

*На правах рукописи*



СТРЕЛКОВ ВАСИЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА БАЗЕ  
НЕФТЯНОГО КОКСА И ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ПРОДУКТОВ  
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ**

2.6.12. – Химическая технология топлива  
и высокоэнергетических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена на кафедре «Химические технологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Рябов Валерий Германович**

Официальные оппоненты: **Баннов Александр Георгиевич**  
доктор химических наук  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
"Новосибирский государственный технический  
университет / кафедра химии и химической технологии,  
профессор

**Кугатов Павел Владимирович**  
кандидат технических наук, доцент  
Институт нефтепереработки и нефтехимии федерального  
государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования «Уфимский  
государственный нефтяной технический университет»  
(филиал в г. Салавате) / кафедра «Химико-  
технологические процессы», доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет»

Защита диссертации состоится «29» мая 2024 года в 16:00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Бадикова Альбина Дарисовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Активные угли (АУ) – группа пористых сорбентов, получаемых из углеродосодержащих материалов различного происхождения: скорлупы кокосовых орехов, нефтяного кокса и других материалов. Основным сырьём для производства активных углей в промышленных масштабах является древесный уголь (для марок БАУ-А, ОУ-А, ДАК и др.), а также ископаемый каменный уголь и каменноугольный кокс (для марок АГ-3, АГ-5, АР и др.). Сорбенты данного класса имеют очень развитую удельную поверхность на единицу массы, так как содержат огромное количество пор в своей структуре, и как результат обладают высокой адсорбционной способностью.

Активированный углеродный материал получают различными способами, влияющими на форму получаемого сорбента. Порошковые угли - для их получения древесный или минеральный уголь мелко перемалывают, после адсорбции порошковый уголь удаляют из раствора путем фильтрации; пеллетированные (гранулированные) - пеллеты имеют небольшой размер и форму цилиндра, их чаще изготавливают из ископаемых углей и торфа; дробленые - гранулы неправильной формы получают путем дробления до требуемой фракции.

Один грамм активированного угля может обладать удельной поверхностью от 500 до 2200 м<sup>2</sup> в зависимости от сырья, аппаратного оформления процесса и технологии изготовления. Впервые АУ синтезирован Николаем Дмитриевичем Зелинским (1915 г.), использован им в противогазах как универсальное средство химической защиты, а позже – в качестве гетерогенного катализатора. В медицине АУ применяются в качестве пероральных препаратов, а в промышленности – для очистки (чаще всего водоподготовка), извлечения и разделения различных веществ.

В настоящее время суммарный спрос на углеродные сорбенты (активированный уголь) находится в пределах 2-2,3 млн. т/год, не мало важно, что рост данного спроса обеспечен за счет стран Африки и Азии. Водоподготовка и процессы фильтрации являются основным источником потребности (80%) в активированном угле, оставшаяся часть потребности принадлежит процессам с участием газовой фазы. Примером таких процессов является связывание вредных компонентов из газов горения при сжигании тяжелого нефтяного топлива, негативно влияющего на экологическую обстановку. Нововведения обеспечиваются в том числе и национальной стратегией устойчивого развития.

При этом в настоящее время в России уже определены ближайшие цели устойчивого развития, основными из которых является модернизация образовательного процесса для изучения основных механизмов охраны окружающей среды и ресурсосбережения, один из первых шагов - внедрение передовых технологий в сельское хозяйство и производство. Переход к устойчивому развитию – долгосрочный процесс, и первые изменения начнут проявляться лишь в течение ближайших лет, а значительные изменения будут заметны только через несколько десятилетий.

Поскольку описанная стратегия распространяется на все отрасли промышленности, национальная нефтеперерабатывающая отрасль идёт по пути увеличения эффективности квалифицированного применения ископаемого сырья (глубины переработки нефти), а также к росту эффективности сточки зрения маржинальности производственных линий. Расширение направлений применения нефтяного кокса, позволит сократить использование ископаемого угля, производственный цикл которого от стадии добычи до момента использования влечет выделение до 9 тонн вредных и опасных выбросов и сбросов в окружающую среду. Увеличение суммарной производительности установок замедленного коксования (УЗК) положительно сказывается на экономике производства, поскольку данный процесс эффективен с точки зрения отношения расходных коэффициентов сырья (гудрона и различных вакуумных газойлей) и ресурсов к общему объему продукции. Выход светлых фракций из тяжелых нефтяных остатков сравнительно высокий, однако вырастает и выход кокса с высоким содержанием серы, что не позволяет найти его применение в типичной области потребления – металлургической отрасли (основного потребителя твердых продуктов нефтепереработки РФ).

В связи с этим, исследователи активно прорабатывают возможность квалифицированного альтернативного применения нефтяного кокса и тяжёлых нефтяных остатков. Одним из перспективных вариантов является использование таких продуктов в качестве сырья для получения АУ. По сравнению с традиционными видами сырья (например, растительного или минерального происхождения) нефтяное имеет ряд преимуществ – высокое постоянство его свойств, за счёт стабильности сырьевых потоков и технологических режимов, большие объемы производства ввиду широкой распространенности процесса коксования, а также сравнительно низкая стоимость. В то время, как закупочная цена на традиционное сырье может колебаться от 4000 до 7000 рублей, цена за нефтяные коксы непрофильного назначения находится в пределах от 1000 до 3000 рублей. Подобное различие в цене может увеличить экономическую эффективность производства от 1000 до 6000 рублей на тонну закупаемого сырья, столь широкий диапазон варьируется в том числе за счёт сезонности, но не включает затраты на

логистику. При мощности производства в 6000 тонн/год экономия только на сырьевом факторе может составлять от 4,5 до 26 миллионов рублей в год. При этом нельзя упускать и потенциальную выгоду от оптимизации логистического плеча, поскольку производитель и потребитель сырья (нефтяного кокса) находятся в пределах одной локации.

Технология получения активных углей включает две основных стадии: предварительная термообработка (карбонизация) и активация, которая по способу проведения процесса подразделяется на физическую (парогазовая) и химическую (с применением активирующего вещества). Свойства активных углей определяются несколькими факторами:

- технологическими параметрами процессов термообработки и активации;
- характеристиками и составом сырьевых компонентов;
- гранулометрическим составом;
- способом получения (формой);
- видом пор;
- наличием примесей.

Применение новых видов сырья влечет появление различных эмпирических зависимостей параметров качества продуктов от рецептуры сырья. Например, смешение в различных пропорциях типичных сырьевых компонентов с нефтяным коксом имеет нелинейную зависимость изменения удельной поверхности активированного угля и соотношения микро- и макропор в продукте.

Использование нефтяного кокса для получения ценных продуктов, таких как АУ, требует целенаправленного изучения, поскольку наблюдается различное влияние видов сырья на конечный продукт. Именно поэтому изучение влияния вовлечения продуктов нефтепереработки, как сырья потенциально применимого для производства АУ, в производство сорбентов является актуальной задачей.

