

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ПЕРМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



*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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Рябов Валерий Германович

Уфа – 2024

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. СОСТАВ, СТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ.....	14
1.1 Общие сведения об углеродных сорбентах.....	14
1.2 Получение активированного угля из альтернативных видов сырья.....	19
1.2.1 Структура и свойства ископаемых каменных и бурых углей.....	23
1.2.2 Структура и свойства нефтяного кокса.....	27
1.3 Связующие, применяемые в производстве гранулированных активированных углей.....	30
1.4 Технологические принципы обработки углеродсодержащего сырья в углеродные адсорбенты.....	33
1.5 Пористая структура углеродных адсорбентов и процесс ее развития в ходе термообработки.....	37
Выводы по главе 1.....	42
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Объекты исследования.....	43
2.1.1 Исследование твердых продуктов нефтепереработки в качестве потенциального сырья для получения углеродных сорбентов.....	43
2.1.2 Исследование жидкофазных продуктов нефтепереработки в качестве потенциального сырья для получения углеродных сорбентов.....	46
2.2 Методы исследований.....	53
2.2.1 Определение выхода летучих веществ в углеродных материалах.....	53
2.2.2 Определение содержания влаги в сорбентах.....	53
2.2.3 Определение истинной плотности сорбентов.....	54
2.2.4 Определение фазового состава коксов.....	55
2.2.5 Определение зольности.....	55
2.3. Методика подготовки образцов и проведения эксперимента.....	56
2.3.1. Методика подготовки сырья для получения активированных углей.....	56

2.3.2. Методика подготовки связующих для получения гранулированных углей.....	56
2.3.3 Методика проведения карбонизации.....	57
2.3.4. Методика проведения активации.....	57
2.4 Методика определения параметров пористой структуры.....	51
2.4.1 Изотермы адсорбции.....	61
2.4.2 Определение удельной площади поверхности пористых материалов по методу БЭТ.....	61
2.4.3 Определение предельного объема адсорбционного пространства.....	62
2.4.4 Определение объёма микропор по методу Дубинина-Радушкевича.....	63
Глава 3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЯ ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДРОБЛЕННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА НА КАЧЕСТВО ГОТОВЫХ СОРБЕНТОВ...	64
3.1 Влияние процесса карбонизации на свойства сорбентов.....	64
3.2 Влияние параметров активации на получение дробленых активированных углей на базе нефтяного кокса.....	67
3.3 Исследование сорбентов, полученных в процессе активации предварительно карбонизованных коксов.....	73
Выводы по главе 3.....	85
Глава 4. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЯ ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА НА КАЧЕСТВО ГОТОВЫХ СОРБЕНТОВ.....	86
4.1 Подбор рецептур связующих на основе остаточных нефтепродуктов для производства ГАУ.....	86
4.2 Подбор сырья для угольно-смоляной композиции на основе нефтепродуктов для формования гранул.....	92
4.3 Анализ влияния состава угольной основы на характеристик гранулированных активированных углей.....	94

4.4 Анализ влияния связующего на характеристики гранулированных активированных углей.....	115
Выводы по главе 4.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	158

## ВВЕДЕНИЕ

### **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 [1] 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 [2], 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 [3].

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 [4].

Поскольку описанная стратегия распространяется на все отрасли промышленности, национальная нефтеперерабатывающая отрасль идет по пути увеличения эффективности квалифицированного применения ископаемого сырья (глубины переработки нефти), а также к росту эффективности сточки зрения маржинальности производственных линий [5, 6]. 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 объёмы производства ввиду широкой распространённости процесса коксования, а также сравнительно низкая стоимость [7]. В то время, как закупочная цена на традиционное сырьё 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**

Значительный вклад в развитие теории формирования пористой структуры углеродных сорбентов внесли отечественные ученые: М.М. Дубинин, Л.В. Радужкевич, Г.Ф. Стекли и др. Их исследования описывают теорию заполнения микропор и распределения микропор по размерности.

Применение углеродных сорбентов затрагивает большое количество сфер деятельности человека (водоподготовка, химическая промышленность, газоочистка, медицина), при этом спрос на угли постоянно растет, что заставляет искать способы оптимизации затрат на получение данного продукта. 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. Помимо этого, известно большое количество работ, описывающих получение активного угля из широкого спектра материалов.

Несмотря на накопленные знания о процессе получения углеродных сорбентов с применением продуктов нефтепереработки и нефтехимии, дальнейшее развитие этих технологий невозможно без решения задачи теоретического описания взаимного влияния сырьевых компонентов друг на друга и формирование

пористой структуры в готовом сорбенте. При этом на текущий момент не решена задача создания основ технологии получения активного угля из нефтяного кокса в качестве сырьевых компонентов.

### **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°C) 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**

1. 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 «Development of science» (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: 3 статьи 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.

# Глава 1 СОСТАВ, СТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

## 1.1 Общие сведения об углеродных сорбентах

Углеродные адсорбенты (активированные угли) – группа сорбентов с высокой молекулярной массой и содержанием углерода более 90%, обладающих селективно сорбировать вещества вне зависимости от их фазового (жидкофазного или газофазного) состояния. Углеродные сорбенты обладают развитой удельной площадью поверхности при этом имеют широкое распределение пор по размерности [8, 9].

Согласно классификации, поры в сорбентах можно разделить на макропоры (с эквивалентным радиусом  $r$  больше 100-200 нм), мезопоры ( $1,5-1,6 < r < 100-200$  нм), и микропоры ( $r$  менее 1,5-1,6 нм), при этом структура сорбента содержит микропоры двух видов: супермикропоры ( $0,6-0,7 < r < 1,5-1,6$  нм) и ультрамикропоры ( $r$  менее 0,6-0,7 нм). Данная классификация основана на капиллярных явлениях и механизмах адсорбции, протекающих в порах.

Существует большое количество высокопористых материалов из углеродсодержащего сырья (угли, графитные ткани, кокс и т.д.), но главное отличие активированного угля - это присутствие в его строении пор наименьших размеров (микропоры и супермикропоры). С другой стороны, известно существование материалов, обладающих относительно высокой удельной поверхностью за счёт мелкодисперсной системы, при этом не относящихся к группе микропористых сорбентов ввиду отсутствия пор в структуре (например, технический углерод – удельная площадь поверхности около 120 м<sup>2</sup>/г). Подобные вещества выделяют в самостоятельную группу углеродных материалов, не относящихся к микропористым адсорбентам. Микропоры и супермикропоры имеют определяющее значение для адсорбции, поскольку являются основными поглотителями примесей из смесей газов, жидкостей и паров [10]. Это обусловлено количеством адсорбирующих пор и развитой поглощающей поверхностью,

величина которой варьируется в диапазоне ~ 400-1400 м<sup>2</sup>/г. От максимальной удельной площади поверхности, которая возможна при конденсации ароматического углерода в плоской ленточной структуре (2630 м<sup>2</sup>/г), это составляет 14 – 56 %, в этом случае значение объема микропор внутри типичного образца суммарно составляет от 0,2 до 0,6 см<sup>3</sup>/г. Суммарный объем пор выше 1,3 см<sup>3</sup>/г это редкий случай [11, 12].

В углеродных структурах возможно присутствие пор различного вида, углеродные микропористые сорбенты не являются исключением. Промышленные активированные сорбенты обладают мезопорами с типичным общим объемом 0,04-0,20 см<sup>3</sup>/г и удельной площадью поверхности скелета до 100 м<sup>2</sup>/г. В некоторых лабораторных образцах показатель объема достигает 0,7 см<sup>3</sup>/г [13], а удельная площадь поверхности скелета – 200-450 м<sup>2</sup>/г.

Мезопоры практически не вовлечены в процессы сорбции газов и паров ввиду своих относительно крупных размеров, но это позволяет увидеть их эффективность в процессе сорбирования молекул веществ с относительно крупными размерами из растворов. Кроме того, мезопоры принимают участие в процессах катализа, протекающих на поверхности раздела фаз (активный уголь-раствор). Самые крупные представители пор (макропоры) в строении сорбентов из углеродных материалов, также не вовлечены в сам процесс сорбции, ввиду низкой удельной площади поверхности скелета (менее 2,0 м<sup>2</sup>/г). Их основное предназначение - это транспортировка адсорбата к микропорам внутри адсорбента [10]. Несмотря на это, данные поры необходимы в процессе хемосорбции и катализа, так как являются емкостными зонами в структуре адсорбента [14-17]. Они важны для хранения раствора из ацетилен-ацетона, при использовании сорбента в качестве наполнителя ацетиленовых баллонов.

В результате теоретического анализа большого объема данных, полученных при изучении паров различных веществ в состоянии равновесной адсорбции, М.М. Дубинин вывел универсальное, для микропористых сорбентов, уравнение изотермы адсорбции, известное как уравнение Дубинина-Радушкевича [18], основанное на связи величины адсорбции от условий протекания процесса

(температуры и равновесного относительного давления), свойств сорбента (объем микропор и энергия адсорбции), физико-химических констант адсорбируемого вещества (давления насыщенных паров и мольного объема). Дубинин модернизировал теорию адсорбции Поляни, назвав её теорией объемного заполнения микропор (далее ТОЗМ), созданная теория способна объяснить адсорбцию (газов или паров) на активированных углях.

Объем микропор является основным параметром, характеризующим эффективность сорбента, поскольку процесс адсорбции представляет собой заполнение адсорбционного пространства. В микропорах, адсорбционные поля противоположных стенок взаимодействуют друг с другом, что провоцирует рост сорбционных сил во всей пористой структуре.

Результаты оценки размера микропор Дубининым и Плавником, показали, что микропоры углеродных сорбентов, таких как активированные угли, обладают щелевидной формой с ограниченными боковыми размерами [19, 20].

Построенные в координатах линейного уравнения Дубинина-Радушкевича изотермы адсорбции, имеют нехарактерные отклонения от линейности для некоторых систем адсорбат - адсорбент. Данное отклонение обусловлено, чаще всего неоднородностью микропористой структуры или стерическим эффектом части микропор, что затрудняет перемещение крупных молекул в процессе адсорбции.

Развивая ТОЗМ, Дубинин и Астахов предложили применить распределение Вейбула для определения объема заполненных микропор ( $W/W_0$ ), как итог уравнение адсорбции на сорбентах с микропорами стало более обобщенное.

Распределение пор у активированных углей достаточно широко, что позволяет аппроксимировать изотермы адсорбции двучленным уравнением Дубинина-Радушкевича, характеризующим две однородные микропористые структуры с параметрами  $W_{o1}$  и  $E_{o1}$  и соответственно  $W_{o2}$  и  $E_{o2}$  [21]. Это уравнение стало отправной точкой для разделения микропор сорбентов по размерности на крупные супермикропоры ( $0,6-0,7 < x < 1,5-1,6$  нм) и ультрамикропоры ( $x < 0,6-0,7$  нм).

Стёкли и Дубинин [18] допустили, что микропоры формируются хаотично, однако распределение их размеров обладает определенной зависимостью, а значит может быть описано уравнением.

В работе [21] представлена связь энергии сорбции бензола и размерности микропор. А в источнике [22] подтверждается, что описанные выше зависимости описывают изотермы адсорбции для определенных веществ с высокой точностью (бензол, этилхлорид, тетрахлорид углерода и др.).

Следовательно, для широкого спектра веществ возможно оценить адсорбционные свойства активных углей используя параметры структуры активного угля, рассчитанные из изотерм адсорбции стандартных паров бензола и уравнения ТОЗМ. Определение параметров по адсорбции бензола не единственный способ, применяют и другие вещества, например, йод, при этом иногда результаты имеют значительное расхождение [23, 24].

В ходе развития теории, в источниках [25] предложено уравнение равновесной адсорбции паров, которое отклоняется от гауссова распределения по микропорам (идеальный случай), а из несимметричного логарифмически нормального распределения более типичного для твердых тел. Преимущества указанной модели распределения объема микропор по характеристической энергии адсорбции, а именно её точность выявляются при описании адсорбции паров многих веществ, не только паров бензола. В области малых давлений ( $p/p_s < 0,01$ ) обеспечивается наиболее высокая точность расчета, что особенно важно с практической точки зрения.

Каменные и бурые угли [26], торф, лигнин обладают пористостью, при этом обладают низким объёмом микропор, как и значительная часть природных углеродсодержащих ископаемых материалов. Приблизительно 5% пор древесного угля, имеющего довольно высокую общую пористость (на уровне 70%), приходится на микропоры. В приведены примеры, объема микропор 0,04-0,06 см<sup>3</sup>/г и 0,02-0,10 см<sup>3</sup>/г для торфа и углей различной природы соответственно.

Микропористость исходных углей является зоной с низкой электронной плотностью между макромолекулами, соединенными боковыми связями [27].

Поверхность микропор, состоит из содержащих полярную функциональность молекул, а также зависит от степени углефикации. Максимальная удельная поверхность, для данного материала, наблюдается у поздней стадии метаморфизма углей (тощие и антрациты), а также у «молодых» углей (длиннопламенные, бурые). Наименьшей удельной поверхностью обладают угли с содержанием углерода 80-85 % (средней степени углефикации).

У исходных углеродсодержащих ископаемых пористость мало доступна многим адсорбатам и имеет низкую степень развития, что является движущей силой поиска вариантов ее увеличения с целью получения высококачественных микропористых адсорбентов из углеродсодержащего сырья. У многих авторов, например, отмечается что получение углеродных адсорбентов возможно из большого спектра материалов, которые содержат в своём составе сложные органические соединения в различном количестве, важна способность при определенных температуре и давлении образовывать твердый остаток из углерода с развитой микропористой системой.

В промышленности сырьём для получения углеродных сорбентов чаще всего являются каменные и бурые угли [28]. Все больше материалов публикуется на темы, связанные с расширением сырьевой базы активных углей, где в качестве основы исходного материала используются бутадиен-стирольные массы, азотсодержащие полимеры, фенолоформальдегидные и фурфурол-альдегидные смолы, нередко в качестве сырья применяют активированные угольные ткани и волокна [29, 30]. Сорбенты на основе карбидов металлов и металлоидов, имеют существенные отличия в структуре от остальных материалов [31]. Активно набирает популярность синтез композиционных сорбирующих материалов [32-34] на основе технического углерода, что даёт возможность производить углеродный сорбент с монораспределением мезопор [35], размер которых зависит от диаметра частиц технического углерода [36].

## 1.2 Получение активированного угля из альтернативных видов сырья

На текущий момент известны ряд лабораторных и производственных процессов, позволяющих получать, практически из любого углеродного сырья, углеродные сорбенты. Однако, имеется ряд характеристик сырьевых компонентов, которыми они должны обладать, чтобы применяться в качестве промышленных. К ним можно отнести высокая доступность сырья, как с точки зрения логистики, так и точки зрения себестоимости, объем добычи (производства), постоянство качественных свойств. В настоящее время, каменные угли являются основным сырьевым компонентом производства углеродных сорбентов, но их стоимость относительно высока для сырьевой основы, поэтому задача по поиску альтернативы остаётся актуальной.

Высокие требования к готовым сорбентам, обуславливают скрупулезный подход к выбору сырья для производственной линии. Например, согласно ГОСТ 32349-2013 «Угли каменные и антрациты Кузнецкого и Горловского бассейнов для технологических целей. Технические условия» сырье должно отвечать требованиям, отмеченным в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Нормы показателей качества обогащенных и необогащенных углей для изготовления активных углей

Марка угля	Зольность, %, не более	Массовая доля общей влаги в рабочем состоянии топлива, %, не более	Массовая доля общей серы, %, не более	Выход летучих веществ, %, не более	Массовая доля кусков размером менее нижнего предела в классе крупности, %, не более
СС (ЗСС)	6,0	9,0	0,5	23,0	15,0
Т	6,0	9,0	0,5	18,0	15,0

По таким показателям, как «зольность» и «выход летучих веществ», нефтяные коксы обычно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к качеству сырья для производства активных углей. Превышение доли влаги в нефтяных коксах не является критичным, так как может быть скорректировано сушкой материалов. Повышенное содержание серы в нефтяных коксах, вероятно, скажется на качестве получаемых угольных сорбентов. Но доля этого фактора будет незначительной, что подтверждается примерами успешного использования нефтяных коксов для получения углеродсодержащих сорбентов.

В следствии чего, исследователи продолжают искать другие рациональные [37] способы получения активированного угля из твердых продуктов нефтепереработки. Сопоставив нефтяной кокс с традиционным сырьем [38], как с конкурирующим в промышленном масштабе [39], то нефтяное сырье имеет явное преимущество, поскольку обладает большим объемом производства и постоянством качества ключевых свойств, что дает возможность контролировать процесс получения сорбента [40, 41].

В исследовании [42] при получении активного углеродного материала в качестве исходного сырья использовался нефтяной кокс, полученный из гудрона Западно-Сибирской нефти и тяжелой смолы пиролиза.

Качественные показатели использованного сырья приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристики сырьевых компонентов процесса коксования

Показатель	Гудрон (Г) Западно- Сибирской нефти	Тяжёлая смола пиролиза (ТСП)
Плотность при 20 °С, г/дм <sup>3</sup>	1002	1045
Зольность, мас. %	0,140	0,095
Содержание общей серы, мас. %	2,57	0,20
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	403,7	4,6

Температура вспышки в открытом тигле, °С	284	125
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	15,9	10,5

Отмечается, что зольность коксов из ТСП составляет 0,059 мас. %, это значительно отличается от коксов из гудрона, где данный показатель равняется 0,420 мас. %. В части наличия серы в коксе, в гудроне и ТСП этот показатель равняется 0,52 и 0,17 мас. %, соответственно.

Существуют угли, получаемые компаундированием нефтяного и традиционного сырья, в состав которого входит 70-90% нефтяного кокса и 10-30% каменноугольного пека в качестве связующего [38]. Известен гранулированный активированный уголь, содержащий: 50-70% нефтяного кокса, 10-40 % смеси битуминозного и бурого угля в соотношении 3:1 и 5-20% связующего, 0,5-10% активирующего агента. В качестве связующего используются каменноугольный, нефтяной пеки или крекинг-остатки, в качестве активирующего агента – гидроксиды щелочных металлов. Получаемые гранулированные активированные угли обладают суммарным объемом пор 0,35-0,42 см<sup>2</sup>/г и площадью удельной поверхности 845-933 см<sup>2</sup>/г [43]. В исследовании [44] представлен гранулированный активированный уголь, содержащий смесь порошка нефтяного кокса (59 мас. %), нефтяного связующего (24 мас. %) и добавок – карбоксиметилцеллюлозы (6 мас. %) и воды (11 мас. %). Полученный гранулированный активированный уголь предназначен для решения экологических задач. Основным недостатком сорбента является сложная технология получения составляющих компонентов и активированного угля в целом, что сильно увеличивает его себестоимость.

Активированные угли возможно получать из различного сырья с высоким содержанием углерода в некарбонизованном виде, в форме кокса (пример нефтяной кокс) или в форме углей. Ключевой процесс в получении АУ – активация, она заключается в термической обработке материала в определенной атмосфере (как правило пар), результатом такой обработки является рост удельной поверхности материала за счет образования новых и роста имеющихся щелей в теле сырья.

Существуют два различных способа активации углей – физический и химический. При химической активации используют дополнительную реагентную обработку с целью увеличения скорости роста удельной поверхности. В роли реагентов чаще всего выступают неорганические кислоты и щелочи.

Применение активированных углей, как правило связано с поглощением токсичных веществ, при этом данное поглощение может происходить эффективно практически из любых сред – газы, жидкости, почва. Рост спроса на углеродсодержащие сорбенты, требует увеличения производительности предприятий и одновременно расширения сырьевой базы, в то же время остро стоит вопрос утилизации органических отходов, например, соломы в сельскохозяйственной промышленности. С одной стороны проблемы взаимоисключающие, но в таком случае требуется отдельная разработка технологии производства и возможная реконструкция существующих предприятий, такой процесс может занимать достаточно длительное время. В источнике [45] впервые предложен способ производства активного угля из рапсовой соломы (РАУ).

Известны методы получения активных углей из разнообразных сельскохозяйственных растительных отходов (соломы), для применения в различных агро-, био-, нанотехнологиях, детоксикации (ремедиации) почв, в ветеринарии и животноводстве, а также процессах защиты окружающей среды [46].

Субпродукты процессов производства и переработки зерновых и другого растительного сырья, на сегодняшний день, в 95% случаях не имеют экономически эффективного применения. Однако, известны исследования, где описывается потенциал применения данных субпродуктов, как потенциальных компонентов сырья для производства активированных углей, с точки зрения расширения сырьевой базы и эффективности использования [47].

Вторичные продукты сельскохозяйственной промышленности имеют значительный выход, что может послужить толчком для их применения в качестве сырьевых компонентов процесса получения активированного угля. Исследованы

способы получения ДАУ, но для производства ГАУ данное сырье трудноприменимо [48].

Приводятся результаты исследований по обоснованию эффективности утилизации отходов по переработке косточковых плодовых культур с целью получения ценного сырья (косточкового порошка из скорлупы для производства активированного угля, наполнителей специальных клеев для литейного дела, ядрового растительного масла, выжимок ядер после отгонки масла, используемых в кондитерской промышленности, и бензальдегида) [49].

### **1.2.1 Структура и свойства типичных сырьевых компонентов для производства активных углей**

Несмотря на относительно высокую стоимость каменноугольного сырья, значительные объемы активированного угля, производимого в России, получают именно из данного типа материала [50].

Содержание летучих веществ в каменных углях варьируется в широком диапазоне значений, как и значения толщин пластического слоя. Данные различия позволяют классифицировать угли на различные группы. Показатели степени старения или метаморфизма являются примером градации сырья для производства углеродных сорбентов.

Повышенное содержание летучих свидетельствует о низкой склонности к спекаемости (характерно для молодых углей). Чем ниже содержание летучих компонентов, тем больше толщина пластического слоя и, как следствие, степень старения (наблюдается для жирных углей). С точки зрения качества, наиболее подходящим сырьем для получения активированных углей является антрацит, ввиду отсутствия пластического слоя и низкого содержания летучих.

Степень старения сказывается на структуре и элементном составе угля, а именно на органической массе угля (ОМУ) и содержании в ней углерода. Аморфные включения характерны исключительно для сырья и полностью отсутствуют в карбонизованном и активированном углях. Содержание аморфных

структур значительно различается для каждого типа сырья: у антрацита доля аморфных структур на уровне 0,1 и ниже, что является минимальным значением, тогда как в сырье иного качества данный показатель может достигать до 0,3-0,4 от их массы [51].

В источниках [52, 53] приводится основная информация о структуре углей. По элементному составу ОМУ выделяют три типа структуры: открытую (1), жидкообразную (2) и антрацитовую (3). Содержание углерода в долях: менее 0,85, 0,85-0,91, и более 0,91 соответственно. Содержание поперечных связей в структуре, для связи слоев снижается в ряду 1-2-3, аналогичная зависимость прослеживается и по аморфности углей. Из приведенных данных можно сделать вывод о размерах и количестве пор – например, у антрацита в структуру включено большое количество пор малого размера. Данные выводы подтверждаются исследованиями.

Переход между структурами не является скачкообразным, поэтому не исключено наличие двух структур в одном образце. Пористость угля, удельная площадь поверхности и, как следствие, удельная емкость по различным продуктам являются величинами, сильно зависящими от структуры. Минимальными значениями пикнометрической плотности (по гелию) и удельной емкости (по аргону или углекислому газу) обладают угли со структурой 2. Одним из самых значимых аспектов, влияющих на качество карбонизата и конечного продукта, является структура сырья, это проявляется в пористой структуре адсорбента. Как сам продукт, так его поры (размеры, формы) и механизм их образования зависят от структуры исходного сырья. При активации угля со структурой 1 образуются поры, имеющие продолговатую форму внутри зерен (мезопоры), уголь со структурой 2 образует губчатую (пенную) структуру пор (мезо-, микро- и макропоры), а в структуре 3 происходит образование щелевидных микропор.

Степень метаморфизма обратно пропорциональна суммарной пористости угля, но при этом наблюдается и иная зависимость роста объема пор недоступных для адсорбции бензола: от 5 до 12 % в зависимости от структуры. Стоит отметить, что степени метаморфизма сырья обратно пропорциональна прочность термически

обработанных продуктов, значением которой можно управлять за счёт температуры термической модификации [54].

