксперимента были

подготовлены хроматографические колонки, которые набивались исследуемым образцом фракции 0,1 мм. Расчет коэффициентов селективности проводился по формуле (2.5). Результаты эксперимента приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Результаты газохроматографического анализа

Образец молекулярного сита	Температура колонки, °С	Разделяемая смесь		Время выхода компонента, мин		Коэффициент селективности
		CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	
УМС	60	100	-	5,21	-	-
		75	25	5,26	2,94	3,50
		50	50	5,48	2,96	3,81
		25	75	5,80	3,07	4,04
		-	100	-	3,09	-
	80	100	-	4,29	-	-
		75	25	4,38	2,77	3,31
		50	50	4,51	2,78	3,60
		25	75	4,62	2,78	3,84
		-	100	-	2,79	-
НК	60	100	-	2,52	-	-
		75	25	2,98	1,68	3,38
		50	50	3,18	1,73	3,74
		25	75	3,22	1,71	3,93
		-	100	-	1,71	-
	80	100	-	3,55	-	-
		75	25	3,74	2,39	3,18
		50	50	3,98	2,48	3,47
		25	75	4,15	2,52	3,77
		-	100	-	2,51	-

Коэффициенты селективности образца ДАУ на основе нефтяного кокса меньше коэффициентов селективности промышленного образца УМС на 2-4%. Тем не менее, это позволяет эффективно разделять смесь углекислого газа и метана. Промышленные образцы УМС получают на основе каменных углей высоких стадий метаморфизма (каменный уголь марки СС, антрацит). Получение ДАУ на основе нефтяного кокса, позволяющих эффективно разделять газовые смеси, позволяет не только заменить каменноугольное сырье, обладающее более высокой стоимостью, но и открывает дополнительное направление квалифицированного применения нефтяного кокса как вторичного продукта глубокой нефтепереработки.

3.5 Экономические и технологические аспекты процесса получения дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса

Применение нефтяного кокса в качестве сырья подразумевает его включение в стандартную технологию получения дробленых активированных углей с возможным добавлением стадии предварительной пропитки нефтяного кокса раствором активатора – ортофосфорной кислоты. На получение укрупненного образца разработаны технологическая записка получения дробленого активированного угля (ДАУ-НК) на испытательном стенде АО «Сорбент», представленная в Приложении А. Принципиальная технологическая схема процесса получения ДАУ-НК приведена на рисунке 3.19.

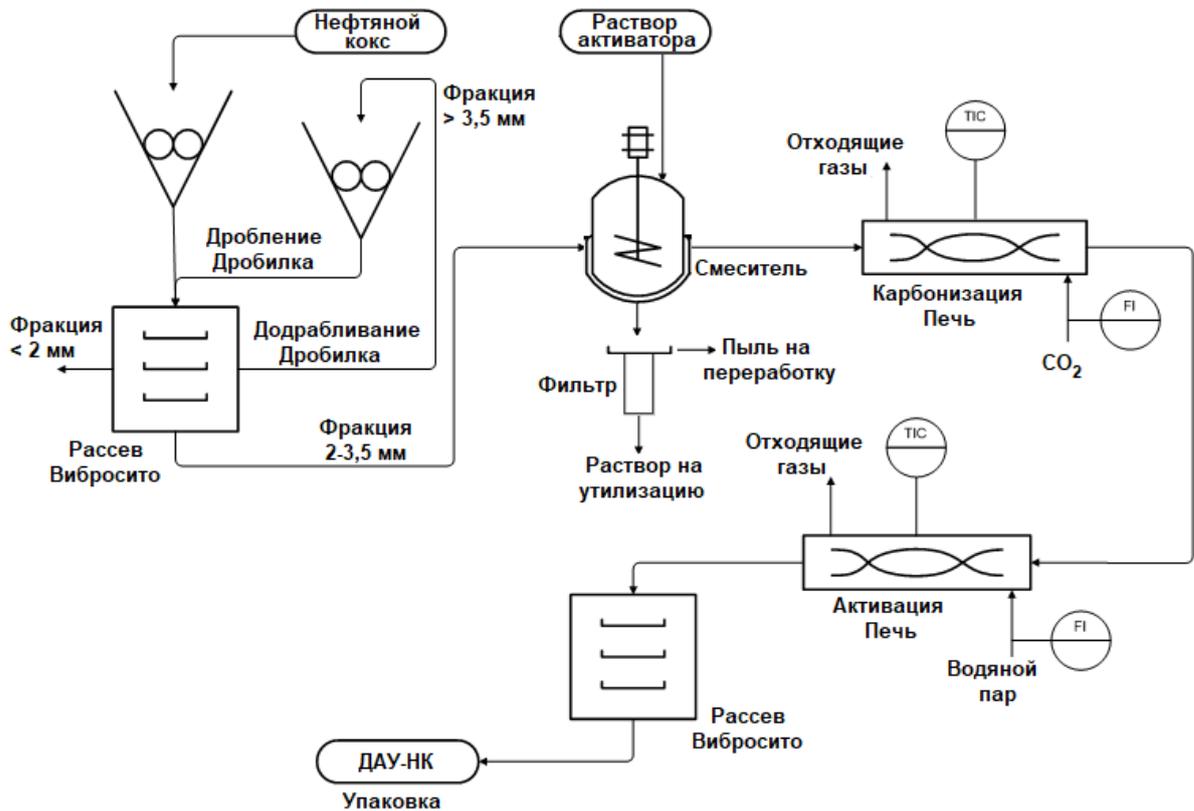


Рис. 3.19 – Принципиальная технологическая схема производства ДАУ-НК

Экономический эффект от использования нефтяного кокса вместо каменного угля в технологии получения активированных углей будет определяться себестоимостью сырья, а также выходом конечного продукта. В таблице 3.15 приведена ориентировочная стоимость сырья в расчете на 1 т.

Таблица 3.15 – Ориентировочная стоимость сырья в технологии получения активированных углей

Активированный уголь	ДАУ	ДАУ-НК (без обработки)	ДАУ-НК (с обработкой раствором H_3PO_4 5 масс.%)		
			Нефтяной кокс	H_3PO_4 (раствор 73%)	H_2O
Сырье	Каменный уголь	Нефтяной кокс	Нефтяной кокс		
Ориентировочная цена, руб/т	11000	3000	3000	76000	45
Расход сырья, т	1	1	1	0,14	1,86
Итоговая стоимость 1 т сырья, руб	11000	3000	~ 14000		
Суммарный выход продукта, масс.%	~15	~21	~21		
Затраты на сырье в расчете на 1 т конечного продукта, руб	~74000	~15000	~67000		

Исходя из расчета затрат сырья на 1 т продукта, выгода от использования нефтяного кокса в качестве сырья при получении ДАУ ориентировочно составляет:

- ДАУ-НК (без обработки) – 59 тыс. руб.;
- ДАУ-НК (с обработкой раствором H_3PO_4 5 масс.%) – 7 тыс. руб.

Таким образом, введение стадии обработки раствором ортофосфорной кислоты должно быть обусловлено целесообразностью получения данного активированного угля.

3.6 Выводы

1. Исходный нефтяной кокс практически не обладает пористой структуры. В структуре нефтяного кокса присутствует широкий спектр ароматических соединений нафталинового, фенантренового, антраценового рядов, а также производных бензотиофена и алифатических углеводородов, которые затрудняют получение активированных углей на основе нефтяного кокса по традиционной технологии.

2. На основании проведенных исследований с учетом технологических параметров получения нефтяного кокса определен

оптимальный режим проведения процесса карбонизации. Показано, что режим термического удара в процессе карбонизации с последующей активацией по традиционной технологии приводит к лучшим результатам.

3. С целью улучшения качественных характеристик активированных углей на основе нефтяного кокса исследована возможность проведения его предварительной модификации. Показано, что применение растворов кислот (азотной и ортофосфорной) позволило увеличить объем микропор и удельную площадь поверхности по БЭТ на 15,4 и 20 % соответственно, долю микропор в суммарном объеме пор на 4,7%. Наилучшим методом химической активации является обработка нефтяного кокса растворами ортофосфорной кислоты концентрации 1-10 масс. % (оптимально – 5 масс. %), что экономически и экологически целесообразнее использования концентрированных кислот.

4. Применение метода химической активации с использованием раствора ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. % приводит к улучшению сорбционных характеристик активированных углей на основе нефтяного кокса по ряду веществ в статических условиях.

5. Полученные образцы активированных углей на основе нефтяного кокса обладают высокой долей микропор в сорбционном объеме пор, при этом в структуре сорбционного пространства преобладают поры с полушириной щели до ~ 6 нм, что позволяет эффективно использовать данные активированные угли в качестве углеродных молекулярных сит (в частности – для разделения газовых смесей углекислого газа и метана).

4 ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Процесс получения гранулированных активированных углей (ГАУ) заключается в смешении углеродсодержащего материала со связующим, формовании полученной композиции методом экструзии и термической обработке полученных гранул.

4.1 Характеристика объектов исследования

В работе использованы следующие объекты:

1. В качестве углеродсодержащей основы ГАУ выбран каменный уголь марки ССОМ. Каменный уголь данной марки широко используется для получения активированных углей. Паспортные характеристики образца приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Характеристики каменного угля марки ССОМ

Показатель	Значение
Фракция, мм	менее 0,1
Массовая доля влаги, %	1,8
Массовая доля золы, %	7,8
Массовая доля летучих веществ, %	18,9

2. В качестве связующих рассмотрена возможность применения образцов коксохимических смол (КХС) различных производителей. В качестве образца сравнения выбран образец лесохимической смолы (ЛХС), который представляет собой основной компонент связующего в традиционной технологии получения ГАУ. Характеристики исследуемых образцов и образца сравнения, полученные в ходе анализов, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Характеристики исследуемых образцов связующих

Тип связующего	Производитель	Обозн.	Показатели		
			Масс. доля коксового остатка, масс. %	Динам. вязкость, Па·с	
				40°C	60°C
1	2	3	4	5	6
КХС	ОАО «Губахинский кокс» (г. Губаха)	Г	22,5	0,37	0,07
	ПАО «Новолипецкий металлургический	Н	30,8	0,20	0,05

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6
	комбинат» (г. Липецк)				
ЛХС	ПАО «Моломский лесохимический завод» (п. Заря)	ЛХС	8,6	0,35	0,09

Согласно [68], массовая доля коксового остатка в связующем должна составлять не менее 10 масс. %. Как следует из таблицы 4.2, образец ЛХС не удовлетворяет данному требованию. Массовая доля коксового остатка в образцах Г и Н превышает 10 масс. %, но в то же время высокая массовая доля коксового остатка затрудняет технологический процесс получения ГАУ, так как в процессе формования композиции углеродсодержащий материал – связующее, а также термической обработки полученных гранул вследствие контакта с нагретым оборудованием возможен процесс закоксовывания – затвердевания композиции и налипания на стенках и вращающихся деталях оборудования, что препятствует дальнейшему продвижению образца по длине гранулятора или печи.

На процесс формования помимо массовой доли коксового остатка влияют реологические характеристики связующего. Для потенциального улучшения реологических характеристик в состав связующего допустимо вводить различные добавки. В настоящей работе в качестве добавок рассмотрена возможность применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного типа:

- а) Синтанол 7С – неионогенное ПАВ, представляющее собой смесь этоксилированных спиртов с общей формулой $RO(CH_2CH_2O)_{12}H$.
- б) Диапон – анионогенное ПАВ, представляет собой натриевую соль этансульфоновой кислоты с общей формулой $C_{13}H_{26}NO_4SNa$.
- в) Ревокват – катионогенное ПАВ, представляет собой продукт реакции насыщенных жирных кислот С16 и С18 и ненасыщенной С18 с триэтаноламином и диметосульфатом аммония.

4.2 Анализ исходного сырья для получения гранулированных активированных углей

Для определения фракционного состава образцов связующих предварительно было проведено отделение асфальтенов методом центрифугирования [91]. Определение фракционного состава очищенных от асфальтенов связующих проводилось методом газовой хроматографии с последующей обработкой результатов в программе AC SimDis методом имитированной дистилляции, позволяющим идентифицировать количественное содержание фракции в диапазоне температур кипения от 100 до 615 °С. На рисунке 4.1 приведено содержание фракций исследуемых образцов связующих, кипящих в заданных интервалах температур.

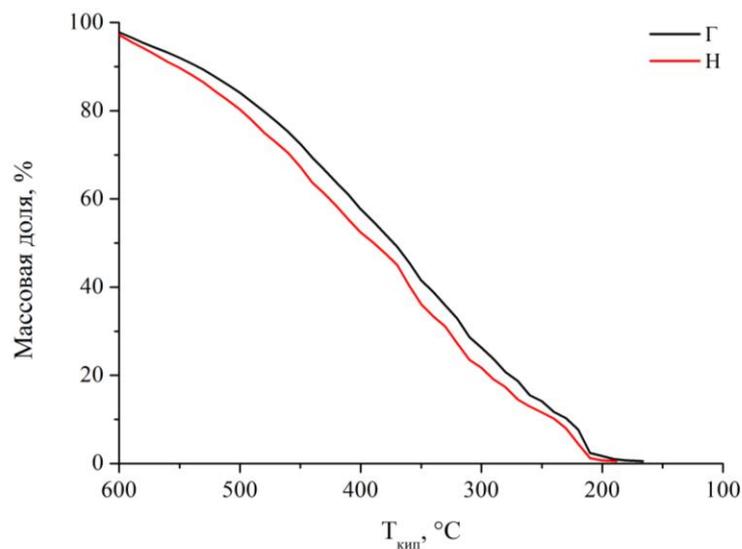


Рисунок 4.1 – Влияние температуры на содержание кипящих фракций исследуемых образцов связующих

При определении фракционного состава образцов коксохимических смол установлено, что образцы КХС представляют собой смеси органических соединений, начинающие закипать в интервале температур 160-190 °С. При температурах выше 390 °С из коксохимических смол выкипают все жидкие компоненты и остается твердый остаток – пек, при дальнейшем нагревании которого удаляются остаточные летучие фракции с

образованием полукокса и далее – кокса. Таким образом, образцы Г и Н характеризуются содержанием пековой составляющей на уровне 45-50%.

Методом пиролитической газовой хроматографии определен качественный состав летучих продуктов разложения образца Г при следующих температурах: 40, 60, 100, 500, 600 °С. Результаты приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Состав летучих продуктов пиролиза образца Г при разных температурах по результатам пиролитической газовой хроматографии

Температура пиролиза, °С	Идентифицированные продукты разложения
40	Инден, тетрациклодека-4,8-диен, 1-метиленден, нафталин, 1-метилнафталин, 2-этиленнафталин, 1,7-диметилнафталин, аценафтилен, 1-нафталенэтилиденамин, флуорен
60	Нафталин, бензоциклогептатриен, 1-метилнафталин, 2-этиленнафталин, 1,7-диметилнафталин, аценафтилен, 1-изопропенилнафталин, 1-нафталенэтилиденамин, флуорен, фенантрен
100	Аценафтилен, 1-нафталенэтилиденамин, флуорен, 3,4-диметил-1,1-бифенил, флуорен-9-ол, 9-метилфлуорен, антрацен, фенантрен, 1-метилантрацен, флуорантен, пирен,
500	Аценафтилен, фенантрен, 9-гидроксиметилкарбазол, 1-метилфенантрен, флуорантен, пирен, 5,6-дигидробенз(д)антрацен, 2-метилфлуорантен, 2,3-бензофлуорен, 1-бензил-3-метилнафталин, 1,3-диметилпирен, орто-терфенил, 3,4-бензо-9-тиафлуорен, 2-нитротерфенил, трифенилен, хризен, 3,4-бензофенантрен, 5-метилхризен, 7,12-диметил-1,2-бензантрацен, 11,12-бензофлуорантен, 9-метил-10-фенилантрацен, бенз(а)пирен, 9,10-дигидро-8-метилбенз(а)пирен, 3-метилбензацеантрилен, инденопирен
600	Выделение газо-, парообразных продуктов не наблюдалось

В ходе пиролиза выделяется большое количество разнообразных органических соединений, основу которых составляют нафталин, инден, флуорен, антрацен, фенантрен, пирен, хризен и их различные производные. Отсутствие летучих продуктов пиролиза при температуре 600°С свидетельствует об их полном удалении из исследуемого образца. Приведенная на рисунке 4.2 термограмма образца Г показывает замедление потери массы при достижении температуры 600°С. Дальнейший нагрев связующего потенциально может привести к закоксовыванию и чрезмерному

уплотнению гранул при карбонизации. Термограмма каменного угля марки ССОМ (рисунок 4.3) показывает потерю массы при данной температуре ~ 9%, при этом на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии наблюдается пик экзотермического эффекта при температуре ~390°C, что свидетельствует о протекании химических процессов, вероятно связанных с разложением соединений или перестройкой их структуры.