### **Степень разработанности проблемы**

На первоначальных этапах исследования при литературном поиске в источниках, как России, так и зарубежных стран отсутствовала информация о применении смесового углеродсодержащего сырья на основе нефтяного кокса в качестве основы для получения активных углей с высокой удельной площадью поверхности. При этом известны исследования Нистратова А.В., Тагирова М.А., Баширова И.И., Чучалиной А.Д., где в качестве сырья или связующего для производства АУ выступали различные продукты нефтепереработки и нефтехимии, в том числе индивидуальный нефтяной кокс.

### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 2.6.12: разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твердых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и не топливного назначения (п. 8), производство углеродистых восстановителей и сорбентов (п. 9), технологии производства углеродных материалов различного назначения, технический углерод. Сырьевые углеродсодержащие материалы (п. 10), Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов (п. 11).

### **Цели и задачи диссертационной работы**

Разработка рецептур и технологии получения дробленых и гранулированных активных углей с применением в качестве компонента углеродсодержащего материала нефтяных коксов с целью получения активных углей с высокими сорбционными характеристиками.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

1. Исследование основных характеристик тяжёлых продуктов нефтепереработки и нефтехимии, как сырья, потенциального для производства активированного угля.
2. Анализ влияния основных свойств тяжёлых продуктов нефтепереработки и нефтехимии на качество готового углеродного сорбента.
3. Изучение влияния параметров процессов термической обработки сырья на характеристики готового углеродного сорбента.
4. Анализ характеристик готового углеродного сорбента, полученного на основе высококипящих нефтепродуктов и нефтяного кокса.
5. Разработка стадий технологического процесса для процесса получения активных углей на базе нефтяного кокса.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что с повышением длительности процесса активации с 25 минут до 90 минут удельная поверхность нефтяного кокса (марка КЭС-1) увеличивается с 300 м<sup>2</sup>/г до 450 м<sup>2</sup>/г.
2. Установлено, что гранулированные активные угли с развитой площадью поверхности (до 800 м<sup>2</sup>/г) могут быть получены из угольно-смоляной композиции с содержанием нефтяного кокса 25% позволяет получать. Для этого требуется обеспечить высокотемпературную карбонизацию (700 °С) сырья и активацию полупродукта при 800 °С в течении 45 минут.
3. Установлено, что последовательное выполнения (реализация) технологических этапов: измельчение до фракции с условным диаметром 1-5 мм, истирание до

пылевидного состояния, длительная (180 минут) высокотемпературная карбонизация сырья (700 °С), активация полупродукта при 800 °С в течении 25-45 минут, обеспечивает получение гранулированных активных углей из нефтяного кокса (выход или качество привести).

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость полученных в работе данных заключается в расширении знаний об особенностях развития пористой структуры активных углей при использовании в качестве сырья нефтяного кокса. Полученные данные свидетельствуют о том, что, введение нефтяной кокс в сырье при получении гранулированных активных углей происходит позволяет регулировать соотношение пор разных размеров в сторону их увеличения. Изменяя состав сырья, можно управлять не только удельной площадью поверхности готового сорбента, но и оказывать влияние на распределение пор по размерам.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 Установлена возможность применения нефтяного кокса как компонента основного углеродсодержащего сырья для получения углеродных сорбентов, что позволяет вовлечь в дальнейшей производственный цикл малоценные продукты глубокой переработки нефти. Предлагаемая последовательность процессов соответствует целям стратегии устойчивого развития.

2 Предложено использование компаундированного углеродсодержащего сырья (соотношение традиционного сырья к нефтяному коксу 3:1) для производства гранулированных активных углей с применением связующих на базе высококипящих нефтепродуктов, что позволяет целенаправленно регулировать качественные характеристики получаемых сорбентов в широких пределах, а также снизить их себестоимость. Эффективность предлагаемого решения подтверждается актом о внедрении результатов исследования на АО «Сорбент».

3 Определен оптимальный температурный режим предварительной термообработки (около 700°С) для производства дробленых и гранулированных активных углей с включением нефтяного кокса в состав углеродсодержащего сырья для получения продукции с высокой удельной поверхностью (до 800 м<sup>2</sup>/г).

4 Доказана эффективность использования нефтяного кокса в качестве компонента сырья для получения гранулированных активных углей. При этом показано, что характеристики пористой структуры сорбента (предельный объем сорбционного пространства, объем микропор, удельная площадь поверхности по БЭТ) могут быть рассчитаны по линейным зависимостям, с точностью выше 99%.

## **Методология и методы исследования**

Методология исследования заключалась в системном изучении физико-химических свойств нефтяных коксов, связующих и сорбентов, полученных на базе остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии. При этом применялись как специальные методы, для оценки сорбционных свойств, получаемых АУ, так и стандартные, для анализа тяжёлых нефтяных остатков и твердых продуктов нефтепереработки и нефтехимии.

### **Положения, выносимые на защиту**

11. Полученный сорбент на основе гранулированного активированного угля на комбинированной основе (соотношение слабоспекающегося угля к нефтяному коксу – 3:1), не уступает по пористой структуре активным углям, полученным по традиционной технологии, и сохраняет объем пор с радиусом в диапазоне от 1 до 4 нм.

2. Использование нефтяного кокса в качестве компонента сырья для получения гранулированных активных углей смещает распределение пор (1,0 нм : 1,0-2,0 нм) в готовом активированном угле в сторону больших размеров от 4:1 до 3:1.

3. Результаты экспериментальных исследований по определению технологических условий различных стадий термообработки углеродсодержащего сырья на базе нефтяных коксов для производства гранулированных активированных углей с заданным уровнем удельной поверхности на основе выведенных эмпирически уравнений по определению предельного объема сорбционного пространства, объема микропор, а также удельной площади поверхности по БЭТ.

4. Принципиальная технологическая схема процесса получения активных углей на базе нефтяного кокса (марки КЭС-1 и КЭС-2) включает измельчение до фракции с условным диаметром 1-5 мм, истирание до пылевидного состояния, длительную (180 минут) высокотемпературную карбонизацию сырья (700 °С), активация полупродукта при 800 °С в течении 25-45 минут.

**Степень достоверности и апробация результатов** определяется применением объективных научных методов исследования, актуальностью и корректностью применяемых способов сбора исходной информации для исследования; подтверждается использованием в диссертации стандартизованных методов оценки качества исходного сырья и получаемой продукции; логичностью и обоснованностью выводов.

Основные положения исследования освещены и обсуждены на: Краевом конкурсе исследовательских работ на английском языке «Developmentofscience» (г. Пермь, 2019 г.); Международной конференции «Научно-технические вопросы освоения Арктики 2020:



настоящее и будущее» (г. Пермь, 2020 г.); XV Научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса» (г. Москва, 2022 г.).

### **Публикации**

По материалам представленной диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 4 статьи, из них 3 в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, включая 1 статью, входящую в международную базу WoS, 2 патента на изобретение, 3 материала в сборниках трудов конференций.

### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 134 наименований. Работа изложена на 159 страницах, содержит 47 рисунков, 27 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность поставленной проблемы, сформулированы цель, задачи, практическая и теоретическая значимость исследования.

**В первой главе** приведены обобщенные сведения об углеродных сорбентах, описаны виды сырья, применяемые в промышленных и лабораторных процессах получения активированного угля. Рассмотрена структура и свойства ископаемых каменных и бурых углей, как сырьевых компонентов процесса получения сорбентов, а также представлено сравнение со структурой и свойствами нефтяного кокса.

Рассмотрены технологические принципы переработки углеродсодержащего сырья в активированные угли. Представлено общее влияние стадий термической обработки на показатели качества углеродных сорбентов.

Описан процесс развития пористой структуры адсорбентов. Показана необходимость регулирования пористости активированного угля, начиная с момента подбора сырьевых компонентов и набора процессов предварительной обработки.

**Во второй главе** описаны основные объекты исследований, в качестве угольной основы применялись нефтяных коксы (КЭЛ, КЭС) с установок замедленного коксования (УЗК-21-10 и УЗК-21-20) получаемые при разных условиях на основе сырья, отличающегося по составу на предприятии ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» и уголь Кузнецкого бассейна (Бачатский разрез) марки ССОМ (слабоспекающийся каменный уголь). В качестве связующих использовались жидкофазные продукты процессов нефтепереработки (такие как гудроны с установок АВТ-1, АВТ-4 и АВТ-5; асфальт деасфальтизации гудрона пропаном с установки 36-20; экстракт селективной

очистки остаточных масел (ЭСО Ост.); легкий газойль коксования с установки 21-20 (ЛГК 21-20); тяжелый газойль коксования с установки 21-10 (ТГК 21-10); мазут с установки АВТ-4; нефтяной дорожный битум БНД 100/130 с установки 19-10) производства ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез».

Приведены методики исследования основных характеристик нефтяных коксов, каменных углей и их смесей, а также свойств высококипящих нефтепродуктов и компаундированных связующих. Представлены методики подготовки сырьевых компонентов и получения активированного угля на базе продуктов нефтепереработки.

В качестве инструментальных методов анализа применялось следующее оборудование: анализатор влажности Excellenceplus HX204 (MettlerToledo) для определения влажности сорбентов, газовый пикнометр Ultrapurc 1200e (фирмы QuantachromeInstruments) для измерения истинной плотности и объема твердых и сыпучих веществ и материалов, рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000 для исследования фазового состава коксов и др.

**Третья глава** содержит исследования влияния термической обработки и состава сырья, применяемого при производстве дробленых активированных углей (ДАУ), на качество готовых сорбентов.

В первую очередь исследовалось влияние процесса активации на формирование пористой структуры образцов исходных дробленых нефтяных коксов (фракции с размером частиц 1-2 мм). Результаты исследования показали, что для кокса КЭС-1 без предварительной термообработки оптимальная потеря массы (40-60 %) достигается при активации в среде водяного пара при температуре 800 °С и времени активации порядка 45 мин, тогда как для КЭС-2 и в особенности для КЭЛ-1 требуется значительно большее время (порядка 120-140 и 150-240 мин соответственно). Однако указанные образцы обладали невысоким уровнем удельной поверхности по БЕТ, не выше 250 м<sup>2</sup>/г. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не приводило к развитию пористости сорбента. Очевидно, что для коксов КЭС-2 и КЭЛ-1 требуются более жесткие условия активации, либо предварительная карбонизация для удаления летучих. Однако, применение более жестких условий для данных образцов приводит к выгоранию, что обуславливает необходимость исследования возможности применения предварительной карбонизации исходных коксов.

Затем исследовалось влияние процесса карбонизации на коксы различных марок. При проведении процесса карбонизации измеряли массу образца кокса и содержание в нем серы до и после ее проведения процесса. Результаты исследования в различных условиях приведены в Таблице 1.

Анализ на содержание серы в карбонизованных коксах показал, что данный процесс не оказывает существенного влияния на ее концентрацию при всех испытанных температурных условиях и колеблется в пределах 3-4 мас. %.

Таблица 1 - Изменение массы коксов и содержания в них серы в ходе карбонизации при различных температурах

Наименование образца кокса	Температура карбонизации, °С	Потеря массы, %	Содержание серы, мас. %
КЭС-1	исходный	-	3,67
	500	9,5	3,35
	600	13,2	3,59
	700	18,8	3,52
	900	22,1	3,71
КЭС-2	исходный	-	3,30
	500	12,8	3,28
	600	17,0	3,17
	700	19,2	3,32
КЭЛ-1	исходный	-	3,46
	500	13,8	3,43
	600	15,8	3,38
	700	18,1	3,30

Очевидно, процессы разложения при температурах 500°С - 700°С не затрагивают серосодержащие функциональные группы в коксе (как правило, в данном случае сера входит в гетероциклы в конденсированных ароматических структурах). При карбонизации образца КЭС-1, при 900°С содержание серы в карбонизате также остается близким к исходному образцу.

Процесс активации карбонизованных образцов кокса проводили при температуре 800°С, продолжительность процесса варьировали от 45 до 250 минут, при этом диапазон удельной поверхности менялся от 130 до 450 м<sup>2</sup>/г. Оптимальное время активации для каждой марки кокса, определялось индивидуально. При увеличении времени активации карбонизованных коксов наблюдается резкое снижение выхода продукта. На Рисунке 1 представлено влияние времени активации на свойства ДАУ из КЭС-1.

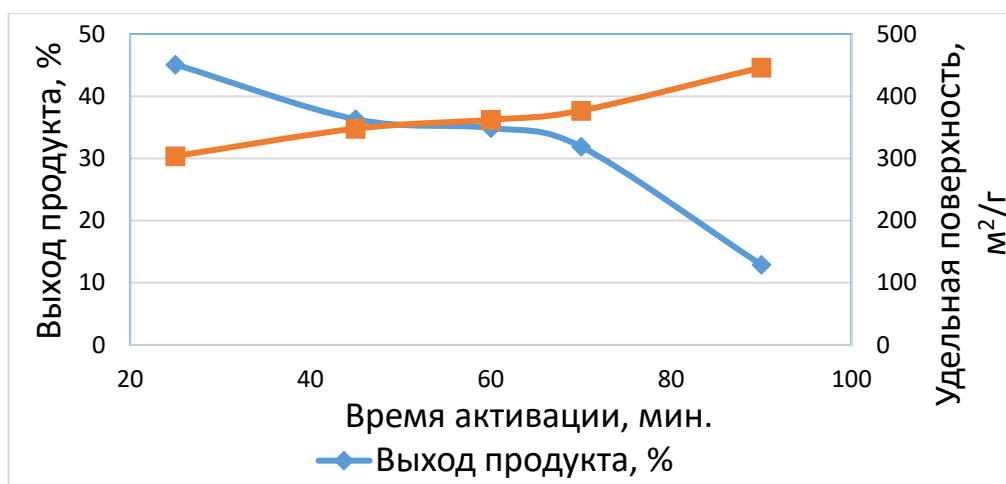


Рисунок 1 - Влияние времени активации на свойства ДАУ из КЭС-1

После активации полученных карбонизированных образцов, определяли удельную площадь поверхности по БЭТ для активированных углей. На Рисунке 2 представлены результаты проведенных исследований. При активации образцов нефтяного кокса после предварительной карбонизации при 700°C свойства получаемого сорбента резко улучшаются.