Процесс деструкции углей разных стадий старения протекает по-разному. При оценке рентгенограмм [55], в углях с низкой степенью метаморфизма происходит образование межструктурных связей за счёт деструкции (на ранней стадии до 400 °С) групп с содержанием атома кислорода, после указанной температуры наступает основная стадия, где образование жидкофазных продуктов минимально, вследствие чего система отвердевает за счет отсутствия перехода в пластическое состояние. Это означает, что будущие термические процессы происходят в твердой структуре, где образуется пористый кокс, имеющий значительные показатели твердости и хрупкости. Средняя степень старения у углей перенаправляет процесс деструкции, кристаллизация происходит через сконцентрированные в структуре ароматические соединения, находящиеся в жидкофазном состоянии, образующиеся в ходе нагрева образца. Происходит перекристаллизация с образованием ароматических слоев с высокой степенью упорядоченности. Угли на высокой стадии старения (антрацит) претерпевают изменения в виде укрупнения кристаллитов, что сближает их структуру со структурой графита (предграфитовой). Таким образом, процесс их деструкции выглядит как плавный переход в объемную графитовую структуру.

Механизм деструкции характерен для каждой стадии старения, что обуславливает его изменение в процессе карбонизации. Каждое изменение структуры (переход к полукоксу или пластическому состоянию) угля влечет изменение механизма и, как результат, активности при проведении процесса термического окисления карбонизата. Склонность к процессу активации обычно возрастает в ряду структур от 3-й к 1-ой. Данный вывод подтверждается эмпирически для каменных углей различной природы [56-57].

Изменение активности в процессе термического окисления не всегда однозначно связано со структурой (степенью метаморфизма) сырья. Высокое содержание минеральных компонентов (в частности, глины) и затрудненный доступ ко всей поверхности образца отрицательно влияют на его активность.

Влияние данных показателей столь велико, что иногда способность к активации угля средней степени старения ниже антрацита. Не является исключением и возможность наличия иных примесей (например, солей калия или натрия) способных увеличить склонность карбонизата к процессу активации [58].

Негативное влияние на реакционную активность сырья со стороны минеральных частиц, неблагоприятно сказывается на адсорбционной и каталитической активностях готового продукта, ввиду значительного роста показателя зольности. Рост шлаковых образований - это основная отрицательная черта неорганических примесей [59]. Наличие данных примесей в сырье настолько критично, что их содержание прописывается в нормативно технической документации на сырьевые компоненты, предназначенные для производства активированных углей (ГОСТ 10355-76 и ГОСТ 8168-71).

Низкий уровень зольности не означает, что данное сырьё идеально подходит для процесса получения сорбентов, поскольку отражает индивидуальный показатель, а не комплексную оценку, позволяющую провести сравнительный анализ сырьевых потоков. В комплексной оценке определяется значительный набор параметров исходного сырья (выход конечного продукта, форма пор, их количество и размерность, плотность и пористость сырья, а также реакционная способность). Помимо данных параметров оценивается изменение экономических затрат на подготовку сырья и процессы получения продукции, что особенно важно при получении гранулированных сорбентов.

Процесс карбонизации подробно разбирается на примере бурого угля [60]. Нагрев образца производится до 600°C за 1 час (10°C в минуту), при этом сопровождается регистрацией термических кривых для определения температур структурных процессов, каждые 2 минуты производят отбор пробы твердого остатка с целью определения состава образца методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Эксперимент отразил три ключевые точки на дериватограмме (80°C, 420°C и 580°C), имеющие отклонения от прямой нагрева, температурные провалы свидетельствуют о групповых превращениях перекомбинацией связей как внутри молекул, так и между ними. По результатам ИК-спектра определились

изменения, происходящие в сырье, 80°C соответствует потеря кислородсодержащих (гидроксильных и карбоксильных), групп, при 420°C наблюдается точка разрыва связей в соединениях, 580°C – температура полукоксования, дающая начало выхода основного количества атомов кислорода из всего объема образца.

В ходе эксперимента установлено [61], что при деструкции угля в ходе карбонизации (пиролиза) происходит эвакуация летучих веществ из структуры сырья, перекристаллизация структуры в объемную, приводящую к изменению плотности на 7-8 %. При увеличении конечной температуры термической модификации до 800°C (при неизменной скорости нагрева) уплотнение угля увеличивается в 3-4 раза, относительно процесса, протекающего при температуре 600°C. Важно отметить, что пористость продукта имеет обратно пропорциональную зависимость от скорости нагрева, это связано с образованием газовых мешков в процессе интенсификации деструкции и выделения летучих.

На практике также применяют и смесевое сырье в различном соотношении, например, низкочольный уголь и полукокс в соотношении 1 : 2,5-6 [62].

### **1.2.2 Структура и свойства нефтяных коксов**

Нефтяной кокс – является побочным продуктом нефтепереработки. Процесс получения кокса (коксование) представляет собой нагрев тяжелых нефтяных остатков с целью частичного разложения сырья на светлые нефтепродукты. Образовавшийся кокс – является вторичным продуктом, состоящим более чем на 90% из углерода. Внешний вид кокса - это пористые куски, основное влияние на качество кокса оказывает непосредственно процесс его получения. Поры кокса заполнены газовой фазой или труднолетучей углеводородной фракцией. Кокс имеет различные классы качества в зависимости от достаточно большого количества характеристик.

Термолиз или жидкофазный крекинг - это старт процесса коксования, поскольку процесс идет за счет свободных радикалов, происходит ступенчатое

постепенное уплотнение сырья. Нефтяной кокс - это продукт последней стадии поликонденсации (уплотнения) сырья. Инициация процесса возможна только при достижении температуры выше 420 °С, данная степень нагретости дает старт рекомбинации ароматических радикалов, безусловно существует зависимость протекания процесса от температуры и сырьевых компонентов. Процесс ступенчатого уплотнения можно описать как постепенное увеличение содержания нерастворимых компонентов (карбенов и карбоидов) в исходном сырье. Происходит последовательная трансформация смолисто-асфальтных компонентов сырья в асфальтены и далее с течением времени протекания процесса в карбены и карбоиды. Естественно в процессе конденсации происходит рост степени ароматичности компонентов, также имеет место рост молекулярной массы, при этом все меньше становится набор реагентов, которые могут растворять получаемые соединения. Безусловно, процессы коксования направлены на рост степени извлечения светлых фракций из нефти, однако количество полученного кокса также существенно, и несмотря на значительное количество исследований в данной области, основные составляющие кокса (карбены и карбоиды) слабо изучены. Линейные молекулы карбенов растворимы в сероуглероде несмотря на высокую степень ароматичности, а вот карбоиды нерастворимы с существующих растворителях и имеют объемную структуру молекулы [63, 64].

Нефтяные коксы обладают различной структурой, игольчатые – из таких коксов получают графитирующиеся электроды, и точечная – встречается у коксов неспособных к графитизации. Зачастую основными характеристиками нефтяного кокса считается зольность, содержание серы и воды (каждый из них, как правило, около 3 мас. %), а также мех. прочность, содержание летучих, гранулометрический распределение. Особую ценность в промышленности представляет так называемый игольчатый кокс, который назван благодаря своей высокой структурированности и ярко выраженной анизотропии волокон [65].

В источниках [66] приводятся данные о параметрах оптимального сырья для получения игольчатого кокса, а также параметров технологического процесса. На основе проведенных исследований сделан вывод о том, что для производства

игольчатого кокса необходимо сырьё с повышенным содержанием ароматических углеводородов. А также приведены особенности эксплуатации установок замедленного коксования – основного процесса для получения продукции данного типа.

Зачастую, для получения более качественного АУ кокс подвергают предварительной термообработке [67]. Это позволяет облагородить сырьё за счет удаления газообразных и жидкофазных углеводородов и части гетероатомных соединений, а также эта процедура влияет на удельное электрическое сопротивление. Процесс предварительной термообработки фактически является прокаливанием в инертной среде, чтобы исключить горение сырья. Температурные условия процесса варьируются в пределах от 500°C до 2800°C. Выбор условий термообработки зависит от того, какой результат мы хотим получить на выходе процесса, а также природы и качества самого сырья.

Облагороженный кокс используется в различных отраслях. Значительная часть кокса применяется в металлургической промышленности, а именно производство алюминия где кокс применяется для производства электродов, хотя это не единственный способ применения высокоуглеродистого нефтяного сырья в металлургии. Кокс играет роль анода в процессе электролиза, позволяющего извлекать алюминий из рудного массива. В качестве альтернативного способа применения медная и никелевая промышленность применяет сульфидизаторы, роль которого предоставлена коксу. В качестве еще одного примера, можно привести процессы где синтезируют вещества в состав которых входит углерод, например, сероуглерод ( $CS_2$ ) или карбиды [68]. В черной металлургии кокс также используется в качестве добавок. Помимо всего прочего применение может связано и с менее тоннажными продуктами - абразивами, огнеупорными и коррозионностойкими изделиями [69].

В менее квалифицированном применении кокс можно встретить в качестве топлива, практически в любой отрасли [70]. Обычно это связано с невозможностью применить кокс в качестве сырья для описанных выше процессов, ввиду грубого нарушения требований по качеству, например, содержание серы.

### 1.3 Связующие, применяемые в производстве гранулированных активированных углей

Наряду с происхождением основного углеродсодержащего сырья, как одного из ключевых факторов, влияющих на качество и свойства активированного угля, стоят состав и характеристики связующего (для ГАУ), также в значительной степени определяющие параметры технологического процесса (скорость нагрева, температура, время нахождения в зоне высокой температуры, расход активирующего агента и т.д.) [71, 72].

Связующее применяемое в ГАУ, влияет на две составляющие: образование гомогенизированной пластической массы и формирование прочной гранулы сорбента после процесса активации [73-76].

При выборе связующего необходимо ориентироваться на две основные функции, которые оно выполняет в угольно-смоляной композиции (УСК): формирование частиц в однородную пластическую массу с относительно высокой стабильностью для сохранения формы после прохождения экструдера; образование прочной гранулы (после карбонизации) с высокой удельной поверхностью (после активации) [77-82].

В производстве ГАУ чаще всего в качестве связующего выступают продукты химической промышленности: тяжелый газойль пиролиза, смола коксохимических производств (коксовый остаток не менее 15%), лесохимической промышленности и их смеси, полимерные продукты, сланцевые нефти, отходы утилизации, пеки, смолисто-асфальтные вещества (САВ) и т.д. [83-86]. Приведенный список далеко не исчерпывающий, известно использование смеси (эмульсии) состоящей из воды (30-50 %) и битума (70-50 %), для производства гранулированных сорбентов, при этом активный уголь прочен и активен на уровне адсорбентов их традиционного сырья.

Подбор связующего или их смеси – не единственный путь для получения ГАУ высокого качества, обладающего уникальными свойствами. Применение присадок (добавок) к связующему позволяет точно влиять на те или иные

свойства товарного продукта. Введение присадок в УСК может влиять на общие сорбционные свойства, прочность готовых гранул, повышать активность адсорбции йода, органических и хлорорганических соединений, кинетику адсорбции, время активации, распределение микропор ГАУ по размерам. В качестве присадок используют тридиметилсилоксифенилсилан 2,3 - 4,0 мас. %; октаметилциклотетрасилоксана 0,5 - 3,0 мас. %; раствор КОН или неолон 0,8 - 3,5 мас. %; КОН более 1,5 %.

Наличие специфических свойств обуславливает область применения гранулированных углей, а также позволяет изготавливать различные партии ГАУ на однотипном сырье, что делает производство сорбента более гибким [87-89].

В некоторых случаях применяют нефтяные пеки. Это твердое связующее, что обуславливает совместное измельчение основного сырья и вяжущего агента для приготовления более однородной смеси, далее к смеси добавляют слабый (4-5 %) раствор КОН в примерном соотношении 1 : 1, в зависимости от качества и состава пека. Примером такого способа служит получение сорбентов эффективных в поглощении диметилформамида (ДМФА) на основе каменноугольного сырья. Выход готового продукта при таком способе синтеза увеличивается [88]. Известен способ приготовления, в котором используют пек с высоким содержанием летучих соединений (30-40%) и легкокипящий растворитель ( $T_{\text{кип.}} < 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в соотношении уголь : пек : растворитель равном 4 : 1 : 5 [90].

Использование базальтового волокна 1 ÷ 5 мас. % в качестве присадки положительно сказывается на сорбционных свойствах к легкокипящим углеводородам и прочности гранул конечного продукта. Эффект по прочности достигается уже при незначительной концентрации (0,5 ÷ 2,5 мас. %) волокна в УСК.

В качестве связующего возможно применение различных полимеров, обработанных концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а также высушенных продуктов технологической переработки растительного древесного сырья на целлюлозно-бумажных комбинатах (технические лигносульфонаты), используемых в процесс

после предварительно подогрева. Применение данных связующих обусловлено природой основного сырья – торфа, применяемого в измельчённом виде [91-93].

Использование тяжелых органических остатков переработки угля и нефти, таких как пеки (с высоким содержанием летучих компонентов) или битумы, позволяет вовлекать в процесс производства сорбентов сажу. Ввиду относительно высокой твердости всех компонентов применяют растворители на основе бензиновых фракций, это позволяет получить УСК с относительно низкой стоимостью без негативного влияния на конечные характеристики продукта [94-96].

Связующие обладают набором свойств так или иначе влияющих на качество конечного продукта, но наиболее важными является вязкость, отвечающая за однородность, стабильность и пластичность УСК в процессе экструзии и коксуемость (содержание коксового остатка) влияющая главным образом на прочность готовых гранул после термообработки, т.к. на месте связующего в УСК образуются углеродные мостики. Важно учитывать, что коксуемость может и отрицательно влиять на качество сорбента, ее избыток закупоривает активные поры в процессе приготовления ГАУ – что снижает активность сорбента.

Традиционным связующим в производственном процессе получения ГАУ являются каменноугольные смолы, наряду с этим являющиеся канцерогенами, что обуславливает практический интерес к их частичной или полной замене и делает тематику поиска оптимальных связующих актуальной [97]. Несмотря на широкий выбор потенциально возможных связующих, тяжелые нефтяные остатки (ТНО) являются высокопотенциальным сырьем для ГАУ т.к. имеют сравнительно постоянные характеристики и высокий объём производства.

Это подтверждает актуальность направления исследования в области технологии производства активированного угля с использованием твердых и жидких продуктов нефтепереработки с низкой себестоимостью. Данный подход не только позволяет организовать квалифицированное применение мало востребованной продукции, но и снизить негативное влияние на окружающую среду.

## 1.4 Технологические принципы обработки углеродсодержащего сырья в углеродные адсорбенты

Как правило, перед проведением процесса активации с помощью водяного пара, сырье карбонизируют для удаления летучих. Процесс карбонизации проводят не только коксам или углям, данный процесс проходит и сырье из древесного угля, торфяной кокс, сырье из скорлупы кокосового ореха и т.д. Удаление летучих в ходе карбонизации, не только позволяет подготовить сырье к дальнейшему переделу, но определить потенциальность сырья к росту удельной поверхности. При отсутствии летучих, не образуется свободного пространства после карбонизации, соответственно нет отправной точки для активного роста удельной поверхности. Примером практически не активируемого материала является графит. Рассматривая активированные угли по форме выпуска или способу приготовления их классифицируют на следующие группы:

1. Порошковые или порошкообразные активированные угли (ПАУ) – сорбенты получаемые при расसेве ДАУ как побочный продукт. Как правило, имеют размеры частиц менее 1 мм.

2. Дробленые активированные угли (ДАУ) – сорбенты, полученные на основе раздробленного угольного сырья, представляющие собой гранулы неправильной формы с размерами порядка 1-4 мм.

3. Гранулированные (экструдированные) активированные угли (ГАУ) – активированные экструдаты, получаемые на базе размолотого углеродсодержащего сырья и смоло-образного связующего. Типичная форма таких экструдатов – цилиндры с диаметром 1,5-4 мм и длиной 7-15 мм. Использование углеродсодержащего сырья в процессах получения углеродных сорбентов различной формы представлено в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Применимость сырья по форме выпуска активных углей

Тип сырья	Дробленые		Порошкообразные	Гранулированные
	Из исходного сырья	Со специальными стадиями		
Бурый уголь	Да	Нет	Да	Нет
Каменный уголь	Да	Да	Да	Да
Торф	Нет	Да	Да	Да
Древесина	Да	Нет	Да	Да
Полимерные материалы	Да	Нет	Да	Да
Ядра плодов фруктовых деревьев, скорлупа ореха	Да	Нет	Да	Да
Нефтекокс	Нет	Да	Да	Да

Принципиальная технологическая схема производства активированного угля из высокоуглеродистого сырья приведена на Рисунке 1.1. Подобная цепочка распространена не только на российских производствах, она применима к любому производству активированного угля, при этом внутри каждого блока аппараты, используемые для проведения определенной стадии процесса, могут кардинально отличаться, вплоть до отсутствия их в одной схеме и присутствия в другой. Автоматизация процесса получения АУ также имеет различную степень [98-102], в зависимости от реальной технологической схемы [103-107]. Аппаратурное оформление [108-110] приведенной схемы получения активированного угля может быть различаться по уровню автоматизации всего процесса. Рассматривая включение процесса производства активированного угля в схему НПЗ, то его расположение по общей технологической цепочке будет непосредственно после процессов УЗК, как альтернатива может рассматриваться и замена блоков газификации в случае реализации процесса коксования в псевдоожиженном слое.

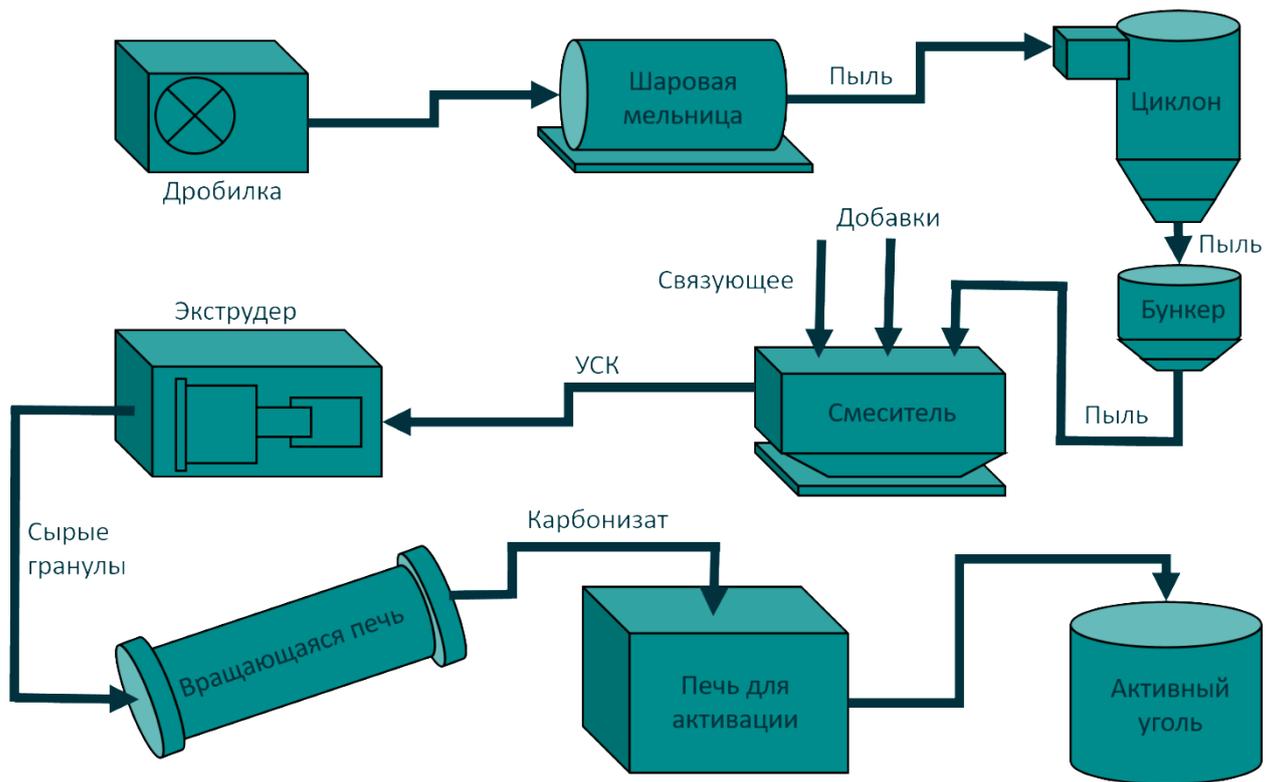


Рисунок 1.1 – Принципиальная технологическая схема производства активного угля

Крупные куски кокса поступают в дробилку, где происходит первичное измельчение сырья до фракции с условным диаметром до 5мм, вторая стадия размола реализована на шаровой мельнице до пылеобразного состояния. Измельченный порошок проходит циклон и накапливается в промежуточном бункере из которого поступает на шнековый смеситель для формирования пастообразной массы посредством добавления связующего и специальных добавок. Полученная угольно-смоляная композиция направляется в экструдер для формирования гранул, диаметр фильер может меняться в зависимости от марки угля и потребности потребителя. Подготовленные гранулы направляются во вращающуюся барабанную печь для реализации процесса карбонизации при температуре 500 - 700°С. Карбонизация может происходить в различной среде, в зависимости от настройки процесса. Карбонизат направляется на активацию в печь для формирования развитой пористой структуры при температуре 800 - 1000°С.

Готовый активированный уголь охлаждается в атмосфере активирующего агента и складывается в накопитель для дальнейшей фасовки и упаковки.

Большинство существующих производств являются периодическими по той или иной стадии. Наиболее перспективным является непрерывное производство, позволяющее не только максимизировать объемы производимой продукции, но и добиться тем самым высоких показателей технологической и экономической эффективности. Эти эффекты достигаются за счёт проведения всех стадий параллельно и рекуперации тепла (использование тепла продукции для получения пара, охлаждение продуктов потоками сырья и т.д.).

Порошковый активный уголь можно получать карбонизацией нефтяного кокса и дополнительных активирующих добавок, в виде щелочей или кислот. Соотношение щелочных добавок к нефтяному коксу может достигать до девятикратного, при этом температурный режим активации остается в границах 600-1000 °С. Для удаления щелочи из АУ используют неорганические кислоты. После этого продукт многократно промывают водой. Описанный процесс позволяет получить сорбент с удельной поверхностью до 3200 м<sup>2</sup>/г и насыпной плотностью 0,15-0,80 г/см<sup>3</sup>. Ужесточение температурного режима активации, как и увеличение соотношения щелочь/кокс, увеличивает удельную площадь поверхности, но отрицательно сказывается на выходе продукта. Немаловажно, что подобный процесс позволяет использовать в качестве сырья любую фракцию (0,2-2,0 мм) кокса, поскольку обработка щелочью происходит в объеме, а не на поверхности.

Поскольку, процесс получения порошковых углей (ПАУ) выглядит как размол дробленых активированных углей (ДАУ) или выделение при расसेве продуктов их активации, в первую очередь в работе рассматривалось получение ДАУ.

Для производства ГАУ необходимо применение связующих агентов, с целью получения однородной пластичной массы для дальнейшей подачи на экструдер и формования самих гранул. Связующим агентом может являться большой спектр продуктов, таких как смолы различных промышленности (смола

нефтехимического пиролиза, коксохимических производств, лесохимической промышленности, полимерные продукты, их смеси и т.д.) [111 - 113].

Высокой популярностью с точки зрения получения и применения обладают активные угли, получаемые в одну стадию (активация), это обусловлено их низкой себестоимостью и доступностью, что в свою очередь интересно как производителю, так и потребителю. Примером сырья такого типа являются бурые угли, имеющие достаточно высокую удельную площадь поверхности после карбонизации, позволяющую использовать полученный продукт пиролиза как эффективный поглотитель загрязнений в сточных водах. Единственным минусом является его недолговечность – данный сорбент одноразовый и не подлежит регенерации [114]. После процесса активации бурые угли содержат большое количество мезопор, что обуславливает эффективность их применения в процессах сорбции молекул относительно большого размера [115].

### **1.5 Пористая структура углеродных адсорбентов и процесс ее развития в ходе термообработки**

Типичная технологическая схема получения активных углей обычно включает две основные стадии обработки углеродсодержащего сырья – термическую модификацию (карбонизацию) и непосредственно активацию (газификацию), в результате которых происходит образование микропористой структуры и, как результат, рост удельной площади поверхности.