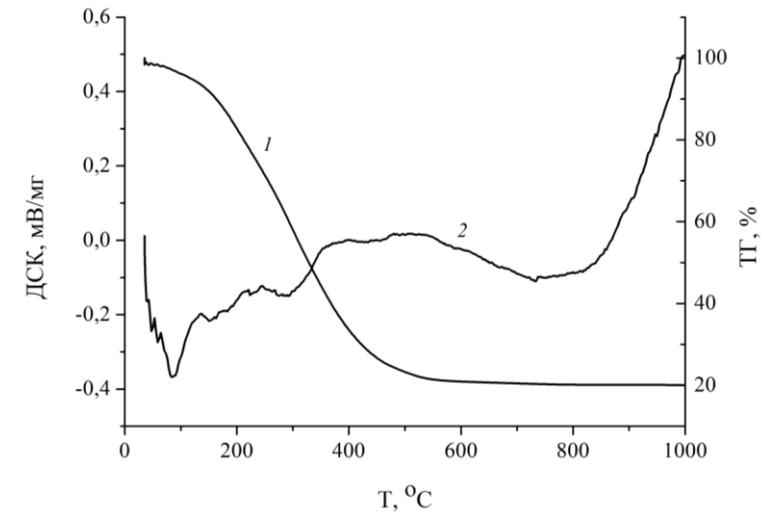


Рисунок 4.2 – Результаты синхронного термического анализа образца КХС Г:

1 – кривая ТГ; 2 – кривая ДСК

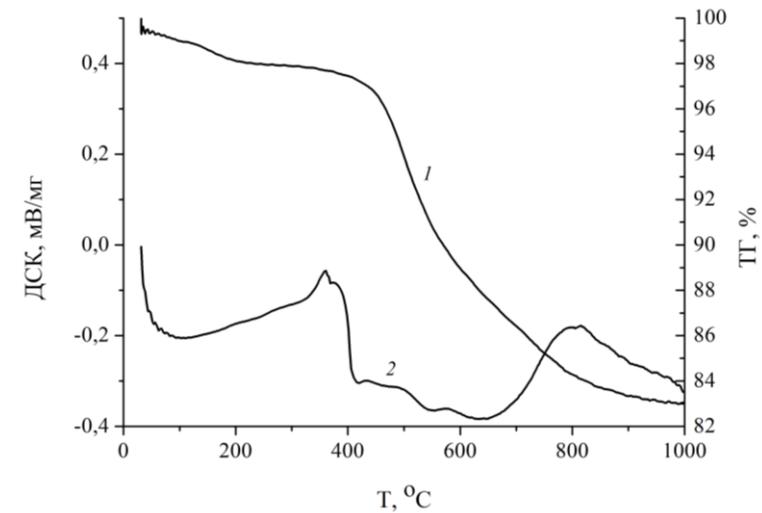


Рисунок 4.3 – Результаты синхронного термического анализа образца

каменного угля марки ССОМ: 1 – кривая ТГ; 2 – кривая ДСК

Таким образом, проведение процесса карбонизации активированных углей с использованием в качестве связующего коксохимических смол в

температурном интервале 500-600 °С приводит к полному удалению летучей составляющей в структуре коксохимической смолы и уплотнению углеродного каркаса карбонизируемых гранул.

Для определения различий в содержании отдельных соединений и функциональных групп в связующих проведен качественный анализ методом ИК-спектроскопии, результаты которого приведены на рисунке 4.4.

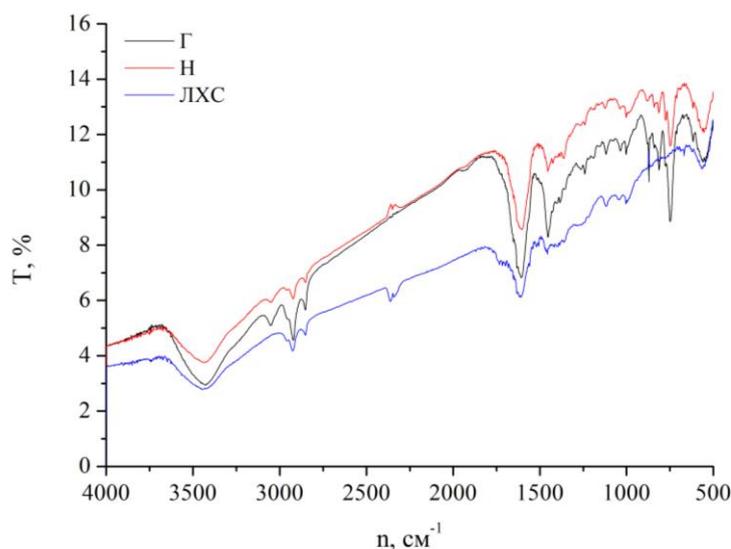


Рисунок 4.4 – ИК-спектры образцов связующих

Как следует из рисунка 4.4, исследуемые образцы КХС характеризуются наличием одинаковых полос поглощения, основное различие заключается в их интенсивности. Наиболее характерными полосами поглощения являются:

- 1603-1607 cm^{-1} – нормальные колебания ароматического кольца;
- 1452-1456 cm^{-1} – тиофеновые соединения (серосодержащие пятичленные циклы);
- 813-814, 748-749 cm^{-1} – деформационные колебания связей С-Н в ароматических соединениях.

Отличие образца ЛХС от образцов КХС заключается в меньшей интенсивности полос поглощения при $\sim 1600, 1450 \text{ cm}^{-1}$, а также отсутствии полос поглощения при ~ 3050 (валентные колебания связей С-Н ароматических соединений), 814, 748 cm^{-1} . Это может служить

свидетельством меньшего содержания ароматических органических соединений в образце ЛХС по сравнению с образцами КХС, что косвенно подтверждается меньшей массовой долей коксового остатка в ЛХС.

4.3 Исследование влияния поверхностно-активных веществ на реологические характеристики коксохимических смол

С целью определения формы использования ПАВ (в чистом виде или в водном растворе) в качестве добавки, улучшающей реологические характеристики КХС, были получены композиции на основе образца Г и синтанола (неионогенное ПАВ) в чистом виде и в водном растворе концентрации 0,1 масс. %. В таблице 4.4 приведены характеристики полученных смоляных композиций. На рисунке 4.5 приведена графическая зависимость динамической вязкости образца Г при использовании в качестве добавки водного раствора синтанола концентрации 0,1 масс. %

Таблица 4.4 – Характеристики композиций КХС и ПАВ разной формы

КХС	Содержание в композиции, %		Массовая доля коксового остатка, %	Динамическая вязкость, Па·с	
	Синтанол чистый	раствор 0,1%		40°C	60°C
100	-	-	22,5	0,37	0,07
99	1	-	23,2	0,29	0,07
95	-	5	20,3	0,51	0,10
90	-	10	19,4	0,69	0,14
80	-	20	16,9	0,94	0,17

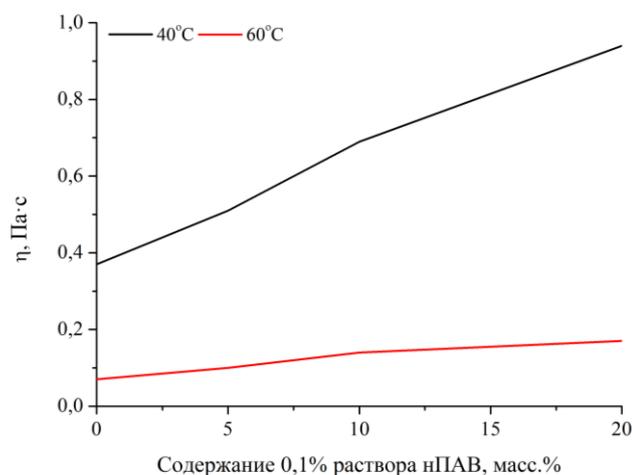


Рисунок 4.5 – Зависимость динамической вязкости образца Г от содержания раствора неионогенного ПАВ концентрации 0,1 масс. %

На основании представленных выше данных можно сделать вывод, что использование водных растворов ПАВ приводит к увеличению динамической вязкости связующего, что в дальнейшем затруднит формование угольно-смоляной композиции. При этом увеличение содержания водного раствора синтанола в композиции приводит к снижению массовой доли кокса связующего вследствие его разбавления. Согласно [97] введение воды в состав КХС приводит к увеличению ее вязкости, что находит свое применение при нанесении КХС на поверхность каменного угля при его транспортировке с целью снижения пылеобразования. Использование чистого ПАВ в количестве 1% по отношению к общей массе связующего привело к незначительному снижению динамической вязкости, массовая доля кокса несущественно увеличилась, что может быть объяснено неравномерным распределением компонентов КХС в различных образцах.

Таким образом, для улучшения реологических характеристик целесообразнее использовать ПАВ в чистом виде.

В таблице 4.5 приведены характеристики композиционных связующих, полученных при добавлении к образцам Г и Н разных ПАВ при соотношении КХС : ПАВ = 99 : 1. Для сравнения приведены значения динамической вязкости исходных образцов КХС.

Таблица 4.5 – Характеристики композиций связующих с использованием разных типов ПАВ

Образец КХС	ПАВ	Массовая доля коксового остатка, %	Динамическая вязкость, Па·с	
			40°С	60°С
Г	-	22,5	0,37	0,07
	Синтанол (нПАВ)	23,2	0,29	0,07
	Диапон (аПАВ)	23,3	0,32	0,07
	Ревокват (кПАВ)	23,2	0,41	0,09
Н	-	30,8	0,20	0,05
	Синтанол (нПАВ)	30,9	0,09	0,02
	Диапон (аПАВ)	31,0	1,15	0,19
	Ревокват (кПАВ)	30,9	1,02	0,21

Как следует из таблицы 4.5, введение ПАВ в состав коксохимического связующего приводит к незначительному росту массовой доли коксового

остатка, при этом реологические характеристики изменяются более существенно. В традиционной технологии получения ГАУ связующее непосредственно перед смешением с углеродсодержащим материалом подогревается до температуры $\sim 60^{\circ}\text{C}$. На рисунке 4.6 представлено изменение динамической вязкости образцов КХС при 40°C в зависимости от типа используемого ПАВ.

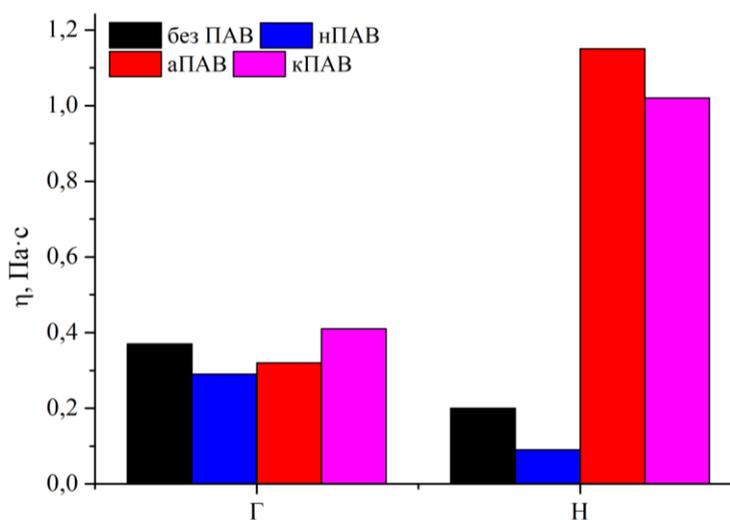


Рисунок 4.6 – Изменение динамической вязкости (η) образцов КХС при 60°C в зависимости от типа ПАВ

Введение ПАВ в КХС разных производителей привело к следующим эффектам:

- а) неионногенный ПАВ – снижение динамической вязкости;
- б) анионогенный ПАВ – снижение динамической вязкости образца Г и существенное увеличение динамической вязкости образца Н;
- в) катионогенный ПАВ – существенное увеличение динамической вязкости.

Увеличение динамической вязкости образца Н при введении ионогенных ПАВ может быть обусловлено более высокой массовой долей коксового остатка (в сравнении с образцом Г). Таким образом, наилучший эффект достигается при использовании в качестве добавки неионогенного ПАВ. В связи с отрицательным влиянием ионогенных ПАВ на динамическую

вязкость образца Н и высокое содержание коксового остатка в данном образце дальнейшие исследования проводились на образце Г.

С целью определения типа и оптимальной концентрации ПАВ были получены и проанализированы композиции образца Г и ПАВ различной природы с содержанием ПАВ в количестве 1-5 % масс. Результаты исследований приведены в таблице 4.6 и на рисунке 4.7.

Таблица 4.6 – Изменение характеристик образца Г при введении ПАВ разного типа в концентрациях 1-5 масс. %

ПАВ	Концентрация ПАВ в связующем, масс. %	Массовая доля коксового остатка, %	Динамическая вязкость, Па·с	
			40°С	60°С
Синтанол (нПАВ)	1	23,2	0,29	0,07
	2	22,4	0,30	0,06
	3	22,4	0,24	0,06
	4	21,6	0,24	0,06
	5	21,3	0,24	0,05
Диापон (аПАВ)	1	23,3	0,32	0,07
	2	22,7	0,44	0,10
	3	22,4	0,43	0,10
	4	21,8	0,51	0,16
	5	21,5	0,54	0,12
Ревокват (кПАВ)	1	23,2	0,41	0,09
	2	22,6	0,40	0,09
	3	22,1	0,42	0,09
	4	21,7	0,42	0,09
	5	21,3	0,36	0,08

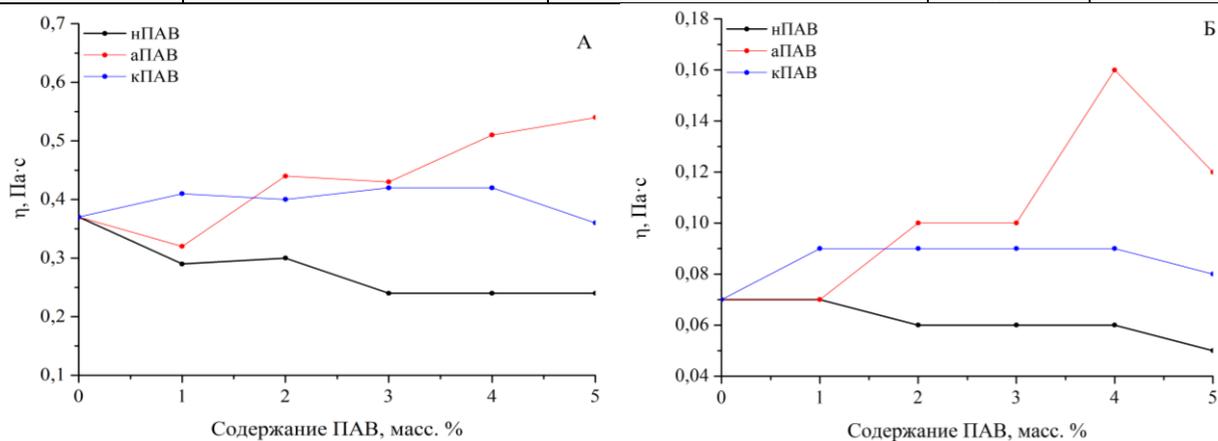


Рисунок 4.7 – Изменение динамической вязкости (η) композиционных связующих на основе КХС Г с добавками ПАВ: А – при 40 °С; Б – при 60°С

Введение ПАВ разных типов привело к следующим эффектам:

- а) неионогенное ПАВ – понижение динамической вязкости КХС;
- б) анионогенное ПАВ – повышение динамической вязкости КХС с увеличением его доли в связующем;
- в) катионогенное ПАВ – повышение динамической вязкости КХС на определенную величину, практически не зависящую от его доли в связующем.

В то же время введение ПАВ в состав связующего не оказывает существенного влияния на содержание коксового остатка, незначительно разбавляя связующее. Высокое содержание коксового остатка с одной стороны повышает прочностные характеристики гранул, с другой – затрудняет формование композиции, а также повышает вероятность закоксовывания оборудования в процессе получения ГАУ.

Таким образом, улучшение реологических характеристик КХС наблюдается при использовании в качестве добавки неионогенного ПАВ.

С целью определения влияния ПАВ на функциональные группы связующего проведен анализ образцов, содержащих разные ПАВ в концентрации 1 масс. %, методом качественной ИК-спектроскопии. Существенных различий в ИК-спектрах чистой КХС и КХС с добавкой ПАВ, обусловленных изменениями в полосах поглощения (усиление/ослабление или исчезновение старых полос, появление новых полос) не наблюдается.

4.4 Получение гранулированных активированных углей с использованием композиционных связующих

Процесс получения ГАУ проводился по методике, описанной в разделе 2.1. Сущность процесса заключалась в приготовлении композиционного связующего с использованием образца КХС Г в качестве основы с добавкой ПАВ определенной концентрации. Разогретое до 60°C связующее смешивалось с пылью каменного угля марки ССОМ до оптимальной консистенции угольно-смоляной композиции, при этом соотношение

угольной пыли и связующего варьировалось в пределах от 60:40 до 70:30 соответственно. Композиция формовалась на шнековом грануляторе с последующей сушкой и резкой жгутов на гранулы длиной не более 1,5 см.

Процесс карбонизации гранул проводился в статическом режиме в муфельной печи в атмосфере собственных газов при температуре 550°C в течение 4 часов. Процесс активации карбонизованного полупродукта проводился в трубчатой печи в атмосфере перегретого водяного пара при температуре 800-900°C в течение разного количества времени.

В таблице 4.7 приведены составы композиционных связующих и условные обозначения полученных образцов.

Таблица 4.7 – Перечень условных обозначений полученных образцов ГАУ на основании содержания ПАВ в композиционном связующем

Условные обозначения образцов ГАУ			
Содержание ПАВ в связующем, масс. %	Тип используемого ПАВ		
	Синтанол (нПАВ)	Диапон (аПАВ)	Ревокват (кПАВ)
0	Г		
1	ГС-1	ГД-1	ГР-1
2	ГС-2	ГД-2	ГР-2
3	ГС-3	ГД-3	ГР-3
4	ГС-4	ГД-4	ГР-4
5	ГС-5	ГД-5	ГР-5

Для оценки влияния ПАВ на формуемость угольно-смоляной композиции проведено определение ее динамической вязкости при использовании в качестве связующего чистой КХС и композиционного связующего на основе КХС и добавки неионогенного ПАВ в количестве 1 масс. %. Результаты исследований приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Динамическая вязкость угольно-смоляных композиций при 60°C

Образец	Динамическая вязкость, Па·с
Г	65,0
ГС-1	61,1

Введение ПАВ в состав связующего привело к снижению динамической вязкости получаемой пасты, что положительно сказывается на ее пластичности и подвижности при гранулировании методом экструзии.

Методом пиролитической газовой хроматографии идентифицированы летучие продукты пиролиза сырых гранул образца Г при температурах 500 и 600 °С. Результаты приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Состав летучих продуктов пиролиза сырых гранул по результатам пиролитической газовой хроматографии

Температура пиролиза, °С	Идентифицированные продукты разложения
500	Фенол, 2-метилфенол, 3-метилфенол, нафталин, 2-метилнафталин, 1,7-диметилнафталин, аценафтилен, дибензофуран, флуорен, фенантрен, антрацен, 1-оксобензохинолин, 1-метилфенантрен, флуорантен, 2-метилфлуорантен, 1-метилпирен, бензантрацен, 5-метилхризен, 7,12-диметилбензантрацен, бензофлуорантен, 9-метил-10-фенилантрацен, бенз(а)пирен, 1-фенилпирен,
600	Нафталин, 1-этилиденинден, 1-метилнафталин, 1,7-диметилнафталин

Большое количество продуктов пиролиза при 500°С связано с разложением соединений коксохимической смолы. При сопоставлении полученных результатов с результатами хроматографического анализа продуктов пиролиза чистой коксохимической смолы (таблица 4.3) обнаруживается сходство по целому ряду соединений. Резкое снижение количества соединений при температуре пиролиза гранул 600°С и полное отсутствие летучих продуктов при данной температуре пиролиза чистой смолы свидетельствует о продолжающемся разложении углеродсодержащей основы гранул.