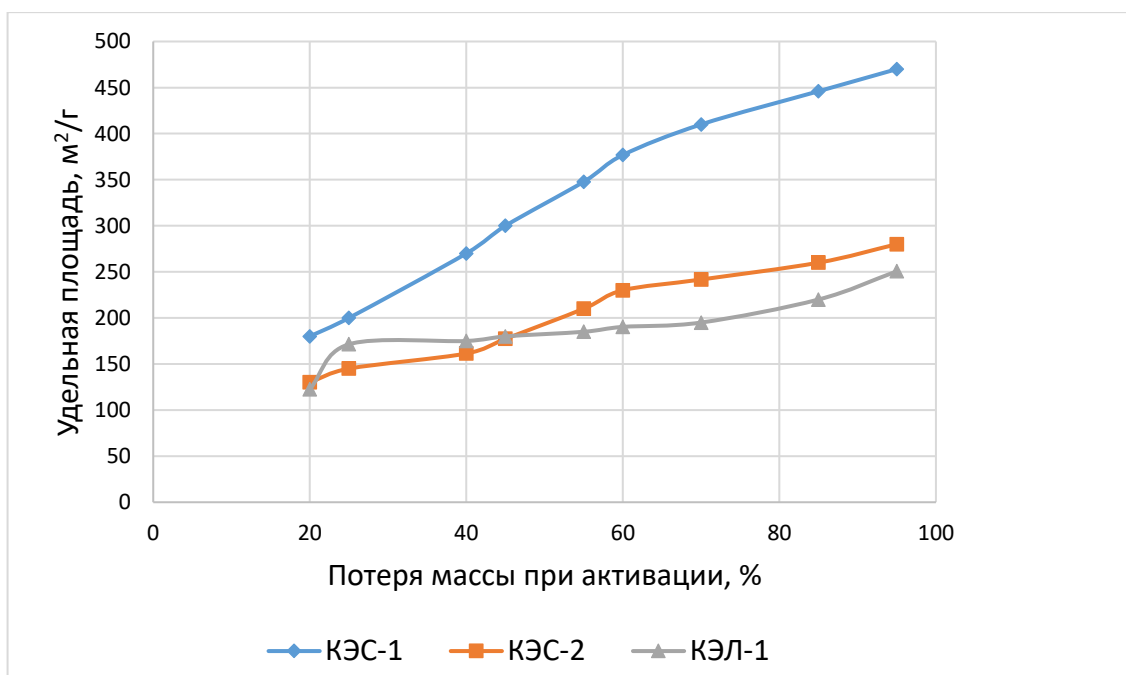


Рисунок 2 - Зависимость удельной поверхности АУ от потери массы продукта для коксов различных марок

Отчетливо наблюдается обратная зависимость выхода продукта и удельной поверхности от времени активации для всех видов коксов. Для получения образца дробленого АУ с развитой поверхностью требуется менее длительное время активации 60-90 минут для каждого вида кокса, выход продукта снижается до 30-40%. Из этого следует,

что развитие пористой структуры ДАУ происходит, в том числе, и за счет выгорания части пробы в ходе процесса карбонизации.

Отмечается, что кокс КЭС-1 имеет более экстремальный рост зависимости удельной поверхности ДАУ от потери массы продукта при активации, чем КЭС-2 и КЭЛ-1, что указывает на возможность экономии первого образца при получении равного количества продукта из разных коксов. Немаловажно, что ДАУ на основе КЭС-1 имеет более высокий показатель удельной поверхности при меньшей длительности процесса активации, что с технологической точки зрения позволяет сокращать время полного производственного цикла и экономить энергетические ресурсы. При этом увеличение продолжительности процесса активации более 90 мин для КЭС-1 и 140 мин для КЭС-2 с предварительной карбонизацией приводит к практически полному сгоранию материала.

В результате исследований нефтяного кокса как перспективного сырья для получения углеродных сорбентов, показана возможность развития пористой структуры материала путём применения двухступенчатой термической обработки с предварительным термическим модифицированием.

Установлено, что двухстадийная термическая обработка нефтяного кокса приводит к получению ДАУ хорошего качества - предельный объем адсорбционного пространства для образцов, активированных после предварительной карбонизации, достигает значения  $0,264 \text{ см}^3/\text{г}$ , из которых  $0,183 \text{ см}^3/\text{г}$  могут быть отнесены к микропорам; площадь поверхности микропор возрастает до  $516 \text{ м}^2/\text{г}$  на примере кокса КЭС-1.

Таким образом, данный подход может служить одним из путей расширения квалифицированного использования нефтяного кокса.

**В четвертой главе** приведены результаты исследований возможности получения гранулированных активированных углей (ГАУ) на основе продуктов нефтепереработки: нефтяного кокса и связующего на основе высококипящих нефтепродуктов.

В работе исследована группа тяжелых продуктов нефтепереработки. Подобраны их композиции, характеристики которых отвечают требованиям, предъявляемым к связующим веществам в производстве ГАУ с коксумостью 10-15%. Изготовлена серия образцов ГАУ, на основании процесса их получения подобраны составы оптимальных связующих. На Рисунках 3, 4 представлено влияние природы связующего на выход продукта и удельную поверхность ГАУ. Влияние на выход продукта (при близких условиях активации) незначительное, он находится в пределах 26-33%. При этом, очевидно, что связующее влияет на величину удельной поверхности образцов ГАУ, различие в которой составляет до 18%, в производственном масштабе это может оказать значительный эффект. Наличие в составе традиционного связующего коксохимической

смолы (КХС) имеет наиболее положительное влияние на рост удельной поверхности, при этом часть жидких нефтепродуктов и их смесей, таких как смесь гудрона с установки АВТ-1 и легкого газойля коксования с установки УЗК (Г1/Л10 - вязкость 0,527 Па\*с при 60°C, и коксуемость 11,57%) и гудрон с установки АВТ-1 (Г1 - вязкость 3,804 Па\*с при 60°C, и коксуемость 12,68%) оказывают большее влияние на данный показатель, чем лесохимическая смола (ЛХС). Описанные связующие из нефтяного сырья были взяты как оптимальные для получения ГАУ с развитой удельной поверхностью, с учетом поддержания выхода готового продукта на высоком уровне – 25-30%.

Содержание связующего в угольно-смоляной композиции определяется эмпирически (по оптимальной пластичности и окатываемости в ходе смешения) и, как правило, находится в интервале 25-30 мас. %.

