

ПЕРШИН ЕГОР АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель:

Ходяшев Николай Борисович

доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Милютин Виталий Витальевич

доктор химических наук, старший научный сотрудник,

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), лаборатория хроматографии радиоактивных элементов, заведующий лабораторией

Баннов Александр Георгиевич

доктор химических наук, доцент,

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», кафедра Химии и химической технологии, профессор кафедры

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Защита диссертации состоится «18» сентября 2025 года в 13:00 на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.12, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, ауд. 423.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2025 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12,

кандидат технических наук, доцент

Г.В. Ильиных

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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. 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 «Углеродная 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 соответствуют 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, Охраны окружающей среды ФГАОУ ВО ПНИПУ, а также специалистов АО «Сорбент» за неоценимую помощь в выполнении диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены актуальность темы диссертационной работы, степень разработанности, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, публикации.

В первом разделе проведен всесторонний анализ существующей сырьевой базы получения активированных углей, описаны некоторые свойства активированных углей, полученных из разных видов сырья. Сформулирована цель работы и поставлены задачи её достижения.

Во втором разделе изложено описание технологических стадий получения образцов активированных углей, методов исследования характеристик активированных углей и исходного сырья для их получения: рентгенофазового анализа, синхронного термического анализа, газовой хроматографии, анализа пористой структуры, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, определения истинной и кажущейся плотности, сорбционных характеристик и др.

В третьем разделе диссертационной работы изложены результаты исследований по возможности получения дробленых активированных углей на основе нефтяного кокса.

Нефтяной кокс является продуктом глубокой термической переработки нефтяного сырья. Исследуемый образец нефтяного кокса получен по технологии замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков при температуре 470-510°C. Для вовлечения нефтяного кокса в качестве сырьевого источника для получения дробленых активированных углей необходимо установить

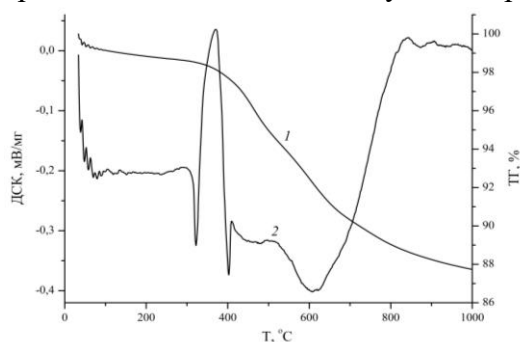


Рисунок 1 – Результаты синхронного термического анализа образца исходного нефтяного кокса в атмосфере аргона: 1 – кривая ТГ; 2 – кривая ДСК

температурный режим проведения процесса карбонизации, поскольку выбор температуры проведения процесса обусловлен составом, структурой и степенью ее упорядоченности в исходном сырьевом материале. С этой целью методом термогравиметрического анализа в инертной атмосфере (аргон) определены интервалы температур, при которых наблюдается наибольшая потеря массы образца (рис. 1). При температуре 400-700°C происходит удаление летучих веществ, потеря массы составляет 7,5%. При дальнейшем нагреве потеря массы замедляется и при 1000°C достигает ~12%.

Анализ летучих продуктов пиролиза нефтяного кокса методом пиролитической газовой хроматографии при температуре 600°C показывает наличие широкого спектра органических соединений ароматического и алифатического рядов. Наличие в структуре нефтяного кокса соединений, способных удаляться в процессе пиролиза, с одной стороны может привести к развитию пористой структуры нефтяного кокса, а с другой стороны – послужить фактором, затрудняющим переработку нефтяного кокса в активированный уголь.

На основании результатов проведенных исследований с учетом технологических параметров процесса замедленного коксования выбраны следующие технологические режимы проведения процесса карбонизации нефтяного кокса, представленные в табл. 1.

Таблица 1 – Технологические режимы проведения процесса карбонизации

Обозначение	Температура, °C	Время, ч	Режим	Атмосфера	Выход карбонизата, 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

Сравнение параметров пористой структуры образцов активированных углей на основе нефтяного кокса, полученных при карбонизации по представленным в табл. 1 технологическим режимам и при активации при температуре 900°C в течение 1 ч в атмосфере перегретого водяного пара, показывает, что лучшие показатели пористой структуры имеют образцы, полученные при карбонизации в режиме термического удара (см. табл. 2).