Термическая модификация, может быть реализована в широком диапазоне температур от 500 °С до 950 °С. Важно отметить, что технологически данная стадия может проводиться в двух вариантах локальной атмосферы: в инертных газах (например, азоте), а также непосредственно в собственных газах карбонизации. Подобная обработка сырьевых компонентов имеет две основные цели: удаление летучих соединений из сырья и формирование полупродукта (угля-сырца) с зачаточной системой микропор, подготовленной к дальнейшему развитию структуры в процессе активации. Объем микропор, образовавшийся в процессе

карбонизации, значительно выше чем у исходного сырья, но несмотря на это, в разы ниже чем у конечного продукта активации. Немаловажно, что размеры пор после термической модификации, как правило, недоступны молекулам, размер которых более 0,4 нм. Как уже отмечалось, на стадии термической модификации происходит эвакуация летучих веществ из полостей материала, а также изменение структуры твердой части самого сырья. Как результат – истинная плотность полупродукта возрастает, происходит его топохимическое превращение.

Существуют расчетные способы измерения, по изотермам адсорбции воды, размеров образовавшихся микропор. Данные методики позволяют определять, как размеры самих микропор, так их части - ультрамикропор.

На второй части процесса - активации, происходит диффузия активирующих газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) в поры продукта карбонизации и дальнейшее взаимодействие, которое позволяет реализовать доступность адсорбирующих пор для адсорбата с диаметром частиц более 0,4 нм, а также вторую основную задачу процесса – увеличение общего объема микропор в адсорбенте.

В случае использования антрацита (высоко конденсированного ароматического вещества) в качестве сырья, карбонизация становится излишней стадией в производстве сорбента не дающей значительных изменений его структуры [116].

Известен процесс химической активации, позволяющий технологически реализовать обе стадии (карбонизация и активация) термической активации в одну, при этом сырьё должно быть предварительно обработано химическими реагентами [117]. Отмечается, что для развития пористой структуры наиболее эффективным химическим активатором является хлорид цинка и соединения калия – карбонат [118] и гидроксид [119 - 122]. Химическое происхождение активатора влияет на свойства конечного углеродного сорбента. К примеру, для увеличения прочностных характеристик сорбента, получаемого из бурого угля и торфа [123], рекомендуется добавлять концентрированные растворы хлорида железа и фосфорной кислоты. Для повышения у адсорбента из лигнина ионообменных свойств используют диметилфосфит или треххлористый фосфор. Существует два

варианта введения активирующего агента в исходное сырьё: пропитывание концентрированным водным раствором [124] или смешение мелкодроблёного вещества с исходным сырьём при последующем формовании. Вне зависимости от способа добавки химического агента, продукт подвергают термообработке в диапазоне температур от 250 °С до 950 °С [125]. Добавление в исходную угольно-смоляную композицию (УСК) карбонатов кальция или натрия повышает реакционную способность получаемых гранулированных каменных углей.

Результаты исследований [126] свидетельствуют о механизмах развития пористой структуры углеродных сорбентов. Образование микропористых зон внутри адсорбента идёт за счет двух основных процессов: удаление летучих с образованием полых структур в процессе карбонизации, и изменение объема за счет вспучивания и усадки активного угля. Итогом этих процессов является реструктуризация зерен и изменение кажущейся и истинной плотности сорбента.

В [127] отмечается, что описанные механизмы актуальны лишь для неспекающихся углей. Подтверждена корреляция между плотностью исходного сырья и карбонизованного сорбента, также фиксируется связь со степенью обгара (долей массы исходного сырья, потерянной в ходе его термообработки при удалении летучих компонентов и газификации углерода) или выхода продукта – обратной величины. Наиболее эффективное влияние на развитие пористой структуры оказывает карбонизация при относительно невысоких температурах (от 500°С до 700°С), оптимальная температура подбирается в зависимости от происхождения сырья [128]. Известны более экстремальные условия проведения процесса в области температур от 800°С до 1000 °С, но их ограниченная применимость обусловлена спеканием поверхности абсорбента и, как следствие, возникновение препятствий развитию микропор за счет закупоривания пор.

Качество исходного сырья является ключевым фактором в получении товарной продукции. В пример использования различного вида сырья на аналогичных производственных линиях, дающих продукцию с резко отличающимися характеристиками, в частности объемом микропор по бензолу 0,04 и 0,14 см<sup>3</sup>/г у сорбентов из каменного угля и лигнина.

Пиролиз древесины (лиственницы) независимо от температуры процесса [129] наглядно демонстрирует, образование большого количества пор с диапазоном размеров 2 - 20 нм, 0,4 – 0,5 мкм и 10 - 20 мкм при нагреве со скоростью 3 °С/мин. Ключевым фактором в сдвиге диапазонов распределения размеров пор имеет именно скорость нагрева сырья. Например, при изменении скорости нагрева в 3-4 раза, происходит разрушение мезо- и микропор вследствие высокой скорости выхода летучих из тела сорбента [130]. Зоны с наибольшим радиусом пор вносят наибольший вклад в суммарный объем пор адсорбента, ввиду значительного объема каждой поры.

Встречаются виды сырья, где распределение объёма пор остаётся прежним даже после проведения термической модификации, примером такого материала является битуминозный уголь. Продукты карбонизации из скорлупы миндального ореха, также не претерпевают значительных изменений в ходе процесса, исходная структура материала остаётся прежней в процессе термообработки [131].

Ключевым выводом многих исследований является неоспоримое влияние сырьевых компонентов на конечную продукцию, обеспечивающих основное влияние на объем микропор в структуре адсорбента, а также на распределение пор по размерам. Менее существенная корреляция наблюдается при изменении скорости нагрева сырья в ходе процесса карбонизации, конечная температура которого имеет косвенное влияние на продукт.

Вторая стадия (активация) является процессом окисления, в ходе которого происходит взаимодействие сырья с окисляющим агентом (АО) (в качестве АО может использоваться водяной пар или углекислый газ). Окисление происходит не по всей поверхности образующегося сорбента – в основном задействованы гетероатомы, радикалы и функциональные группы. Эта стадия провоцирует стягивание слоёв углерода и даёт толчок для увеличения объема пор в сорбенте. Процесс окисления протекает не бесконечно, его скорость снижается при росте сопротивления атомов в атакуемых плоскостях и завершается при достижении сопротивления до уровня сопротивления, как и атомы в не атакуемых плоскостях. Выгорание слоев, сегментов и отдельных частей в сырье и есть процесс

образования микропористой структуры сорбента, именно так и происходит рост сорбционной активности. Выход продукта обратно пропорционален удаляемой массе и объёму образовавшихся микропор, ее можно вычислить, найдя частное от массы образца после и до процесса активации. Постепенный снижение массы АУ в ходе процесса сопровождается ростом размеров микропор, при этом данные изменения не всегда линейны и зависят от происхождения сырья (полимерного [132], косточкового [133], древесного угля [134], каменноугольного). Рост выхода может влиять по-разному на готовую продукцию, например, при активации сырья из бурого угля суммарный объем микропор будет снижаться, а объем мезопор - расти.

С целью унификации величин и удобства Маккейем и Робертсом была принята единая величина общего объема пор для образца, вычисляемая как (отношение объема пор активного угля к массе исходного карбонизата освобожденной от золы), позволяющая оценить пористость угля и косвенным методом предугадывать его характеристики. В качестве наглядного примера использовались косточки сливы, была выведена зависимость потери массы при активации от объема микропор для различных проб. Как уже отмечалось ранее, общий объем пор мало зависит от температуры карбонизации (500°C, 700°C, 800°C), при этом значительно связан со скоростью нагрева (1 и 15 °C/мин). В ходе исследования выявлены так называемые оптимальные границы по выходу АУ, составляющие от 35 до 50 мас. %. В данной области наблюдается максимальный уровень суммарного объема пор, тогда как при выходе условий процесса за указанные рамки, данный показатель начинает снижаться. Это объясняется различием зоны обгара: сначала процесс происходит внутри частиц сырья, а после удаления около 40 мас. %, происходит обгар частиц на поверхности образца, что снижает общий объем сырья и как следствие объем микропор.

Общим выводом является то, что уровень обгара образца имеет ключевое значение в развитии микропор и сорбционных свойств готового угля. Активация – процесс окисления (выгорания) части образца как изнутри, так и на его поверхности. Немаловажными остаются показатели суммарной пористости и

плотности сырья и продуктов, поскольку они определяют такие показатели, как объем пор продукта и его кажущуюся плотность. Нельзя исключать и значительное влияние природы происхождения сырья на конечную продукцию, поэтому при регулировании характеристик сорбента, важно особое внимание уделить выбору сырьевой базы.

### **Выводы по главе 1**

Проведен анализ источников научной литературы по вопросам выбора сырья для получения активированных углей и его влияния на формирование пористой структуры готового продукта. Работы по использованию нефтепродуктов в технологии получения АУ известны, однако, до настоящего времени широкого применения не нашли, упоминаний о применении нефтяных коксов в промышленных процессах не встречаются. Элементный состав нефтяного кокса, а именно содержание углерода более 90% масс. делает его перспективным альтернативным сырьём для получения АУ, значительно более дешёвым по сравнению с традиционным.

## Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

#### 2.1.1 Исследование твердых продуктов нефтепереработки в качестве потенциального сырья для получения углеродных сорбентов

Для изучения зависимости качества сорбентов от состава сырья и набора технологических процессов использовались вторичные продукты нефтепереработки (нефтяной кокс различных марок, тяжелые остаточные и дистиллятные продукты).

В качестве угольной основы применялись нефтяных коксы (КЭЛ, КЭС) с установок замедленного коксования (УЗК-21-10 и УЗК-21-20) предприятия ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» и уголь Кузнецкого бассейна (Бачатский разрез) марки ССОМ (слабоспекающийся каменный уголь). Характеристики сырья приведены в Таблице 2.1.

Нефтяной кокс получают из тяжелых остатков переработки нефти. Фактически, все тяжелые продукты, которые не находят применения на процессах получения светлых фракций идут на коксование. В процессе коксования сырье нагревают и выдерживают до получения твердого продукта.

В продуктах нефтепереработки с температурой кипения 450°C и выше содержится многоядерные полициклические соединения, смолисто-асфальтеновые вещества (САВ), карбены и карбоиды, их наличие способствует образованию нефтяного – кокса. Процесс образования кокса довольно высокотемпературный 450-520 °С, важно чтобы был исключен доступ кислорода, иначе возможно самовоспламенение сырья и полупродуктов.

Необходимо учитывать, что качество кокса зависит не только от состава сырья и условий процесса, также влияет скорость нагрева сырья, время выдержки в реакционных камерах и количество вносимых присадок, которые добавляются в ходе процесса коксования.

Таблица 2.1 - Характеристики твердофазного сырья для производства адсорбентов

Показатель	Образцы сырья				
	КЭС-1 (установка 21-10/3М)	КЭС-2 (установка 21-20)	КЭЛ-1 (установка 21-10/3М)	ССОМ	
	Фракция 2,0-1,0 мм	Фракция 2,0-1,0 мм	Фракция 2,0-1,0 мм	Фракция 3,5-2,0 мм	
Массовая доля воды, %	при 100 °С	0,48	0,47	0,26	2,86
	при 200 °С	0,49	0,47	0,34	3,02
Степень кристалличности, %	12,52	14,07	12,27		
Истинная плотность ( $\rho_{ист}$ ), г/см <sup>3</sup>	1,3865	1,3864	1,3748		
Массовая доля зольных компонентов, %	0,17	0,20	0,22	3,3	
Массовая доля серы, %	3,67	3,30	3,46		
Предельный объём сорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,0097	0,0080	0,0119		
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	1,64	2,85	4,62	1,2	
Кажущаяся плотность ( $\rho_{каж.}$ ), г/см <sup>3</sup>	1,1632	1,1010	1,1089		
Пористость, %	16,08	22,52	19,34		
Суммарный объём пор, см <sup>3</sup> /г	0,1379	0,2096	0,1743	0,003	
Итоговая потеря массы при термогравиметрическом анализе (нагрев до 1000 °С) в инертной атмосфере, мас. %	8,63	8,08	12,27		
Выход летучих веществ, мас. %	8,17	7,67	10,03	24,5	

На территории России, самым распространенным процессом получения нефтяного кокса является процесс замедленного коксования, несмотря на то, что данный процесс полупериодический (непрерывный по поступлению сырья, но периодический по выходу продукта), именно он позволяет получать кокс довольно высокого качества, при этом дополнительно получать светлые фракции. В ходе процесса сырье нагревают в трубчатой печи и направляют в ректификационную колонну для отгона светлых, тяжелые остатки направляются в коксовую камеру для вызревания и превращения в кокс. Отходящие газы из коксовых камер также идут на ректификацию, для дополнительного подогрева сырья и дальнейшей переработки.

После заполнения камер кокс остывает, затвердевает и для его извлечения требуется гидравлическое бурение и измельчение до требуемых размеров. Поскольку процесс непрерывен по сырьевому потоку, то камеры коксования работают периодически, пока одни заполняются сырьем, в других происходит выгрузка кокса и подготовка к заполнению.

Существуют и другие процессы в нефтепереработке, в которых кокс является побочным продуктом, но качество кокса настолько мало, что зачастую он пригоден только в качестве топлива. На большинстве предприятий низкокачественный кокс газифицируют для получения тепловой энергии.

На крупнотоннажных производствах активных углей существуют требования не только к продукции, но и к сырьевым компонентам, которые указаны в Таблице 2.2 [ГОСТ 32346-2013].

Сравнивая показатели качества нефтяных коксов и требования к сырьевым компонентам активных углей можно заметить, что характеристики альтернативного сырья выходят за требования только по содержанию серы, а по остальным показателям значительно превосходит типичные угли. Следовательно, нефтяной кокс потенциально применим в качестве сырья для производства АУ при соответствующей обработке.

Таблица 2.2 - Нормы показателей качества исходного сырья для изготовления активных углей

Наименование продукции	Марка угля	Размер кусков, мм	Показатели качества				
			Зольность $A^d$ , %, не более	Массовая доля общей влаги в рабочем состоянии топлива $W_t^r$ , %, не более	Массовая доля общей серы $S^d$ , %, не более	Выход летучих веществ $V^{daf}$ , %, не более	Массовая доля кусков размером менее нижнего предела в классе крупности, %, не более
Обогащенные и необогащенные угли	СС (ЗСС)	25-200(300), 50-200(300)	6,0	9,0	0,5	23,0	15,0
	Т	25-200(300), 50-200(300)	6,0	9,0	0,5	18,0	15,0

### 2.1.2 Исследование жидкофазных продуктов нефтепереработки в качестве потенциального сырья для получения углеродных сорбентов

В качестве жидкофазных продуктов использовались жидкофазные продукты процессов нефтепереработки:

- 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 21/103М (ТГК 21-10);
- Мазут с установки АВТ-4;
- Нефтяной дорожный битум БНД 100/130 с установки 19-10.

Измеренные параметры качества исходных нефтепродуктов приведены в Таблице 2.3, групповой углеводородный состав представлен в Таблице 2.4, фракционный состав маловязких нефтепродуктов – в Таблице 2.5.

Указанные нефтепродукты рассматривались как возможные компоненты связующих для производства гранулированных активных углей

(ГАУ). Для углей данного типа важными стадиями технологической цепочки являются смешение размолотого угля со связующим с образованием так называемой угольно-смоляной композиции (УСК) – пастообразной субстанции для дальнейшего формования гранул путем экструзии через фильеры. Полученные гранулы далее подвергаются термообработке, в результате которой связующее карбонизируется с образованием углеродных мостиков прочно связывающих частицы угля в грануле.

Таблица 2.3 - Параметры качества жидкофазных продуктов нефтепереработки

Показатели качества	ЛГК 21-20	ТГК 21-10	ЭСО Ост.	Мазут АВТ-4	Гудрон АВТ-1	Гудрон АВТ-4	Гудрон АВТ-5	Асфальт 36-20	Битум
Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	848,5	920,8	956,4	952,6	979,2	1001,0	993,9	1015,6	-
Условная вязкость при 80°С, с	-	-	4,5	5,2	26	86	37	301	-
Динамическая вязкость при 100°С, Па·с	-	0,00312	0,0134	0,0289	0,175	0,471	0,333	1,387	-
Содержание серы, мас. %	1,81	2,36	2,64	2,65	2,06	3,18	2,65	2,92	2,82
Коксуемость, мас. %	-	0,37	2,63	7,73	12,68	15,88	13,90	18,55	17,73
Зольность, мас. %	отс.	отс.	отс.	0,019	0,036	0,049	0,020	0,039	0,055
Содержание механических примесей, мас. %	отс.	отс.	отс.	0,017	0,015	0,019	0,018	0,030	0,047

Таблица 2.4 - Групповой химический состав жидкофазных продуктов нефтепереработки

Содержание групп углеводородов, мас. %	Гудрон АВТ-1	ЭСО Ост.	Битум	Мазут АВТ-4	ЛГК 21-20	Гудрон АВТ-5	Гудрон АВТ-4	Асфальт 36-20	ТГК 21-10
Полициклические арены	7,3	4,5	4,3	5,2	0,6	6,9	8,0	10,3	4,4
Бициклические арены	21,5	35,2	19,3	25,2	26,8	22,7	23,9	23,5	20,1
Асфальтены и тяжелые смолы	6,1	-	32,3	3,8	-	13,9	12,5	15,0	-
Парафино-нафтеновые углеводороды	24,5	9,1	11,3	20,4	3,5	18,3	14,9	10,9	17,0
Трициклические арены	15,4	20,2	11,7	14,9	17,8	16,4	18,5	21,9	22,0
Моноциклические арены	25,2	31,0	21,1	30,5	51,3	21,8	22,2	18,4	36,5

Таблица 2.5 - Фракционный состав исходных нефтепродуктов

Фракционный состав	ЛГК 21-20	ТГК 21-10	Мазут АВТ-4
Температура начала кипения, °С	101	208	260
Температура выкипания 5 мас.%, °С	-	288	345
Температура выкипания 10 мас.%, °С	228	329	375
Температура выкипания 20 мас.%, °С	238	353	420
Температура выкипания 30 мас.%, °С	244	366	463
Температура выкипания 40 мас.%, °С	242	381	495
Температура выкипания 50 мас.%, °С	249	396	-
Температура выкипания 60 мас.%, °С	264	408	-
Температура выкипания 70 мас.%, °С	278	419	-
Температура выкипания 80 мас.%, °С	292	444	-
Температура выкипания 90 мас.%, °С	311	453	-
Температура конца кипения, °С	290	455	500
Остаток, мас. %	7	9,2	56,5

Из проведенных ранее исследований и данных литературного обзора известно, что связующее должно обеспечивать готовому ГАУ важные характеристики, такие как, формуемость и прочность гранул, для возможности проведения процесса активации, с минимальным разрушением (деградацией) гранул, Указанные ранее требования могут быть достигнуты при определенном соотношении вязкости и коксуемости связующего. Вязкое связующее придает УСК пластичность, без нормируемого уровня данного свойства гомогенность композиции достигнуть невозможно, поскольку приведет к частичному или полному гравитационному осаждению угольной основы. Как следствие, грануляция сырья не приведет к требуемому результату. Коксуемость обеспечивает рост прочности гранул в процессе карбонизации, низкое значение данного показателя не позволит связующему перейти в твердофазное состояние должным

образом, что приведет к разрушению гранулы в ходе эксплуатации. Однако, высокая коксуемость может негативно сказываться на активности готового ГАУ, поскольку связующее проникшее в поры угольной пыли закупорит их в ходе карбонизации.

Поэтому полученные результаты анализов также указывают на то, что возможность применения индивидуальных нефтепродуктов в качестве связующих производства активных углей (АУ) весьма ограничена.

Это обусловлено тем, что большинство нефтепродуктов отвечают лишь части свойств связующих, которые используются в производстве ГАУ. Ярким примером служат атмосферный остаток перегонки нефти и остаточные продукты производства масел, газойли термических процессов не обладают достаточной коксуемостью, но, несмотря на это, имеют вязкость в диапазоне традиционных связующих, что позволяет эффективно проводить процесс грануляции УСК. Противоположными свойствами обладают следующие нефтепродукты: битум, вакуумный остаток перегонки нефти, асфальт с установки деасфальтизации, несмотря на нахождение коксуемости в требуемых пределах (более 10 мас. % согласно ГОСТ 22989), вязкость такого связующего значительно выше традиционного.

В качестве связующих наиболее целесообразно применять бинарные смеси сравнительно маловязкого нефтепродукта (который будет обеспечивать необходимую пластичность) и высоковязкого нефтяного остатка (для повышения коксуемости связующего до требуемых значений). Возможные варианты таких смесей приведены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Вариации бинарных смесей связующих для производства ГАУ

Маловязкий нефтепродукт	Высоковязкий нефтяной остаток
ТГК 21-10	Гудрон АВТ-4 / Асфальт
ТГК 21-10	Битум
ЭСО Ост.	Гудрон АВТ-4 / Асфальт
ЛГК 21-20	Гудрон АВТ-4 / Асфальт / Битум

Наиболее перспективными компонентами связующих с высокими значениями коксуемости являются гудрон с установки АВТ-4 и асфальт с установки деасфальтизации, поскольку данные продукты не являются сезонными (как например дорожный битум) и имеют высокие значения коксуемости. Кроме того, основное использование этих продуктов – вовлечение в сырье процесса замедленного коксования, где их повышенное содержание приводит к снижению выхода жидких фракций и повышению количества высокосернистого кокса.

В качестве пластификаторов связующего в первую очередь рассматриваются газойли коксования, как высоко ароматизированные фракции, способные растворять гудроны, асфальт и битум без остатка, несмотря на высокое содержание в них асфальтенов. Это должно позволить достичь высокой однородности и стабильности композиции связующего при существенном снижении вязкости, в том числе при пониженных температурах.

Мазут в данном качестве малоперспективен, поскольку несмотря на достаточно высокую коксуемость, его вязкость весьма высока, и вероятнее всего при его использовании в составе связующего не будет обеспечиваться требуемая пластификация.

Для подтверждения возможности применения таких бинарных связующих планируется приготовление указанных смесей компонентов в различных соотношениях с последующим определением их коксуемости динамической вязкости при различных температурах (в частности, при температуре 20, 40, 60, 80 °С). Это позволит оценить не только пригодность связующего для получения ГАУ,

но и определить оптимальные температурные условия его смешения с угольной пылью и дальнейшей экструзии.

## **2.2 Методы исследований сырья**

### **2.2.1 Определение выхода летучих веществ в углеродных материалах**

Выход летучих веществ определялся по ГОСТ 22898.

Пробу кокса в количестве не менее 30 килограмм взвешивают с погрешностью не более 0,1 кг, помещают на противень и вручную отбирают крупные куски размером ориентировочно более 70 мм. Оставшееся количество кокса на противне рассеивают ручным или механическим способом. Толщина слоя кокса, подаваемого каждый раз на сито, не должна превышать полуторного размера наибольшего куска рассеиваемого кокса. Рассев каждой порции кокса, подаваемой на сито, должен проводиться до видимого прекращения выделения мелочи, но не более 3 мин.

### **2.2.2 Определение содержания влаги в сорбентах**

Определение влажности сорбентов вели с использованием анализатора влажности Excellence plus HX204 (Mettler Toledo).

В анализаторе влажности реализован принцип термогравиметрического анализа, при котором происходит высушивание образца с помощью галогеновой лампы, и определение содержания влаги (в %), а также других значений, вычисляемых на основе разности между влажным и сухим весом.

Анализатор предназначен для измерения содержания влаги в образце путем определения изменения его веса. Если в состав образца входит легко испаряющийся компонент, он может испариться в процессе сушки, вызвав тем самым ошибку измерения.

Входные параметры:

- режим анализа – стандартный;
- температура сушки – 110 °С;
- размер пробы – приблизительно 1 г.

Стандартный режим анализа позволяет измерить уровень содержания влаги после установки температуры сушки и точности измерений. Стандартная сушка поддерживает постоянную температуру сушки.

### 2.2.3 Определение истинной плотности сорбентов

Измерение истинной плотности и объема твердых и сыпучих веществ и материалов проводилось на газовом пикнометре Ultrapyc 1200e (фирмы Quantachrome Instruments).

Принцип анализа основывается на использовании закона Архимеда и закона Бойля-Мариотта для определения объема. В качестве вытесняемой жидкости используется инертный газ, обладающий очень высокой степенью проницаемости для обеспечения максимальной точности. При проведении анализа использовался гелий, который обеспечивает проникновение в поры размером до 0,25 нм.

Определение истинного объема образца производится при помощи Уравнения (2.1).

$$V_p = V_c + \frac{V_A}{1 - (P_2 / P_3)} \quad (2.1)$$

где  $V_p$  – объем тела, помещенного в измерительную ячейку;  $V_c$  – объем пустой ячейки (определяется при калибровке прибора);  $V_A$  – дополнительный объем (определяется при калибровке прибора);  $P_2$  – давление, превышающее атмосферное (задается при проведении анализа);  $P_3$  – нижнее значение давления определяется прибором при проведении анализа).