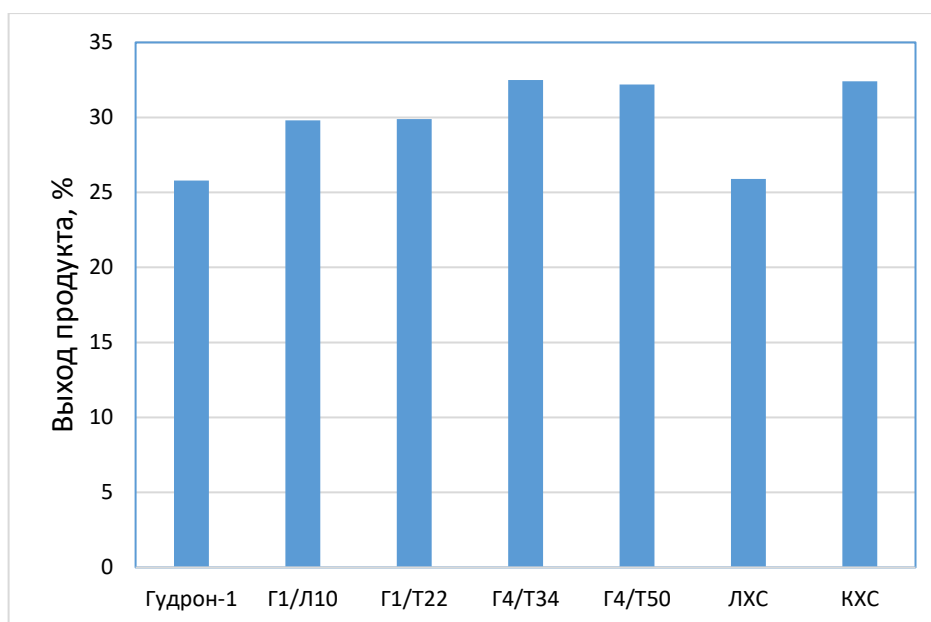


Рисунок 3 - Влияние связующего на выход углеродного сорбента

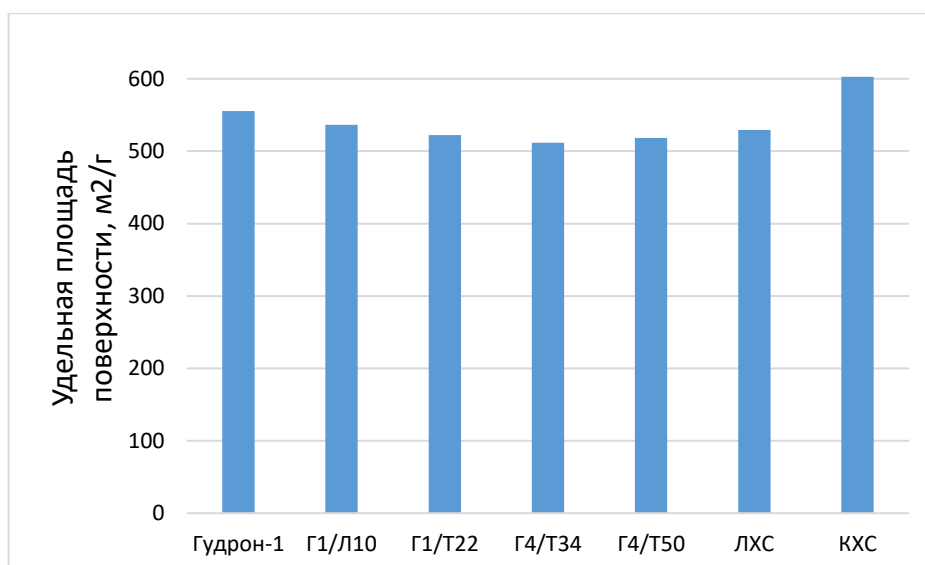


Рисунок 4 - Влияние связующего на удельную поверхность углеродного сорбента

Результаты исследований показали, что выход ГАУ при активации гранул карбонизованных образцов КЭС-2 и КЭЛ-1 достаточно высокий – приближается к 50%, для образцов, полученных из карбонизованных КЭС-1 и ССОМ, выход готового продукта находится в пределах 30% при времени активации 25 минут. При увеличении времени процесса до 45 минут выходы снижаются в среднем на 5-10% в зависимости от природы сырья.

Установлено, что активированные угли, полученные из ССОМ имеют более развитую удельную поверхность пор – порядка 1000 м<sup>2</sup>/г, образцы ГАУ, полученные на основе КЭС-1 на уровне 450 м<sup>2</sup>/г, КЭС-2 и КЭЛ-1 на уровне 300 м<sup>2</sup>/г. Это позволяет сделать вывод о том, что несмотря на более высокий выход продукта, из традиционного сырья получают продукты и с более развитой удельной поверхностью, однако увеличение времени активации с 25 до 45 минут не оказывает значительного влияния на этот параметр, что подтверждается данными на Рисунках 5, 6.

Исходя из данных удельной площади поверхности и выхода продукта, можно сделать вывод, что наиболее оптимальным сырьём для получения ГАУ, является нефтяной кокс марки КЭС-1, поскольку в наибольшей мере показатели качества ГАУ с включением его в углеродную композицию приближаются по требованиям к промышленно выпускаемым в настоящее время сорбентам.

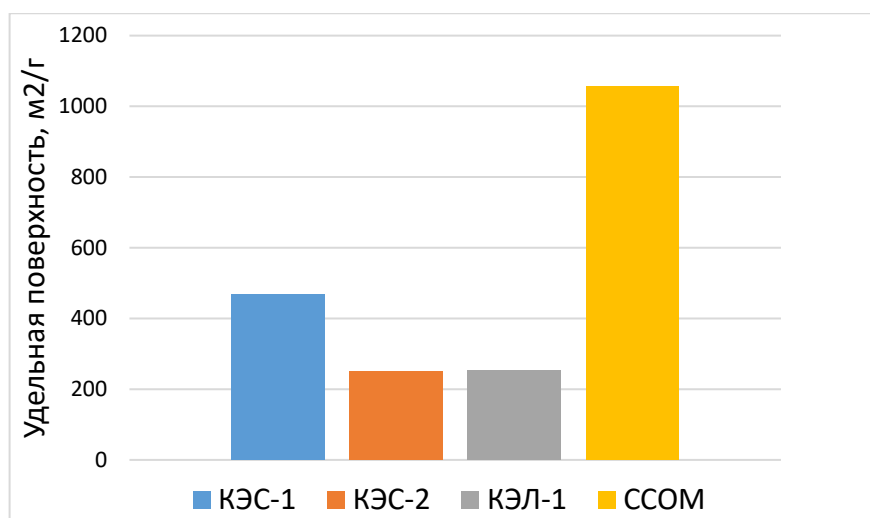


Рисунок 5 - Влияние природы угольной основы на удельную поверхность АУ (карбонизация при 700 °С – 180 минут, активация при 800 °С – 25 минут)