Таблица 2 – Параметры пористой структуры активированных образцов нефтяного кокса

Показатель	Условия карбонизации			
	500/4CP	800/4CP	800/1ТУ	800/3ТУ
Выход активированного продукта, масс. %	33,8	40,6	26,0	30,5
Суммарный выход продукта, масс. %	26,0	23,9	21,2	21,6
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ*, м ² /г	98	194	260	269
Предельный объем сорбционного пространства, см ³ /г	0,07	0,13	0,15	0,17
Объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича, см ³ /г	0,05	0,09	0,13	0,13
Объем мезопор, см ³ /г	0,02	0,03	0,03	0,04

* Погрешность измерения при определении параметров пористой структуры составляет 3%.

Увеличение времени проведения процесса карбонизации в режиме термического удара не оказывает существенного влияния на формирование пористой структуры, но приводит к увеличению энергетических затрат. Наиболее оптимальным режимом проведения процесса карбонизации является режим термического удара при температуре 800°C в течение 1 часа (условное обозначение 800/1ТУ).

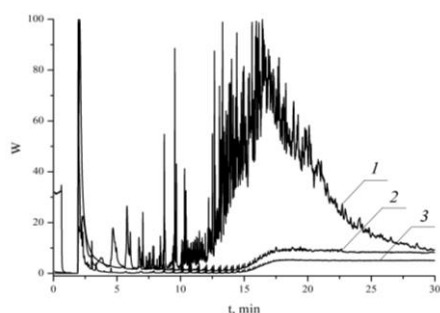


Рисунок 2 – Пирохроматограмма (600°C) исходного (1), карбонизованного (2) и активированного (3) образца нефтяного кокса

Анализ карбонизованного образца методом пиролитической газовой хроматографии показывает отсутствие выделения летучих продуктов в процессе пиролиза при температуре 600°C, что свидетельствует об удалении большей части летучих соединений и блокировке остаточных продуктов в процессе карбонизации в результате уплотнения углеродного каркаса (рис. 2). Анализ активированного образца данным методом показывает наличие в продуктах пиролиза соединений фуранового ряда и бензола.

Появление органических соединений в продуктах пиролиза активированного угля свидетельствует об их неполном удалении в процессе карбонизации, что, как предполагалось ранее, может быть связано с их блокировкой при уплотнении углеродного каркаса в процессе термообработки в инертной атмосфере и разблокировке при дальнейшей термообработке в окислительной атмосфере, также возможно окисление высококипящих соединений (образование фурановых соединений). Анализ поверхности исходного, карбонизованного и активированного образцов нефтяного кокса методом сканирующей электронной микроскопии показывает наличие на поверхности исходного образца частиц белого кристаллического вещества, количество и размер которых снижается при карбонизации и активации (рис. 3).

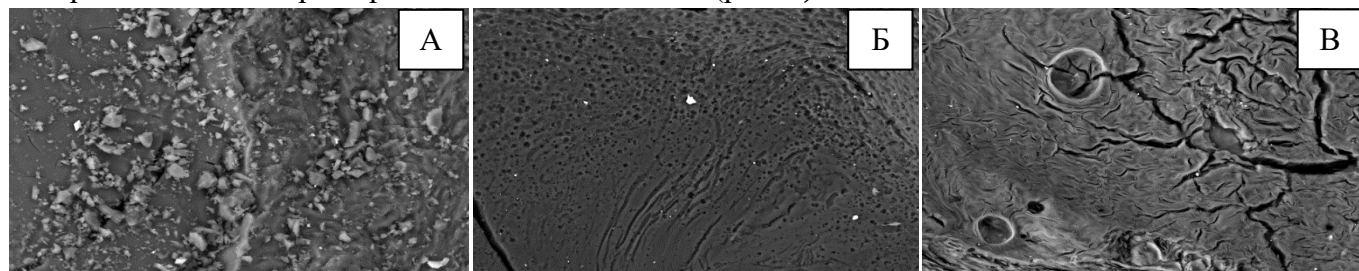


Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности исходного (А), карбонизованного (Б) и активированного (В) образцов нефтяного кокса (увеличение 300х)

В процессе термической обработки на поверхности образцов наблюдается образование различных дефектов (трещин, полостей), которые могут послужить основой для формирования микро- и мезопористой структуры.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что получение активированного угля на основе нефтяного кокса с развитой пористой структурой по традиционной технологии затруднено вследствие неполного удаления остаточных органических соединений в процессе термической обработки. Наиболее вероятным вариантом улучшения характеристик сорбента является введение дополнительных стадий окисления в традиционную технологию получения активированных углей. В табл. 3 приведен перечень дополнительных технологических стадий, предлагаемых для улучшения характеристик активированных углей на основе нефтяного кокса.