Плотность образца рассчитывается по Уравнению (2.2).

$$\rho = m/V_p \quad (2.2)$$

где  $\rho$  - истинная плотность образца, г/см<sup>3</sup>;  $m$  – масса образца, г (масса образца предварительно определяется на аналитических весах с дискретностью 0,0001 г и задается в приборе при проведении анализа);  $V_p$  – измеренный объем образца, см<sup>3</sup>.

Для поддержания заданной температуры осуществляется циркуляция воды в рубашке измерительной камеры при помощи термостата. При проведении измерений температура составляла 25°C.

Кажущуюся плотность определяли на пикнометре GeoPyc 1360 (Micromeritics).

#### **2.2.4 Определение фазового состава коксов**

Исследование фазового состава коксов вели на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000, в результате была определена их степень кристалличности. Для всех изученных образцов кокса она составила 12-14 %, что является сравнительно низким значением.

#### **2.2.5 Определение зольности**

Зольность кокса определяли по ГОСТ 22692.

Лодочку или тигель с навеской помещают на передний край муфеля. Постепенно передвигают лодочку в зону полного накала муфеля, закрывают дверку и прокаливают лодочку с навеской при (850±20) °С до полного озоления, но не менее 1,5 ч.

Лодочку или тигель с зольным остатком вынимают из печи, охлаждают на асбестовом листе на воздухе в течение 10 мин для фарфоровых тиглей и 15 мин -

для корундовых, а затем охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

### **2.3. Методики подготовки образцов и проведения эксперимента**

#### **2.3.1. Методика подготовки сырья для получения активированных углей**

Различные коксы подвергались дроблению и дальнейшей фасовке на виброгрохоте. Фракция с диаметром менее 1мм направлялась на дальнейшее перемалывание на шаровой мельнице, после чего использовалась в качестве сырья для получения гранулированных активированных углей.

Фракция с диаметром 1 – 2 мм использовалась, как сырье для получения дроблённых активированных углей и после карбонизации направлялась на активацию.

#### **2.3.2. Методика подготовки связующих для получения гранулированных углей**

В работе использовались следующие нефтепродукты:

- 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 21/103М (ТГК 21-10);
- мазут с установки АВТ-4;
- нефтяной дорожный битум БНД 100/130 с установки 19-10.

Указанные нефтепродукты смешивались в различных пропорциях для применения их в качестве связующих. Для гранулированных углей важной стадией технологической цепочки являются смешение размолотого угля со связующим с

образованием так называемой угольно-смоляной композиции (УСК). Для получения УСК использовали около 150 г навески перемолотого на мельнице кокса и разогретое до 70 °С связующее. Навеску помещали в шнековый смеситель с предварительно разогретой рубашкой и перемешивали в течении 5-10 минут для прогрева порошкообразной массы кокса. После чего, в мешалку постепенно подливали связующее 25-35 мас. % от общей массы УСК и перемешивали в течении 15-20 минут до получения однородной мелкозернистой пасты.

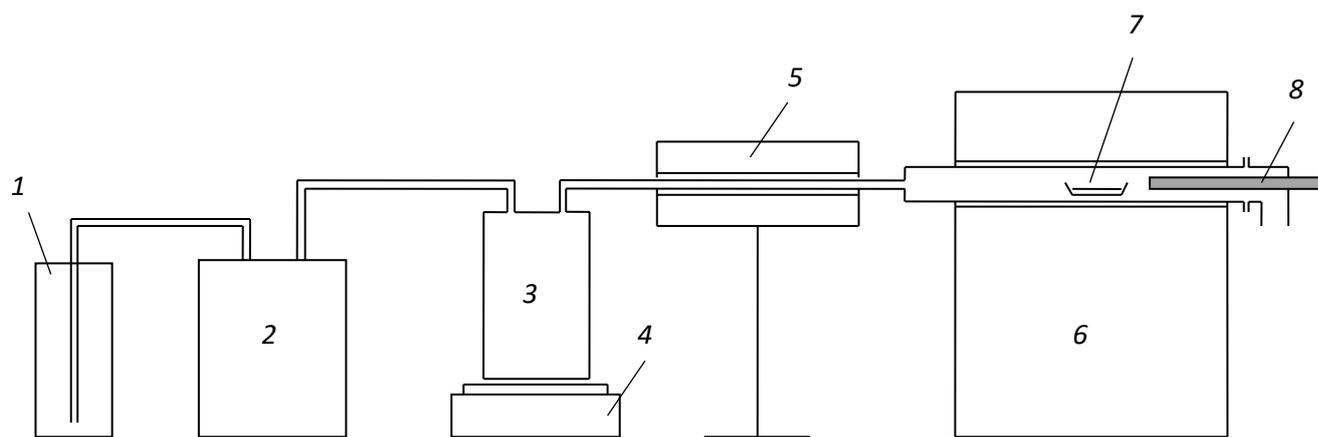
Полученную массу продавливали через экструдер с диаметром отверстий 3 мм, далее полученный экструдат нарезали на гранулы длиной 2-4 мм с помощью ножей. После нарезки сырье направляли на карбонизацию и активацию.

### **2.3.3 Методика проведения карбонизации**

В предварительно разогретую печь с температурой 500-800 °С помещали 4 тигля с навеской подготовленного сырья (фракция 1-2 мм дробленого угля; гранулированную УСК) по 4-5 граммов в каждом. Тигли накрывали крышкой и помещали в печь на 1-3 часа. После карбонизации закрытые тигли в течении 10 минут остужали на воздухе и далее помещали в эксикатор для охлаждения их до комнатной температуры и производили взвешивание для расчёта потери массы. В зависимости от времени нахождения в печи и температуры процесса потери массы составляли от 10 % до 35 %.

### **2.3.4. Методика проведения активации**

Процесс активации угольных материалов выполнялся на лабораторной установке, схема которой приведена на Рисунке 2.1.



1 – емкость с дистиллированной водой; 2 – дозировочный насос; 3 – испаритель; 4 – электроплитка; 5 – пароперегреватель; 6 – основная трубчатая печь; 7 – керамическая лодочка с образцом углеродного материала; 8 – термопара

Рисунок 2.1 – Лабораторная установка активации углей в среде водяного пара

Установка представляла собой трубку, помещенную в электропечь 6, обеспечивающую нагрев до требуемой температуры. Образец 7 помещался внутрь трубки. Температура процесса контролировалась при помощи термопары 8. Для обеспечения нахождения образца в среде водяного пара без доступа воздуха, из емкости 1 дистиллированная вода дозировочным насосом 2 перекачивалась в испарительную емкость 3, температура которой поддерживалась выше 100 °С с помощью электроплитки 4. Образующийся в испарительной емкости водяной пар по трубке обогреваемой печью-пароперегревателем 5 поступал в зону активации.

Типичные навески образцов угольных материалов составляли порядка 1,5 г. Расход жидкой воды – 1,5 мл/мин. Температура в зоне реакции составляла 800 – 850 °С.

По методике эксперимента, в разогретую до 175 °С электрическую печь устанавливали лодочку из керамического материала с образцом материала, заблаговременно взвесив массу образца и лодочки. Температура в камере печи поддерживалась автоматическим регулятором. После стабилизации температурных колебаний в камере печи, начинали разогрев испарителя 3 и пароперегревателя 5, это необходимо для исключения образования капельной

жидкости на поверхности сырья и камере печи. Выход на температурный режим блоков 3 и 5 делал возможным подачу воды на лабораторную установку с целью получения перегретого пара и дальнейшего создания окислительной атмосферы (водяного перегретого пара) перед подъемом температуры в камере основной печи 6, чтобы исключить неконтролируемое горение. После проведения всех подготовительных операций производилась процедура разогрева печи, с помощью задания температуры на панели управления печью на уровне 800 °С.

Выход термометра печи на установленное значение означал окончание стадии разогрева и непосредственное начало самой активации. Процесс получения АУ из карбонизованного сырья в среднем занимал 45-50 минут, после чего печь отключали от сети для прекращения разогрева. Процесс остывания камеры печи с образцом длился около 2,5-3 часов, при достижении температуры внутри трубки около 270 °С подача перегретого пара прекращалась, ввиду невозможности горения кокса на воздухе при подобных температурных условиях. Процесс охлаждения продолжался до значений температуры в камере печи около 185-195 °С для возможности извлечения лодки с образцом из трубки и дальнейшего размещения в эксикаторе для достижения комнатной температуры. После полного остывания, производилось взвешивание лодочки и АУ для определения выхода продукта.

С целью повышения удельной поверхности готовых АУ перед активацией, производился процесс карбонизации. Последний представляет собой выдерживание образца при температуре 500-800 °С в муфельной печи (длительность 1,5-3 часа, атмосфера инертная). Процесс карбонизации позволяет произвести удаление высококипящих компонентов из уже существующих пор полуфабриката, что увеличивает рост первоначальной пористости и дальнейший ее рост в процессе активации. Для определения эффективности карбонизации измеряли массу образца кокса и содержание в нем серы до и после ее проведения.

Данные указывают на то, что при длительном выдерживании при температуре 500°С потеря массы кокса КЭЛ-1 с повышенным содержанием летучих веществ несколько выше, чем для образцов КЭС-1 и КЭС-2. В то же время

в ходе карбонизации при температуре 700 °С различие в потере массы становится несущественным.

Анализ на содержание серы в карбонизованных коксах показал, что данный процесс не оказывает существенного влияния на ее концентрацию при всех испытанных температурных условиях. Следовательно, процессы разложения при температурах до 800 °С не затрагивают серосодержащие функциональные группы в коксе (как правило, в данном случае сера входит в гетероциклы в конденсированных ароматических структурах).

В ходе процесса активации углеродных материалов происходит газификация части углеродного скелета в окислительной среде (в работе применялся водяной пар), что приводит к расширению имеющихся пор до уровня достаточного для протекания сорбционных процессов. Соответственно процесс активации должен приводить к потере массы образца, снижению его прочности и кажущейся плотности, но при этом его удельная поверхность и объем сорбционного пространства увеличиваются.

Оценить степень протекания активации можно по изменению массы углеродного материала. Интенсивность активации (температура и длительность) должна быть подобрана таким образом, чтобы потеря массы (т.н. доля обгара) находилась примерно в интервале 30-60 мас.%. Меньшая потеря массы свидетельствует о недостаточном развитии пористой структуры образца, а большая приводит к существенной потере массы АУ и его снижению его прочности.

В качестве активируемых образцов испытывались исходные дробленые нефтяные коксы (фракции с размером частиц 1-2 мм), а также гранулированные и дробленые коксы после предварительной карбонизации.

Из полученных данных видно, что для кокса КЭС-1 оптимальная потеря массы достигается при температуре активации 800 °С и времени активации 45 мин. Можно отметить, что независимо от параметров предварительной карбонизации, при одинаковых условиях активации достигаются близкие значения потери массы.

## 2.4 Методика определения параметров пористой структуры

Параметры пористой структуры определяли на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA1200e.

### 2.4.1 Изотермы адсорбции

Понятие о площади поверхности и пористости адсорбирующего тела можно получить, построив изотерму адсорбции. Когда количество адсорбированного на поверхности вещества измеряется в широком диапазоне относительных давлений при постоянной температуре, полученные данные позволяют построить изотерму. Аналогично можно получить изотерму десорбции, измеряя количества выделенного азота при снижении относительного давления. Форма изотермы связана с механизмом адсорбции. Изотермы адсорбции наиболее перспективных полученных образцов представлены в приложении А.

### 2.4.2 Определение удельной площади поверхности пористых материалов по методу БЭТ

Под удельной поверхностью обычно понимают площадь поверхности твердого тела, отнесённую к его массе. В пористом материале она представляет собой, в основном, внутреннюю поверхность, которую образуют многочисленные поры. Определение площади удельной поверхности на основании адсорбционных данных сводится к определению величины емкости монослоя  $A_{\infty}$ , на основании которой можно рассчитать площадь удельной поверхности по Уравнению (2.3):

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A \omega \quad (2.3)$$

где  $\omega$  - площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в монослое (для плотноупакованного монослоя азота при 77 К площадь составляет  $16,2 \text{ \AA}^2$ );

$N_A$  - число Авогадро, моль<sup>-1</sup>.

Определение удельной поверхности основано на допущении, что изотерма адсорбции позволяет определить объем мономолекулярного покрытия. Используя известное значение посадочной площадки молекулы азота в адсорбированном состоянии, можно рассчитать и удельную поверхность сорбента. В настоящее время для этого используют метод Брунауэра, Эммета, Теллера (метод БЭТ).

Наиболее удобной формой уравнения БЭТ для его приложения к экспериментальным данным является Уравнение 2.4.

$$\frac{1}{(A(P_0/P)-1)} = \frac{1}{A_\infty \cdot C} + \frac{C-1}{A_\infty \cdot C} \cdot (P/P_0) \quad (2.4)$$

где  $P/P_0$  – относительное давление;

$A$  – величина адсорбции при относительном давлении  $P/P_0$ , моль/г;

$A_\infty$  – величина емкости монослоя, моль/г;

$C$  – константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент - адсорбат.

### 2.4.3 Определение предельного объема адсорбционного пространства

Предельный объем адсорбционного пространства, представляющий собой суммарный объем микро- и мезопор, определяется по Уравнению 2.5.

$$W_0 = A_m V_m \quad (2.5)$$

где  $A_m$  – предельная величина адсорбции, соответствующая величине относительного давления  $\frac{P}{P_0} \approx 1$ , моль/г;

$V_m$  - молярный объем жидкого адсорбата, см<sup>3</sup>/моль.

#### 2.4.4 Определение объёма микропор по методу Дубинина-Радушкевича

Адсорбция в микропорах имеет свои особенности: из-за малых размеров она протекает не на поверхности микропор, а во всем их объеме. Это сказывается на форме изотермы адсорбции: при относительных давлениях ниже 0,1 наблюдается резкий рост величины адсорбции. Для описания адсорбции в микропорах М.М. Дубининым была разработана теория объемного заполнения микропор. При расчете адсорбции на углеродистых сорбентах используется Уравнение 2.6 Дубинина-Радушкевича:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^2 T^2}{E^2} \left( \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (2.6)$$

где  $A_0$  – величина предельной адсорбции в микропорах, моль/г.

### **Глава 3 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЯ ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДРОБЛЕННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА НА КАЧЕСТВО ГОТОВЫХ СОРБЕНТОВ**

#### **3.1 Влияние процесса карбонизации нефтяного кокса в инертной среде на свойства получаемых сорбентов**

В данном разделе приведены исследования возможности получения дроблёных и порошкообразных активных углей в лабораторных условиях на основе нефтяных коксов различных марок.

Традиционная технология получения АУ включает 2 стадии: термическая модификация (карбонизация) – пиролиз исходного сырья в инертной среде и активация в окислительной среде – чаще всего в атмосфере перегретого водяного пара. Термическая модификация, может быть реализована в широком диапазоне температур от 500 °С до 1000 °С. В связи с этим, было выдвинуто предположение, что получение АУ из нефтяного кокса может проводиться в одну стадию, ввиду близости температур процесса (коксования) получения, используемого в данной работе кокса от 490 °С до 520 °С. Однако данная гипотеза была экспериментально опровергнута, АУ из нефтяного кокса, полученные в одну стадию имели низкий показатель удельной поверхности относительно АУ, полученных в ходе двух стадийного процесса.

Вероятно, это связано как со структурой кокса, так и процессами, происходящими при его термообработке. Основным элементом с точки зрения структуры кокса является плоская атомная сетка с боковыми радикалами по всем трем направлениям измерения линейно полимеризованных атомов углерода. Химические превращения в процессе термической обработки углеродистых веществ сопровождаются повышением содержания углерода в коксе, при этом происходит упорядочивание структуры между соседними сетками. Нагревание провоцирует деструкцию боковых цепей, сшивание укороченных цепей и сращивание соседних углеродных сеток в одну общую.

Для улучшения развития пористой структуры конечного АУ в процессе получения ряда образцов, перед стадией активации проводили предварительную карбонизацию.

Для определения эффективности карбонизации измеряли массу образца кокса и содержание в нем серы до и после ее проведения. Результаты карбонизации коксов в различных условиях приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 - 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

Зависимость влияния температуры процесса карбонизации на потерю массы представлена на Рисунках 3.1-3.5.

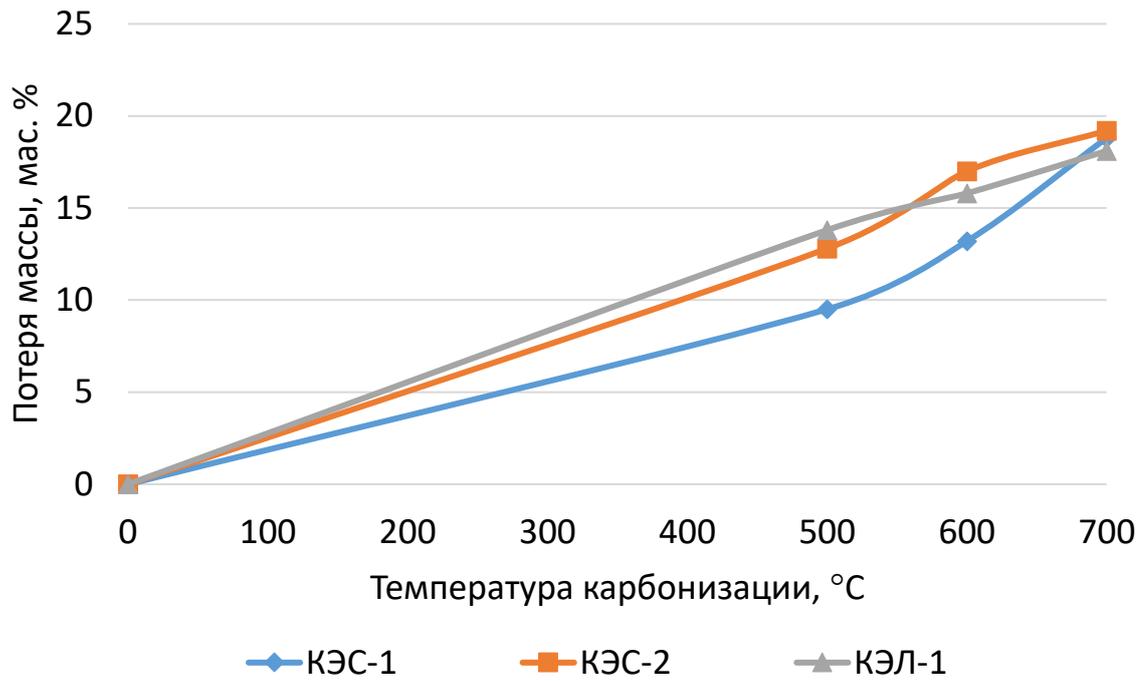


Рисунок 3.1 - Зависимость потери массы нефтяных коксов при карбонизации от температуры

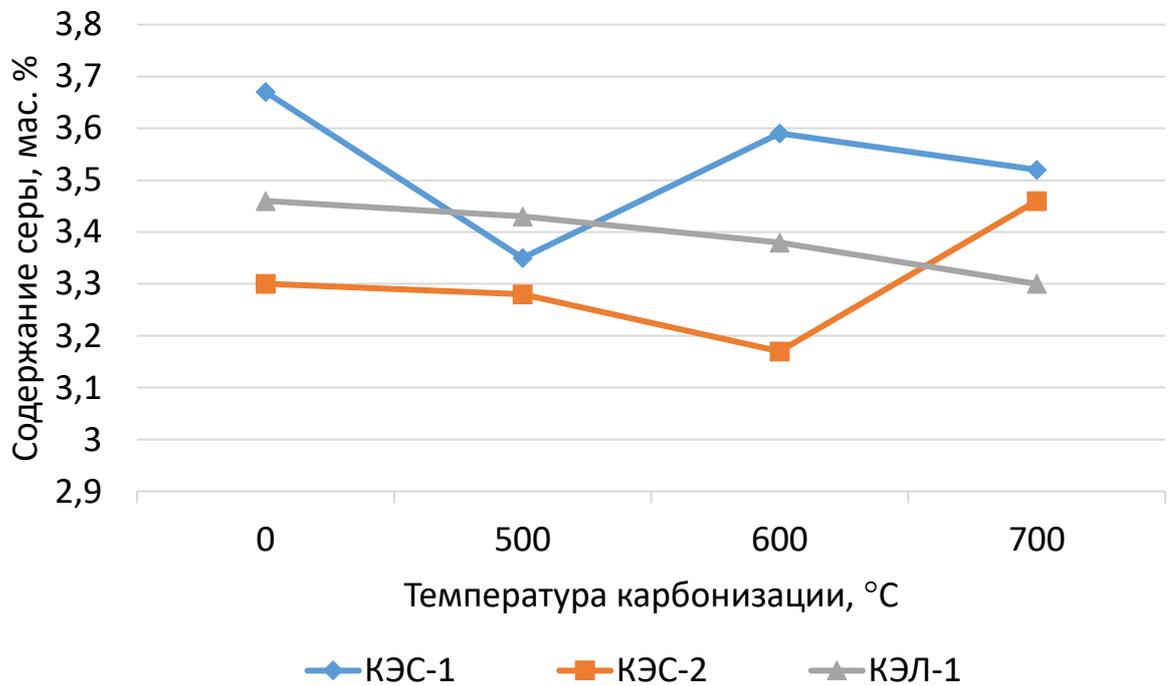


Рисунок 3.2 - Изменение содержания серы в нефтяном коксе при карбонизации в зависимости от температуры

Полученные данные указывают на то, что при длительном выдерживании при температуре 500°C потеря массы кокса КЭЛ-1 с повышенным содержанием летучих веществ несколько выше, чем для образцов КЭС-1 и КЭС-2. В то же время, в ходе карбонизации при температуре 700°C различие в потере массы становится несущественным. При этом очевидно, что для всех марок коксов повышение температуры карбонизации увеличивает потерю массы в ходе процесса.

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%. Очевидно, процессы разложения при температурах 500°C - 700°C 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°C содержание серы в карбонизате также остается близким к исходному образцу.

### **3.2 Влияние параметров активации на получение дробленых активных углей на базе нефтяного кокса**

Процесс активации проводили как для образцов исходных дробленых нефтяных коксов (фракции с размером частиц 1-2 мм), так и для образцов предварительно карбонизованных. Режим активации и потеря массы различных образцов представлены в Таблицах 3.2 и 3.3 и на Рисунках 3.3-3.7.

Таблица 3.2 - Режим предварительной термообработки и активации образцов сорбентов на базе нефтяных коксов марки КЭС

Код образца*	Температура предварительной термообработки (карбонизации), °С	Режим активации		Потеря массы в результате активации, %	Выход продукта после термообработки и активации, % (от исходного кокса)	Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г
		Температура, °С	Длительность, мин			
Образцы, полученные активацией кокса КЭС-1 (установка 21-10)						
КЭС-1.0.800.45	-	800	45	42,3	57,7	164,6
КЭС-1.0.800.70	-	800	70	52,1	47,9	175,4
КЭС-1.0.800.90	-	800	90	54,2	45,8	196,2
КЭС-1.0.800.120	-	800	120	70,4	29,6	213,7
КЭС-1.500.800.45	500	800	45	59,7	36,5	200,6
КЭС-1.600.800.45	600	800	45	53,2	40,6	203,0
КЭС-1.700.800.45	700	800	45	55,3	36,3	347,8
КЭС-1.700.800.70	700	800	70	61,1	31,9	376,8
КЭС-1.700.800.90	700	800	90	84,1	12,9	446,0
КЭС-1.900.800.90	900	800	45	36,9	49,2	176,9
Образцы, полученные активацией кокса КЭС-2 (установка 21-20)						
КЭС-2.0.800.45	-	800	45	20,8	79,2	130,1
КЭС-2.0.800.70	-	800	70	42,9	57,1	161,4
КЭС-2.0.800.100	-	800	100	46,4	53,6	177,3
КЭС-2.0.800.130	-	800	130	68,3	31,7	241,7
КЭС-2.500.800.70	500	800	70	60,7	34,3	185,9
КЭС-2.700.800.60	700	800	60	61,7	30,9	409,2

\*Код активированного образца состоит из наименования исходного образца кокса, температуры предварительной карбонизации в °С (0 при ее отсутствии), температуры активации в °С, длительности выдержки при температуре активации в минутах, перечисленных через точки.