Таким образом, при карбонизации гранул происходит полное удаление летучих соединений, входящих в состав связующего, с дальнейшим уплотнением пековой составляющей КХС, что обеспечивает формирование плотного углеродного каркаса. Развитие пористости в процессе карбонизации обуславливается частичным удалением летучих веществ углеродной основы гранул.

В таблице 4.10 приведены технологические параметры и характеристики пористой структуры образцов ГАУ, полученных при активации карбонизатов при температуре 850°С в течение 35 минут.

Таблица 4.10 – Характеристики полученных образцов ГАУ

Образец	$\Phi_{\text{карб.}}$ масс. %	$\Phi_{\text{акт.}}$ масс. %	Φ_{Σ} масс. %	$S_{\text{ВЕТ}}$ м ² /г	W_0 см ³ /г	$V_{\text{ми}}$ см ³ /г	$V_{\text{ме}}$ см ³ /г	X, нм	E, кДж/ моль
Г	68,4	51,8	35,4	509	0,27	0,25	0,02	0,6	21,5
ГС-1	70,1	62,9	44,1	531	0,30	0,26	0,04	0,7	22,7
ГС-2	70,9	57,4	40,7	723	0,39	0,36	0,03	0,6	20,2
ГС-3	71,6	56,8	40,7	707	0,37	0,35	0,02	0,7	19,7
ГС-4	71,7	51,5	36,9	635	0,33	0,31	0,02	0,6	21,5
ГС-5	71,4	57,6	41,1	546	0,22	0,20	0,01	0,5	25,2
ГД-1	70,7	48,2	34,1	674	0,36	0,33	0,02	0,6	21,7
ГД-2	73,7	51,3	37,8	703	0,38	0,35	0,03	0,7	20,0
ГД-3	66,2	51,4	34,0	661	0,35	0,33	0,03	0,6	22,5
ГД-4	73,4	59,8	43,9	632	0,33	0,31	0,02	0,6	23,0
ГД-5	69,1	44,4	30,7	806	0,43	0,40	0,03	0,7	19,5
ГР-1	72,3	51,5	37,2	653	0,34	0,33	0,02	0,6	22,2
ГР-2	70,5	47,7	33,6	748	0,40	0,37	0,03	0,7	19,1
ГР-3	70,3	54,3	38,2	603	0,32	0,30	0,02	0,6	22,6
ГР-4	66,1	54,0	35,7	610	0,32	0,30	0,02	0,6	22,0
ГР-5	67,2	51,4	34,5	693	0,37	0,34	0,02	0,6	21,2

На рисунках 4.8-4.10 приведены гистограммы выхода полупродуктов и продуктов на разных стадиях процесса получения ГАУ в зависимости от вида используемого ПАВ.

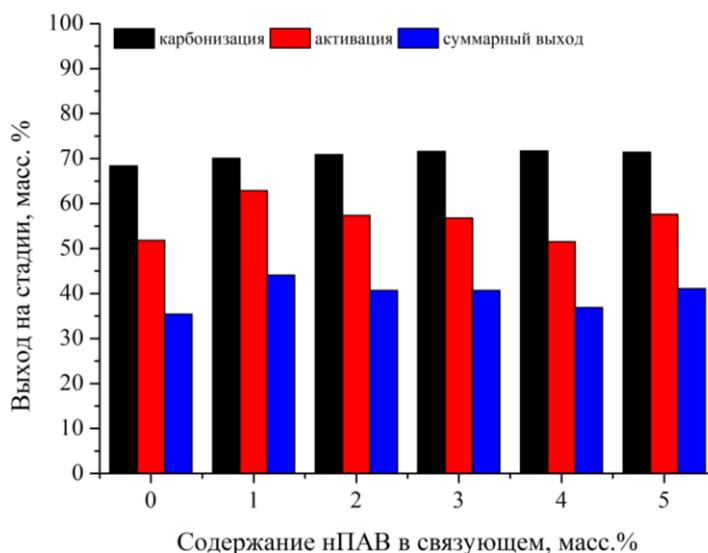


Рисунок 4.8 – Зависимость выхода гранул на разных стадиях термообработки от содержания неионогенного ПАВ в связующем

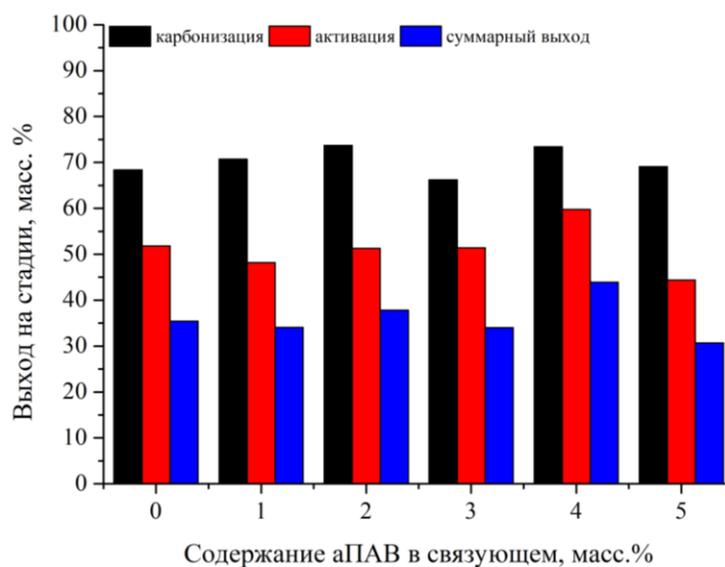


Рисунок 4.9 – Зависимость выхода гранул на разных стадиях термообработки от содержания анионогенного ПАВ в связующем

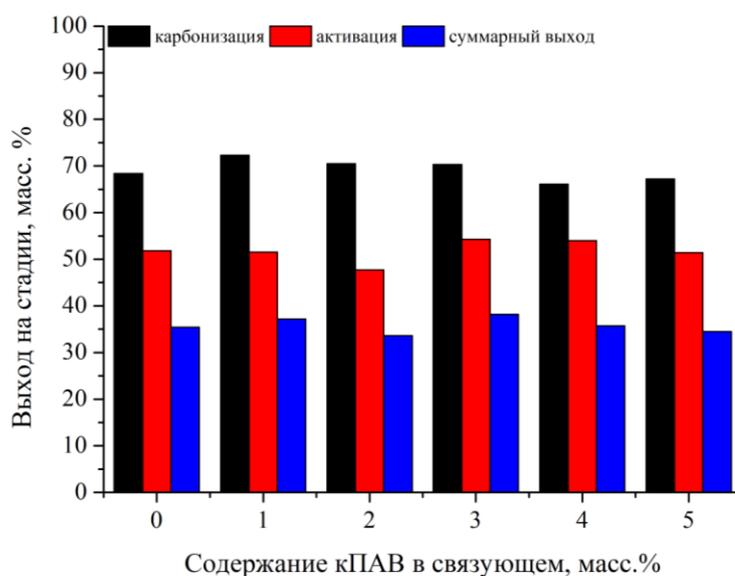


Рисунок 4.10 – Зависимость выхода гранул на разных стадиях термообработки от содержания катионогенного ПАВ в связующем

Данные рисунков 4.8-4.10 показывают, что выход продукта на стадии активации при температуре 850°C находится в диапазоне 44-63 масс. %, в большинстве случаев – 51-57 масс. %, что отвечает требованиям технологического процесса получения ГАУ (выход продукта на стадии активации ~50 масс. %). Суммарный выход продукта лежит в диапазоне 30-45 масс. %.

На рисунках 4.11-4.12 приведены графические зависимости изменения удельной площади поверхности и объема сорбционного пространства образцов в зависимости от содержания ПАВ в связующем.

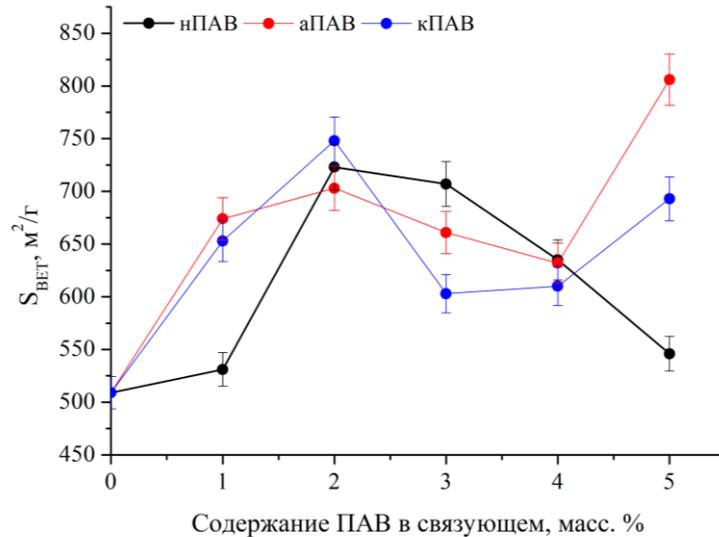


Рисунок 4.11 – Зависимость удельной площади поверхности образцов ГАУ от содержания ПАВ в связующем

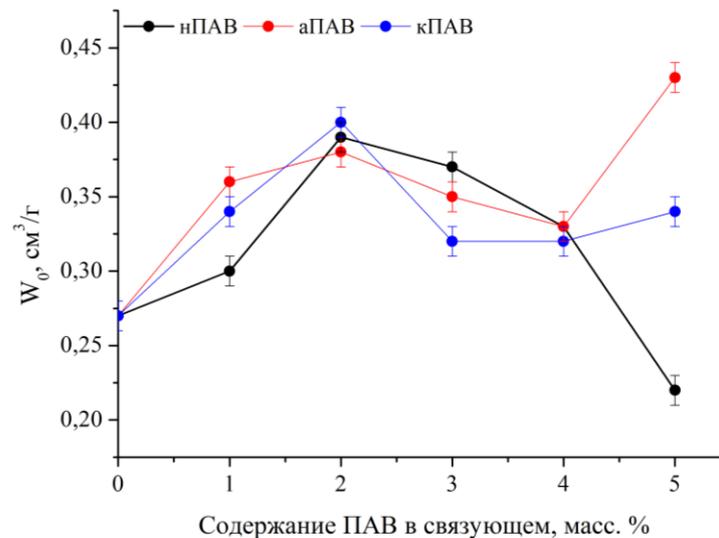


Рисунок 4.12 – Зависимость объема сорбционного пространства образцов ГАУ от содержания ПАВ в связующем

Изменение удельной площади поверхности и объема сорбционного пространства ГАУ при введении в состав связующего катионогенного и анионогенного ПАВ имеет примерно одинаковую тенденцию к изменению. Рост удельной поверхности и объема сорбционных пор наблюдается при

содержании ПАВ в связующем до 2 масс. %. Далее происходит некоторое снижение данных показателей, при достижении содержания ПАВ 5 масс. % происходит рост показателей в случае ионогенных ПАВ и снижение в случае неионогенного ПАВ. Несмотря на то, что ГАУ, полученные при добавлении в связующее неионогенного ПАВ, обладают несколько меньшими характеристиками пористой структуры, выход конечного продукта при использовании данного типа ПАВ превышает данный показатель при использовании других типов ПАВ (рисунки 4.9-4.11), что в целом положительно сказывается на экономических показателях.

В целом, введение неионогенного ПАВ в количестве 1-5 масс. % привело к увеличению удельной площади поверхности на 4-42%, введение анионогенного ПАВ в количестве 1-5 масс. % – на 24-58%, введение катионогенного ПАВ в количестве 1-5 масс. % – на 18-47%.

Определение поверхностных кислородсодержащих функциональных групп основного характера показало, что введение ПАВ разных типов в состав связующего не оказывает существенного влияния на содержание указанных групп и составляет 0,03-0,07 ммоль-экв/г.

Таким образом, введение ПАВ разных типов в состав связующего во всех случаях приводит к увеличению показателей пористой структуры. Однако использование ПАВ неионогенного типа оказывает наиболее положительное влияние на реологические характеристики связующего, тем самым способствуя равномерному смешению угольно-смоляной композиции и ее формованию. Проведение дальнейших исследований было связано с определением влияния параметров процесса активации на свойства образцов ГАУ, полученных с использованием композиции КХС Г + нПАВ в качестве связующего. В качестве образца для дальнейших исследований выбран образец ГС-1.

Для определения реакционной способности гранул ГС-1 в процессе активации проведены исследования карбонизованных гранул методом

синхронного термического анализа путем нагрева образца до температуры активации сначала в инертной атмосфере и далее – в окислительной. Результаты определения кинетических параметров приведены в таблице 4.11. Для сравнения приведены аналогичные параметры для образца, полученного с использованием ЛХС в качестве связующего.

Таблица 4.11 – Кинетические параметры процесса активации карбонизованных гранул, полученных с использованием разных связующих

Образец	k^* , мг/мин	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Коэффициент корреляции
ГС-1	0,93	76,5	0,976
ЛХС	0,27	132,3	0,996

* k – скорость реакции, мг/мин; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации, кДж/моль.

Как видно из таблицы 4.11, энергия процесса активации образца ГС-1, полученного с использованием КХС с добавкой неионогенного ПАВ в качестве связующего, примерно в 1,7 раза ниже аналогичного показателя при использовании в качестве связующего ЛХС, что может свидетельствовать о более высокой скорости протекания процесса активации.

Для выявления влияния температуры и времени процесса активации на параметры пористой структуры получаемых ГАУ была получена серия образцов при активации гранул в атмосфере перегретого водяного пара при разных температурах и времени. В таблице 4.12 приведены технологические характеристики процессов карбонизации и активации.

Таблица 4.12 – Технологические характеристики образцов ГАУ, полученных при активации гранул при разных режимах

Образец	Карбонизация					Активация				
	$\omega_{\text{карб}}$, масс. %	$\phi_{\text{лет}}$, масс. %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$K_{\text{карб}}$	$X_{\text{с}}$, %	T , °С	t , ч	$\omega_{\text{акт}}$, масс. %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$K_{\text{акт}}$
Г	68,4	16,0	0,98	1,40	4,37	900	0,5	60,6	0,91	1,53
							1	54,7	0,94	1,74
						850	1	64,0	0,94	1,50
							800	1,5	76,3	0,99
ГС-1	70,1	21,3	0,84	1,07	2,93	900	0,5	40,2	0,61	1,83
							1	21,3	0,55	3,11
						850	1	46,1	0,77	2,01
							800	1,5	55,4	0,71

Введение неионогенного ПАВ в состав связующего привело к следующим эффектам:

а) увеличение выхода летучих веществ в карбонизованных гранулах на 5,3 масс. %. Анализ карбонизатов на выход летучих веществ проводится при температуре 900°C, что гораздо выше температуры процесса карбонизации (550°C). Вероятно, взаимодействие неионогенного ПАВ с компонентами связующего приводит к образованию соединений, устойчивых при температуре карбонизации, но разлагающихся при анализе карбонизатов на выход летучих веществ, или соединений, препятствующих удалению других летучих веществ.

б) снижение выхода конечного продукта на стадии активации и, как следствие, существенное увеличение коэффициента объемной усадки гранул.

в) снижение степени кристалличности карбонизата в ~1,5 раза по сравнению с ГАУ на основе чистой КХС. Анализ степени кристалличности образцов Г и ГС-1, активированных в одинаковых условиях, показывает увеличение данного показателя для образца ГС-1 в ~1,5 раза по сравнению с образцом Г, что свидетельствует о большей упорядоченности углеродной структуры в данном образце.

Помимо влияния на указанные выше характеристики гранул введение неионогенного ПАВ оказывает большое влияние на показатели пористой структуры ГАУ. В таблице 4.13 приведены характеристики образцов ГАУ, полученных при разных условиях проведения процесса активации.

Таблица 4.13 – Характеристики пористой структуры образцов ГАУ, полученных при активации гранул при разных условиях

Образец	T, °C	t, ч	S _{ВЕТ} , м ² /г	W ₀ , см ³ /г	V _{мн} , см ³ /г
Г	900	0,5	370	0,20	0,18
		1	449	0,24	0,22
	850	1	413	0,22	0,20
	800	1,5	307	0,17	0,15
ГС-1	900	0,5	743	0,39	0,37
		1	1038	0,55	0,50
	850	1	614	0,33	0,30
	800	1,5	476	0,25	0,24

В зависимости от условий проведения процесса активации значения параметров пористой структуры гранул возрастают в 1,5-2,3 раза, в то время как выход гранул на стадии активации снижается в 1,5-1,9 раз.

Более подробный анализ структуры сорбционного пространства показывает существенное увеличение объема микропор в интервале полуширины щели 0,5 – 0,7 нм (по методу Дубинина-Радускевича). В таблице 4.14 приведено изменение объема микропор исследуемых образцов в зависимости от параметров процесса активации и наличия неионогенного ПАВ в составе связующего.

Таблица 4.14 – Объем микропор образцов ГАУ

Интервал полуширин щели микропор, нм	Образец*	V _{ми} в указанном интервале, см ³ /г	Δ V _{ми} , см ³ /г
0,5 – 0,6	0/900/0,5	0,15	0,13
	1/900/0,5	0,28	
0,6 – 0,7	0/900/0,5	0,01	0,02
	1/900/0,5	0,03	
0,5 – 0,6	0/900/1	0,18	0,09
	1/900/1	0,27	
0,6 – 0,7	0/900/1	0,01	0,05
	1/900/1	0,06	
0,5 – 0,6	0/850/1	0,17	0,09
	1/850/1	0,26	
0,6 – 0,7	0/850/1	0,01	~ - 0,01
	1/850/1	менее 0,01	
0,5 – 0,6	0/800/1,5	0,12	0,09
	1/800/1,5	0,21	
0,6 – 0,7	0/800/1,5	0,01	~ - 0,01
	1/800/1,5	менее 0,01	

* Условное обозначение образцов соответствует общей схеме X/T/t, где X – содержание неионогенного ПАВ в связующем, масс. %, T – температура активации, °C, t – время активации, ч.