Таблица 3 – Описание дополнительных технологических стадий

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

Приведенные в табл. 3 дополнительные технологические приёмы осуществлялись до процесса карбонизации, который затем проводили в режиме термического удара при температуре 800°C в течение 1 часа (условное обозначение 800/1ТУ). В табл. 4 приведены параметры пористой структуры активированных углей, полученных с применением перечисленных выше дополнительных технологических стадий.

Таблица 4 – Параметры пористой структуры образцов активированных углей на основе нефтяного кокса с применением дополнительных технологических стадий

Показатель	Режим обработки											
	б/о*	НК-Н ₂ O	НК-ТО	НК-K ₂ CO ₃ -x				НК-HNO ₃	НК-H ₃ PO ₄ -x			
				x = 1	x = 5	x = 10	x = 17		x = 1	x = 5	x = 10	x = 17
ω _{карб} , масс. %	81,8	87,1	86,8	73,9	77,6	76,0	76,8	80,0	80,3	81,8	81,2	77,8
ω _{акт} , масс. %	26,0	55,2	62,9	23,4	7,3	0,2	0,2	38,9	28,1	26,0	26,8	23,0
ω _Σ , масс. %	21,2	48,1	54,6	17,3	5,7	0,2	0,1	31,2	22,5	21,2	21,7	17,9
S _{ВЕТ} , м ² /г	260	258	257	Определение характеристик затруднено вследствие низкого выхода конечного продукта				340	243	312	294	301
W ₀ , см ³ /г	0,15	0,15	0,15					0,20	0,16	0,21	0,19	0,20
V _{ми} , см ³ /г	0,13	0,13	0,13					0,16	0,12	0,15	0,14	0,14

* б/о – активированный уголь на основе исходного нефтяного кокса (без дополнительной обработки); ω_{карб} – выход карбонизованного полупродукта, масс. %; ω_{акт} – выход активированного продукта, масс. %; ω_Σ – суммарный выход продукта, масс. %; S_{ВЕТ} – удельная площадь поверхности по методу БЭТ, м²/г; W₀ – предельный объем сорбционного пространства, см³/г; V_{ми} – объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича, см³/г.

По данным табл. 4 видно, что использование кислотной обработки образцов нефтяного кокса позволило существенно повысить показатели пористой структуры. Однако, использование метода обработки азотной кислотой является нецелесообразным с точки зрения охраны окружающей среды (в процессе обработки выделяется ядовитый оксид азота (IV)) и технологии (требуются дополнительные затраты на кипячение смеси кислота – нефтяной кокс). Исходя из полученных результатов, наиболее эффективным методом предварительной обработки является обработка раствором ортофосфорной кислоты при комнатной температуре. Предварительная обработка нефтяного кокса раствором ортофосфорной кислоты приводит к увеличению доли сорбционных пор с 37,5 до 50% в суммарном объеме пор, который составляет 0,40-0,44 см³/г.

При анализе параметров пористой структуры образцов, полученных с использованием обработки растворами ортофосфорной кислоты, установлено влияние концентрации раствора ортофосфорной кислоты на изменение объема сорбционного пространства. При этом зависимость изменения объема сорбционного пространства от концентрации ортофосфорной кислоты (в диапазоне 0-17 масс. %) аппроксимируется полиномом 3 степени:

$$W_0 = 0,0001C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^3 - 0,0029C_{\text{H}_3\text{PO}_4}^2 + 0,023C_{\text{H}_3\text{PO}_4} + 0,1473 \quad R^2 = 0,9458$$

Полученное уравнение может быть использовано с целью прогнозирования объема сорбционного пространства активированного угля на основе нефтяного кокса с использованием ортофосфорной кислоты в качестве химического активатора. Для подтверждения возможности применения данного уравнения получен образец активированного угля 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%.