Таблица 3.3 - Режим предварительной термообработки и активации образцов сорбентов на базе нефтяного кокса марки КЭЛ

Код образца*	Температура предварительной термообработки (карбонизации), °С	Режим активации		Потеря массы в результате активации, %	Выход продукта после термообработки и активации, % (от исходного кокса)	Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г
		Температура, °С	Длительность, мин			
Образцы, полученные активацией кокса КЭЛ-1 (установка 21-10)						
КЭЛ-1.0.800.45	-	800	45	22,5	77,5	122,7
КЭЛ-1.0.800.90	-	800	90	26,8	73,2	171,4
КЭЛ-1.0.800.150	-	800	150	60,3	39,7	190,3
КЭЛ-1.0.800.240	-	800	240	97,8	2,2	250,6
КЭЛ-1.500.800.90	500	800	90	57,7	36,5	240,9
КЭЛ-1.700.800.60	700	800	60	43,0	46,7	267,4
КЭЛ-1.700.800.80	700	800	80	74,8	20,7	299,0

\*Код активированного образца состоит из наименования исходного образца кокса, температуры предварительной карбонизации в °С (0 при ее отсутствии), температуры активации в °С, длительности выдержки при температуре активации в минутах, перечисленных через точки.

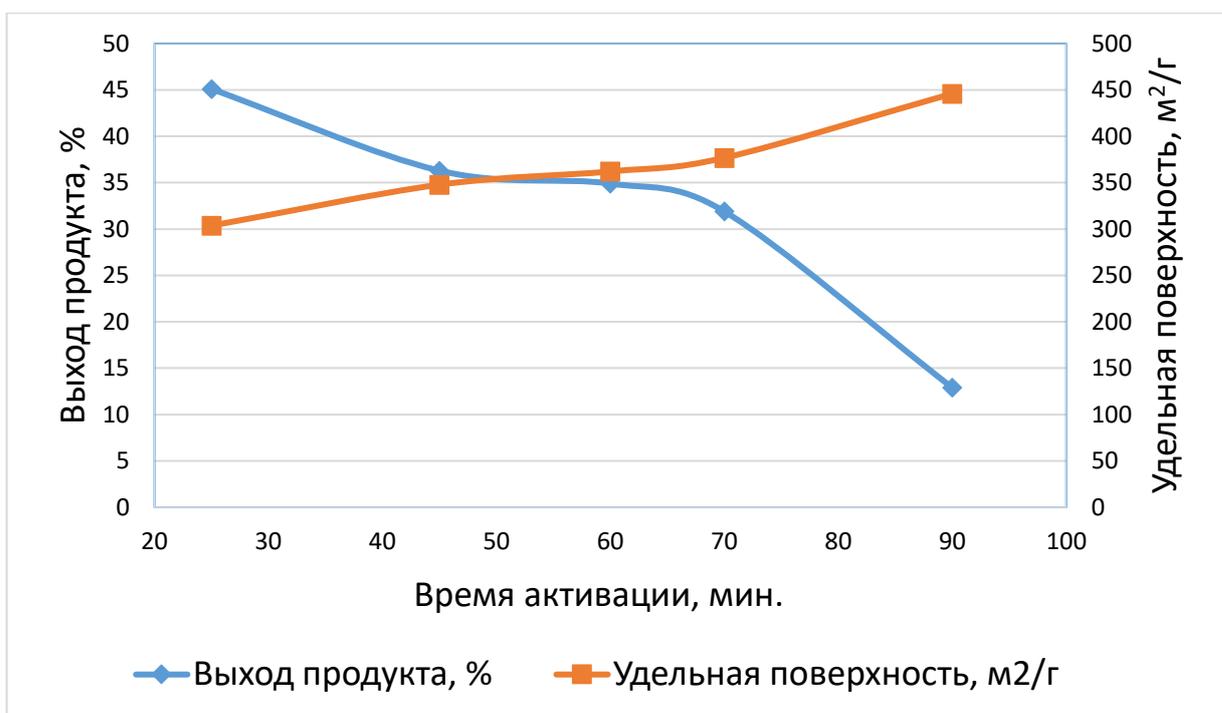


Рисунок 3.3 - Влияние времени активации на свойства ДАУ из КЭС-1

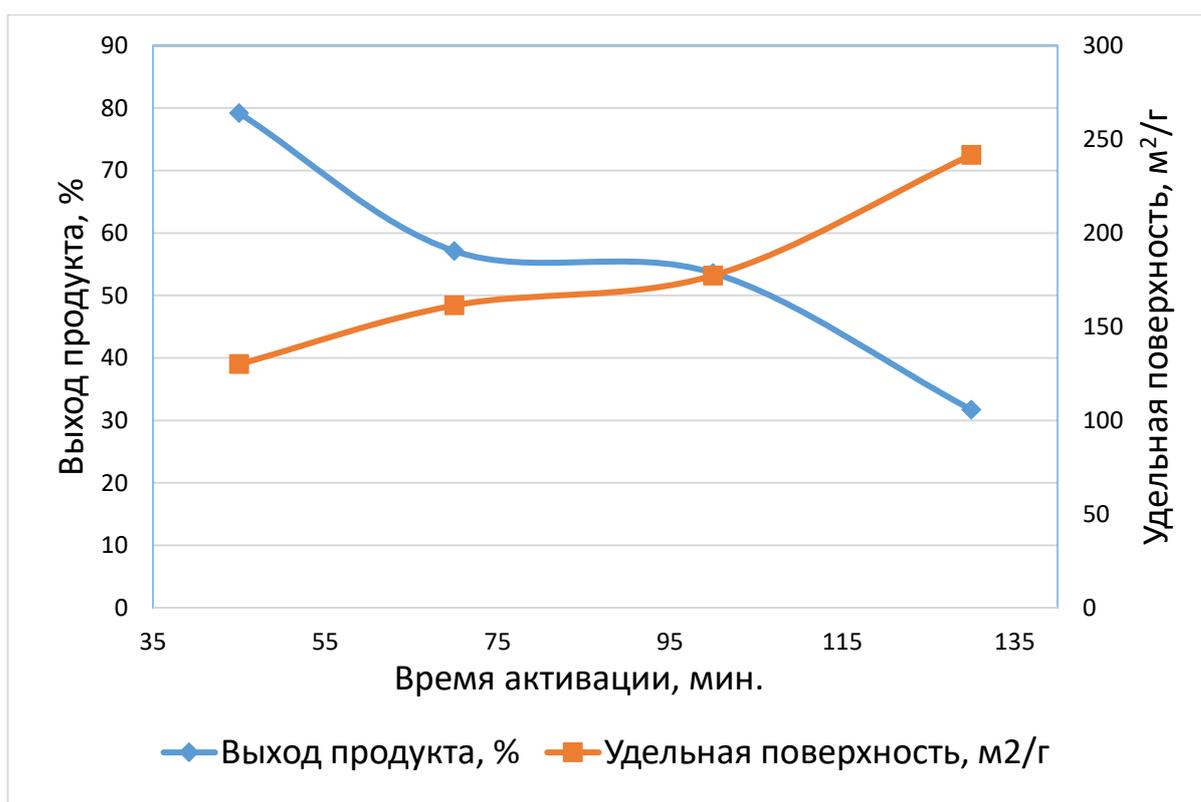


Рисунок 3.4 - Влияние времени активации на свойства ДАУ из КЭС-2

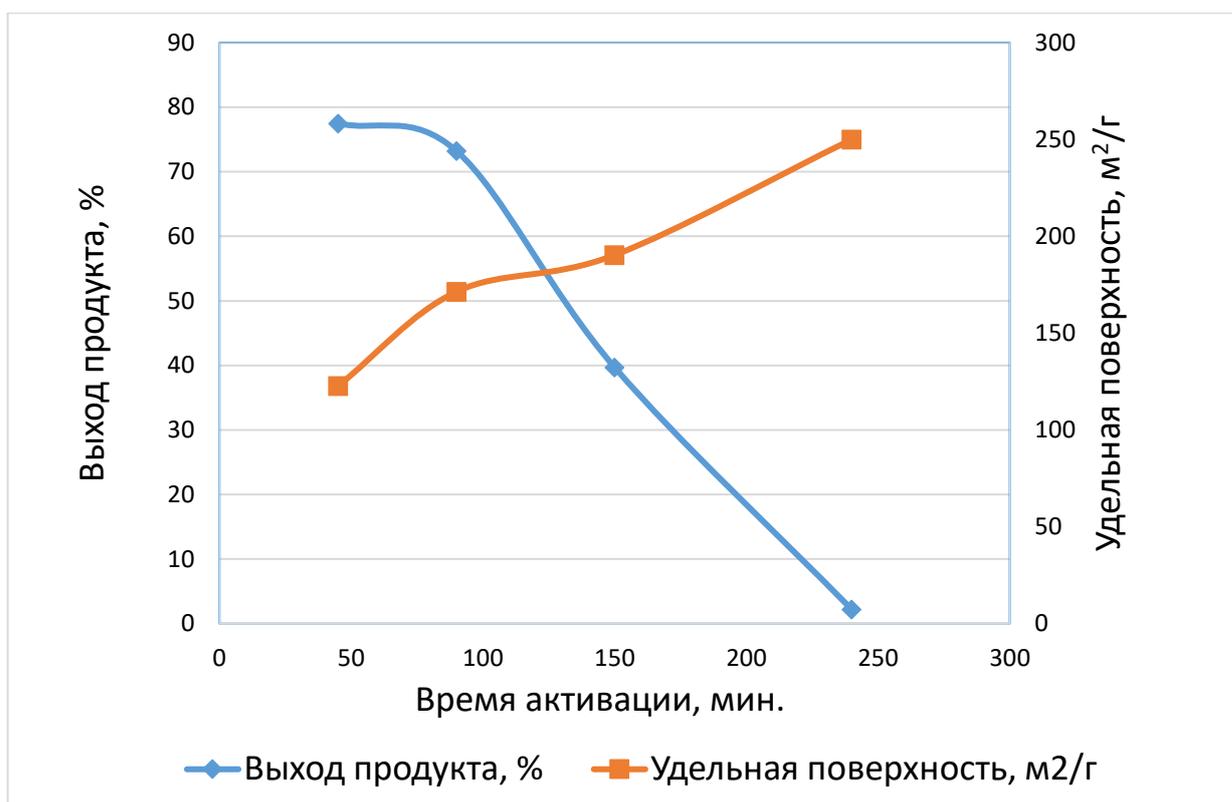


Рисунок 3.5 - Влияние времени активации на свойства ДАУ из КЭЛ-1

Из полученных данных видно, что для кокса КЭС-1 без предварительной термообработки оптимальная потеря массы (40-60 %) достигается при температуре активации 800 °С и времени активации порядка 45 мин, тогда как для КЭС-2 и в особенности для КЭЛ-1 требуется значительно большее время (порядка 70-100 и 120-150 мин соответственно).

По-видимому, для коксов КЭС-2 и КЭЛ-1 потребуются более жесткие условия активации, либо предварительная карбонизация для удаления летучих.

Для полученных АУ определяли удельную площадь поверхности по БЭТ. На Рисунках 3.3-3.5 явно наблюдается обратная зависимость выхода продукта и удельной поверхности от времени активации для всех видов коксов. Для получения образца дробленого АУ с развитой поверхностью требуется длительное время активации при этом выход продукта снижается. Из этого следует, что развитие пористой структуры АУ происходит, в том числе, и за счет выгорания части пробы. На Рисунках 3.6, 3.7 представлены зависимости удельной поверхности сорбента от потери массы в процессе активации и продолжительности процесса.

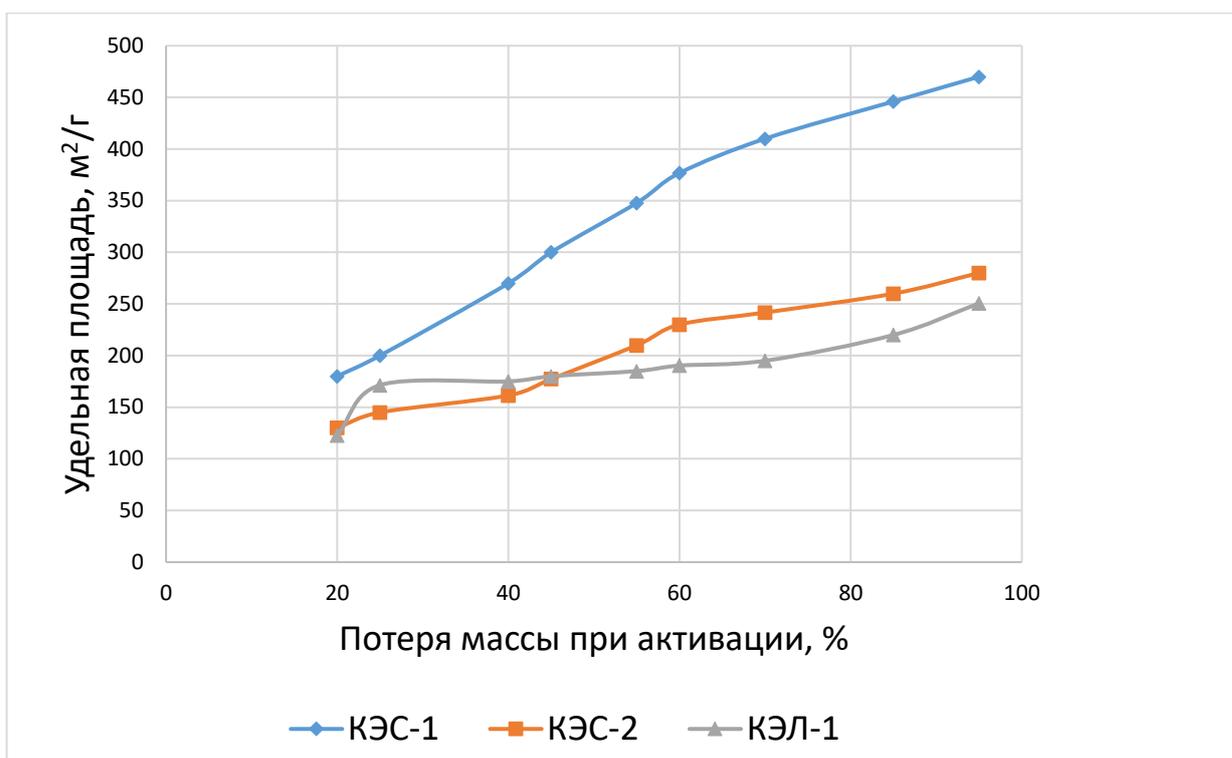


Рисунок 3.6 - Зависимость удельной поверхности АУ от потери массы продукта для коксов различных марок

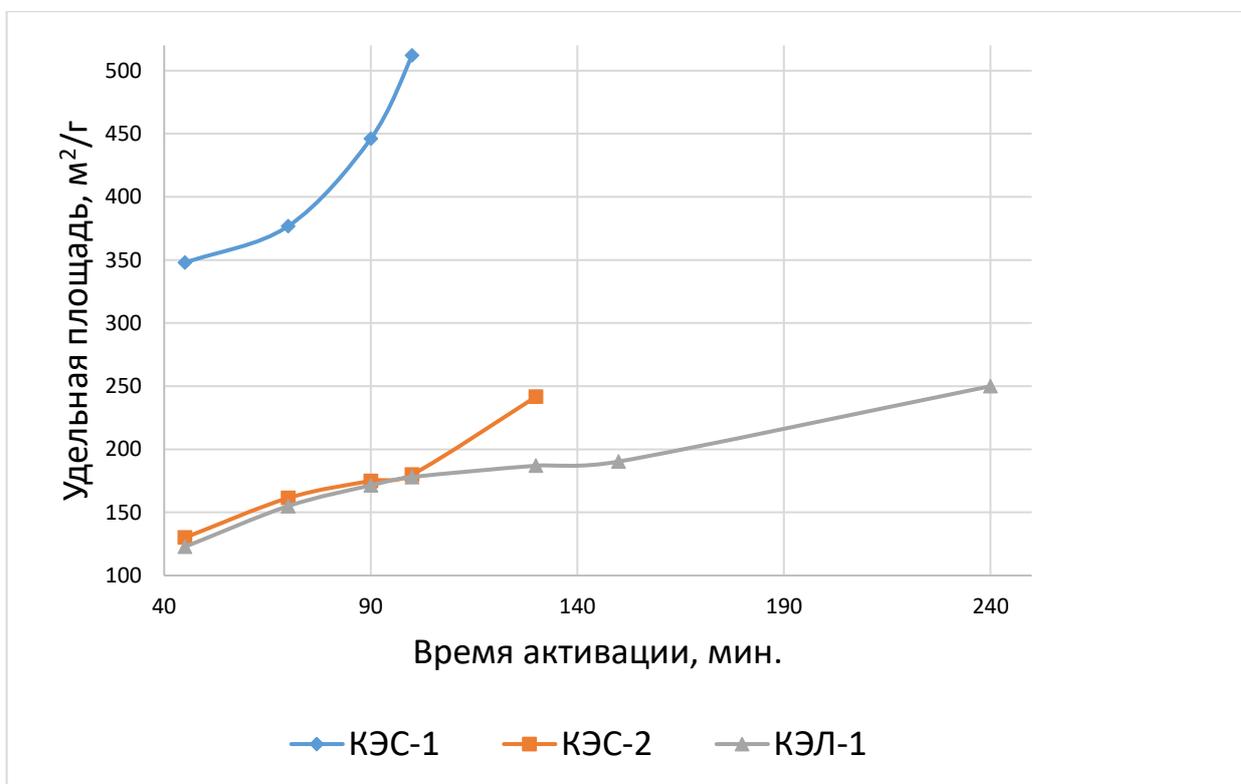


Рисунок 3.7 - Зависимость удельной поверхности АУ от времени активации

Из Рисунка 3.6 видно, что КЭС-1 имеет более экстремальный рост зависимости удельной поверхности АУ от потери массы продукта, чем КЭС-2 и КЭЛ-1, что говорит о возможности экономии первого образца при получении равного количества продукта из разных коксов. На Рисунке 3.7 отражена зависимость, где отчетливо видно, что КЭС-1 за меньшее время достигает относительно высоких показателей по удельной поверхности, 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 для КЭС-2 без предварительной карбонизации приводит к сгоранию материала.

Данные, представленные на Рисунках 3.6, 3.7 формируют предпосылки к потенциальному формированию технологических карт, позволяющих предсказывать качество, получаемых АУ, по технологическим параметрам. Это позволит управлять технологическим режимом процесса таким образом, чтобы получать активные угли с необходимыми – задаваемыми характеристиками.

### **3.3 Исследование сорбентов, полученных в процессе активации предварительно карбонизованных коксов**

В Таблицах 3.4 – 3.7 и на Рисунках 3.8-3.13 приведены результаты исследования некоторых образцов дробленых АУ полученных на базе нефтяных коксов.

Таблица 3.4 - Характеристики пористой структуры некоторых образцов активированных углеродных материалов на базе нефтяного кокса марки КЭС-1

Исходный образец	КЭС-1	КЭС-1	КЭС-1	КЭС-1
Режим карбонизации	-	-	700 °С, 3 ч	700 °С, 3 ч
Режим активации	800 °С, 45 мин	800 °С, 70 мин	800 °С, 45 мин	800 °С, 90 мин
Код образца	КЭС- 1.0.800.45	КЭС- 1.0.800.70	КЭС- 1.700.800.45	КЭС- 1.700.800.90
<i>Характеристики пористой структуры</i>				
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	164,6	175,4	347,8	446,0
Площадь поверхности микропор по методу Дубинина-Радушкевича, м <sup>2</sup> /г	188,8	204,2	399,8	516,0
Предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,0912	0,0987	0,1904	0,2644
Объем мезопор по методу Баррета, Джойнера и Халенды, см <sup>3</sup> /г	0,0254	0,0290	0,0553	0,0969
Объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича, см <sup>3</sup> /г	0,0670	0,0726	0,0726	0,1834
Полуширина микропор по методу Дубинина-Радушкевича, нм	0,69	0,75	0,69	0,74
Характеристическая энергия адсорбции по методу Дубинина-Радушкевича, кДж/моль	18,76	17,43	18,79	17,50

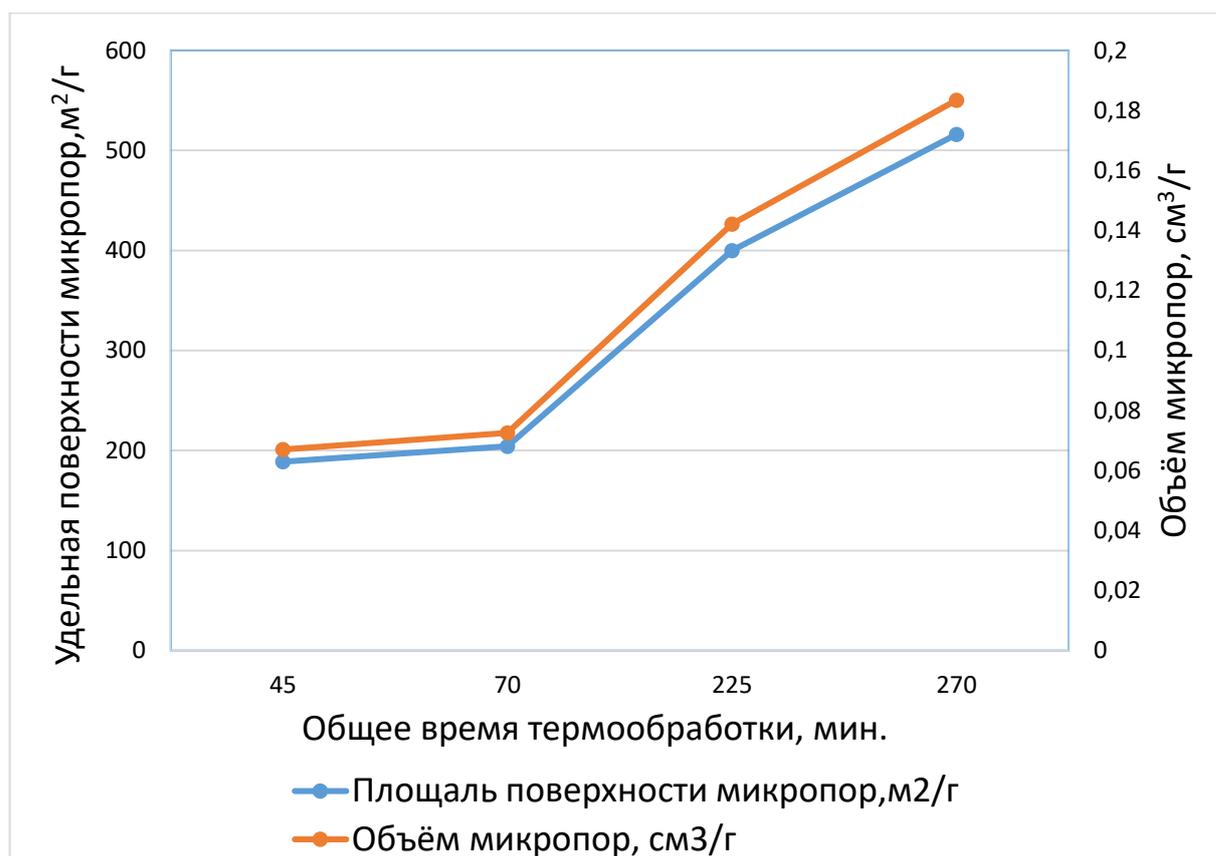


Рисунок 3.8 - Влияние общего времени термообработки на объем микропор в АУ на основе КЭС-1

Увеличение времени термообработки пробы (карбонизация + активация) увеличивает удельную площадь поверхности микропор и соответственно суммарный объем самих микропор, данная зависимость справедлива для всех марок коксов. Однако для пробы КЭС-2.700.800.60 данная зависимость нарушается по сравнению с пробой КЭС-2.500.800.70, это связано с повышением температуры карбонизации с 500°С до 700°С. Несмотря на то, что общее время термообработки у первой пробы ниже, удельная площадь поверхности микропор и суммарный объем микропор выше – ключевым фактором в данном случае является температура предварительно термообработки (карбонизации).