Введение неионогенного ПАВ в состав связующего приводит к увеличению объема микропор в интервале полуширин 0,5 – 0,6 нм на ~ 50-87%. Увеличение объема микропор в интервале полуширин 0,6 – 0,7 нм характерно для образцов, полученных активацией при температуре 900°C, при этом увеличение составляет от 3 до 6 раз. Активация при меньших

температурах при введении неионогенного ПАВ наоборот приводит к снижению объема микропор в указанном интервале.

4.5 Применение гранулированных активированных углей, полученных с использованием композиционного связующего

Образец ГС-1, прошедший стадию активации при температуре 900°C в течение 1 часа, исследован по показателям адсорбционной активности по различным адсорбатам. Результаты исследований приведены в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Адсорбционная активность образца ГАУ

Адсорбат	Адсорбционная активность	
	Тип	Значение
Метиленовый голубой	Равновесная	104,1 мг/г
Йод	Равновесная	1143,0 мг/г
Четыреххлористый углерод	Динамическая	60 %

Полученный образец обладает высокой равновесной адсорбционной активностью по йоду и метиленовому голубому. Адсорбционная активность по йоду характеризует содержание пор с эффективным диаметром до ~ 1 нм и указывает на способность сорбента к поглощению низкомолекулярных соединений. Адсорбционная активность по метиленовому голубому указывает на содержание более крупных пор (с эффективным диаметром ~ 1,7 нм) и косвенно связана со способностью к поглощению крупных молекул, например, нефтепродуктов.

Динамическая активность по четыреххлористому углероду находится на уровне требований, предъявляемым к ГАУ соответствующего размера, что в целом указывает на возможность применения ГАУ на основе композиционного связующего в процессах адсорбции газообразных органических соединений.

Одной из важных характеристик ГАУ является механическая прочность, поскольку при применении в промышленных аппаратах гранулы АУ подвергаются большим нагрузкам. В таблице 4.16 приведены показатели статической прочности образца ГАУ на основе композиционного

связующего. Для сравнения приведены значения аналогичного показателя для промышленного образца ГАУ аналогичного размера.

Таблица 4.16 – Статическая прочность ГАУ

Образец	Нагрузка, Н/см ²	
	Продольное раздавливание	Поперечное раздавливание
ГАУ на основе композиционного связующего	41	61
Промышленный образец ГАУ	61	41

Прочность на продольное и поперечное раздавливание характеризует устойчивость гранул к разным типам нагрузок и деформаций:

- прочность на продольное раздавливание характеризует устойчивость к осевым нагрузкам;
- прочность на поперечное раздавливание характеризует устойчивость к боковым деформациям.

ГАУ на основе композиционного связующего по сравнению с промышленным образцом обладают более высокой прочностью на поперечное раздавливание и меньшей прочностью на продольное раздавливание, что говорит об их более высокой устойчивости к трениям и меньшей устойчивости при работе в слое.

4.6 Экономические и технологические аспекты процесса получения гранулированных активированных углей

Получение гранулированных активированных углей на основе предложенного композиционного связующего не предусматривает изменений существующей технологии. Отличие заключается во введении стадии получения композиционного связующего путем смешения коксохимической смолы и неионогенного ПАВ в требуемом соотношении. На основании полученных результатов исследования разработаны технологическая записка по получению гранулированных активированных углей на испытательном стенде АО «Сорбент», представленная в

Приложении Б. Принципиальная технологическая схема производства ГАУ-нПАВ представлена на рисунке 4.13.

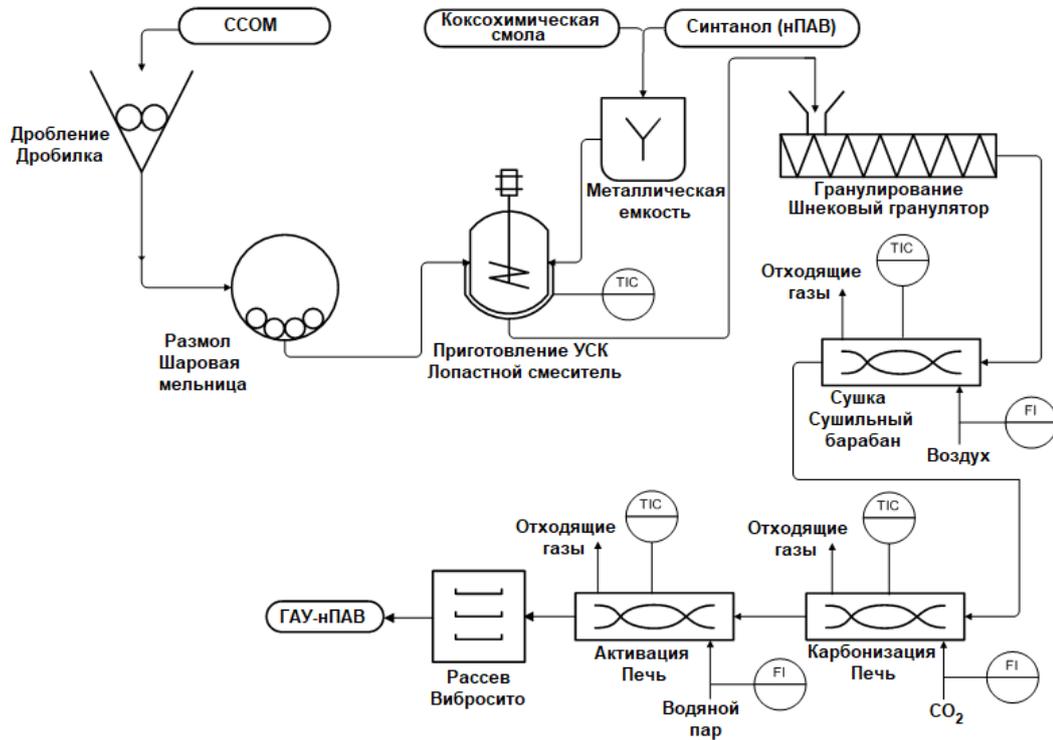


Рис. 4.13 – Принципиальная технологическая схема производства ГАУ-нПАВ

Экономический эффект от использования композиционного связующего в технологии получения ГАУ определяется себестоимостью КХС и наличия добавки неионогенного ПАВ. В таблице 4.17 приведены ориентировочные затраты на сырье в расчете на 1 т конечного продукта.

Таблица 4.17 – Ориентировочная стоимость сырья в технологии получения активированных углей

Активированный уголь	ГАУ на основе чистой КХС		ГАУ на основе композиционного связующего		
	Каменный уголь	КХС	Каменный уголь	КХС	нПАВ марки «Синтанол» (1% от связующего)
Ориентировочная цена, руб/т	11000	16000	11000	16000	500000
Затраты сырья на получение 1 т сырых гранул, кг	650 - 700	300 - 350	650 - 700	297 – 346,5	3 – 3,5
Затраты на сырье в расчете на 1 т сырых гранул, руб	~ 12500 - 12750		~ 14000 - 14500		

Затраты на производство 1 т сырых гранул при использовании композиционного связующего превышают затраты при использовании чистой КХС в качестве связующего. Однако при достижении равных значений суммарного выхода ГАУ на основе композиционного связующего обладают более высокими характеристиками пористой структуры, что позволит существенно снизить расход ГАУ при их практическом применении.

4.6 Выводы

1. Ключевым отличием коксохимических смол от традиционного связующего – лесохимических смол является более высокая массовая доля коксового остатка, что обусловлено большим содержанием ароматических соединений. Вязкостные характеристики данных типов смол находятся примерно на одинаковом уровне и имеют достаточно высокие значения, что в свою очередь служит причиной, затрудняющей процессы смешения угольно-смоляной композиции и ее формования. Таким образом, для совершенствования технологического процесса получения ГАУ необходимо улучшение реологических характеристик коксохимических смол при их использовании в качестве связующего.

2. Введение неионогенного ПАВ в состав коксохимических смол способствует снижению динамической вязкости коксохимических смол на ~35% и снижению динамической вязкости угольно-смоляной композиции на 6%.

3. Введение неионогенного ПАВ в количестве 1-5 масс. % привело к увеличению удельной площади поверхности ГАУ на 4-42%, введение анионогенного ПАВ в количестве 1-5 масс. % – на 24-58%, введение катионогенного ПАВ в количестве 1-5 масс. % – на 18-47%.

4. С учетом положительного влияния на реологию КХС и характеристики пористой структуры ГАУ оптимальным типом добавки в связующее является неионогенное ПАВ.

5. Использование композиционного связующего на основе КХС с добавкой нПАВ приводит к снижению энергии активации процесса термического окисления (активации) карбонизованных гранул примерно в 1,7 раза по сравнению с использованием ЛХС в качестве связующего, что может свидетельствовать о более высокой скорости протекания процесса активации.

6. В результате введения неионогенного ПАВ в связующее возрастает выход летучих веществ в карбонизованных гранулах, что в свою очередь приводит к увеличению коэффициента объемной усадки на стадии активации.

7. Увеличение температуры и времени процесса активации приводит к увеличению параметров пористой структуры ГАУ в 1,5-2,3 раза (с увеличением объема ультрамикropор с полушириной щели менее 0,7 нм) и снижению выхода гранул на стадии активации в 1,5-1,9 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ существующей сырьевой базы производства активированных углей, который показал зависимость характеристик активированных углей от типа используемого сырья. На основе анализа установлена необходимость вовлечения новых источников сырья в процесс производства активированных углей. Показано, что продукты коксохимической переработки могут выступать в качестве крупнотоннажного сырья для получения активированных углей.

2. Исследована возможность использования нефтяного кокса в качестве нового источника сырья при получении дробленых активированных углей. На основе результатов экспериментов разработаны физико-химические основы процесса получения дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса. Установлены закономерности влияния параметров технологического процесса на характеристики углей. Определен оптимальный режим проведения процесса карбонизации – температура 800°C, время 1 ч, режим термического удара. Показано, что использование химических активаторов (в частности, раствора ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. %) позволяет повысить показатели пористой структуры дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса в 1,3 раза по сравнению с образцом, полученным без их использования. Установлена математическая зависимость изменения объема сорбционного пространства от концентрации химического активатора – ортофосфорной кислоты, представляющая собой полином 3 степени, что позволяет прогнозировать характеристики дробленого активированного угля в зависимости от условий синтеза. Показано, что дробленые активированные угли на основе нефтяного кокса могут эффективно использоваться при разделении газовой смеси CO_2 – CH_4 (коэффициент селективности – 3,18-3,93).

3. Изучена возможность использования коксохимических смол в составе композиционного связующего в технологии получения

гранулированных активированных углей. По результатам исследований разработаны физико-химические основы процесса получения гранулированных активированных углей с использованием композиционного связующего на основе коксохимической смолы с добавкой неионогенного ПАВ. Использование неионогенного ПАВ в составе композиционного связующего (в количестве 1-5 масс. %) приводит к снижению динамической вязкости композиционного связующего на ~35% (по сравнению с чистой смолой) и повышает выход полупродукта на стадии карбонизации, а также удельную площадь поверхности по БЭТ готовых ГАУ на 4-42% в зависимости от содержания неионогенного ПАВ в связующем. Введение неионогенного ПАВ в состав связующего в количестве 1 масс. % приводит к увеличению выхода летучих веществ в карбонизованном полупродукте на 5,3% и увеличению коэффициента объемной усадки на стадии активации в 1,2-1,8 раз. В зависимости от условий проведения процесса активации введение неионогенного ПАВ в состав связующего в количестве 1 масс. % приводит к увеличению удельной площади поверхности и объема сорбционных пор в 1,5-2,3 раза и увеличению объема ультрамикропор с полушириной щели менее 0,7 нм на ~ 50-87%, но в то же время приводит к снижению выхода конечного продукта на ~ 12-23%.

4. Обоснованы технологические параметры процесса получения разных форм активированных углей с использованием продуктов коксования. На основании результатов проведенных исследований разработаны технологические записки на получение укрупненных образцов ДАУ-НК и ГАУ-нПАВ в условиях испытательного стенда АО «Сорбент», включающие принципиальную технологическую схему процессов, перечень используемого оборудования и материальный баланс. Ориентировочный технико-экономический эффект от использования продуктов коксования как сырьевого источника позволяет снизить стоимость производства дробленых активированных углей на 9-20%, а для гранулированных активированных

углей – повысить показатели пористой структуры и сорбционных свойств при одинаковых затратах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Передерий, М.А. Сорбционные материалы на основе ископаемых углей / М.А. Передерий // Химия твердого топлива. – 2000. – № 1. – с. 35-44.
2. Обзор рынка активированного (активного) угля в России, ЕАЭС и мире (демонстрационная версия) [Электронный ресурс]. URL: https://www.infomine.ru/files/catalog/169/file_169_eng.pdf (дата обращения: 09.06.2024).
3. Першин, Е.А. Анализ продуктов пиролиза нефтяных коксов при синтезе углеродного сорбента / Е.А. Першин, А.С. Максимов, Е.А. Фарберова, Н.Б. Ходяшев // Материалы Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь, 28-29 апреля 2022. – 2022. – Т. 4. – с. 22-25.
4. Мухин, В.М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. – М.: Металлургия. – 2000. – 352 с.
5. Справочное руководство по древесине. – М.: Лесная промышленность. – 1979. – 543 с.
6. Фенгел, Д. Древесина: химия, ультраструктура, реакции / Д. Фенгел, Г. Вегенер. – М.: Лесная промышленность. – 1988. – 512 с.
7. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1974.
8. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1974.
9. Кузнецов, Б.Н. Получение углеродных адсорбентов из продуктов экстракционной переработки коры лиственницы сибирской / Б.Н. Кузнецов, Ю.Г. Головин, В.В. Головина [и др.] // Химия растительного сырья. – 2002. – №2. – с. 57-61.
10. Веприкова, Е.В. Структура и сорбционные свойства пористых углеродных сорбентов из коры осины / Е.В. Веприкова, И.П. Иванов, Н.В.

Чесноков, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2019. – №3. – с. 325-333.

11. Камбарова, Г.Б. Получение активированного угля из скорлупы грецкого ореха / Г.Б. Камбарова, Ш. Сарымскаров // Химия твердого топлива. – 2008. – №3. – с. 42-46.

12. Айрапетян, С.С. Влияние активаторов карбонизации на сорбционные свойства активированного угля из скорлупы грецкого ореха / С.С. Айрапетян, Э.В. Мхитарян, А.Г. Хачатрян // Ученые записки Ереванского государственного университета. – 2009. – №2. – с. 22-26.

13. Салимов, И.Р. Определение оптимального режима получения активированного угля из скорлупы косточек фруктов для очистки алканоламинов [Электронный ресурс] / И.Р. Салимов, Ю.М. Муродова, М.Н. Муродов [и др.] // Universum: технические науки. – 2020. – №7 (76). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/9990> (дата обращения: 09.06.2024).

14. Хазипова, В.В. Предложения по использованию активированного угля из фитоотхода в качестве наполнителя в противогазах / В.В. Хазипова, Л.В. Лапина, А.В. Кипря, А.С. Ковихов // Пожарная и техносферная безопасность: проблемы и пути совершенствования. – 2020. – №3 (7). – с. 496-499.

15. Алиева, А.К. Получение угольного сорбента для средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) из скорлупы косточек плодовых культур / А.К. Алиева, Ч.А. Селимов, Р.М. Сайтов, Р.М. Баламирзоева // Конкурс научно-исследовательских работ, Москва, 08–11 декабря 2020 года. – М.: Ассоциация разработчиков, изготовителей и поставщиков средств индивидуальной защиты. – 2020. – С. 88-91.

16. Хвиюзова, К.А. Активные угли, полученные методом термохимической активации соломы рапса / К.А. Хвиюзова, Н.И. Богданович, Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев // Химия растительного сырья. – 2020. – №1. – с. 337-346.

17. Халил, А.С. Математическое описание сорбции на модифицированной рисовой соломе [Электронный ресурс] / А.С. Халил, Н.С. Серпокрылов, А.С. Смоляниченко, С.В. Старовойтов // Инженерный вестник Дона. – 2018. – №1. URL: <https://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4650> (дата обращения: 09.06.2024).

18. Земнухова, Л.А. Удаление сульфид-ионов из водных растворов углеродсодержащим сорбентом из соломы риса / Л.А. Земнухова, О.Д. Арефьева, Н.П. Моргун [и др.] // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2018. – №5. – с. 113-119.

19. Фарберова, Е.А. Получение гранулированного активного угля из отходов растительного сырья / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Д. Чучалина [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2018. – Т. 61. – №3. – с. 51-57.

20. Арефьева, О.Д. Получение, состав и свойства углеродсодержащих материалов из растительного сырья / О.Д. Арефьева, Л.А. Земнухова, А.В. Ковехова [и др.] // Химия растительного сырья. – 2020. – №2. – с. 381-388.

21. Томсон, А.Э. Торф и продукты его переработки / А.Э. Томсон, Г.В. Наумова. – Минск: Беларус. навука. – 2009. – 328 с.

22. Bergna, D. Effect of Some Process Parameters on the Main Properties of Activated Carbon Produced from Peat in a Lab-Scale Process / D. Bergna, T. Hu, H. Prokkola [et al.] // Waste and Biomass Valorization. – 2020. – №11. – p. 2837-2848.

23. Tsubouchi, N. Production of activated carbon from peat by with natural soda ash and effect of nitrogen addition on the development of surface area / N. Tsubouchi, M. Nishio, Y. Shinohara [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2018. – №176. – p. 76-84.

24. Donald, J. Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbon derived from Canadian peat / J. Donald, Y. Ohtsuka, C. Xu // *Materials Letters*. – 2011. – №11. – p. 744-747.

25. Ефименко, Д.А. Снижение пылеобразования гранулированного активированного угля на основе торфа / Д.А. Ефименко, В.В. Самонин // Сборник тезисов IX научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий, посвященных 150-летию открытия Периодического закона химических элементов Д.И. Менделеевым «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2019» (с международным участием), г. Санкт-Петербург, 1–3 апреля 2019 г. – 2019. – с. 330.

26. Патент № 2105558 Российская Федерация, МПК А61К 35/10 (1995.01). Способ получения энтеросорбента из торфа : № 95114137/13 : заявл. 09.08.1995 : опубл. 27.02.1998 / Панина О.П., Касимова Л.В. – 7 с. : Текст – непосредственный.

27. Мухин, В.М. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: каталог / В.М. Мухин, В.В. Чебыкин, Е.А. Галкин [и др.] – М.: Издательский дом «Руда и металлы». – 2003. – 280 с.