Повышение объема сорбционного пространства активированного угля на основе нефтяного кокса происходит уже при малых концентрациях пропиточного раствора ортофосфорной кислоты, при этом наибольшее развитие сорбционного пространства наблюдается при использовании раствора ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. %. Использование раствора ортофосфорной кислоты больших концентраций (до 17 масс. %) приводит к аналогичным результатам, но является нецелесообразным, так как приводит к дополнительным расходам и снижению выхода продукта.

Образцы активированных углей на основе исходного нефтяного кокса и нефтяного кокса, обработанного раствором ортофосфорной кислоты концентрации 5 масс. %, исследованы по показателям сорбции различных веществ в статических условиях. В качестве образца сравнения выступало углеродное молекулярное сито промышленного производства (условное обозначение – УМС). Результаты исследований приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Сорбционная емкость образцов активированных углей по различным веществам

Образец	Сорбционная емкость, см ³ /г		Пористая структура	
	Н ₂ O (пары)	С ₆ H ₆ (пары)	V _{мн} , см ³ /г	W ₀ , см ³ /г
Без обработки	0,11	0,18	0,13	0,15
НК-Н ₃ PO 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, обработанного раствором ортофосфорной кислоты, по парам воды и бензола превышает аналогичные показатели по сравнению с образцом АУ, полученным из исходного кокса на 18-22%. Полученные образцы по сравнению с промышленным УМС обладают меньшей сорбционной емкостью по воде, но большей – по бензолу. При этом сорбционные емкости образцов АУ на основе нефтяного кокса по воде близки к объему микропор, по бензолу – к предельному объему сорбционного пространства.

В связи с высокой долей микропор (~71-87% в сорбционном объеме пор) активированные угли на основе нефтяного кокса могут найти потенциальное применение в процессах разделения газовых смесей, молекулы которых обладают небольшими размерами. 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. В качестве исследуемых образцов использовались активированный уголь на основе необработанного нефтяного кокса и образец УМС промышленного производства, полученный на основе каменного угля высокой стадии метаморфизма. Для эксперимента хроматографические колонки набивали исследуемым образцом фракции 0,1 мм. Коэффициенты селективности образца АУ 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. В то же время, замена каменноугольного сырья на нефтяной кокс при производстве сорбентов для разделения газовых смесей позволит не только снизить себестоимость производства, но и открывает дополнительное направление применения нефтяного кокса как вторичного продукта глубокой нефтепереработки.

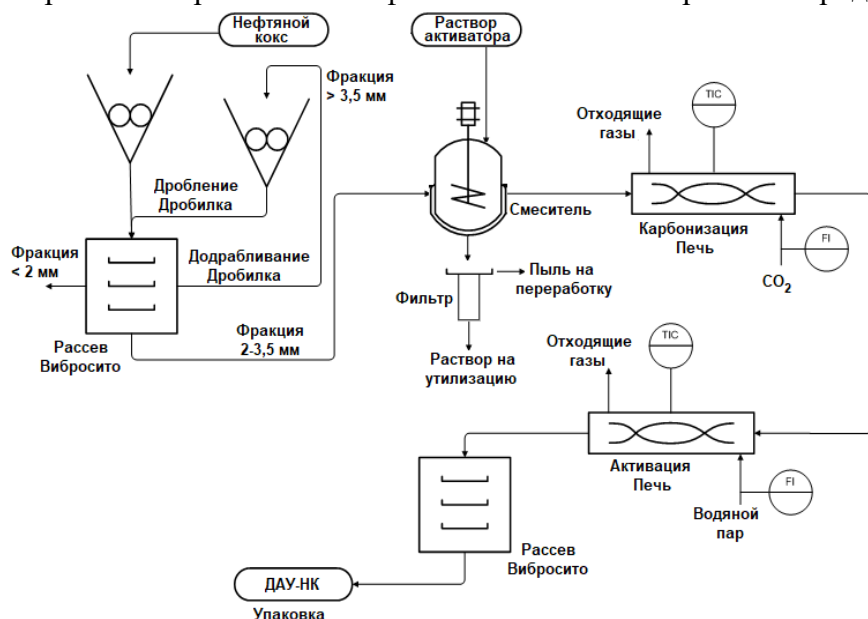


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема получения ДАУ-НК

Применение нефтяного кокса в качестве сырья подразумевает его включение в стандартную технологию получения дробленых активированных углей с добавлением стадии предварительной пропитки нефтяного кокса раствором активатора – H_3PO_4 (рис. 4). На получение укрупненного образца разработана технологическая записка получения дробленого активированного угля (ДАУ-НК) на испытательном стенде АО «Сорбент».