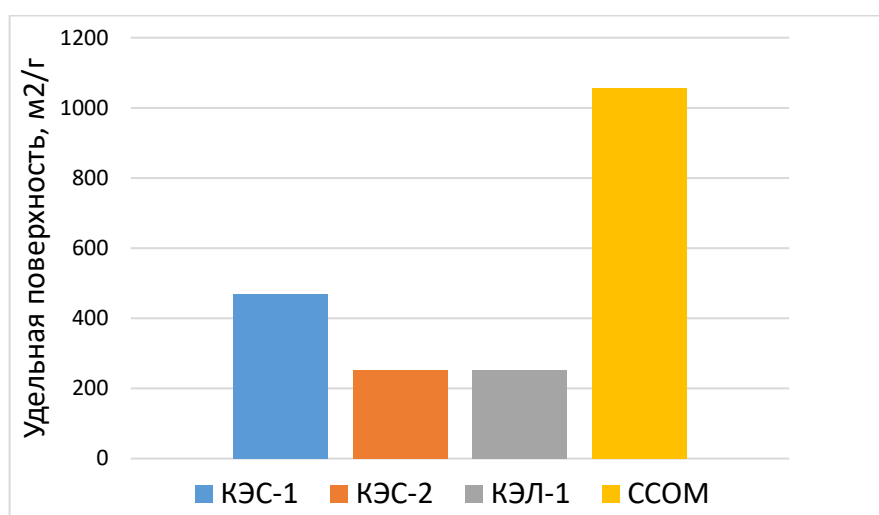


Рисунок 6 - Влияние природы угольной основы на удельную поверхность АУ (карбонизация при 700 °С – 180 минут, активация при 800 °С – 45 минут)

С целью изучения влияния присутствия нефтяного кокса в компаундированной угольной основе, получена серия образцов ГАУ с использованием традиционного каменного угля ССОМ в смеси с нефтяными коксами в соотношении 1 : 1 по массе. Результаты значений удельной поверхности при использовании нефтяного кокса в смеси с ССОМ в качестве угольной основы представлены на Рисунке 7.



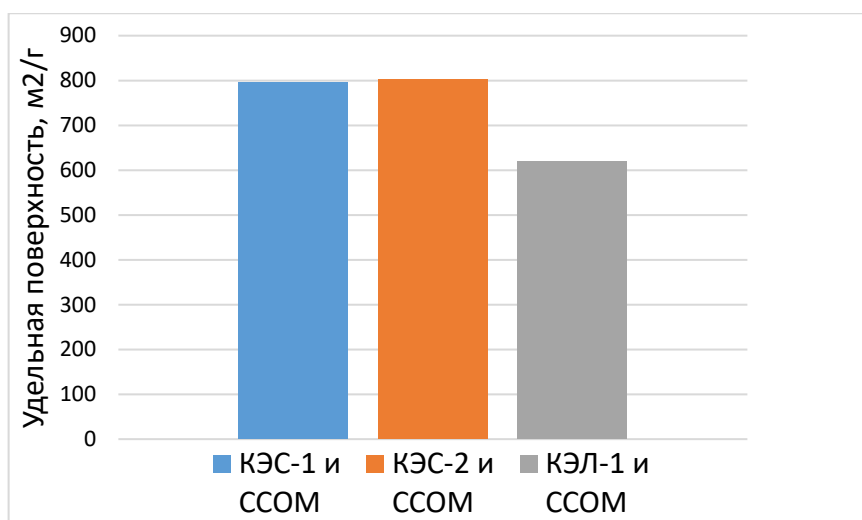


Рисунок 7 - Влияние природы угольной основы на удельную поверхность АУ (карбонизация при 700 °С – 180 минут, активация при 800 °С – 45 минут)

Установлено, что выходы продуктов близки друг к другу и находятся на уровне 35%, при условиях активации полупродукта карбонизованного при 500°С. При ужесточении условий карбонизации до 700°С наблюдается снижение итогового выхода ГАУ до 15-20% при использовании КЭС-1 и КЭС-2, выход продукта с включением в угольную смеси КЭЛ-1 остается неизменным. Удельная поверхность при этом всегда выше у образцов ГАУ, полученных с добавлением в угольную смесь КЭС-1 и КЭС-2, что указывает на возможность применения нефтяных коксов как добавки к каменному углю марки ССОМ и позволяет расширить сырьевую базу, а именно применять как КЭС-1, так и КЭС-2 в качестве сырья для получения продуктов с высокими требованиями по качеству.

Для исследованных образцов ГАУ, наблюдается прямая зависимость удельной поверхности от температуры карбонизации, это означает, что развитие удельной площади поверхности активированного угля из ССОМ существенно зависит от условий предварительной термической обработки.

С целью определения характера влияния состава угольной основы на удельную поверхность ГАУ, проведена серия экспериментов получения активированных углей с использованием в качестве углеродсодержащего материала смесей нефтяного кокса и ССОМ в разном соотношении относительно друг друга. Составы образцов и параметры пористой структуры приведены в Таблице 2. На основе полученных данных разработаны и проанализированы на точность показаний регрессионные Уравнения(1) - (6), имеющие линейный характер и позволяющие на основе расчетных данных определять характеристики ГАУ, такие как удельная поверхность, предельный объем адсорбционного

пространства и объем микропор, основываясь лишь на процентном содержании нефтяного сырья в угольной основе.

Таблица 2 – Параметры пористой структуры образцов ГАУ

Образец	Состав композиции, % масс.				Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г
	Состав УМ*, % масс.		Состав УСК, % масс.				
	НК	КУ	УМ	Г1Л10			
ССОМ	-	100	71,5	28,5	853	0,455	0,415
КЭС-2	25	75	72,2	27,8	685	0,366	0,311
	50	50	74,7	25,3	473	0,257	0,232
	75	25	74,2	25,8	321	0,197	0,133
	100	-	74,0	26,0	158	0,099	0,075
КЭС-1	25	75	71,8	28,2	723	0,394	0,337
	50	50	72,0	28,0	610	0,340	0,290
	75	25	72,0	28,0	461	0,260	0,220
	100	-	71,5	28,5	298	0,164	0,146

\* КУ – каменный уголь;

УМ – углеродсодержащий материал;

НК – нефтяной кокс;

УСК – угольная смоляная композиция;

$$S_{\text{ВЕТ}} = -7,016 \cdot \omega_{\text{КЭС-2}} + 856,100 R^2 = 0,9971 \quad (1)$$

$$W_0 = -0,0037 \cdot \omega_{\text{КЭС-2}} + 0,484 R^2 = 0,9943 \quad (2)$$

$$V_{\text{ми}} = -0,0034 \cdot \omega_{\text{КЭС-2}} + 0,409 R^2 = 0,9925 \quad (3)$$

$$S_{\text{ВЕТ}} = -5,488 \cdot \omega_{\text{КЭС-1}} + 856,100 R^2 = 0,9951 \quad (4)$$

$$W_0 = -0,0029 \cdot \omega_{\text{КЭС-1}} + 0,484 R^2 = 0,9858 \quad (5)$$

$$V_{\text{ми}} = -0,0026 \cdot \omega_{\text{КЭС-1}} + 0,409 R^2 = 0,9950 \quad (6)$$