28. ГОСТ 25543-2013 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. – М.: Стандартинформ, 2019.

29. Савицкая, Р.А. Способы улучшения сорбционной способности бурого угля Тюльганского месторождения / Р.А. Савицкая, А.Е. Майер, Е.А. Осипова // *Международный научный журнал «Вестник науки»*. – 2021. – №5 (38). – с. 144-152.

30. Кухаренко, Т.А. Химия и генезис ископаемых углей / Т.А. Кухаренко. – М.: Госгортехиздат. – 1960. – 328 с.

31. Саранчук, В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – Киев: Наукова думка. – 1989. – 191 с.
32. Еремина, А.О. Углеродные адсорбенты из бурого угля Канско-Ачинского бассейна / А.О. Еремина, В.В. Головина, М.Ю. Угай [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – №2. – с. 55.
33. Григорьева, Е.А. Зависимость реакционной способности бурых углей при гидрогенизации от их структурных особенностей / Е.А. Григорьева, Е.Б. Лесникова, С.Г. Гагарин // Химия твердого топлива. – 1990. – №5. – с. 67-70.
34. Панченко, С.И. Процессы разложения каменных углей при нагреве и окислении / С.И. Панченко // Труды Первого Всесоюзного совещания «Химия и генезис твердых горючих ископаемых» – 1953. – с. 257-263.
35. Бутузова, Л.Ф. Превращение различных форм кислорода при пиролизе бурого угля / Л.Ф. Бутузова, Л.Н. Исаева, В.И. Саранчек // Химия твердого топлива. – 1990. – №1. – с. 9-15.
36. Исаева, Л.Н. Адсорбция фенола активными углями, полученными термолизом бурого угля с гидроксидом калия / Л.Н. Исаева, Ю.В. Тамаркина, Д.В. Бован, В.А. Кучеренко // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2009. – №1. – с. 25-32.
37. Козлов, А.П. Переработка бурых углей в эффективные сорбенты для решения задач охраны окружающей среды и повышения качества жизни / А.П. Козлов, И.Ю. Зыков, Ю.Н. Дудникова [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – №3. – с. 93-100.
38. Ермагамбет, Б.Т. Синтез углеродных наносорбентов из окисленного бурого угля [Электронный ресурс] / Б.Т. Ермагамбет, М.К. Казанкапова, Ж.М. Касенова, А.Т. Наурызбаева // Электронный журнал: наука, техника и образование. – 2020. – №2 (29). – с. 47-57. URL: <http://nto->

journal.ru/uploads/articles/0cb1cc4bbb12b2783923e1c4a316a137.pdf (дата обращения 09.06.2024)

39. Патент № 2359904 Российская Федерация, МПК C01B 31/08 (2006/01). Способ получения пористого углеродного материала из бурого угля : № 2008116967/15 : заявл. 28.04.2008 : опубл. 27.06.2009 / Микова Н.М., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Иванов И.П. – 6 с. : Текст – непосредственный.

40. Тамаркина, Ю.В. Взаимосвязь газовыделения и порообразования при щелочной активации бурого угля / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // Химия твердого топлива. – 2015. – №2. – с. 34-40.

41. Шестакова, О.Е. Визуальная диагностика природных видов и технологических марок ископаемых углей / О.Е. Шестакова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2010. – №1 – с. 10-16.

42. Монгуш, Г.Р. Корреляция физико-химических свойств углей различной стадии метаморфизма с параметрами ИК-спектроскопии / Г.Р. Монгуш, К.К. Чульдум, М.П. Баранова, А.В. Жуйков // Взаимодействие науки, экономики и общества как фактор развития региона: Материалы Международной научно-практической конференции, посвящённой году науки и технологий, Кызыл, 21–22 октября 2021 года. – Кызыл: Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН. – 2021. – с. 140-145.

43. ГОСТ 32349-2013 Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для технологических целей. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2019.

44. Пинчук, В.А. Структура, свойства и энтальпия образования органической части длиннопламенных и газовых углей / В.А. Пинчук, М.В. Губинский // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сборник научных статей. – 2010. – №3(5). – с. 3-10.

45. Вертелецкая, Н.Ю. Физико-химическое исследование каменных углей / Н.Ю. Вертелецкая, Л.М. Левченко, Б.М. Шавинский // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2013. – №3 (55). – Т. 3. – с. 61-65

46. Зыков, И.Ю. Щелочная активация длиннопламенного угля при различных режимах нагрева / И.Ю. Зыков, Ю.Н. Дудникова, М.В. Ананьева // Заметки ученого. – 2020. – №1. – с. 16-21.

47. Левченко, Л.М. Изучение процессов активации длиннопламенного каменного угля / Л.М. Левченко, А.К. Сагидуллин, Н.Н. Комардина // Сборник тезисов докладов XI Международного Российско-Казахстанского Симпозиума «Углекимия и экология Кузбасса», г. Кемерово, 4-6 июня 2022 г. – 2022. – с. 64.

48. Zykov, I. Magnetic sorbents based on Kuzbass long-flame coal / I. Zykov, Yu. Dudnikova, V. Tsvetkov, N. Ivanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1749. – p. 1-4.

49. Патраков, Ю.Ф. Получение и исследование углеродных сорбентов из длиннопламенного угля / Ю.Ф. Патраков, Н.И. Федорова, О.С. Гладкова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2008. – №3 – с. 88-90.

50. Фарберова, Е.А. Применение слабоспекающегося каменного угля для синтеза активного угля с молекулярно-ситовыми свойствами / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.С. Максимов, А.А. Макаровская // Углекимия и экология Кузбасса: VII Международный Российско-Казахстанский симпозиум: сб. тез. докл. 7-10 октября 2018 г. – 2018. – с. 98.

51. Патент № 2578147 Российская Федерация, МПК C01B 31/08 (2006.01), B01J 20/20 (2006.01). Способ получения углеродного молекулярного сита : № 2015104954/05 : заявл. 13.02.2015 : опубл. 20.03.2016 / Зорина Е.И., Фарберова Е.А. – 7 с. : Текст – непосредственный.

52. Патент № 2536972 Российская Федерация, МПК С01В 31/08 (2006.01). Способ получения углеродных молекулярных сит : № 2013107158/05 : заявл. 20.02.2013 : опубл. 27.12.2014 / Бервено В.П., Бервено А.В. – 5 с. : Текст – непосредственный.

53. Патент № 2557601 Российская Федерация, МПК С01В 31/08 (2006.01), С01В 31/14 (2006.01). Способ переработки ископаемого каменного угля марки ССОМ : № 2014122688/05 : заявл. 03.06.2014 : опубл. 27.07.2015 / Зорина Е.И., Фарберова Е.А. – 8 с. : Текст – непосредственный.

54. Фарберова, Е.А. Влияние гранулометрического состава каменноугольной пыли на качество получаемого гранулированного активного угля / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Д. Чучалина, А.Р. Кобелева // Научно-технический вестник Поволжья. – 2015. – №5. – с. 91-95.

55. Фёдорова, Н.И. Влияние механоактивационной обработки углей в смеси со щелочью на свойства адсорбентов, получаемых на их основе / Н.И. Фёдорова, Т.С. Манина, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. – 2014. – №4. – с.32-37.

56. Зыков, И.Ю. Текстуальные характеристики углеродных сорбентов из каменных углей различных стадий метаморфизма / И.Ю. Зыков, А.А. Звекон, Ю.Н. Дудникова [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2019. – №4 – с. 64-69.

57. Скрипченко, Г.Б. Структура, свойства и использование антрацитов Донецкого бассейна / Г.Б. Скрипченко // Химия твердого топлива. – 2010. – №2. – с. 3-13.

58. Скрипченко, Г.Б. Изменение структуры и свойств антрацитов Донбасса при термической обработке / Г.Б. Скрипченко // Химия твердого топлива. – 2010. – №4. – с. 3-13.

59. Ведягин, А.А. Влияние термической обработки антрацита Горловского бассейна на его адсорбционные характеристики / А.А. Ведягин, И.В. Мишаков // Химия твердого топлива. – 2016. – №1. – с. 36-40.

60. Кравченко, В.В. Углеродные адсорбенты из антрацита Донецкого региона / В.В. Кравченко, Н.В. Алемасова, М.В. Савоськин [и др.] // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2022. – №3 (49). – с. 106-109.

61. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев. – М.: Химия. – 1973. – 296 с.

62. Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков. – М.: Химия. – 1966. – 264 с.

63. Тагиров, М.А. Активированный углеродный материал на основе нефтяного кокса / М.А. Тагиров, Б.С. Жирнов // Стратегия развития и инноваций. Материалы научно-практической конференции, посвященной 70-летию ООО «Газпром нефтехим Салават». – 2018. – с. 58-60.

64. Харько, Я.А. Активация остаточного нефтяного кокса как способ получения универсальных сорбентов / Я.А. Харько, Т.В. Кусалиев, Ф.Р. Муртазин // Экологические проблемы нефтедобычи. Сборник докладов научно-практической конференции. – 2012. – с. 79-80.

65. Фомичева, М.А. Сорбция углекислого газа на углеродном сорбенте из нефтяного кокса / М.А. Фомичева, А.А. Царева // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции «Технологии переработки отходов с получением новой продукции», г. Киров, 14-15 ноября 2023 г. – 2023. – с. 38-41.

66. Кудинова, А.А. Активация нефтяного кокса КОН с целью получения высокопористого углеродного материала / А.А. Кудинова, М.Е. Полторацкая // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 15–21 мая 2022 г. Т 1. – 2022. – с. 248-250.

67. Кудинова, А.А. Влияние сырья и давления замедленного коксования на активацию нефтяного кокса КОН / А.А. Кудинова, М.Е. Полторацкая // Актуальные проблемы науки и техники – 2022: материалы XV

Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, Уфа, 28 марта – 1 апреля 2022 г. Т. 1. – 2022. – с. 132-133.

68. ГОСТ 22989-78 Связующее для производства активных углей. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.

69. Гордон, Л.В. Технология и оборудование лесохимических производств / Л.В. Гордон, С.О. Скворцов, В.И. Лисов. – М.: Лесная промышленность. – 1988. – 360 с.

70. Чистяков, А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол / А.Н. Чистяков. – Челябинск: Metallurgia. Челябинское отделение. – 1990. – 160 с.

71. Лейбович, Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. – М.: Metallurgia. – 1982. – 360 с.

72. Павлович, О.Н. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы [Электронный ресурс] / О.Н. Павлович. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – 2006. – 41 с. URL: https://study.urfu.ru/Aid/Publication/402/1/Smola_posobie_V.pdf (дата обращения 09.06.2024).

73. Чучалина, А.Д. Исследование применимости тяжелых нефтяных остатков в качестве связующих для получения гранулированных активных углей / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. – №5. – с. 340-344.

74. Ширкунов, А.С. Исследование возможности использования альтернативных видов связующих при производстве гранулированных активных углей / А.С. Ширкунов, Е.А. Фарберова, В.Г. Рябов [и др.] // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – №5. – с. 316-320.

75. Стрелков, В.А. Влияние характеристик связующих на параметры пористой структуры гранулированных активированных углей на базе нефтяных коксов / В.А. Стрелков, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов [и др.] //

Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2021. – №1. – с. 66-81.

76. Кузеев, И.Р. Структурная организация нефтяных пеков / И.Р. Кузеев, Д.В. Куликов, А.А. Хайбуллин // Нефть и газ. – 1997. – №4. – с. 93-100.

77. Кугатов, П.В. Получение формованного активного угля на основе сажи и нефтяного пека методом щелочной активации / П.В. Кугатов, И.И. Баширов, Б.С. Жирнов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – №6. – с. 725-729.

78. Сагитов, А.И. Получение гранулированного активного угля из нефтяного пека и сажи при активации / А.И. Сагитов, Б.С. Жирнов, А.О. Шведов, П.В. Кугатов // Химия твердого топлива. – 2019. – №1. – с. 67-70.

79. Кугатов, П.В. Получение пористых углеродных материалов на основе нефтяного пека и сажи / П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – №2. – с. 81-84.

80. Патент № 2331580 Российская Федерация, МПК С01В 31/08 (2006.01). Способ получения гранулированного активированного угля : № 2006143313/15 : заявл. 07.12.2006 : опубл. 20.08.2008 / Передерий М.А., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. [и др.] – 13 с. : ил. – Текст – непосредственный.

81. Патент № 2344075 Российская Федерация, МПК С01В 31/08 (2006.01). Способ получения активного угля : № 2007141272/15 : заявл. 09.11.2007 : опубл. 20.01.2009 / Мухин В.М., Зубова И.Д., Зубова И.Н. [и др.] – 7 с. : Текст – непосредственный.

82. Мухин, В.М. Новые технологии получения активных углей из реактопластов / В.М. Мухин, И.Д. Зубова, В.В. Гурьянов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – №2. – с. 191-195.

83. de Paula, F.G.F. High value activated carbons from waste polystyrene foams / F.G.F. de Paula, M.C.M. de Castro, P.F.R. Ortega [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – №267. – p. 181-184.

84. Патент № 2378046 Российская Федерация, МПК В01J 20/20 (2006.01), С01В 31/08 (2006.01). Высокоэффективные адсорбенты на основе активированного угля с высокой микропористостью : № 2007137631/15 : заявл. 11.10.2007 : опубл. 10.01.2010 / Фон-Блюхер Х., Бёрингер Б., Гибельхаузен Я.-М. – 16 с. : ил. – Текст – непосредственный.

85. Фарберова, Е.А. Технология получения активных углей и их применение: учеб. пособие / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Р. Кобелева. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. – 2018. – 148 с.

86. Патент № 2235062 Российская Федерация, МПК С01В 31/08 (2000.01). Способ получения активного угля : № 2003116213/05 : заявл. 02.06.2003 : опубл. 27.08.2004 / Мазничко А.А., Старых В.И., Шевченко А.О. [и др.] – 4 с. : Текст – непосредственный.

87. Стрелков, В.А. Разработка технологии получения активных углей на базе нефтяного кокса и высококипящих продуктов нефтепереработки и нефтехимии : специальность 2.6.12 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Стрелков Василий Александрович; ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». – Уфа, 2024. – 24 с. : ил. – Библиогр.: с. 23-24. Место защиты: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». – Текст: непосредственный.

88. Тиньгаева, Е.А. Исследование пористой структуры материалов. Основы. Методики. Оборудование: учеб.-метод. пособие / Е.А. Тиньгаева, Е.А. Фарберова, К.Г. Кузьминых [и др.] – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. – 2022. – 78 с.

89. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир. – 1982. – 328 с.
90. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – М.: Издательство стандартов, 1988.
91. Рыбак, Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М. Рыбак. – М.: ГосТехИздат. – 1962. – 888 с.
92. ГОСТ Р 55958-2014 Уголь активированный. Стандартный метод определения выхода летучих веществ. – М.: Стандартинформ, 2019.
93. ГОСТ 33584-2015 Уголь активированный. Стандартный метод определения активности по четыреххлористому углероду. – М.: Стандартинформ, 2019.
94. Петров, И.Я. Влияние неорганических добавок на паровую газификацию углеродных материалов. Часть I. Влияние добавок щелочных металлов / И.Я. Петров, Е.К. Непомнящих, А.Р. Богомоллов, С.С. Азиханов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2018. – №6. – с. 29-40.
95. Li, Y. The role of H_3PO_4 in the preparation of activated carbon from NaOH-treated rice husk residue / Y. Li, X. Zhang, R. Yang [et al.] // RSC Advances. – 2015. – №5 (41). – p. 32626-32636.
96. Фарберова, Е.А. Синтез активных углей с однороднопористой структурой / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.С. Максимов // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – №4. – с. 546-552.
97. Иванов, В.М. О некоторых новых аспектах применения топливных эмульсий / В.М. Иванов, И.В. Радовицкий, Г.Е. Фридман // Горение дисперсных топливных систем. – М.: Наука. – 1969. – с. 85-97.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

1. Першин, Е.А. Исследование термических свойств нефтяного кокса в процессе получения активированных углей / Е.А. Фарберова, Е.А. Першин, А.С. Максимов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. - №6. – с. 102-110.
2. Першин, Е.А. Исследование возможности замены каменноугольного сырья на нефтяное при получении гранулированных активированных углей / В.А. Стрелков, Е.А. Першин // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26. – №4. – с. 48-52.
3. Першин, Е.А. Исследование возможности использования нефтяного кокса в производстве дробленых углеродных сорбентов / В.А. Стрелков, Е.А. Першин, Е.А. Фарберова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2023. – Т.85 – №1. – с. 249-254.
4. Першин, Е.А. Исследование возможности использования коксохимических смол как связующего при получении гранулированных активированных углей / Е.А. Першин, Е.А. Фарберова, А.С. Максимов [и др.] // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27. – №6. – с. 70-74.
5. Патент № 2799322 Российская Федерация, МПК С01В 32/33 (2017.01), С01В 32/336 (2017.01), С01В 32/342 (2017.01), В01J 20/20 (2006.01), С02F 1/28 (2006.01). Способ получения дробленого активированного угля : № 2022130011 : заявл. 18.11.2022 : опубл. 04.07.2023 / Е.А. Фарберова, Е.А. Першин, Е.А. Тиньгаева [и др.].
6. Першин, Е.А. Влияние связующего на пористую структуру гранулированных активированных углей / Е.А. Першин, Е.А. Фарберова, Н.В. Лимонов, Н.Б. Ходяшев // Техническая химия. От теории к практике, 2022: VII Всерос. конф. с междунар. участием, посвящ. 50-летию акад. науки на Урале, 5-9 сент. 2022 г., г. Пермь. – 2022. – с. 95.

7. Першин, Е.А. Анализ состояния производства гранулированных активированных углей / Е.А. Першин, Е.А. Фарберова, Н.Б. Ходяшев // Материалы Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь, 22-23 апреля 2021. – 2021. – Т. 4. – с. 124-128.

8. Патент № 2798609 Российская Федерация, МПК С01В 32/318 (2017.01), С01В 32/384 (2017.01). Композиция для получения гранулированного активированного угля : № 2022133315 : заявл. 19.12.2022 : опубл. 23.06.2023 / В.А. Стрелков, Е.А. Фарберова, Е.А. Першин [и др.].