В четвертом разделе диссертационной работы представлены результаты исследований по влиянию характеристик коксохимических смол на характеристики гранулированных активированных углей (ГАУ).

Процесс получения ГАУ заключается в смешении углеродсодержащего материала со связующим и последующим формованием полученной композиции. В качестве основы связующего выбраны образцы коксохимических смол (КХС) различных производителей (условные обозначения – Г, Н), отличающиеся друг от друга по показателям массовой доли коксового остатка и динамической вязкости.

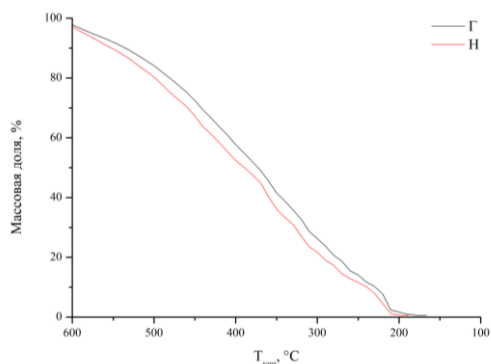


Рисунок 5 – Влияние температуры на содержание кипящих фракций связующих

При определении фракционного состава образцов методом газовой хроматографии с последующей обработкой результатов анализа с использованием ПО AC SimDis методом имитируемой дистилляции (рис. 5) показано, что образцы коксохимических смол представляют собой схожие по составу смеси, закипающие в интервале температур 160-190°C. По литературным данным, при температуре выше 390°C из коксохимических смол выкипают все жидкие компоненты, при этом остается твердый остаток –

пек, при дальнейшем разложении которого удаляются летучие вещества с образованием полукокса и далее – кокса. Таким образом, содержание пека в исследуемых образцах составляет 45-50%. При анализе качественного состава летучих продуктов пиролиза образца Г при температуре 500°C методом пиролитической газовой хроматографии обнаружено выделение большого количества разнообразных органических соединений, основу которых составляют нафталин, инден, флуорен,

антрацен, фенантрен, пирен, хризен и их различные производные. При анализе продуктов пиролиза при температуре 600°C данные продукты отсутствуют, что свидетельствует об их полном удалении из исследуемого образца до этой температуры. Термогравиметрический анализ образца Г в инертной атмосфере показывает резкую потерю массы (79,5%) при нагреве до 700°C. В то же время для дальнейшего развития пористой структуры карбонизованный материал должен содержать определенную долю летучих веществ (14-23 масс. %). Таким образом, проведение процесса карбонизации активированных углей с использованием в качестве связующего коксохимических смол целесообразно проводить в температурном интервале 500-600°C, что позволяет удалить часть летучей составляющей в структуре КХС с целью уплотнения углеродного каркаса карбонизируемых гранул и не привести к закоксовыванию оборудования и блокировке сорбционного пространства.

С целью снижения динамической вязкости в состав связующего допускается вводить различные добавки. В качестве таких добавок использовались поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы следующих марок:

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) Ревокат – катионогенное ПАВ, представляет собой продукт реакции насыщенных жирных кислот C16 и C18 и ненасыщенной C18 с триэтаноламином и диметосульфатом аммония.

При исследовании влияния формы введенного ПАВ на реологические характеристики связующего получены композиции на основе образца Г и ПАВ в чистом виде и в водном растворе концентрации 0,1 масс. %. Использование водных растворов ПАВ приводит к увеличению динамической вязкости связующего, что в дальнейшем затруднит формирование угольно-смоляной композиции. При этом увеличение содержания водного раствора синтанола в композиции приводит к снижению массовой доли кокса связующего вследствие его разбавления. Использование чистого ПАВ в количестве 1% по отношению к общей массе связующего привело к снижению динамической вязкости, массовая доля кокса несущественно увеличилась, что может быть объяснено неравномерным распределением компонентов КХС в различных образцах. Таким образом, для улучшения вязкости целесообразнее использовать ПАВ в чистом виде.