где  $\omega_{\text{НК}}$  – содержание пыли нефтяного кокса в составе угольной основы, %;

$W_0$  – предельный объем сорбционного пространства, см<sup>3</sup>/г;

$V_{\text{ми}}$  – объем микропор, см<sup>3</sup>/г;

$S_{\text{ВЕТ}}$  – Удельная площадь поверхности по БЭТ, м<sup>2</sup>/г;

$R^2$  – коэффициент детерминации

Для проверки гипотезы и подтверждения возможности использования разработанных регрессионных уравнений были получены образцы ГАУ с содержанием нефтяного кокса 15 и 65 мас. % от общей массы угольной основы активированного угля. Проведено сравнение рассчитанных по уравнениям (1) - (6). Отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет порядка 2%. Таким образом, разработанные эмпирические уравнения позволяют с достаточно высокой точностью прогнозировать

характеристики получаемых на основе нефтяного кокса ГАУ, в зависимости от его содержания в угольной основе.

Для образцов ГАУ с использованием нефтяного кокса КЭС-2 рассчитан вклад каждого компонента в развитие объема сорбционных пор. Результаты представлены на Рисунке 8.

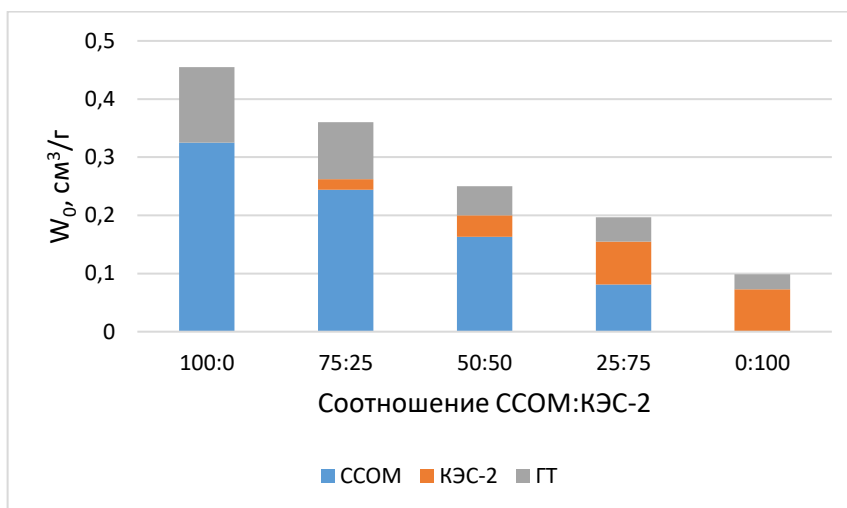


Рисунок 8 - Изменение объема сорбционного пространства в образцах ГАУ в зависимости от состава УСК

Наибольший вклад связующего в развитие  $W_0$  образцов ГАУ наблюдается при использовании в качестве углеродной основы каменного угля марки ССОМ. Введение в состав композиции нефтяного кокса приводит к снижению роли связующего в развитии сорбционного пространства. Значительную роль в развитии сорбционного пространства при получении ГАУ играет каменноугольная составляющая, причем наблюдается прямолинейная зависимость от содержания каменного угля в составе углеродсодержащего материала. Это может указывать на то, что при термической обработке композиции, состоящей из каменного угля и нефтяного кокса, компоненты углеродного материала не взаимодействуют друг с другом и не образуют единую структуру.

При сравнении дифференциальных кривых по распределению пор по размерам, результаты исследований, приведенные в Таблице 3 показывают, что активированный уголь, полученный на основе композиции ССОМ и нефтяного кокса аналогичен по характеру пористой структуры промышленным активированным углям, объемы их сорбционных пор с радиусом в диапазоне от 1,0-4,0 нм близки. При этом отмечается, что в промышленных образцах сорбента преобладают поры с радиусом менее 1,0 нм, при их соотношении к порам с радиусом 1,0-2,0 нм близким к 4:1, а введение в композицию

нефтяного кокса смещает это соотношение в сторону пор с радиусом 1,0-2,0 нм и делает его приближенным к 3:1.

Таблица 3 – Вклад отдельных компонентов распределение объема пор по их размерам

Образец	Объем пор, см <sup>3</sup> /г с радиусом пор, (нм)			
	Менее 1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	3,0-4,0
КЭС-1	0,150	0,028	0,008	0,008
КЭС-1 и ССОМ	0,337	0,100	0,010	0,010
ССОМ	0,415	0,115	0,005	0,002

В результате проведенных исследований показана взаимосвязь характеристик пористой структуры получаемых образцов ГАУ и содержания в составе углеродного материала продуктов нефтехимической переработки. Полученные данные позволяют с достаточно высокой точностью прогнозировать характеристики пористой структуры ГАУ, получаемых на основе нефтяного кокса.

Применение нефтяных продуктов для подшихтовки к каменному углю марки ССОМ позволяет получать гранулированные активированные угли, не уступающие по своим свойствам, промышленно выпускаемым ГАУ, при этом делая производство экономически более эффективным, без изменения основной аппаратуры действующих производств.

Активированный уголь, полученный на основе композиции каменного угля марки ССОМ и нефтяного кокса не уступает, по основным характеристикам пористой структуры, промышленным углеродным сорбентам на традиционной основе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Доказана принципиальная возможность вовлечения нефтяных коксов и тяжелых продуктов нефтепереработки (гудроны с установок АВТ, легкий и тяжелый газойли коксования) и их композиций в качестве сырьевых компонентов для получения дробленых и гранулированных активных углей. Установлено, что применение смеси гудрона с установки АВТ-1 и легкого газойля коксования с установки УЗК (Г1/Л10 - вязкость 0,527 Па·спри 60°C, и коксуемость 11,57%) позволяет получать ГАУ не уступающие по величине удельной площади поверхности сорбента, по сравнению с промышленными образцами из традиционного сырья (ССОМ) полученными с использованием в качестве связующего коксохимическую и лесохимическую смолы.

2. Установлено, что влияние на выход ГАУ - незначительное, он колеблется в пределах 26-33%. При этом, очевидно, что связующее влияет на удельную поверхность в пределах 18%, в производственном масштабе это может оказать значительный эффект. КХС имеет наиболее положительное влияние на рост удельной поверхности, при этом часть жидких нефтепродуктов и их смесей, таких как Гудрон-1 и Смесь Г1/Л10 оказывают большее влияние на данный показатель, чем ЛХС.