9. Патент № 2832065 Российская Федерация, МПК С01В 32/312 (2017.01), С01В 32/384 (2017.01). Способ получения гранулированного активированного угля : №2024109529 : заявл. 09.04.2024 : опубл. 18.12.2024 / Е.А. Першин, Е.А. Фарберова, Н.Б. Ходяшев.

10. Першин, Е.А. Исследование возможности использования растительного сырья для получения активных углей сферической формы / Е.А. Першин, Е.А. Фарберова, Н.В. Лимонов, Е.А. Тиньгаева // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов, 2021: Всерос. конф. с междунар. участием, посвящ. 120-летию со дня рождения М. М. Дубинина : сб. тез. докл. 18–22 окт. 2021 г., Москва, Россия. – 2021. – с. 79-81.

11. Першин, Е.А. Анализ продуктов пиролиза нефтяных коксов при синтезе углеродного сорбента / Е.А. Першин, А.С. Максимов, Е.А. Фарберова, Н.Б. Ходяшев // Материалы Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь, 28-29 апреля 2022. – 2021. – Т.4. – с. 22-25.

12. Першин, Е.А. Исследование процесса биорегенерации активных углей, отработанных по фенолу / Е.С. Башкирцев, Е.А. Фарберова, Е.А. Першин // Материалы Всероссийской научно-практической конференции (с

международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь, 28-29 апреля 2022. – 2021. – Т.2. – с. 22-26.

13. Першин, Е.А. Влияние введения ПАВ в каменноугольную смолу на ее свойства как связующего при получении гранулированных активных углей / Е.А. Першин, Е.А. Фарберова, А.Д. Чучалина, Н.В. Лимонов, Н.Б. Ходяшев // Углехимия и экология Кузбасса, 2022: XI Междунар. Рос.-Казахстан. симп., 4-6 июля 2022, г. Кемерово : сб. тез. докл. – 2022. – с. 71.

14. Першин, Е.А. Оценка возможности биохимического модифицирования нефтяного кокса с целью получения активированных углей / Е.А. Лобачева, Е.А. Першин, Е.А. Фарберова // Материалы Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь, 19-21 апреля 2023. – 2023. – Т.2. – с. 344-348.

15. Першин, Е.А. Исследование характеристик гранулированных активированных углей, полученных на основе продуктов нефтехимической переработки / В.А. Стрелков, Е.А. Першин, А.С. Ширкунов, Е.А. Фарберова, А.Д. Чучалина // Материалы Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь, 19-21 апреля 2023. – 2023. – Т.4. – с. 134-137.

16. Першин, Е.А. Исследование возможности использования нефтяного кокса в технологии получения активированных углей / Е.А. Першин, Е.А. Фарберова, Н.Б. Ходяшев // Химия и химическая технология в XXI веке, 2023: материалы XXV Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвящ. 85-летию со дня рождения проф. А.В. Кравцова, (г. Томск 15-19 мая 2023 г.). – 2023. – Т.1. – с. 148-150.

17. Першин, Е.А. Исследование возможности получения активированных углей на основе нефтяного кокса с применением химического модифицирования / Е.А. Першин, Е.А. Фарберова, Н.В.

Лимонов, Н.Б. Ходяшев // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов, 2023: Всерос. симп. с междунар. участием, посвящ. 150-летию рос. физико-химика Н.А. Шилова, 16-20 окт. 2023, Москва : сб. тр. симп. – 2023. –с. 253-254.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Общая характеристика процесса
2. Характеристика готового продукта
3. Характеристика исходного сырья
4. Описание технологического процесса и схемы
5. Материальный баланс
6. Нормы расхода основных видов сырья и материалов
7. Нормы образования отходов
8. Меры безопасности при ведении технологического процесса
9. Принципиальная технологическая схема процесса

1 Общая характеристика процесса

Данная технологическая записка является нормативным документом для проведения предварительных испытаний технологического процесса получения дробленого активированного угля (ДАУ-НК) и наработки опытного образца на лабораторном стенде.

Сущность процесса заключается в дроблении исходного нефтяного кокса, полученного с установки замедленного коксования, с массовой долей серы 3,46 масс. %, его обработке химическим активатором – раствором ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. %, карбонизации и активации водяным паром.

2 Характеристика готового продукта

Активированный уголь ДАУ-НК изготавливается в соответствии с техническими требованиями. По физико–химическим показателям ДАУ-НК должен соответствовать требованиям и нормам, представленным в табл. А-1.

Таблица А-1 – Требования к активированному углю ДАУ-НК

Наименование показателя	Норма	Метод анализа
Фракционный состав, % массовая доля остатка на сите:		ГОСТ 16187–70
3.5 мм, не более	10,0	
1.0 мм, не более	85,0	
на поддоне, не более	5,0	
Прочность при истирании, %, не менее	80	ГОСТ 16188–70
Массовая доля воды, %, не более	10,0	ГОСТ 12597–67
Насыпная плотность, г/дм ³	фиксируется	ГОСТ 16190–70
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г, не менее	0,4	ГОСТ 17219-71
Статическая адсорбционная емкость по диоксиду углерода, см ³ /г, не менее	15	Эксикаторный метод
Массовая доля золы, % не более	15,0	ГОСТ 12596–67

3 Характеристика исходного сырья

При поступлении нефтяной кокс для получения ДАУ подвергается приемке и входному контролю в соответствии с табл. А-2.

Таблица А-2 – Характеристики сырья

Показатель	Фракция 3,5-2,0мм
Массовая доля воды, % при 100°С при 200°С	0,26 0,34
Массовая доля зольных компонентов, %	0,22
Массовая доля серы, %	3,46
Истинная плотность ($\rho_{ист}$), г/см ³	1,3746
Кажущаяся плотность ($\rho_{каж}$), г/см ³	1,1175
Пористость, %	18,70
Суммарный объём пор, см ³ /г	0,1673
Удельная площадь поверхности, м ² /г	4,62
Выход летучих веществ, масс. %	10,03
Прочность статическая, Н	10,59
Прочность при истирании, %	86,1

4 Описание технологического процесса и схемы

Технологический процесс изготовления дробленого активированного угля (ДАУ-НК) состоит из следующих операций:

1. Дробление и рассев исходного сырья
2. Обработка дробленого полуфабриката раствором химического активатора
3. Карбонизация полуфабриката
4. Активация карбонизованного полуфабриката
6. Рассев активированного полуфабриката
7. Упаковка и формирование партии опытного образца ДАУ.

Принципиальная технологическая схема процесса изготовления дробленого активированного угля представлена на рис. А-1.

4.1 Дробление и рассев сырья

Мешки с сырьем с размером кусков не более 50 мм завозят на лабораторный стенд. Дробление производят на щековой дробилке. Регулируя размер зазора между щеками дробилки, добиваются заданной степени измельчения исходного сырья. Загрузка нефтяного кокса в дробилку производится вручную со скоростью (25 – 30) кг/ч.

Раздробленное сырье рассеивают на вибросите для выделения целевой фракции (2,0 – 3,5) мм на ситах. Куски размером более 3,5 мм подаются на повторное дробление на валковую дробилку и далее на рассев на вибросито. Выход целевой фракции должен составлять не менее 65 %.

Качество раздробленного нефтяного кокса контролируется по показателю «фракционный состав», ГОСТ 16187–70.

4.2 Обработка дробленого полуфабриката химическим активатором

Обработку дробленого полуфабриката фракцией (2,0 – 3,5) мм проводят раствором ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. % при перемешивании с целью окисления соединений в структуре нефтяного кокса, препятствующих формированию пористой структуры.

Основные технологические параметры процесса обработки:

- температура – (25 ± 5) °С;
- массовое соотношение нефтяной кокс : раствор активатора – 1 : 2;
- скорость перемешивающего устройства – 30 об/мин.

Отработку процесса проводят в камерном смесителе. Сушку обработанного полуфабриката проводят во вращающейся печи карбонизации при температуре (110 ± 5) °С.

Отработанный раствор ортофосфорной кислоты сливается в емкость для последующей передачи организации, занимающейся утилизацией химических веществ.

Качество полуфабриката оценивается по показателям:

- насыпная плотность ГОСТ 16190–70;
- массовая доля воды ГОСТ 12597–67.

4.3 Карбонизация полуфабриката

Карбонизацию полуфабриката проводят в присутствии инертного газа (диоксида углерода) с целью удаления органических летучих веществ и

формирования углеродного каркаса с первичной пористостью, прочностью, плотностью и т.д.

Основные технологические параметры процесса карбонизации:

- температура – $(800 \pm 25) \text{ }^\circ\text{C}$;
- расход инертного газа – $200 \text{ дм}^3/\text{ч}$;
- загрузка угля – 100 г с периодичностью 10 минут ;
- время пребывания в печи за один проход – $(50 - 70) \text{ мин.}$

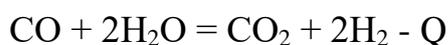
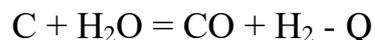
Отработку процесса карбонизации проводят во вращающейся печи. Печь карбонизации оборудована местным отсосом отходящих газов с системой улавливания конденсирующихся продуктов – воды, смол, фенолов и других органических соединений.

Качество карбонизованного полуфабриката оценивается по показателям:

- насыпная плотность ГОСТ 16190–70;
- выход летучих веществ ГОСТ 6382–2001.

4.4 Активация карбонизованного полуфабриката

Активация – процесс термохимической обработки карбонизованных зерен с использованием активирующего агента. Цель процесса активации заключается в развитии структуры микро- и мезопористого пространства, что позволяет достичь требуемого уровня сорбционных характеристик углеродного сорбента. Как правило, в качестве активирующего агента, используется водяной пар, перегретый до температуры $(250 - 300) \text{ }^\circ\text{C}$. При этом происходит взаимодействие паров воды с аморфным углеродом в структуре карбонизованного материала, приводящее к развитию пористой структуры, согласно следующим уравнениям:



Развитие пористой структуры активированных углей в результате процесса активации обуславливается следующими факторами:

- температурный режим проведения процесса;
- соотношение углерода и активирующего агента;
- соотношение аморфного и упорядоченного углерода в карбонизованном материале, что в свою очередь зависит от характеристик исходного сырья и параметров проведения процесса карбонизации.

В свою очередь, развитие общей пористости активированного угля приводит к снижению его прочностных характеристик. В значительной степени снижение прочности активированного угля зависит от химической активности соединений в структуре карбонизованного материала по отношению к активирующему агенту. В то же время одновременно с процессом активации протекают процессы уплотнения углеродного каркаса за счет удаления остаточных летучих органических соединений. В результате газы, выделяющиеся в процессе активации, содержат в своем составе не только указанные ранее водород, оксид углерода (II) и оксид углерода (IV), но и некоторые количества предельных и непредельных углеводородов, различные фенолы, конденсированные ароматические соединения и смолы.

Основные технологические параметры процесса активации:

- температура – (900 ± 25) °С;
- расход водяного пара – $(550 - 650)$ г/ч;
- загрузка угля – 100 г с периодичностью 10 минут;
- время пребывания в печи за один проход – $(50 - 70)$ мин.

Отработку процесса активации проводят во вращающейся трехзонной печи. Печь оборудована системой дозирования подачи водяного пара, парогенератором и местным отсосом для удаления газов активации.

Активацию проводят в несколько проходов по печи до степени обгара не менее 50 % масс.

Выгрузка активированного полуфабриката происходит непрерывно в приемный бункер, изолированный от доступа воздуха.

Качество активированного полуфабриката оценивается по показателю:

- суммарный объем пор по воде ГОСТ 17219-71;
- статическая адсорбционная емкость по диоксиду углерода эксикаторным методом.

4.5 Рассев активного полуфабриката

Рассев активированного полуфабриката осуществляется на вибростите с использованием сита 1,0 мм.

Готовый активированный уголь оценивается по показателю «фракционный состав» по ГОСТ 16187–70.

4.6 Упаковка и формирование партии опытного образца ДАУ

Готовый продукт – дробленый активированный уголь ДАУ-НК засыпается в пятислойные бумажные мешки по ГОСТ Р 53361–2009 марок ПМ, ВМ, ВМП, НМ с полиэтиленовым вкладышем по ГОСТ 19360–74. Мешки с углем взвешиваются на весах, масса мешка не более 25 кг.

На каждое упаковочное место наклеивается этикетка с указанием:

- наименования организации изготовителя и его товарного знака;
- наименования продукта и его марки;
- номера партии;
- массы брутто и нетто;
- даты приготовления;
- обозначения НДС на продукт.

Упакованный продукт формируется в партию. Сформированная партия предъявляется ОТК для приемо–сдаточных испытаний в соответствии с требованиями технической документации.

5 Материальный баланс

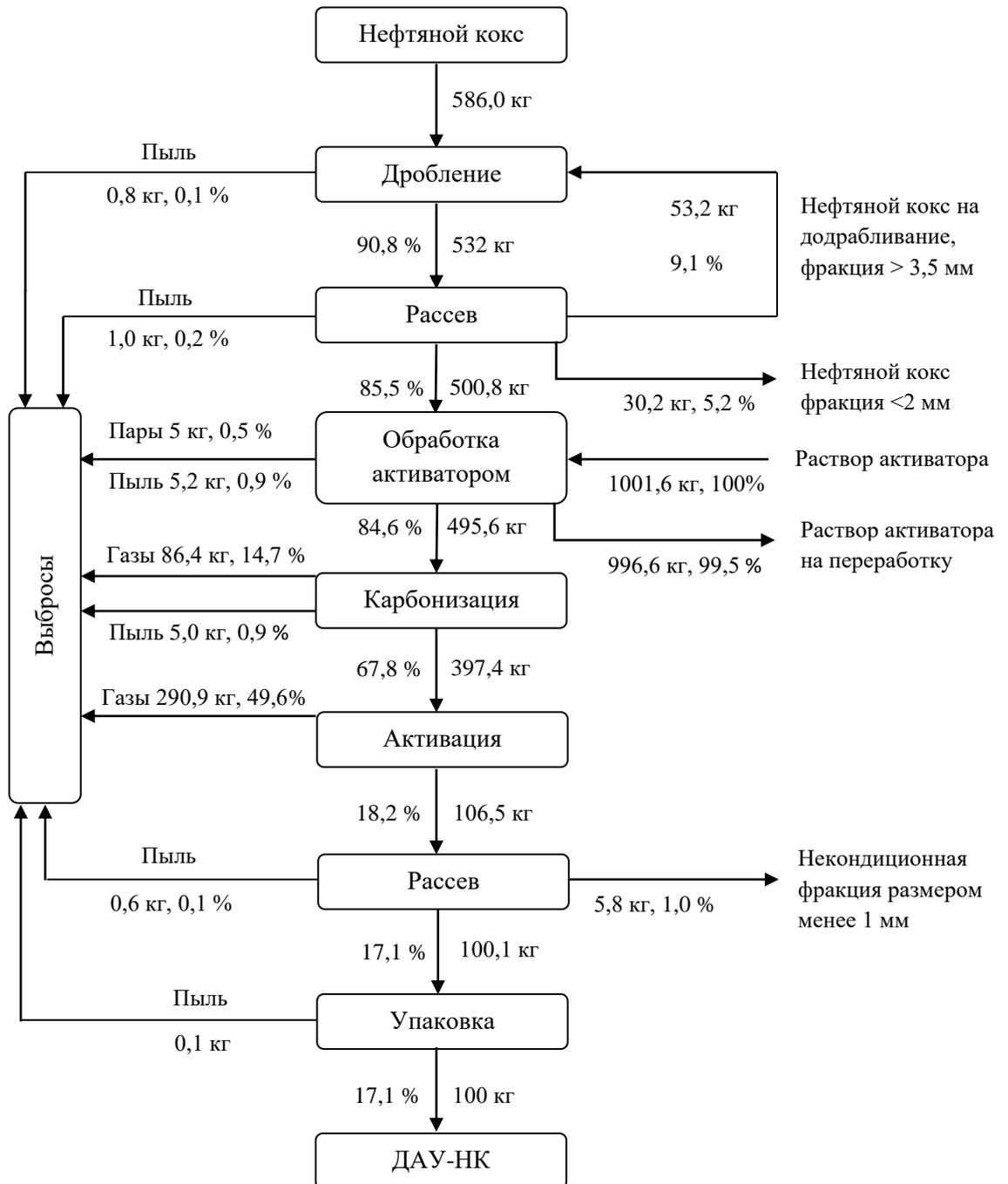


Таблица А-3 – Материальный баланс процесса получения дробленого активированного угля ДАУ-НК

Приход			Расход		
Стадия	масса, кг	%	Стадия	масса, кг	%
1. Дробление и рассев – нефтяной кокс	586,0	100	1. Дробление и рассев – целевая фракция нефтяного кокса – фракция менее 2 мм – фракция > 3,5мм на додробливание – пыль	500,8 30,2 53,2 1,8	85,5 5,2 9,1 0,2
2. Обработка химическим активатором – целевая фракция нефтяного кокса – раствор ортофосфорной кислоты 5 масс.%	500,8 1001,6	85,5 100	2. Обработка химическим активатором – окисленный полуфабрикат – отработанный раствор ортофосфорной кислоты – пары – пыль	495,6 996,6 5,0 5,2	84,6 99,5 0,5 0,9
3. Карбонизация – окисленный полуфабрикат	495,6	84,6	3. Карбонизация – карбонизованный полуфабрикат – пыль – газы карбонизации	397,4 5,0 86,4	67,8 0,9 14,7
4. Активация – карбонизованный полуфабрикат	397,4	67,8	5. Активация – активированный полуфабрикат – газы активации	106,5 290,9	18,2 49,6
5. Рассев – активированный полуфабрикат	106,5	18,2	6. Рассев – готовый ДАУ-НК – пыль – фракция менее 1мм	100,1 0,6 5,8	17,1 0,1 1,0
6. Упаковка	100,1	17,1	7. Упаковка – готовый ДАУ-НК – ПЫЛЬ	100 0,1	17,1 -

6 Нормы расходов основных видов сырья и материалов

Таблица А-4 – Нормы расхода сырья

№ п/п	Наименование сырья и материалов	Достигнутые нормы расхода, на 1 кг готового продукта
1	Нефтяной кокс, кг	5,9
2	Кислота ортофосфорная 73% , кг	2,1
3	Вода дистиллированная, кг	7,9
4	Углекислый газ, м ³	3,0
5	Водяной пар, кг	3,0

Нормы расхода сырья и материалов определяются и уточняются в процессе изготовления опытного образца.