В табл. 6 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 6 – Характеристики композиции связующих с использованием ПАВ

КХС	ПАВ	Массовая доля коксового остатка, %	Динамическая вязкость, Па·с	
			40°C	60°C
Г	-	22,5	0,37	0,07
	Синтанол (нПАВ)	23,2	0,29	0,07
	Диапон (аПАВ)	23,3	0,32	0,07
	Ревокат (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
	Ревокат (кПАВ)	30,9	1,02	0,21

Введение ПАВ в КХС разных производителей привело к следующим эффектам: а) неионогенный 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). 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 получены композиции образца Г и ПАВ различной природы с содержанием ПАВ в количестве 1-5 масс. %. На рисунке 6 приведено изменение динамической вязкости полученных композиций связующих. Введение ПАВ в образец Г привело к следующим эффектам: а) неионогенное ПАВ способствует понижению динамической вязкости; б) анионогенный ПАВ с увеличением его доли в связующем способствует повышению его вязкости; в) катионогенный ПАВ повышает вязкость на некоторую величину, практически не зависящую от доли кПАВ в связующем.

С использованием композиционных связующих получены образцы ГАУ методом прессования на шнековом грануляторе через фильеры с диаметром отверстий 5 мм с последующей карбонизацией при температуре 550°C в течение 4 ч и активацией в атмосфере перегретого водяного пара при температуре 850°C в течение 35 мин. В табл. 7 приведены характеристики пористой структуры полученных образцов ГАУ.

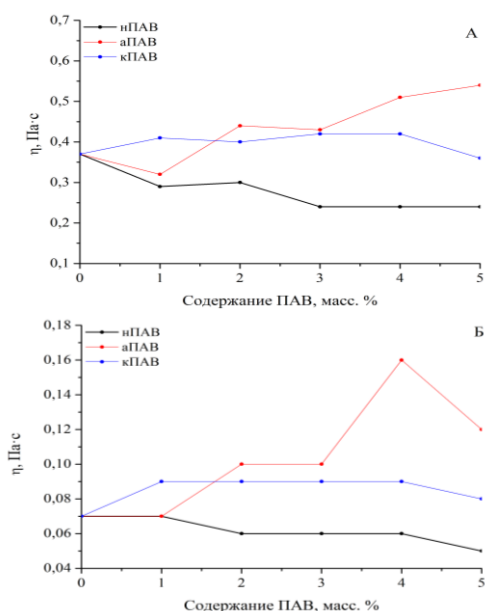


Рисунок 6 – Изменение динамической вязкости (η) образца Г при введении ПАВ разного типа в количестве 1-5 масс. %:
А - 40°C; Б - 60°C

Таблица 7 – Характеристики пористой структуры образцов ГАУ

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

* Условное обозначение образцов – ГХ-У, где Г – образец КХС, Х – С (синтанол), Д (диапон), Р (ревокват), У – содержание ПАВ в связующем, масс. %; расшифровка характеристик приведена под табл. 4.

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%.

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.

Карбонизованные гранулы были проанализированы по показателям кажущейся плотности, выхода летучих веществ и расчетного коэффициента объемной усадки. Далее карбонизаты подвергались процессу активации в окислительной атмосфере при разных температурах и времени

процесса. В табл. 8 приведены технологические характеристики процессов карбонизации и активации.

Таблица 8 – Технологические параметры процессов получения ГАУ

Обр.	Карбонизация					Активация				
	$\omega_{\text{карб}}$, масс. %	$\phi_{\text{лет}}^*$, масс. %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$K_{\text{карб}}$	X_c , %	T , °C	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	1,32
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	1,54

* $\phi_{\text{лет}}$ – выход летучих веществ карбонизата, масс. %; $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность, г/см³; K – коэффициент объемной усадки гранул на разных стадиях термической обработки; X_c – степень кристалличности, %; T – температура активации, °C; t – время активации, ч.