Таблица 3.5 - Характеристики пористой структуры некоторых образцов активированных углеродных материалов на базе нефтяного кокса марки КЭС-2

Исходный образец	КЭС-2	КЭС-2	КЭС-2
Режим карбонизации	-	500 °С, 3 ч	700 °С, 3,5 ч
Режим активации	800 °С, 130 мин	800 °С, 70 мин	800 °С, 60 мин
Код образца	КЭС- 2.0.800.130	КЭС- 2.500.800.70	КЭС- 2.700.800.60
Характеристики пористой структуры			
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	241,7	185,9	409,2
Площадь поверхности микропор по методу Дубинина-Радушкевича, м <sup>2</sup> /г	282,8	215,0	475,0
Предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,1413	0,1085	0,2171
Объем мезопор по методу Баррета, Джайнера и Халенды, см <sup>3</sup> /г	0,0401	0,0371	0,0568
Объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича, см <sup>3</sup> /г	0,1044	0,0764	0,1688
Полуширина микропор по методу Дубинина-Радушкевича, нм	0,77	0,74	0,74
Характеристическая энергия адсорбции по методу Дубинина-Радушкевича, кДж/моль	16,82	17,67	17,49

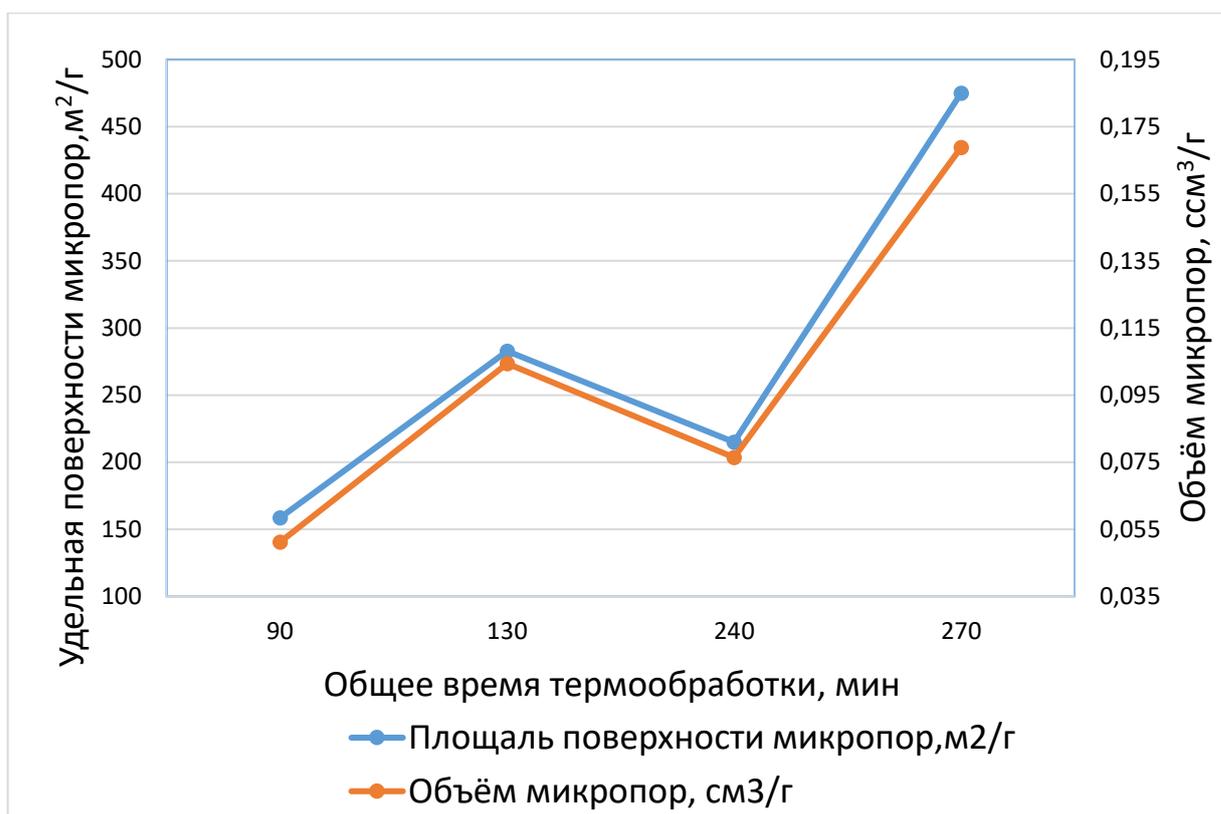


Рисунок 3.9 - Влияние общего времени термообработки на объем микропор в АУ на основе КЭС- 2

Таблица 3.6 - Характеристики пористой структуры некоторых образцов активированных углеродных материалов на базе нефтяного кокса марки КЭЛ-1

Исходный образец	КЭЛ-1	КЭЛ-1	КЭЛ-1	КЭЛ-1
Режим карбонизации	-	-	-	700 °С, 3 ч
Режим активации	800 °С, 45 мин	800 °С, 90 мин	800 °С, 150 мин	800 °С, 80 мин
Код образца	КЭЛ- 1.0.800.45	КЭЛ- 1.0.800.90	КЭЛ- 1.0.800.150	КЭЛ- 1.700.800.80
<i>Характеристики пористой структуры</i>				
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	122,7	171,4	190,3	299,0
Площадь поверхности микропор по методу Дубинина-Радушкевича, м <sup>2</sup> /г	144,7	198,2	217,5	351,0
Предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,0684	0,0913	0,0978	0,1873
Объем мезопор по методу Баррета, Джойнера и Халенды, см <sup>3</sup> /г	0,0161	0,0201	0,0311	0,0657
Объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича, см <sup>3</sup> /г	0,0514	0,0704	0,0673	0,1249
Полуширина микропор по методу Дубинина-Радушкевича, нм	0,79	0,70	0,77	0,81
Характеристическая энергия адсорбции по методу Дубинина-Радушкевича, кДж/моль	16,53	18,65	16,837	16,492

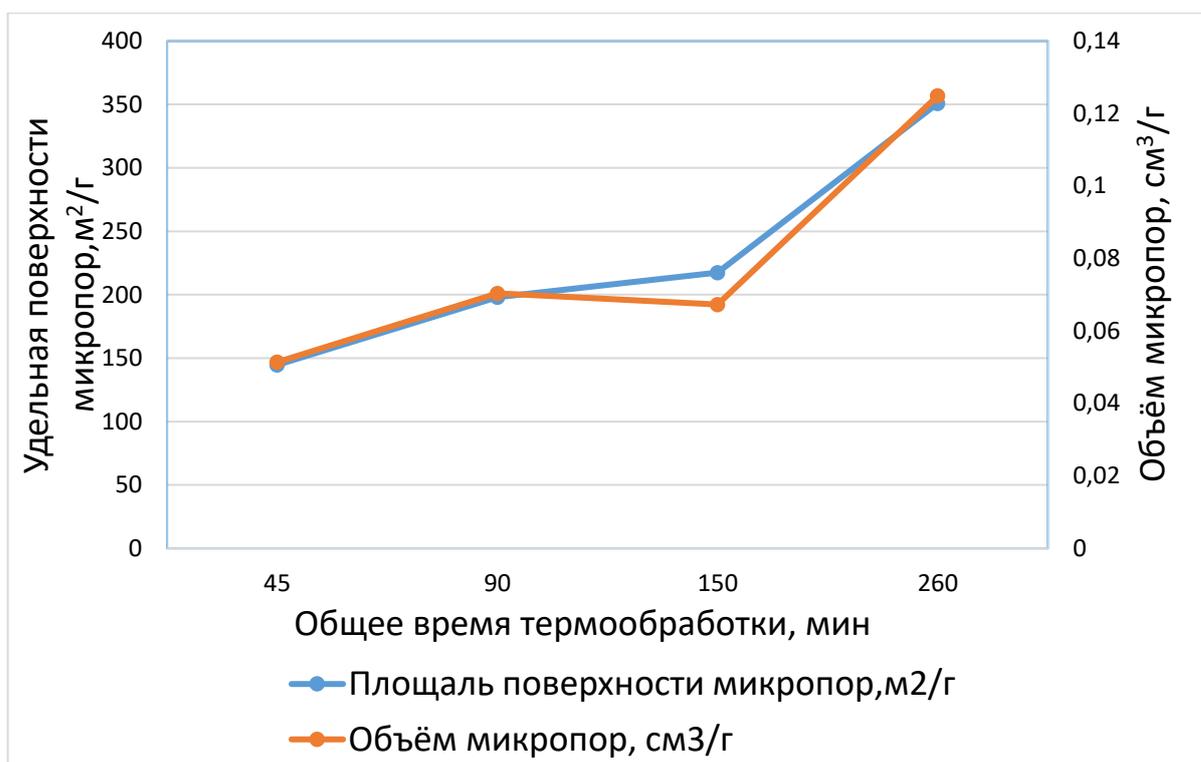


Рисунок 3.10 - Влияние общего времени термообработки на объем микропор в АУ на основе КЭЛ-1

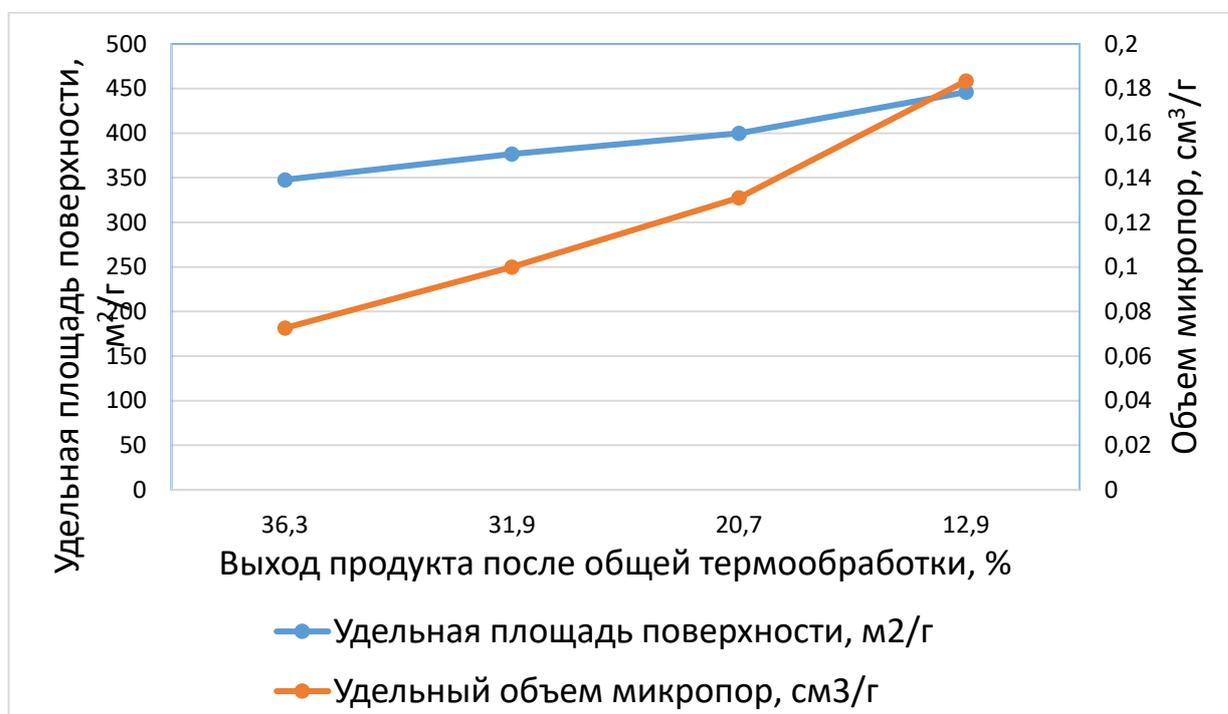


Рисунок 3.11 - Зависимость характеристик АУ от общего времени термообработки сырья из КЭС-1

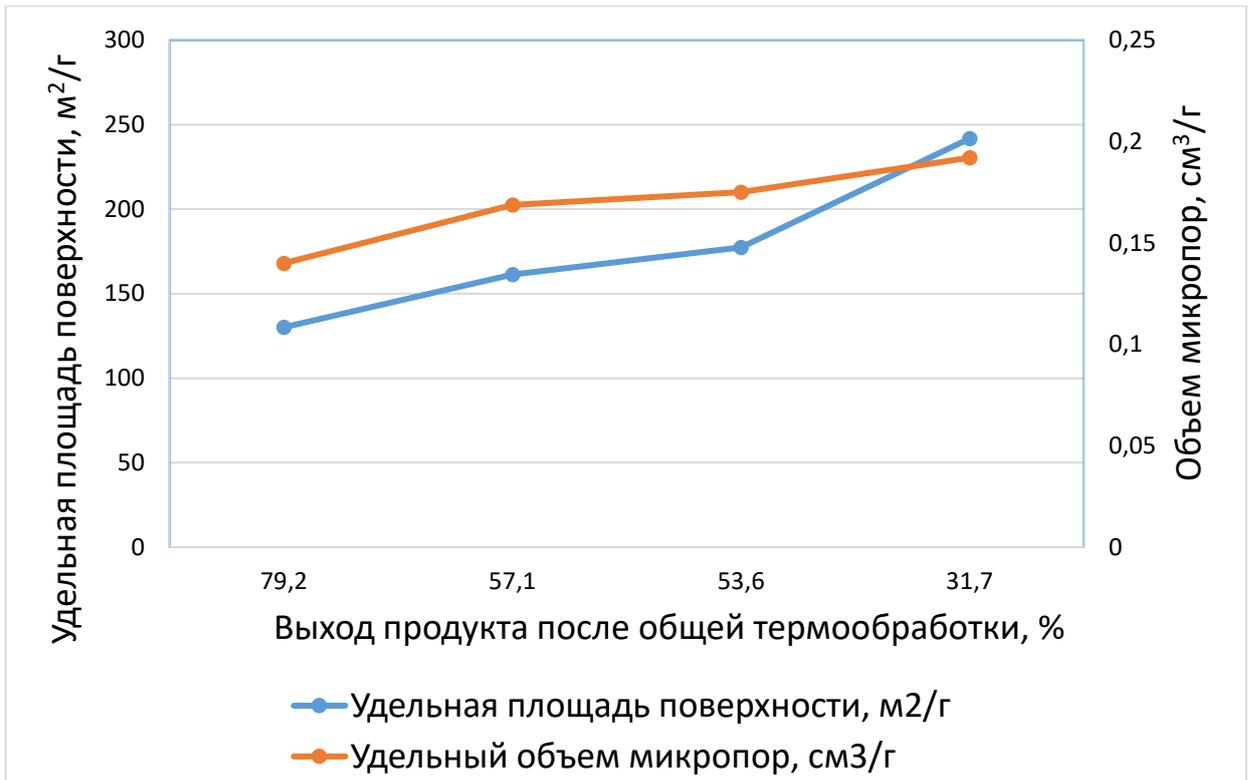


Рисунок 3.12 - Зависимость характеристик АУ от общего времени термообработки сырья из КЭС-2

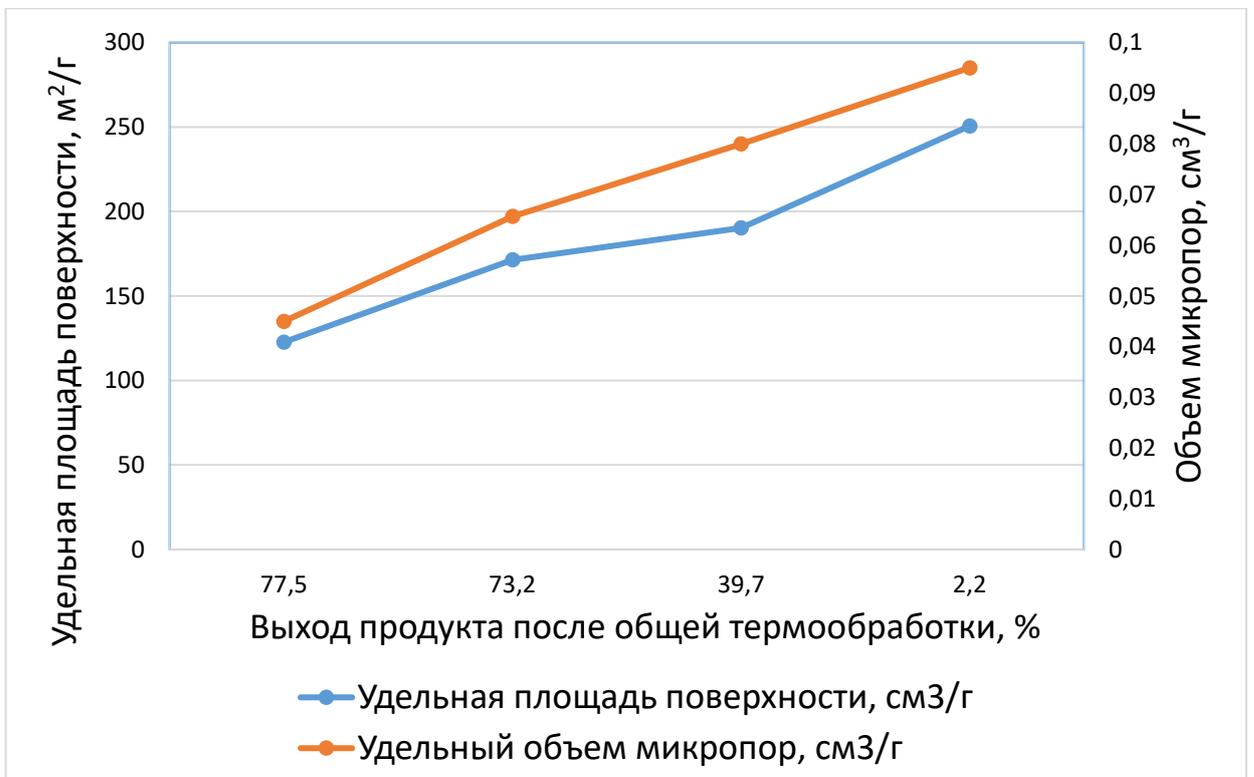


Рисунок 3.13 - Зависимость характеристик АУ от общего времени термообработки сырья из КЭЛ-1

Если активации подвергнуть образец КЭС-1 после предварительной карбонизации при 700 °С, свойства получаемого сорбента резко улучшаются. Предельный объем адсорбционного пространства 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. Однако выход такого сорбента на исходный кокс в данном случае составил лишь 12,9 мас. % (см. Таблице 3.2) [59].

Анализируя Рисунки 3.8-3.13, можно сделать вывод, что в пределах проведенных исследований мы можем прогнозировать характеристики и общий выход АУ в зависимости от длительности термообработки. Следовательно, при промышленном масштабировании процесса мы можем управлять процессом термообработки для получения АУ с заданными характеристиками.

Лабораторные образцы ДАУ с использованием нефтяных коксов КЭС-2 и КЭЛ-1, полученные при оптимальных условиях, обоснованных в процессе исследования, подверглись детальному анализу, результаты которого представлены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Характеристики оптимальных образцов дробленых АУ на основе нефтяных коксов марок КЭС и КЭЛ

Наименование показателя	Образец КЭС-2 .700.800.60	Образец КЭЛ-1 .Ф17.800.2.850
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	409,2	377,7
Площадь поверхности микропор по методу Дубинина-Радушкевича, м <sup>2</sup> /г	475,0	431,7
Предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,2171	0,1942
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	1,0402	0,9079
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,9048	1,9049
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0,6388	0,6979
Пористость, %	66,46	63,37
Зольность, %	0,71	0,65
Массовая доля серы, %	3,95	3,74
Динамическая емкость по бензолу, мин	12	14
Прочность гранул дробленых активных углей, Н	5,42	5,57
Прочность гранул сырьевого кокса, Н	12,11	10,59

Как показали предварительные исследования пористой структуры некоторых активированных образцов, без предварительной стадии карбонизации такое ограничение, по-видимому, позволит получать только сорбенты с площадью поверхности порядка 150-250 м<sup>2</sup>/г (см. Таблицы 3.2, 3.3), что существенно ниже типичных эффективных углеродных сорбентов (удельная площадь поверхности порядка 400-1500 м<sup>2</sup>/г).

Из данных Таблиц 3.4-3.6 видно, что после активации удельная площадь поверхности по БЭТ возрастает до значений 100-250 м<sup>2</sup>/г за счет появления большего количества микропор. Об этом свидетельствует как снижение

полуширины микропор до значений ниже 1 нм, так и увеличение площади поверхности и объема микропор по методу Дубинина-Радушкевича [33].

Проведение стадии предварительной карбонизации перед активацией образца позволяет существенно улучшить характеристики пористой структуры получаемого сорбента, даже при практически одинаковом его выходе. Примером может быть сравнение образцов КЭС-2.700.800.60 и КЭС-2.0.800.130, выход которых практически одинаков и составляет 30-32 % от исходного сырья, в то же время для карбонизованного образца наблюдается существенно более высокие значения удельной площади поверхности по БЭТ (409,2 по сравнению с 241,7 м<sup>2</sup>/г) и объему микропор (0,1688 по сравнению с 0,1044 см<sup>3</sup>/г). Наглядно данная информация представлена на Рисунках 3.14, 3.15.

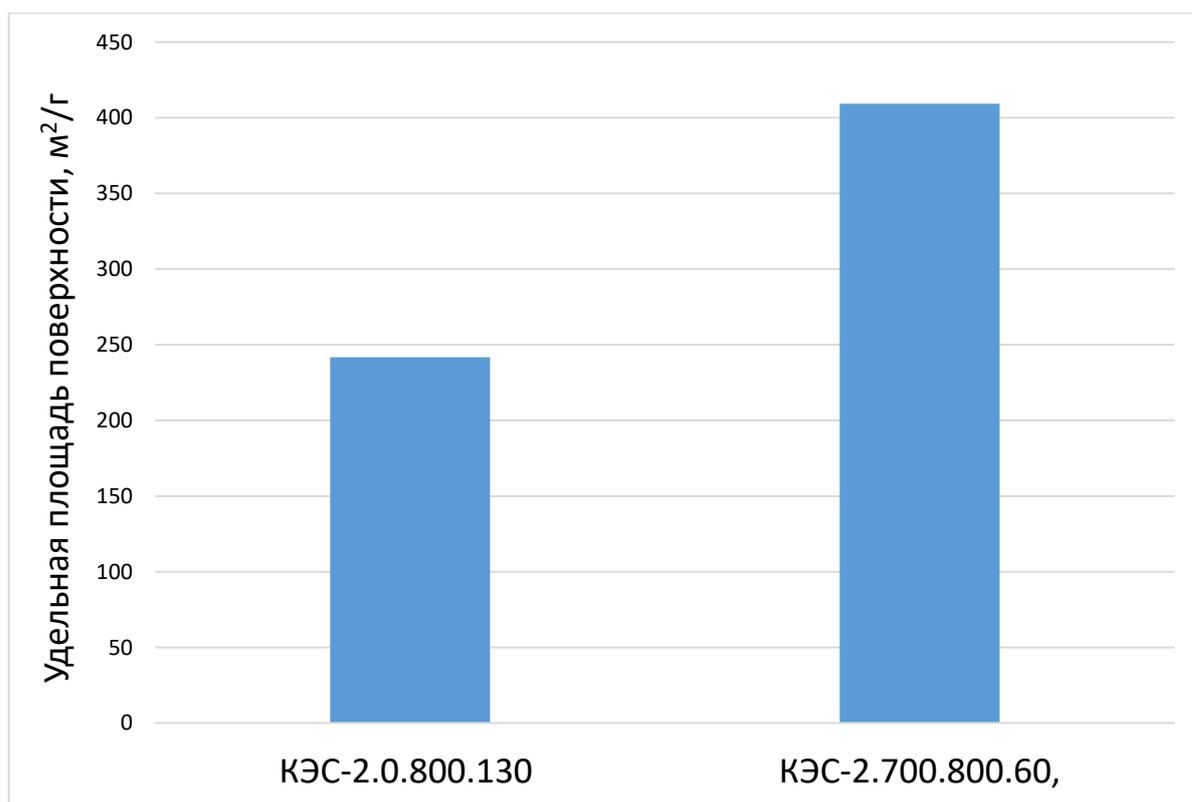


Рисунок 3.14 - Влияние проведения процесса карбонизации на качество активных углей из КЭС-2

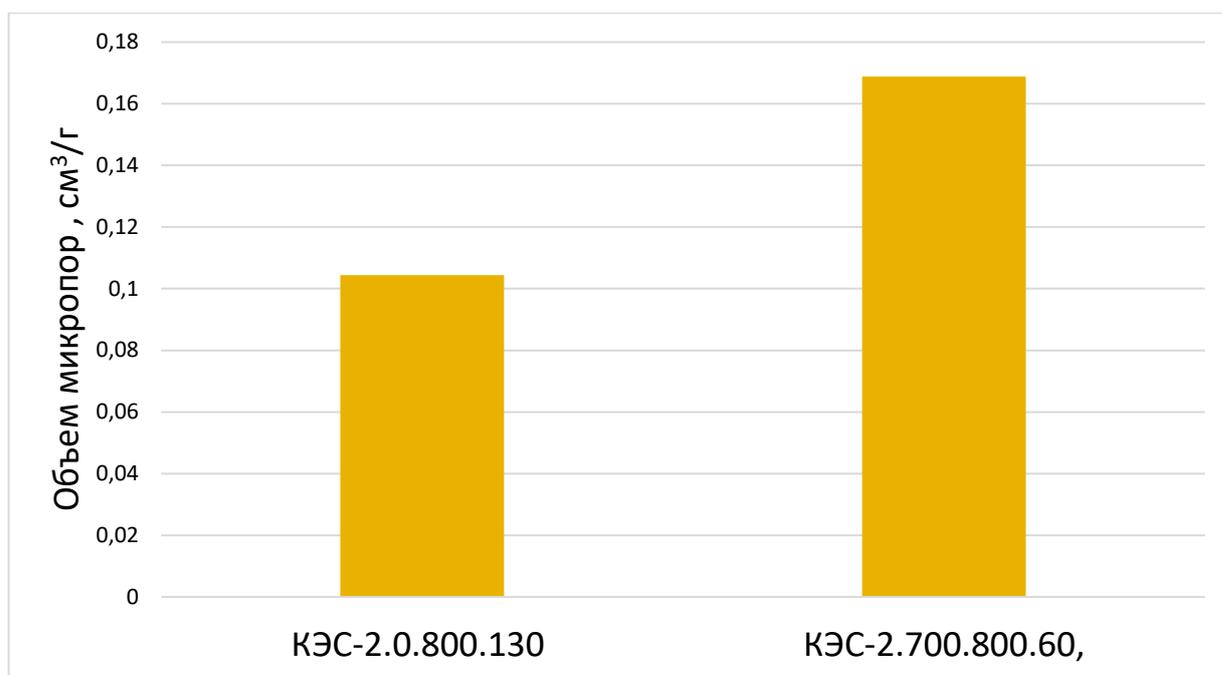


Рисунок 3.15 - Влияние проведения процесса карбонизации на качество активных углей из КЭС-2

Поскольку предельный объем адсорбционного пространства для типичных активных углей, как правило, находится в интервале 0,2-0,6 см<sup>3</sup>/г, а их удельная площадь поверхности составляет порядка 400-1500 м<sup>2</sup>/г, очевидно, что активация исходного нефтяного кокса без предварительной термообработки не сможет обеспечить получение высококачественных сорбентов.