3. Исследовано влияние параметров процесса термической обработки нефтяного кокса на характеристики пористой структуры получаемого дробленного активированного угля. Показано, что двух стадийная термическая обработка нефтяного кокса КЭС-1 при условиях:

I стадия – карбонизация в инертной атмосфере при температуре 700°C, в течении 180 минут;

II стадия – активация в атмосфере перегретого водяного пара при температуре 800°C, в течении 90 минут, является оптимальной для получения ДАУ (предельный объем адсорбционного пространства для образцов, активированных после предварительной карбонизации достигает значения 0,2644 см<sup>3</sup>/г, из которых 0,1834 см<sup>3</sup>/г могут быть отнесены к микропорам. Площадь поверхности микропор возрастает до 516 м<sup>2</sup>/г).

4. Установлена зависимость изменения удельной поверхности по БЭТ ДАУ из нефтяных коксов КЭС-1 и КЭС-2 от условий их получения, что позволяет целенаправленно регулировать процесс для производства сорбента с заданными характеристиками.

5. Исследована возможность получения гранулированных активированных углей с использованием в качестве связующего жидких продуктов нефтепереработки, а в качестве углеродсодержащего материала – нефтяного кокса. Установлено, что выходы ГАУ, при

использовании смесевой угольной основы, близки друг к другу и находятся на уровне 35%, при условиях активации полупродукта, карбонизированного при 500 °С, а при ужесточении условий карбонизации до 700 °С наблюдается снижение выхода ГАУ до 15-20% при использовании КЭС-1 и КЭС-2. Выход продукта с включением в угольную смесь кокса КЭЛ-1 остается неизменным, следовательно на данный уголь влияния температурных условий карбонизации не установлено. Технологические параметры активации – температурный режим 800°С, время активации 45 минут.

6. Исследована возможность замены части традиционно используемого каменного угля в составе композиции ГАУ. Установлена прямолинейная зависимость между характеристиками пористой структуры и количеством введенного нефтяного кокса, что позволяет прогнозировать развитие пористой структуры ГАУ при регулировании состава углеродсодержащей композиции. Полученный на комбинированной основе активированный уголь (пропорция ССОМ не уступает по пористой структуре сорбентам на традиционной основе, поскольку сохраняет суммарный объем пор с радиусом в диапазоне от 1 до 4 нм. При этом отмечается, что в промышленных образцах сорбента преобладают поры с радиусом менее 1,0 нм, при их соотношении к порам с радиусом 1,0-2,0 нм близким к 4:1, а введение в композицию нефтяного кокса смещает это соотношение в сторону пор с радиусом 1,0-2,0 нм и делает его приближенным к 3:1.

7. Разработаны эмпирические уравнения, позволяющие с достаточно высокой точностью прогнозировать характеристики пористой структуры ГАУ, получаемых на основе нефтяного кокса, в зависимости от его содержания в угольной основе. Применение продуктов нефтепереработки в качестве компонентов сырья для получения гранулированных активированных углей позволяет получать продукцию, не уступающую по своим свойствам промышленно выпускаемым сорбентам на базе традиционного каменноугольного сырья.

$$SBET = -7,016 \cdot \omega_{КЭС-2} + 856,100 \quad (4.1)$$

$$W0 = -0,0037 \cdot \omega_{КЭС-2} + 0,484 \quad (4.2)$$

$$V_{ми} = -0,0034 \cdot \omega_{КЭС-2} + 0,409 \quad (4.3)$$

$$SBET = -5,488 \cdot \omega_{КЭС-1} + 856,100 \quad (4.4)$$

$$W0 = -0,0029 \cdot \omega_{КЭС-1} + 0,484 \quad (4.5)$$

$$V_{ми} = -0,0026 \cdot \omega_{КЭС-1} + 0,409 \quad (4.6)$$

8. Показана возможность формирования технологических карт процесса получения ГАУ, позволяющих прогнозировать качество, получаемых АУ с использованием нефтяного кокса по технологическим параметрам. Это позволит управлять

технологическим режимом процесса таким образом, чтобы получать активированные угли с заданными характеристиками.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих научных трудах:**

**в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:**

1. Фарберова, Е.А. Исследование возможности переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в углеродные сорбенты / Е.А. Фарберова, А.С. Максимов, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов, Е.А. Тиньгаева, В.А. Стрелков // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2021. – №4. – С. 92-99.

2. Стрелков, В.А. Исследование возможности замены каменноугольного сырья на нефтяное при получении гранулированных активированных углей / В.А. Стрелков, Е.А. Першин // Вестник технологического университета. – 2023. – №4. – С. 48-52.

3. Стрелков, В.А. Исследование возможности использования нефтяного кокса в производстве дробленых углеродных сорбентов / В.А. Стрелков, Е.А. Першин, Е.А. Фарберова, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2023. – №1. – С. 249-254.

**в иных изданиях:**

4. Стрелков, В.А. Влияние характеристик связующих на параметры пористой структуры гранулированных активных углей на базе нефтяных коксов / В.А. Стрелков, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов, А.Д. Чучалина, А.В. Шнейдер, Д.В. Локтеев, Н.Д. Кифель // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2021. – №1. – С. 66-81.

**в патентах:**

5. Пат. № 2799322 Российская Федерация, МПК C01B32/33, C01B32/336, C01B32/342, B01J20/20, C02F1/28. Способ получения дробленого активированного угля / Фарберова Е.А., Першин Е.А., Тиньгаева Е.А., Першина М.В., Стрелков В.А., Ширкунов А.С., Ходяшев Н.Б.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (RU). – 2022130011, заявл. 18.11.2022; опубл. 04.07.2023, Бюл. №19.

6. Пат. № 2798609 Российская Федерация, МПК C01B32/318, C01B32/384. Композиция для получения гранулированного активированного угля / Стрелков В.А., Ширкунов А.С., Фарберова Е.А., Рябов В.Г., Першин Е.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего

образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (RU). – 2022133315, заявл. 19.12.2022; опубл. 23.06.2023, Бюл. №18.

**в материалах научных конференций:**

7. Ширкунов А.С. Применение активных углей на основе нефтяного кокса для очистки абсорбентов блоков удаления кислых газов нефтеперерабатывающих предприятий/ А.С. Ширкунов, В.А. Стрелков, В.Г. Рябов, Т.А. Роздяловская, А.В. Буркова // XV Научно-практическая конференция «Актуальные задачи нефтехимического комплекса», итогового заседания технологической платформы «Глубокая переработка углеводородных ресурсов» и I Научной школы молодых учёных «Низкоуглеродные энергоносители и продукты нефтегазохимии». М : Изд-во РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2023. – с. 193-195.

8. Стрелков, В.А. Получение активированных углей из нефтяного кокса путем физической активации/ В.А. Стрелков, И.А. Авхачева // Развитие науки: материалы конкурса исследовательских работ на английском языке. Пермь: [б. и.], 2020. с. 13-15.

9. Стрелков, В.А. Производство дробленых активных углей на основе нефтяного кокса/ В.А. Стрелков, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов, А.Д. Чучалина // Международная конференция «Научно-технические вопросы освоения Арктики 2020: настоящее и будущее».