Введение неионогенного ПАВ в состав связующего привело к увеличению выхода летучих веществ в карбонизованных гранулах на 5,3 масс. %. Вероятными причинами данного эффекта может служить взаимодействие неионогенного ПАВ с компонентами связующего (возможно, с образованием устойчивых мицелл). Образующиеся в результате данного взаимодействия соединения не разлагаются в условиях проведения процесса карбонизации или препятствуют удалению других летучих веществ. Также снижается выход конечного продукта на стадии активации и, как следствие, существенно растет коэффициент объемной усадки гранул. Большое влияние на пористую структуру ГАУ оказывает степень кристалличности карбонизата и активированного продукта. Введение неионогенного ПАВ в состав связующего приводит к снижению степени кристалличности карбонизата в ~1,5 раза по сравнению с ГАУ на основе чистой КХС. Сравнение степени кристалличности образцов активированных образцов Г и ГС-1 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.

Использование неионогенного ПАВ в качестве добавки к связующему приводит к существенному увеличению характеристик пористой структуры ГАУ (табл. 9). 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.

Таблица 9 – Характеристики образцов ГАУ

Образец	Температура активации, °C	Время активации, ч	$S_{\text{вет}}^*$, м ² /г	W_0 , см ³ /г	$V_{\text{мн}}$, 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

* расшифровка характеристик приведена под табл. 4.

Более подробный анализ структуры сорбционного пространства показывает существенное увеличение объема микропор в интервале полуширины щели 0,5 – 0,7 нм (по методу Дубинина-Радушкевича). 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.

Образец ГС-1, активированный при температуре 900°C в течение 1 ч, исследован по показателям адсорбционной активности по различным адсорбатам: равновесная адсорбционная активность по йоду – 114,3%; равновесная адсорбционная активность по метиленовому голубому – 104,1 мг/г; динамическая активность по четыреххлористому углероду - 60%. Анализ статической прочности данного образца на поперечное и продольное раздавливание показывает схожие результаты с анализом промышленного образца аналогичного размера.

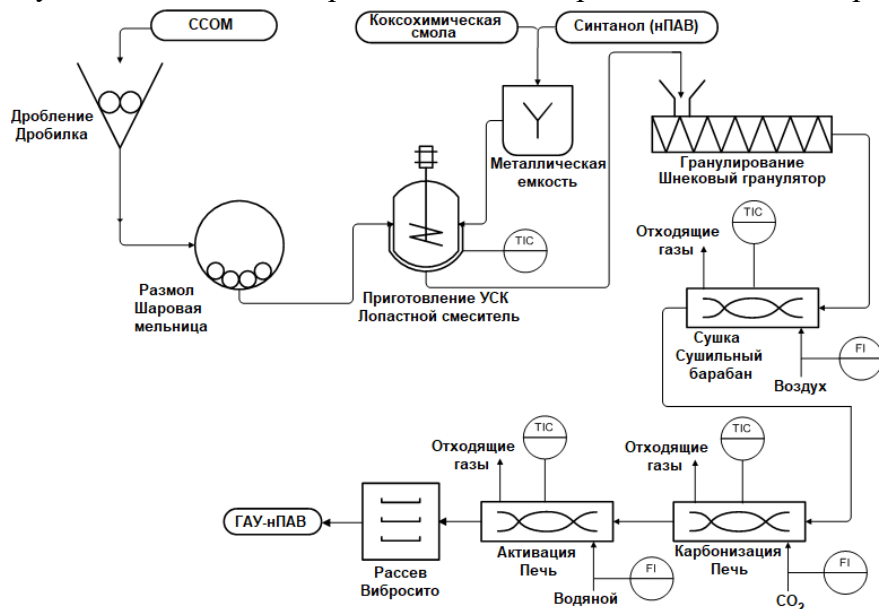


Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема получения ГАУ-нПАВ

Введение неионогенного ПАВ в состав связующего не предусматривает внесения изменений в принципиальную технологическую схему получения гранулированных активированных углей, но требует включения стадии введения добавки в связующее (рис. 7). На получение укрупненного образца разработана технологическая записка получения гранулированного активированного угля (ГАУ-нПАВ) на испытательном стенде АО «Сорбент».

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 $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ (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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним:

1. Фарберова, 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. (WoS, Scopus).

2. Стрелков, В.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. (ВАК).

3. 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. (ВАК).

Прочие работы по теме диссертации:

1. Патент № 2799322 Российская Федерация, МПК C01B 32/33 (2017.01), C01B 32/336 (2017.01), C01B 32/342 (2017.01), B01J 20/20 (2006.01), C02F 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.].

2. Патент № 2832065 Российская Федерация. МПК C01B 32/312 (2017.01), C01B 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.