Нормы расхода энергоресурсов определяются в процессе изготовления опытного образца.

7 Нормы образования отходов производства

Нормы образования отходов производства определяются в процессе изготовления опытного образца ДАУ-НК.

Твердые отходы размером менее 2 мм, образующиеся при дроблении и расसेве каменного угля, используются при получении гранулированных активированных углей.

Отработанный раствор ортофосфорной кислоты сливается в емкость для последующей передачи организации, занимающейся утилизацией химических веществ.

Газы, выделяющиеся в процессах карбонизации и активации, отправляются на дожигание с последующей очисткой от твердых примесей.

Отходы размером менее 1 мм, образующиеся при расसेве активного полуфабриката, используются при получении порошкообразных активированных углей.

8 Меры безопасности при ведении технологического процесса

Для обеспечения безопасного ведения выполняемых работ должны соблюдаться следующие условия:

– установка, наладка, испытание, приемка в эксплуатацию и техническое обслуживание оборудования проводится в соответствии с требованиями нормативно–технической документации на данное оборудование. Машины и оборудование должны соответствовать требованиям «Технического регламента таможенного союза (ТР ТС 010) утвержденным Постановлением Правительства РФ от 13.05.2013 №407».

– работа на оборудовании должна проводиться строго в соответствии с руководством по эксплуатации данного оборудования.

– персонал должен быть ознакомлен с устройством оборудования и инструкциями по его эксплуатации, пройти инструктаж и обучение правилам безопасной работы на данном оборудовании. Периодическая проверка знаний персонала по технике безопасности проводится раз в год.

– обслуживающий персонал должен быть обеспечен средствами индивидуальной защиты согласно действующим нормативам;

– персонал должен проходить периодический медосмотр в объеме и по графику, предусмотренными на предприятии для работающих в особо опасных условиях труда;

– помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей соответствие воздуха рабочей зоны требованиям ГОСТ 12.1.005-88;

– все электрооборудование должно быть заземлено согласно «Правилам устройства электроустановок» (ПУЭ) и «Правилами защиты от статического электричества в производствах химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности»;

– все движущиеся и вращающиеся части оборудования должны быть защищены ограждениями, исключающими возможность травмирования обслуживающего персонала;

– помещение должно быть оборудовано средствами пожаротушения (порошковые или углекислотные огнетушители, кошма, песок) и пожарным извещателем. По пожарной безопасности помещение должно удовлетворять «Требованиям пожарной безопасности к производственным объектам» (Раздел IV Технического регламента о требованиях пожарной безопасности, ФЗ №123 от 22.08.2008г.);

– эксплуатация комплекса оборудования должна производиться в соответствии с «Требованиями промышленной безопасности к эксплуатации опасного производственного объекта» (статья 9 Федерального закона от

21 июля 1997 г. N 116-ФЗ О промышленной безопасности опасных производственных объектов).

9 Принципиальная технологическая схема производства

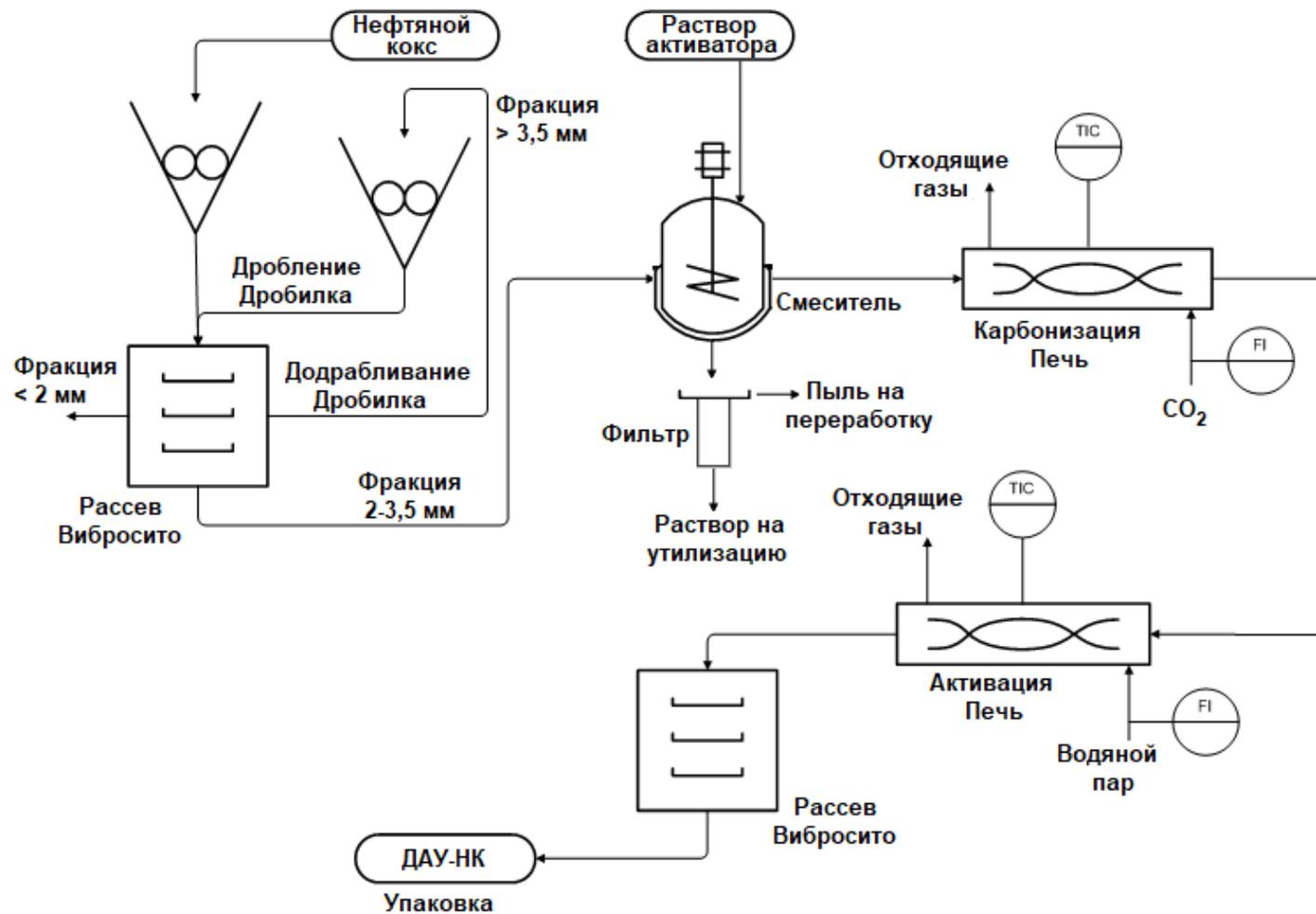


Рис. А-1 – Принципиальная технологическая схема производства ДАУ-НК

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель НТС С и ХТ
АО «Сорбент», к.т.н.

14.04 А.Н. Цуканова
2025 г.

СОГЛАСОВАНО
Научный руководитель
НОЦ СК ПНИПУ
доцент, к.х.н.

7 апреля Е.А. Фарберова
2025 г.

**Технологическая записка
на получение опытного образца гранулированного активированного
угля с использованием композиционного связующего (коксохимическая
смола – неионогенное ПАВ)**

Вед. инженер кафедры ХБТ ПНИПУ

Е.А. Першин

Пермь, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Общая характеристика процесса
2. Характеристика готового продукта
3. Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов
4. Описание технологического процесса и схемы
5. Материальный баланс
6. Нормы расхода основных видов сырья и материалов
7. Нормы образования отходов
8. Меры безопасности при ведении технологического процесса
9. Принципиальная технологическая схема производства

1 Общая характеристика процесса

Данная технологическая записка является нормативным документом для проведения предварительных испытаний технологического процесса получения гранулированного активированного угля (ГАУ-нПАВ) и наработки опытного образца на лабораторном стенде.

Сущность процесса заключается в дроблении твердого углеродсодержащего сырья, его размоле, подготовке связующего, получении композиции уголь : связующее (пасты), ее формовании методом экструзии, термообработки (сушки) полученных гранул с последующими стадиями:

- карбонизации гранул в среде инертного газа;
- парогазовой активации гранул;
- отсева готового ГАУ.

В качестве твердого углеродсодержащего сырья применяются:

- слабоспекающийся каменный уголь с выходом летучих веществ 18,9%.

В качестве связующего применяется:

- смесь коксохимической смолы и неионогенного поверхностно-активного вещества марки «Синтанол» в заданном соотношении.

2 Характеристика готового продукта

Уголь активированный гранулированный ГАУ-нПАВ изготавливается в соответствии с техническими требованиями. По физико-химическим показателям ГАУ-нПАВ должен соответствовать требованиям и нормам, представленным в табл. Б-1.

Таблица Б-1 – Требования к активированному углю ГАУ-нПАВ

Наименование показателя	Норма	Методы анализа
1	2	3
1. Фракционный состав, %, массовая доля остатка на сите:		ГОСТ 16187-70
№ 50, не более	1,0	
№ 28	85,0	
№ 10	13,0	

Продолжение таблицы Б-1

1	2	3
на поддоне, не более	1,0	
2. Прочность гранул при истирании, %, не менее	80	ГОСТ 16188–70
3. Массовая доля воды, %, не более	10,0	ГОСТ 12597–67
4. Суммарный объем пор по воде, см ³ /г, не менее	–	ГОСТ 17219–71
5. Насыпная плотность, г/дм ³ , не более	600	ГОСТ 16190–70
6. Адсорбционная активность по йоду, мг/г, не менее	1050	ГОСТ 6217–74
7. Массовая доля золы, %, не более	15	ГОСТ 12596–67

3 Характеристика исходного сырья

При поступлении сырья для изготовления опытного образца ГАУ подвергается приемке и входному контролю в соответствии с табл. Б-2.

Таблица Б-2 – Характеристика исходного сырья

Наименование сырья	Нормативный документ	Показатели	Значение показателя
Слабоспекающийся каменный уголь	ГОСТ Р 51588–2000	-	-
	ГОСТ 2093–82	Размер кусков, мм, не более	50,0
	ГОСТ 11022–95	Зольность, %, не более	8,0
	ГОСТ 27314–91	Массовая доля влаги, %, не более	2,0
	ГОСТ 6382–2001	Выход летучих веществ, %, не более	20,0
Смола коксохимическая	ГОСТ 2477–65	Массовая доля воды, %	3,0
	ГОСТ 3900–85	Плотность, кг/м ³	1180 – 1200
	ГОСТ 22989–78	Массовая доля кокса, %, не менее	16,0
Неионогенное поверхностно-активное вещество марки «Синтанол»	-	-	-

4 Описание технологического процесса и схемы

Технологический процесс изготовления гранулированного активированного угля (ГАУ-нПАВ) состоит из следующих операций:

1. Дробление исходного твердого углеродсодержащего сырья;
2. Размол дробленого углеродсодержащего сырья;
3. Приготовление связующего и подача его на смешение;
4. Приготовление композиции уголь : связующее (паста);

5. Формование гранул (грануляция) методом экструзии;
6. Термообработка (сушка) гранул;
7. Карбонизация гранул;
8. Парогазовая активация гранул;
9. Рассев активного полуфабриката;
10. Упаковка и формирование партии опытного образца ГАУ-нПАВ.

Принципиальная технологическая схема процесса изготовления гранулированного активного угля представлена на рис. Б-1.

4.1 Дробление исходного твердого углеродсодержащего сырья

Мешки с каменным углем с размером кусков не более 50 мм завозят на лабораторный стенд. Дробление исходного сырья производят на щековой дробилке до размера кусков не более 10 мм, регулируя при этом зазор между щеками дробилки.

Загрузка угля в дробилку производится вручную со скоростью (25 – 30) кг/ч.

4.2 Размол дробленого углеродсодержащего сырья

Дробленный уголь крупностью не более 10 мм размалывают на шаровой мельнице с помощью металлических шаров до степени измельчения не более 100 мкм. Процесс получения кондиционной пыли осуществляется при соблюдении установленного режима загрузки мельницы углем и шарами.

Основные технологические параметры процесса размола:

- загрузка угля в мельницу – 2 кг;
- загрузка шаров в мельницу – 27 кг;
- время размола – 3,5 часа.

Угольную пыль хранят в герметичной таре, далее используют для получения композиции уголь : связующее (паста).

Качество размолотого полуфабриката оценивается по показателю «степень измельчения».

4.3 Приготовление связующего и подача его на смешение

В качестве связующего при получении гранулированного активного угля ГАУ-нПАВ используют смесь коксохимической смолы и неионогенного поверхностно-активного вещества марки «Синтанол» в соотношении 99 % : 1 % соответственно.

При поступлении компоненты связующего хранятся в герметично закрытых емкостях на складе в соответствии с правилами хранения горючих жидкостей.

Связующее должно иметь минимальную вязкость и достаточно высокую адгезию для обеспечения приготовления однородной пасты при смешении с углем, которая легко продавливается через фильеры пресса методом экструзии при различном давлении.

Перед приготовлением связующего смолу подогревают до температуры 60°С на водяной бане, расположенной в вытяжном шкафу, тщательно перемешивают и отбирают необходимое количество для приготовления смеси и для дальнейшего смешения с угольной пылью.

4.4 Приготовление композиции уголь : связующее (паста)

Приготовление пасты ведут в лопастном смесителе вместимостью 5 дм³, в который засыпается необходимое количество пыли и при перемешивании заливается связующее в количестве (30 – 35) масс. %.

Основные технологические параметры процесса приготовления пасты:

- количество засыпаемой пыли – 2,01 кг;
- количество связующего – 0,9 кг.

По окончании смешивания приготовленную пасту направляют на формование (грануляцию).

4.5 Формование гранул (грануляция) методом экструзии

Приготовленную пасту выгружают из смесителя и загружают в бункер шнекового гранулятора и продавливают через фильеры с отверстиями заданного диаметра для получения гранул.

Основные технологические параметры процесса формования гранул:

- скорость загрузки – (200 – 300) г/мин;
- диаметр отверстий фильеры: (3,6 – 5,0) мм;

Полученные сырые гранулы вылеживают в течение двух и более часов в вытяжном шкафу на поддонах.

Качество полученных гранул оценивают по показателю «плотность» путем измерения длины, диаметра и массы гранул.

4.6 Термообработка (сушка) гранул

Сушку гранул проводят с целью удаления легкокипящих жидкостей – воды и органических веществ с температурой кипения около 100°C. При сушке снижается пластичность гранул и склонность их к деформации и слипанию на последующей стадии термообработки.

Основные технологические параметры процесса сушки гранул:

- температура – (150 ± 10) °C;
- расход воздуха – 200 дм³/ч;
- загрузка угля 100 г с периодичностью 10 минут;
- время пребывания в печи – (30 – 40) мин.

Отработку процесса сушки проводят во вращающейся печи карбонизации.

При наработке продукта в количестве более 10 кг процесс сушки производится в аппарате термообработки ретортном. Загрузка исходного сырья в аппарат производится из бункера с помощью шибера из расчета не менее 1 кг каждые 10 мин.; расход воздуха составляет 2000 дм³/ч.

Высушенные гранулы хранят в поддонах. Далее их направляют на карбонизацию.

Качество гранул после сушки оценивается по показателю «массовая доля воды» по ГОСТ 12597–67.

4.7 Карбонизация гранул

Карбонизацию сухих гранул проводят в присутствии инертного газа (диоксида углерода) с целью удаления органических летучих веществ и формирования углеродного каркаса с первичной пористостью, прочностью, плотностью и т.д.

Основные технологические параметры процесса карбонизации:

- температура – (550 ± 10) °С;
- расход инертного газа – $200 \text{ дм}^3/\text{ч}$;
- загрузка угля 100 г с периодичностью 10 минут;
- время пребывания в печи за один проход – $(30 - 40)$ мин.

Отработку процесса карбонизации проводят во вращающейся печи карбонизации. Печь оборудована системами дозирования инертного газа, регулирования температуры и местным отсосом отходящих газов.

При наработке продукта в количестве более 10 кг процесс карбонизации производится в аппарате термообработки ретортном. Загрузка исходного сырья в аппарат производится из бункера с помощью шибера из расчета не менее 1 кг каждые 10 мин.; расход инертного газа составляет $2000 \text{ дм}^3/\text{ч}$.

Качество карбонизованного полуфабриката оценивается по показателям:

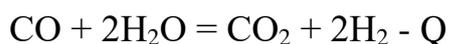
- прочность гранул при истирании ГОСТ 16188–70;
- насыпная плотность ГОСТ 16190–70;
- суммарный объём пор по воде ГОСТ 17219–71;
- выход летучих веществ ГОСТ 6382–2001.

После карбонизации гранулы направляют на стадию активации.

4.8 Парогазовая активация гранул

Активация – процесс термохимической обработки карбонизованных гранул с использованием активирующего агента. Цель процесса активации заключается в развитии структуры микро- и мезопористого пространства, что

позволяет достичь требуемого уровня сорбционных характеристик углеродного сорбента. Как правило, в качестве активирующего агента, используется водяной пар, перегретый до температуры (250 – 300) °С. При этом происходит взаимодействие паров воды с аморфным углеродом в структуре карбонизованного материала, приводящее к развитию пористой структуры, согласно следующим уравнениям:



Развитие пористой структуры активированных углей в результате процесса активации обуславливается следующими факторами:

- температурный режим проведения процесса;
- соотношение углерода и активирующего агента;
- соотношение аморфного и упорядоченного углерода в карбонизованном материале, что в свою очередь зависит от характеристик исходного сырья и параметров проведения процесса карбонизации.

В свою очередь, развитие общей пористости активированного угля приводит к снижению его прочностных характеристик. В значительной степени снижение прочности активированного угля зависит от химической активности соединений в структуре карбонизованного материала по отношению к активирующему агенту. В то же время одновременно с процессом активации протекают процессы уплотнения углеродного каркаса за счет удаления остаточных летучих органических соединений. В результате газы, выделяющиеся в процессе активации, содержат в своем составе не только указанные ранее водород, оксид углерода (II) и оксид углерода (IV), но и некоторые количества предельных и непредельных углеводородов, различные фенолы, конденсированные ароматические соединения и смолы.

Основные технологические параметры процесса активации:

- температура – (900 ± 25) °С;
- расход водяного пара – (320 – 500) г/ч;

- загрузка угля – 100 г с периодичностью 10 минут;
- время пребывания в печи за один проход – (40 – 60) мин.