Предельный объем адсорбционного пространства для образцов, активированных после предварительной карбонизации (КЭС-1.700.800.90, КЭС-2.700.800.60 и КЭЛ-1.700.800.80) 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 [41].

С целью повышения выхода АУ в дальнейшей работе ориентировались на такие условия термообработки и активации, которые обеспечивают итоговый выход продукта порядка 30 % от исходного сырья, соответственно данное условие учитывалось при выборе оптимальных образцов для выполнения полного перечня анализов.

### Выводы по главе 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 °С, в течении 180 минут;

II стадия – активация в атмосфере перегретого водяного пара при температуре 800 °С, 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).

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.

## **Глава 4 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЯ ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО КОКСА НА КАЧЕСТВО ГОТОВЫХ СОРБЕНТОВ**

### **4.1 Подбор рецептур связующих на основе остаточных нефтепродуктов для производства ГАУ**

Гранулированные активированные угли производятся на основе пылевидного углеродсодержащего материала (размер частиц которого, как правило, не превышает 0,2 мм) и связующего. В качестве связующего должно выступать вещество, способное к смачиванию частиц пыли с образованием угольно-смоляной композиции (УСК) – пастообразной субстанции, которая может быть подвергнута экструзии с получением так называемых «сырых» гранул определенного диаметра. Далее при термической обработке связующее должно образовать достаточное количество кокса для связывания частиц угольной пыли в единую прочную гранулу. Чрезмерная коксуемость связующего также нежелательна, поскольку может привести к закупорке пор получаемого сорбента коксом с потерей сорбционной поверхности продукта. Имеющийся стандарт на связующие для производства активированных углей ГОСТ 22989 регламентирует коксуемость на уровне 10-15 мас.%.

Согласно промышленным данным и опыту предыдущих исследований для обеспечения оптимальных перемешивания и формуемости УСК динамическая вязкость связующего при температуре смешения и экструзии должна быть на уровне порядка 0,1-1 Па·с. Поэтому для обеспечения оптимального комплекса свойств было предложено использовать смеси маловязких и высоковязких нефтепродуктов, в которых первый снижает вязкость смесового связующего, а второй обеспечивает высокую коксуемость на уровне 10 мас.% [83].

В первую очередь в качестве высоковязких продуктов рассматривались гудроны установок АВТ-1 и АВТ-4, а в качестве маловязких – сравнительно малоценные газойли коксования.

Состав и характеристики предложенных смесевых связующих приведены в Таблице 4.1 и Рисунках 4.1, 4.2.

Таблица 4.1 - Характеристики смесевых связующих на базе высококипящих нефтепродуктов для получения гранулированных активированных углей с применением в качестве разбавителей газойлей крекинга

Состав смеси, мас.%	Гудрон АВТ-4 – 62 ТГК – 38	Гудрон АВТ-4 – 66 ТГК – 34	Гудрон АВТ-4 – 50 ТГК – 50	Гудрон АВТ-4 – 66 ЛГК – 34	Асфальт – 60 ТГК – 40	Асфальт – 55 ТГК – 45	Гудрон АВТ-5 – 70 ТГК – 30	Гудрон АВТ-1 – 78 ТГК – 22	Гудрон АВТ-1 – 90 ЛГК – 10
Код связующего*	Г4/Т38	Г4/Т34	Г4/Т50	Г4/Л34	А/Т40	А/Т45	Г5/Т30	Г1/Т22	Г1/Л10
Коксуемость, %	9,89	10,70	8,18	10,57	11,57	10,34	9,8	9,85	11,57
Динамическая вязкость, Па·с, при температуре:									
20°С	6,287	10,16	1,859	0,959	11,398	1,637	9,293	19,071	25,082
40°С	0,825	1,228	0,322	0,229	1,417	0,244	1,229	1,899	2,756
60°С	0,209	0,287	0,094	0,076	0,326	0,076	0,285	0,387	0,527
80°С	0,075	0,099	0,039	0,034	0,109	0,032	0,096	0,126	0,167
100°С	0,034	0,043	0,020	0,018	0,046	0,016	0,042	0,052	0,068

\*Код связующего состоит из вида высоковязкого компонента (гудроны различных установок или асфальт) и вида разбавителя – маловязкого компонента (легкий и тяжелый газойли) через дробь, цифра характеризует содержание маловязкого компонента в мас.%.

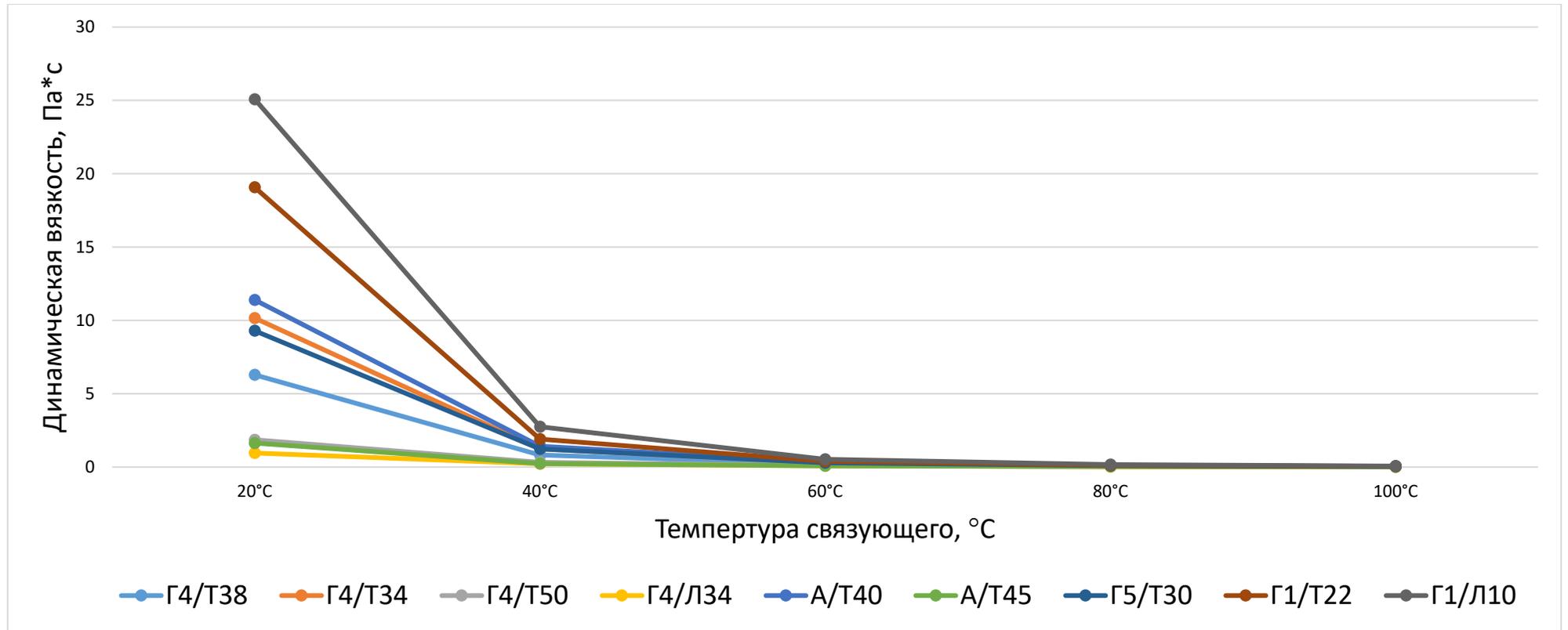


Рисунок 4.1 - Зависимость динамической вязкости связующих на базе высококипящих нефтепродуктов от температуры

При температурах близких к нормальным условиям вязкости связующих значительно отличаются и находятся в диапазоне от 6 до 25 Па\*с. Чем выше температура при которой происходит измерение вязкости, тем меньше различие между подобранными связующими, а при температурах близким к 100°C, разница становится незначительной и абсолютное значение ниже 0,1 Па\*с.

Таблица 4.2 - Характеристики смесевых связующих на базе высококипящих нефтепродуктов для получения гранулированных активированных углей с применением в качестве разбавителей экстракта селективной очистки остаточных масел

Состав смеси, мас.%	Гудрон АВТ-1 – 75 ЭСО – 25	Гудрон АВТ-4 – 55 ЭСО – 45	Гудрон АВТ-5 – 65 ЭСО – 35	Асфальт – 45 ЭСО – 55	Гудрон АВТ-1 – 100	Гудрон АВТ-4 – 100
Код связующего*	Г1/Э25	Г4/Э45	Г5/Э35	А/Э55	Г1	Г4
Коксуемость, %	10,19	9,77	10,09	9,79	12,68	15,88
Динамическая вязкость, Па·с, при температуре:						
20°С	182,7	160,5	165,56	215,12	194,65	252,7
40°С	8,538	9,383	9,764	11,381	28,579	38,904
60°С	1,257	1,468	1,513	1,713	3,804	14,691
80°С	0,331	0,363	0,376	0,412	0,952	3,059
100°С	0,115	0,124	0,129	0,136	0,320	0,878

\*Код связующего состоит из вида высоковязкого компонента (гудроны различных установок или асфальт) и вида маловязкого компонента (экстракт селективной очистки) через дробь, цифра характеризует содержание маловязкого компонента в мас. %.

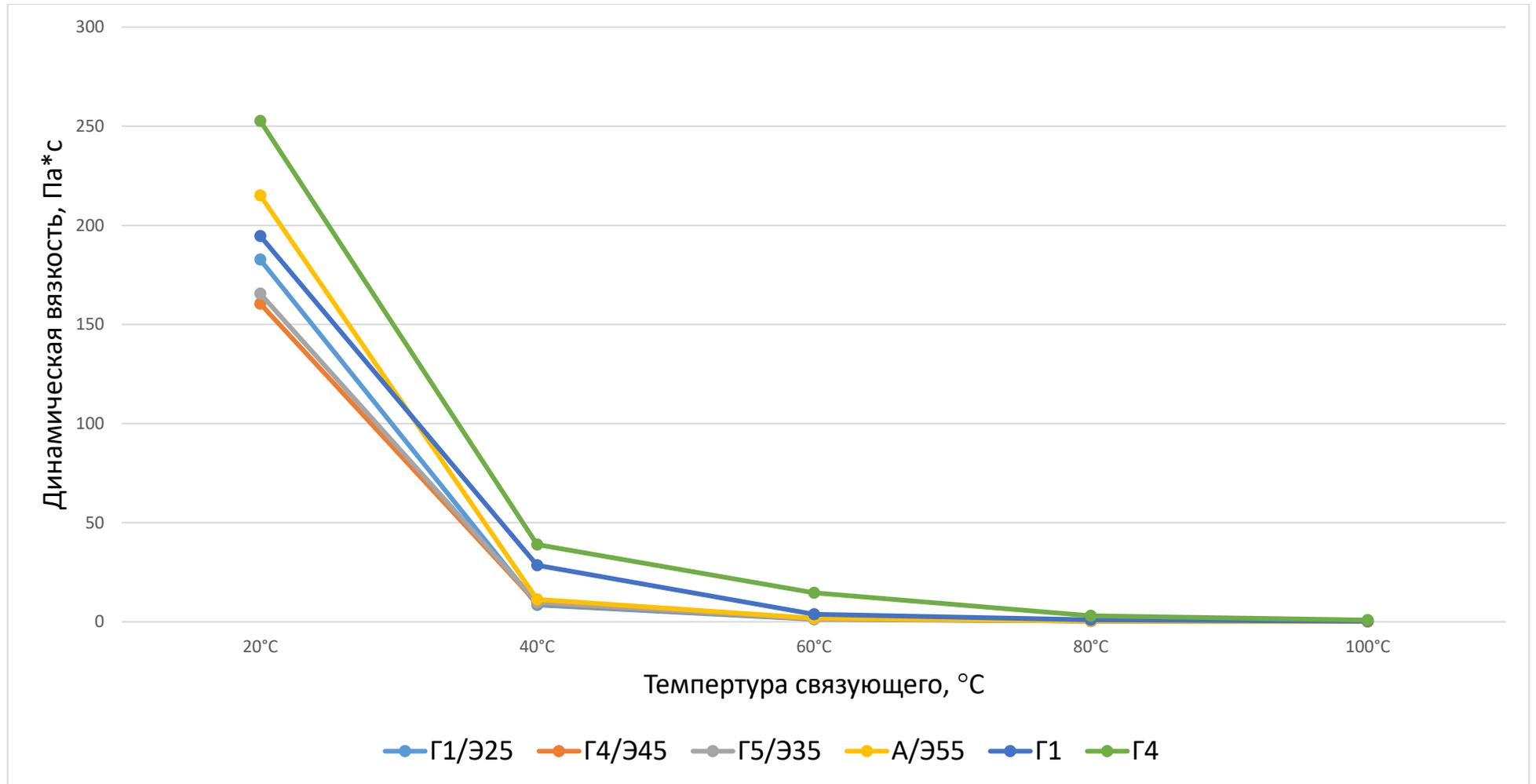


Рисунок 4.2 - Зависимость динамической вязкости связующих на базе высококипящих нефтепродуктов с применением в качестве разбавителей экстракта селективной очистки от температуры

Из данных, приведенных в Таблицах 4.1-4.2 и на Рисунках 4.1-4.2 видно, что смесевые связующие с коксуюмостью на уровне 10-15% имеют оптимальную вязкость в среднем при температуре порядка 60°C. Для обеспечения аналогичной вязкости при меньших температурах требуется введение значительного количества тяжелого газойля коксования в качестве разбавителя, что сопровождается снижением коксуюемости связующего ниже 10%, либо необходимо применение для разбавления более ценного легкого газойля коксования.

Использование в роли разбавителя экстракта селективной очистки (см. Таблицу 4.2) представляется малоэффективным, поскольку при том же уровне коксуюемости вязкость таких смесей при одинаковой температуре (например, при 60°C) в несколько раз выше. Это будет снижать технологичность процесса приготовления УСК и последующего гранулирования.

В качестве основных связующих для испытания их в ходе получения гранулированных активированных углей с использованием нефтяных коксов были выбраны следующие связующие: Г4/Т34, Г1/Т22 как связующие со средним уровнем коксуюемости и при этом имеющие пониженную вязкость при невысоком содержании малоценного разбавителя; Г4/Т50 как связующее с пониженным уровнем вязкости для оценки возможности получения ГАУ при низких температурах смешения и гранулирования; Г1/Л10 как связующее с повышенным уровнем коксуюемости. Помимо этого, в качестве связующего испытан чистый гудрон АВТ-1 для определения принципиальной возможности получения сорбентов без дополнительной стадии компаундирования связующего (наименьшая вязкость среди всех испытанных гудронов дает возможность проводить смешение и гранулирование при 80°C).

#### **4.2 Подбор сырья для угольно-смоляной композиции на основе нефтепродуктов для формирования гранул**

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.%. Стандартизированной методики определения данного соотношения расчетным путем не используется.

Помимо коксовой пыли, полученной размолотом коксов различных марок, в работе в качестве углеродсодержащего материала для получения ГАУ использованы чистая каменноугольная пыль и ее смеси с коксовой пылью (в соотношении 1:1).

Рассмотренные комбинации углеродсодержащего материала и типа связующего, а также содержание связующего в УСК и температура смешения приведены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Состав исследованных угольно-смоляных композиций и температура смешения и экструзии

№ УСК	Углеродсодержащий материал (пыль)	Код связующего	Содержание связующего в УСК, мас.%	Температура смешения и экструзии, °С
1	КЭС-2	Г4/Т34	25,0	60
2	КЭС-2	Г1/Т22	26,0	60
3	КЭС-2	Г4/Т50	23,5	40
4	КЭС-2	Г1/Л10	25,0	60
5	КЭС-2	Г1	25,5	80
6	КЭС-1	Г4/Т34	28,5	60
7	КЭЛ-1	Г4/Т34	26,0	60
8	ССОМ	Г4/Т34	28,5	60
9	КЭС-1 + ССОМ (1:1)	Г4/Т34	28,0	60
10	КЭС-2 + ССОМ (1:1)	Г4/Т34	28,5	60
11	КЭЛ-1 + ССОМ (1:1)	Г4/Т34	28,0	60

Полученные экструдаты далее были подвергнуты сушке (прогрев при 150°С в течение 2 ч), карбонизации (в течение 3 ч) и активации. Технологические параметры различных стадий термообработки, их материальный баланс и характеристики продуктов представлены в Таблицах 4.4-4.5.

### **4.3 Анализ влияния состава угольной основы на характеристики гранулированных активированных углей.**

Для исследования влияния угольной основы на качество готового сорбента использовались 3 марки нефтяного кокса (КЭС-1, КЭС-2, КЭЛ-1) и уголь марки ССОМ (слабоспекающийся), в качестве связующего использовали Г4/Т34 для всех основ смесь (Гудрон АВТ-4 – 66%, ТГК – 34%).

Из данных Таблицы 4.4 и Рисунков 4.3-4.10 можно сделать вывод о том, что использование нефтяных коксов, как угольной основы дает сопоставимые выходы углеродного сорбента после процесса активации, однако удельная площадь поверхности у продуктов из данного сырья в 2-6 раз ниже по сравнению с типичной угольной основой, используемой в промышленности.

Столь значительные отличия свидетельствуют о низком качестве гранулированного сорбента, полученного исключительно из нефтяного кокса. При этом использование смесей каждой из марок нефтяного кокса со слабоспекающимся углём в соотношении 1:1 позволяет получить сорбенты с сравнительно высоким выходом и удельной площадью поверхности (Таблица 4.5).

Увеличение времени активации до 45 минут смесевых основ позволяет получить углеродный сорбент с удельной площадью поверхности по БЭТ до 800 м<sup>2</sup>/г (Рисунки 28-31).

В ходе экспериментов был подобрано наиболее оптимальное время карбонизации, с точки зрения энергоэффективности и длительности эксперимента, составляющее 180 мин. При взвешивании образцов кокса в процессе термообработки наблюдалось постоянное плавное снижение массы навески в течении 150-165 минут, после чего образец выдерживали 15-20 минут при постоянной температуре и снова взвешивали, при последнем взвешивании изменений не происходило. Проводились и более длительные эксперименты, с увеличением времени карбонизации до 240 и 300 минут, изменения массы навески относительно образца карбонизованного при той же температуре в течении 180 минут, не наблюдалось.

Таблица 4.4 - Режим предварительной термообработки и активации образцов гранулированных сорбентов на базе различных углеродсодержащих материалов (длительность карбонизации – 3 ч, температура активации – 800 °С)

Код образца*	Режим термообработки		Потеря массы в результате карбонизации, %	Потеря массы в результате активации, %	Выход продукта после термообработки и активации, % (от исходного кокса)	Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г
	Температура карбонизации, °С	Длительность активации, мин				
Образцы, полученные активацией гранул на основе кокса КЭС-1 (установка 21-10)						
КЭС-1.500.800.25 (Г4/Т34)	500	25	29,0	62,6	26,5	462,5
КЭС-1.500.800.45 (Г4/Т34)	500	45	29,0	72,9	19,2	491,3
КЭС-1.700.800.25 (Г4/Т34)	700	25	37,0	51,3	30,7	469,1
КЭС-1.700.800.45 (Г4/Т34)	700	45	37,0	60,6	24,8	474,7
Образцы, полученные активацией гранул на основе кокса КЭС-2 (установка 21-10)						
КЭС-2.500.800.25 (Г4/Т34)	500	25	27,6	31,7	49,4	158,6
КЭС-2.500.800.45 (Г4/Т34)	500	45	27,6	42,5	41,6	336,4
КЭС-2.700.800.25 (Г4/Т34)	700	25	34,3	27,4	47,7	251,0
КЭС-2.700.800.45 (Г4/Т34)	700	45	34,3	37,1	41,3	324,7
Образцы, полученные активацией гранул на основе кокса КЭЛ-1 (установка 21-10)						
КЭЛ-1.500.800.25 (Г4/Т34)	500	25	34,7	27,1	47,6	181,3
КЭЛ-1.500.800.45 (Г4/Т34)	500	45	34,7	39,1	39,8	194,2
КЭЛ-1.700.800.25 (Г4/Т34)	700	25	41,4	25,8	43,5	253,4
КЭЛ-1.700.800.45 (Г4/Т34)	700	45	41,4	40,0	35,1	298,5
Образцы, полученные активацией гранул на основе каменного угля ССОМ						
ССОМ.500.800.10 (Г4/Т34)	500	10	35,0	53,0	30,6	935,2
ССОМ.500.800.25 (Г4/Т34)	500	25	35,0	60,5	25,7	1021,0
ССОМ.700.800.25 (Г4/Т34)	700	25	41,3	57,1	25,2	1055,5
ССОМ.700.800.45 (Г4/Т34)	700	45	41,3	66,4	19,7	1104,6

\*Код активированного образца состоит из наименования углеродсодержащего материала, температуры предварительной карбонизации в °С, температуры активации в °С, длительности выдержки при температуре активации в минутах, перечисленных через точки, после которых в скобках указан код связующего.