Отработку процесса активации проводят во вращающейся трехзонной печи. Печь оборудована шнеком для загрузки материала на активацию, системой дозирования подачи водяного пара, парогенератором и местным отсосом для удаления газов активации.

При наработке продукта в количестве более 10 кг процесс активации производится в аппарате термообработки ретортном. Загрузка исходного сырья в аппарат производится из бункера с помощью шибера из расчета не менее 1 кг каждые 10 мин.; расход водяного пара составляет (3200 – 5000) г/ч.

Активацию проводят в несколько проходов по печи до степени обгара не менее 60 % масс.

Выгрузка активированного полуфабриката происходит непрерывно в приемный бункер, изолированный от доступа воздуха.

Качество активированного полуфабриката оценивается по показателям:

- адсорбционная активность по йоду ГОСТ 6217–74;
- прочность при истирании ГОСТ 16188–70;
- массовая доля воды ГОСТ 12597–67;
- насыпная плотность ГОСТ 16190–70;
- суммарный объём пор по воде ГОСТ 17219–71.

4.9 Рассев активного полуфабриката

Рассев активированного полуфабриката осуществляется на вибросите на сетках №50 и №10.

Готовый активированный уголь после отсева оценивается по показателю «фракционный состав» ГОСТ 16187–70.

4.10 Упаковка и формирование партии опытного образца ГАУ

Готовый продукт – гранулированный активированный уголь ГАУ-нПАВ засыпается в пятислойные бумажные мешки по ГОСТ 2226–2013

марок ПМ, ВМ, ВМП, НМ с полиэтиленовым вкладышем по ГОСТ 19360–74.

Мешки с углем взвешиваются на весах, масса мешка не более 25 кг.

На каждое упаковочное место наклеивается этикетка с указанием:

- наименования организации изготовителя и его товарного знака;
- наименования продукта и его марки;
- номера партии;
- массы брутто и нетто;
- даты приготовления;
- обозначения НДС на продукт.

Упакованный продукт формируется в партию. Сформированная партия предъявляется ОТК для приемо-сдаточных испытаний в соответствии с требованиями технической документации.

5 Материальный баланс

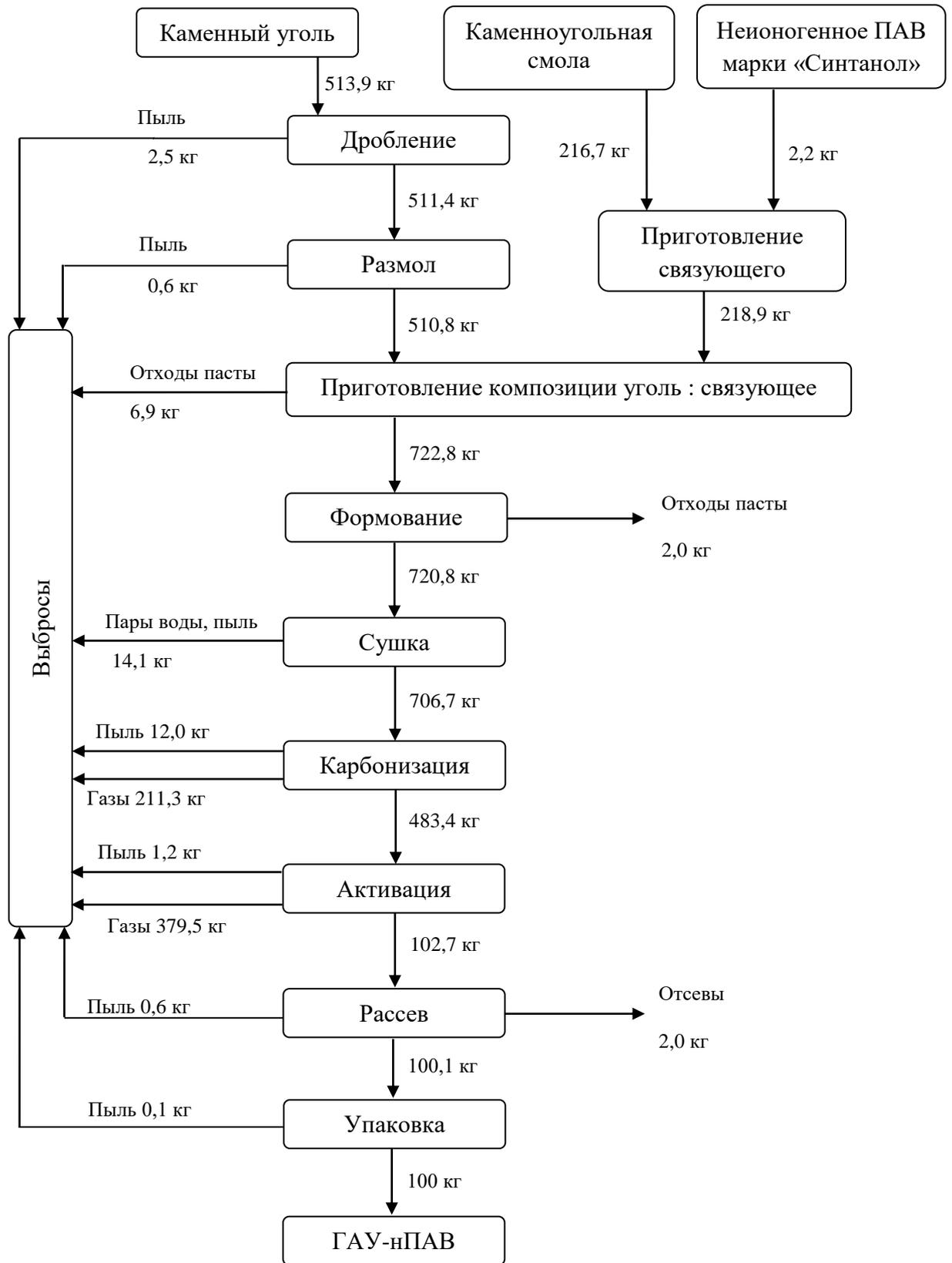


Таблица Б-3 – Материальный баланс процесса получения гранулированного активированного угля ГАУ-нПАВ

Приход			Расход		
Стадия	масса, кг	%	Стадия	масса, кг	%
1. Дробление – каменный уголь фракции 50 мм	513,9	-	1. Дробление – каменный уголь фракции 10 мм – ПЫЛЬ	511,4 2,5	- -
2. Размол – каменный уголь фракции 10 мм	511,4	-	2. Размол – целевая фракция 100 мкм – ПЫЛЬ	510,8 0,6	- -
3. Подготовка связующего – смола коксохимическая – неионогенное ПАВ «Синтанол»	216,7 2,2	- -	3. Подготовка связующего: – связующее	218,9	-
3. Приготовление пасты, формование: – целевая фракция 100 мкм – связующее	510,8 218,9	- -	3. Приготовление пасты, формование: – сырые гранулы – отходы пасты	720,8 8,9	- -
4. Сушка гранул: – сырые гранулы	720,8	100	4. Сушка гранул: – сухие гранулы – пары воды, ПЫЛЬ	706,7 14,1	98,0 2,0
5. Карбонизация – сухие гранулы	706,7	98,0	5. Карбонизация – карбонизованный полуфабрикат – ПЫЛЬ – газы карбонизации	483,4 12,0 211,3	68,4 1,7 29,8
6. Активация – карбонизованный полуфабрикат	483,4	68,4	6. Активация – активированный полуфабрикат – ПЫЛЬ – газы активации	102,7 1,2 379,5	14,5 0,2 53,7
7. Рассев – активированный полуфабрикат	102,7	14,5	7. Рассев – готовый ГАУ-нПАВ – отсеvy гранул – ПЫЛЬ	100,1 2,0 0,6	14,2 0,3 -
8. Упаковка	100,1	14,2	8. Упаковка – готовый ГАУ-нПАВ – ПЫЛЬ	100 0,1	14,2 -

6 Нормы расходов основных видов сырья и материалов

Таблица Б-4 – Нормы расхода сырья

№ п/п	Наименование сырья и материалов	Достигнутые нормы расхода, на 1 кг готового продукта
1	Каменный уголь, кг	5,139
2	Коксохимическая смола, кг	2,167
3	Неионогенное ПАВ марки «Синтанол», кг	0,022
4	Углекислый газ, м ³	3,0
5	Водяной пар, кг	3,5

Нормы расхода сырья определяются и уточняются в процессе изготовления опытного образца.

Нормы расхода энергоресурсов определяются в процессе изготовления опытного образца.

7 Нормы образования отходов производства

Нормы образования отходов производства определяются в процессе изготовления опытного образца ГАУ-нПАВ.

Отсевы, получаемые при расसेве активированного полуфабриката, используются при изготовлении активного порошкообразного угля.

Отходы пасты, получаемые при формовании гранул, отправляются на повторное использование.

Газы, выделяющиеся в процессах карбонизации и активации, отправляются на дожигание с последующей очисткой от твердых примесей.

8 Меры безопасности

Для обеспечения безопасного ведения выполняемых работ должны соблюдаться следующие условия:

– установка, наладка, испытание, приемка в эксплуатацию и техническое обслуживание оборудования лабораторного стенда проводится в соответствии с требованиями нормативно-технической документации на данное оборудование. Машины и оборудование должны соответствовать требованиям «Технического регламента таможенного союза (ТР ТС 010), утвержденным Постановлением Правительства РФ от 13.05.2013 №407»

– работа на оборудовании стенда должна проводиться строго в соответствии с руководством по эксплуатации данного оборудования.

– персонал стенда должен быть ознакомлен с устройством оборудования и инструкциями по его эксплуатации, пройти инструктаж и обучение правилам безопасной работы на данном оборудовании. Периодическая проверка знаний персонала по технике безопасности проводится раз в год.

– обслуживающий персонал стенда должен быть обеспечен средствами индивидуальной защиты согласно действующим нормативам;

– персонал должен проходить периодический медосмотр в объеме и по графику, предусмотренными на предприятии для работающих в особо опасных условиях труда;

– помещения стенда должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей соответствие воздуха рабочей зоны требованиям ГОСТ 12.1.005-88;

– все электрооборудование должно быть заземлено согласно «Правилам устройства электроустановок» (ПУЭ) и «Правилами защиты от статического электричества в производствах химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности»;

– все движущиеся и вращающиеся части оборудования должны быть защищены ограждениями, исключающими возможность травмирования обслуживающего персонала;

– помещение должно быть оборудовано средствами пожаротушения (порошковые или углекислотные огнетушители, кошма, песок) и пожарным извещателем. По пожарной безопасности помещение должно удовлетворять «Требованиям пожарной безопасности к производственным объектам» (Раздел IV Технического регламента о требованиях пожарной безопасности, ФЗ №123 от 22.08.2008 г.);

– эксплуатация лабораторного стенда должна производиться в соответствии с «Требованиями промышленной безопасности к эксплуатации опасного производственного объекта» (статья 9 Федерального закона от 21 июля 1997 г. N 116-ФЗ О промышленной безопасности опасных производственных объектов).

9 Принципиальная технологическая схема производства

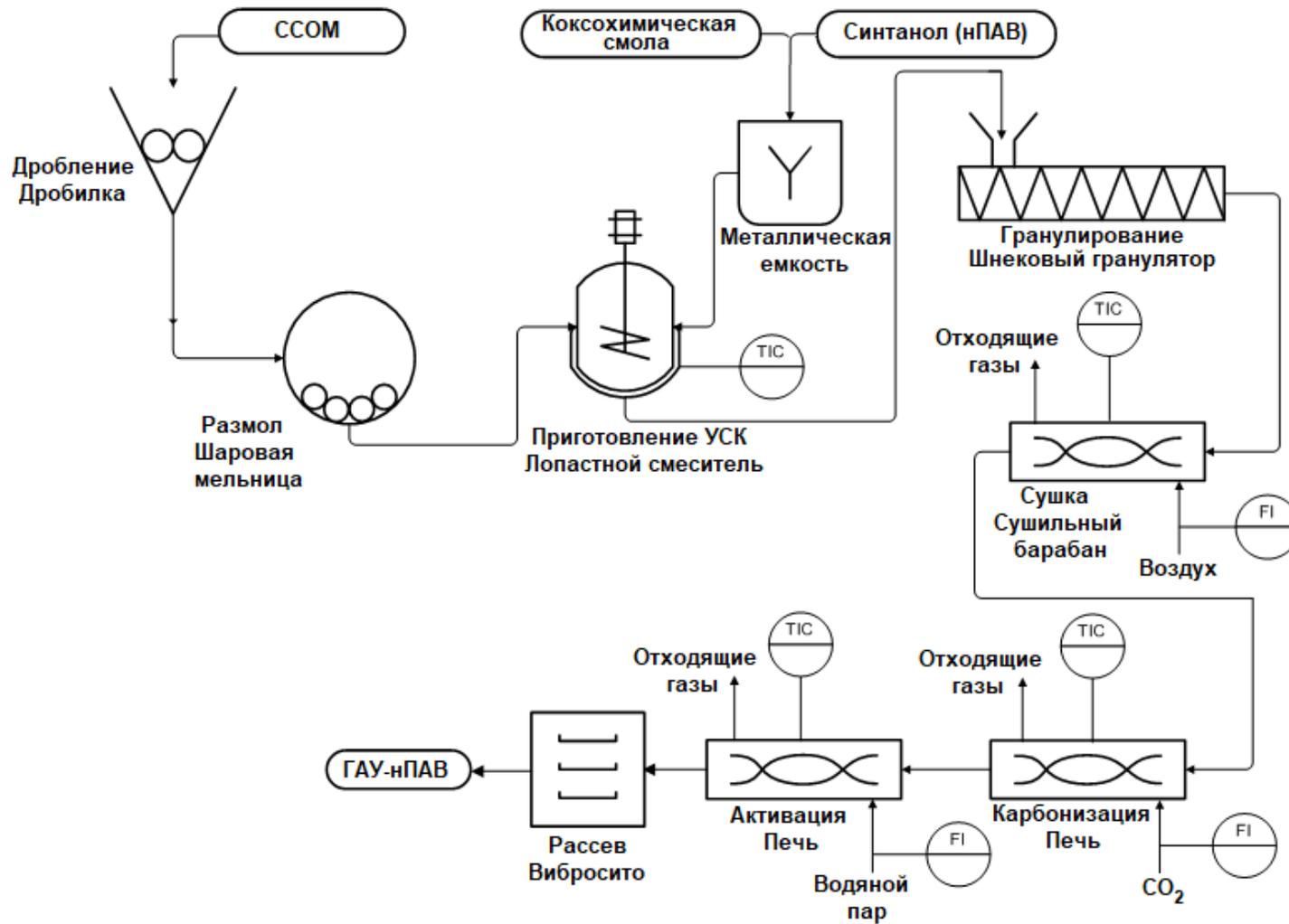


Рис. Б-1 – Принципиальная технологическая схема производства ГАУ-нПАВ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

**«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»
(ПНИПУ)**

614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29.

Тел.: 8(342) 219-80-67. Факс: 8(342) 219-89-27

E-mail: rector@pstu.ru; <http://www.pstu.ru>

ОКПО 02069065 ОГРН 1025900513974 ИИН/КПП 5902291029/590201001



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной
деятельности, д-р пед. наук, доцент
Черникова И.Ю.

«21» апреля 2025 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертации Першина Егора Александровича в учебный процесс кафедры химических технологий ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Мы, нижеподписавшиеся, подтверждаем, что основные научные положения, выводы и рекомендации кандидатской диссертации Першина Егора Александровича на тему «Физико-химические основы технологии получения активированных углей с использованием продуктов коксования» внедрены в учебный процесс кафедры химических технологий при изучении дисциплин «Технология получения активных углей и их применение», «Физическая химия поверхности, адсорбция и катализ» «Технология получения новых материалов с заданными свойствами», изучаемых студентами, обучающимися в магистратуре по направлению подготовки 18.04.01 «Химические технологии», профиль «Химическая технология неорганических веществ и материалов». Для изучения данных дисциплин Першиным Егором Александровичем в соавторстве подготовлено учебно-методическое пособие «Исследование пористой структуры материалов. Основы. Методики. Оборудование» (2022 г., Издательство ПНИПУ, 78 с.).

Декан ХТФ
д-р техн. наук, профессор

 Коротаев В.Н.

Заведующий кафедрой ХТ
д-р техн. наук, профессор

 Рябов В.Г.



Сертифицировано
«РУССКИМ РЕГИСТРОМ»



№ TD-55/1 дата 28.04.2025

На исх. № _____ дата _____


 +7 (342) 258-65-66
 +7 (800) 707-00-76
 sorbent@zelinskygroup.com
 www.zelinskygroup.com
 www.sorbent.ru

УТВЕРЖДАЮ
 И.о. технического директора АО «Сорбент»
С.В. Окатьев
 « _____ » _____ 2025 г.

АКТ
 внедрения результатов
 кандидатской диссертационной работы
 Першина Егора Александровича

Першиным Егором Александровичем, аспирантом кафедры Химии и биотехнологии ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», в рамках выполнения кандидатской диссертационной работы на тему «Физико-химические основы технологии получения активированных углей с использованием продуктов коксования» разработаны технологические записки на получение укрупненных партий образцов дробленых и гранулированных активированных углей в условиях испытательного стенда АО «Сорбент».

На основании разработанных технологических записок в условиях испытательного стенда АО «Сорбент» получены образцы активированных углей. Испытания образцов активированных углей проведены в лаборатории АО «Сорбент». Результаты проведенных испытаний показывают, что представленные образцы не уступают по своим характеристикам активированным углям промышленного производства.

Для апробации в производственных условиях получения дробленых активированных углей рекомендовано использование нефтяного кокса, прошедшего стадию химического модифицирования раствором ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. %. Введение стадии химической обработки позволяет повысить показатели пористой структуры и сорбционную активность дробленого активированного угля.

Для апробации в производственных условиях получения гранулированных активированных углей рекомендован следующий состав связующего: коксохимическая смола – 99 масс. %, неионогенное ПАВ марки «Синтанол» - 1 масс. %. Введение добавки неионогенного ПАВ марки «Синтанол» в коксохимическую смолу позволило снизить вязкость связующего. Гранулированные активированные угли, полученные с использованием указанной рецептуры связующего по своим характеристикам не уступают промышленным аналогам.