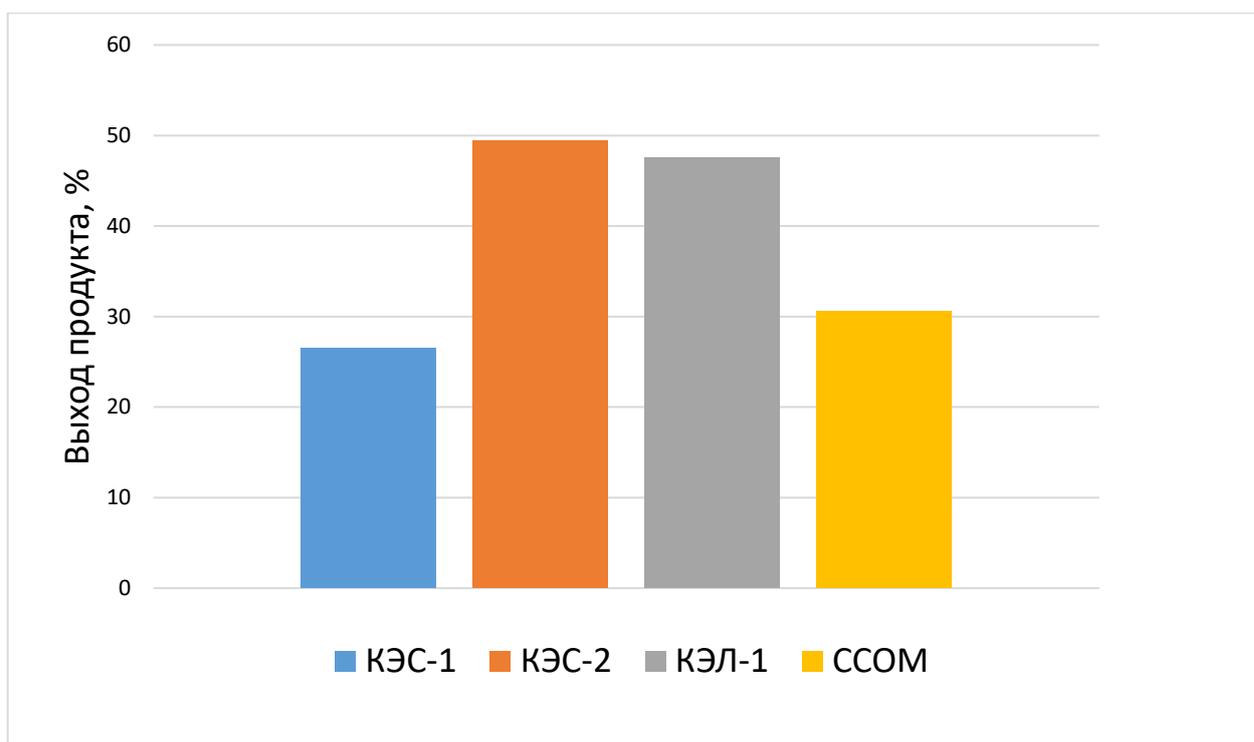


Рисунок 4.3 - Влияние природы угольной основы на выход продукта  
(Карбонизация 500 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 25 минут)

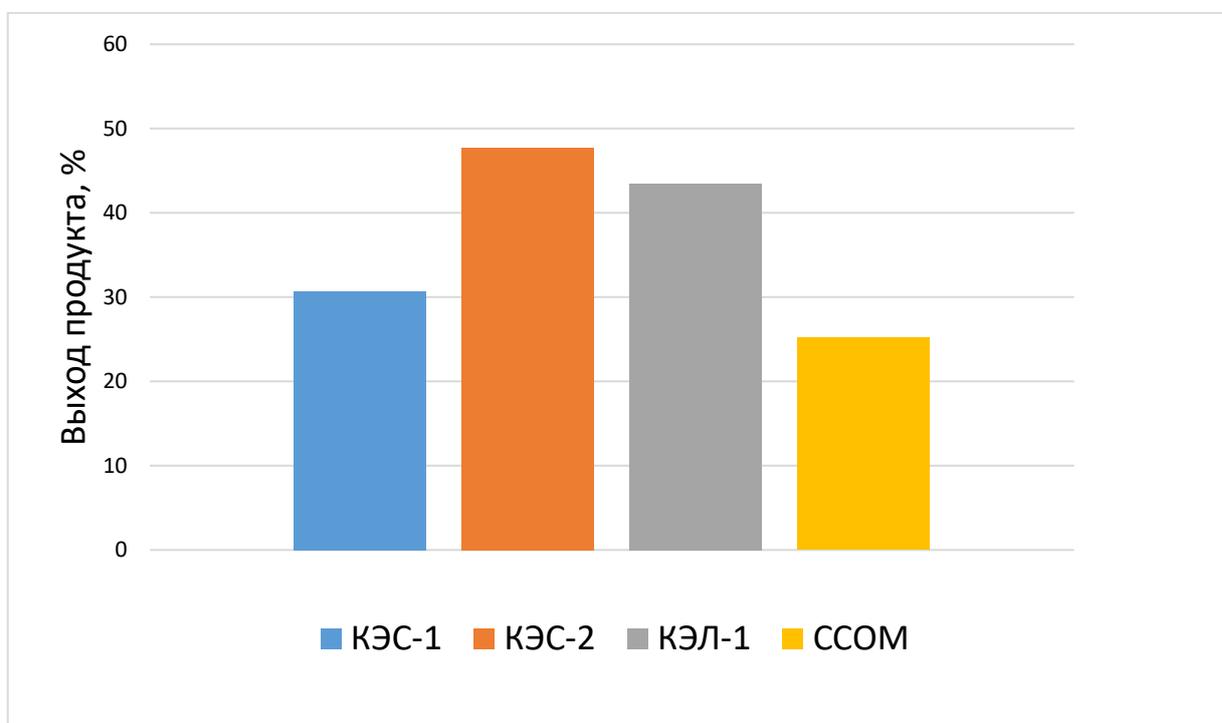


Рисунок 4.4 - Влияние природы угольной основы на выход продукта  
(Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 25 минут)

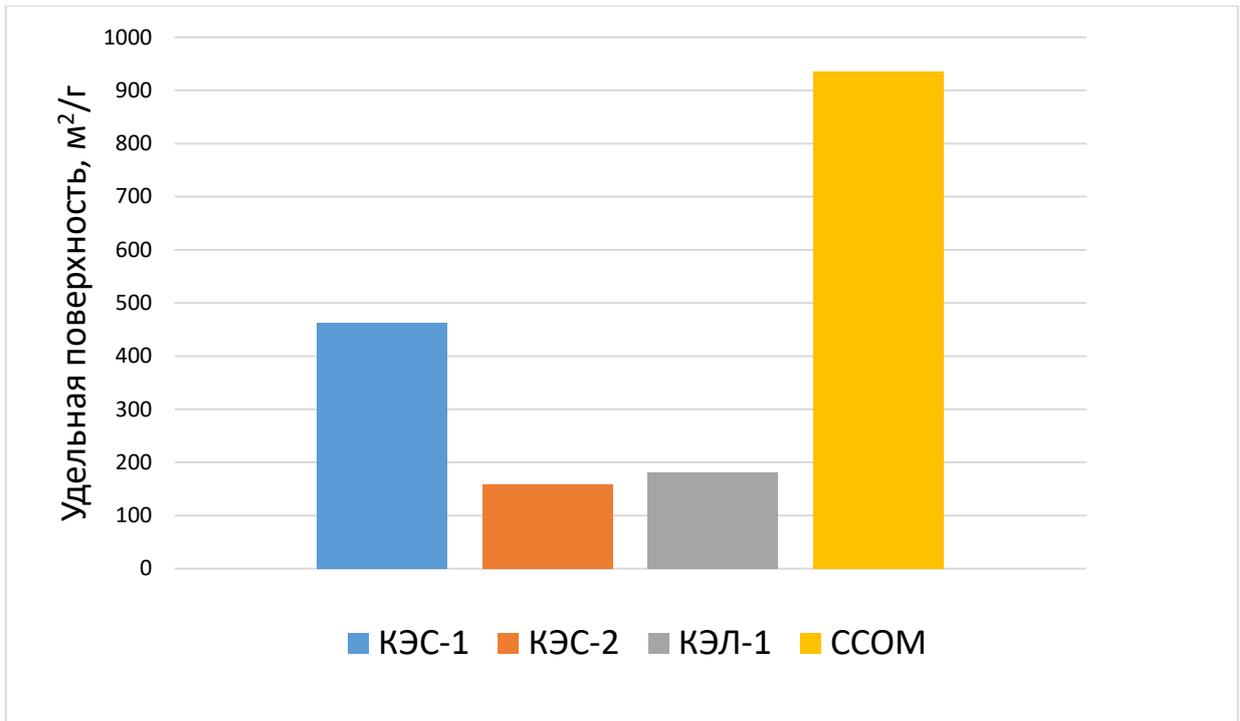


Рисунок 4.5 - Влияние природы угольной основы на удельную поверхность АУ  
(Карбонизация 500 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 25 минут)

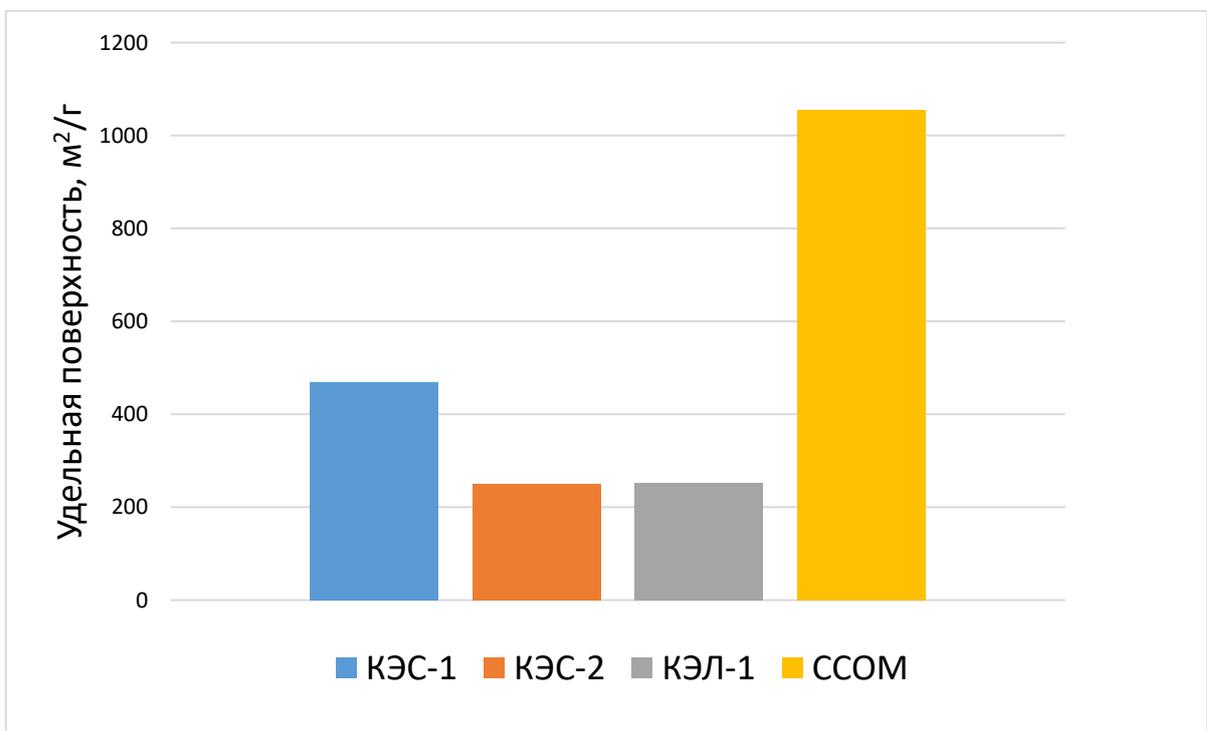


Рисунок 4.6 - Влияние природы угольной основы на удельную поверхность АУ  
(Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 25 минут)

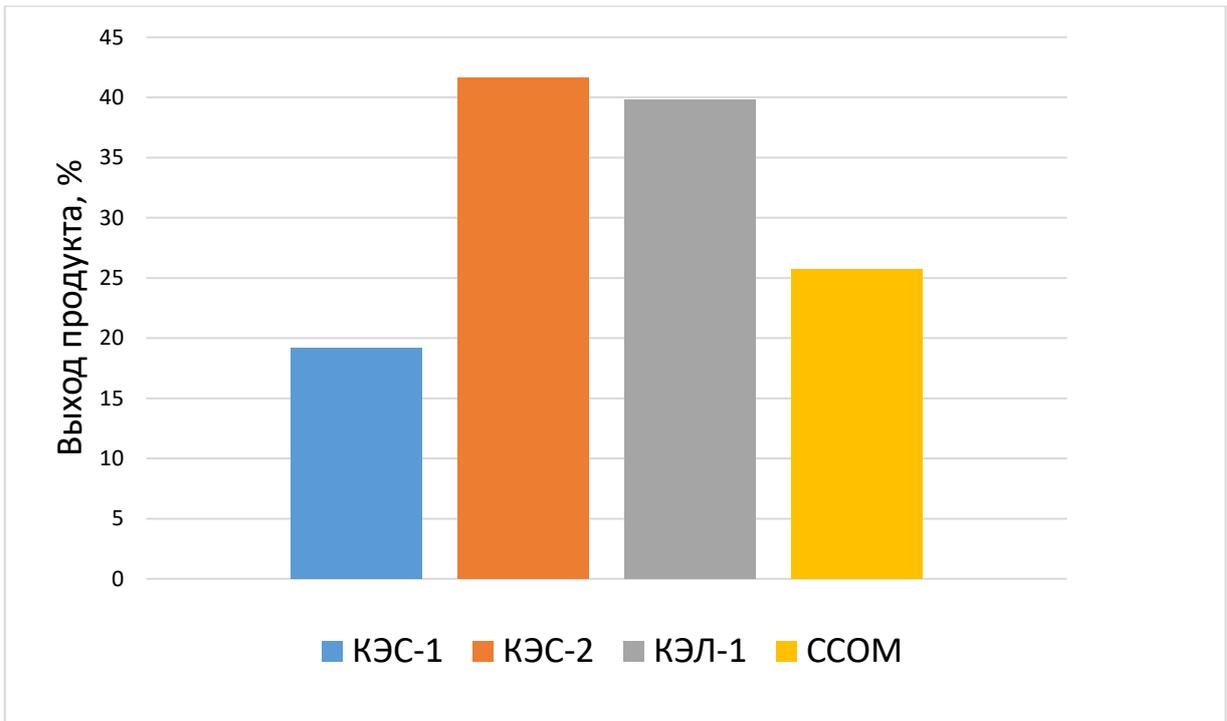


Рисунок 4.7 - Влияние природы угольной основы на выход продукта (Карбонизация 500 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

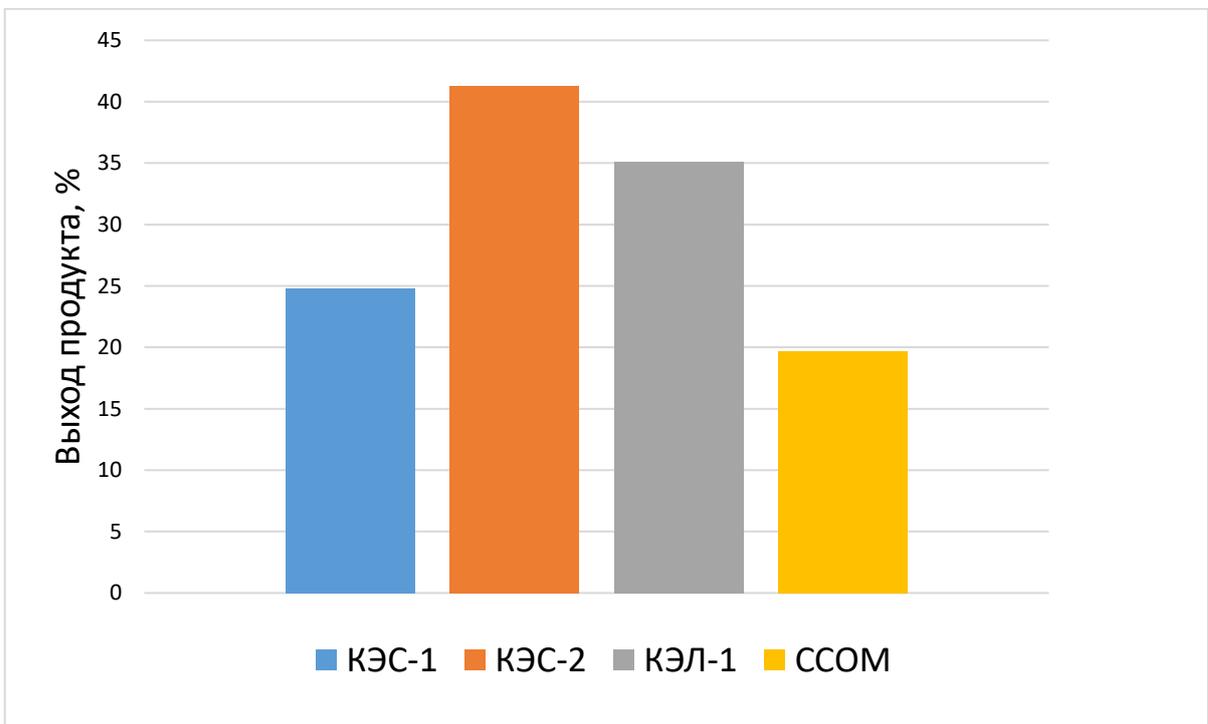


Рисунок 4.8 - Влияние природы угольной основы на выход продукта (Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

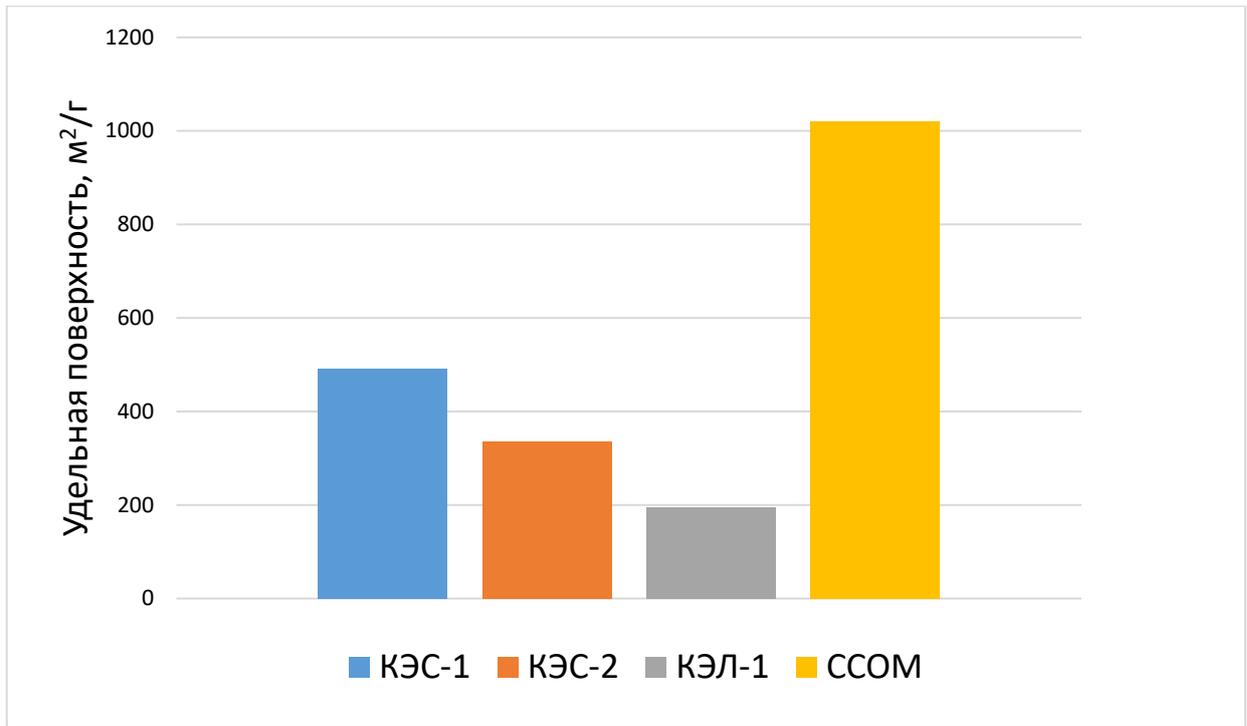


Рисунок 4.9 - Влияние природы угольной основы на удельную поверхность АУ (Карбонизация 500 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

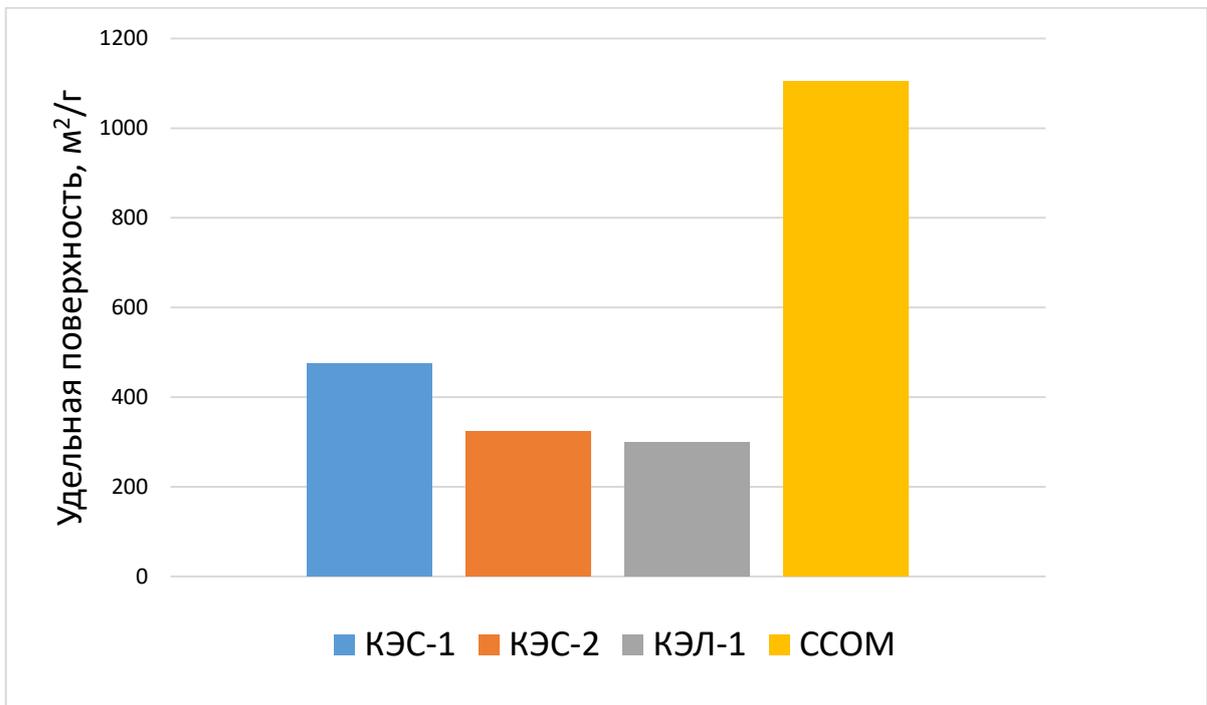


Рисунок 4.10 - Влияние природы угольной основы на удельную поверхность АУ (Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

Выход продукта при активации карбонизованных образцов КЭС-2 и КЭЛ-1 достаточно высокий – приближается к 50% (Рисунки 4.3, 4.4), 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 на 5-10% в зависимости от природы сырья, что видно из Рисунков 4.7-4.8. Из Рисунков 4.5-4.6 очевидно, что активированные угли, полученные из ССОМ имеют более развитую удельную поверхность пор - 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 времени активации с 25 до 45 минут не оказывает значительного влияния на этот параметр, что подтверждается данными, представленными на Рисунках 4.5-4.6 и 4.9-4.10 соответственно. 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 традиционному продукту.

Таблица 4.5 - Режим предварительной термообработки и активации образцов гранулированных сорбентов на основе смеси коксов и каменного угля ССОМ в соотношении 1:1 (длительность карбонизации - 3 ч, температура активации - 800 °С)

Код образца*	Режим термообработки		Потеря массы в результате карбонизации, %	Потеря массы в результате активации, %	Выход продукта после термообработки и активации, % (от исходного кокса)	Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г
	Температура карбонизации, °С	Длительность активации, мин				
Образцы, полученные активацией гранул на основе смеси нефтяного кокса КЭС-1 (установка 21-10) и каменного угля ССОМ						
КЭС-1+ССОМ.500.800.25 (Г4/Т34)	500	25	31,9	51,9	32,8	534,3
КЭС-1+ССОМ.500.800.45 (Г4/Т34)	500	45	31,9	55,2	30,5	590,9
КЭС-1+ССОМ.700.800.25 (Г4/Т34)	700	25	40,8	51,4	28,7	667,9
КЭС-1+ССОМ.700.800.45 (Г4/Т34)	700	45	40,8	71,5	16,9	795,5
Образцы, полученные активацией гранул на основе смеси нефтяного кокса КЭС-2 (установка 21-10) и каменного угля ССОМ						
КЭС-2+ССОМ.500.800.25 (Г4/Т34)	500	25	31,9	36,3	43,4	529,6
КЭС-2+ССОМ.500.800.30 (Г4/Т34)	500	30	31,9	44,3	37,9	531,4
КЭС-2+ССОМ.500.800.35 (Г4/Т34)	500	35	31,9	45,0	37,5	562,5
КЭС-2+ССОМ.500.800.40 (Г4/Т34)	500	40	31,9	47,5	35,8	598,7
КЭС-2+ССОМ.500.800.45 (Г4/Т34)	500	45	31,9	48,1	35,3	670,6
КЭС-2+ССОМ.700.800.25 (Г4/Т34)	700	25	39,6	54,6	27,4	723,4
КЭС-2+ССОМ.700.800.45 (Г4/Т34)	700	45	39,6	68,4	19,1	801,8
Образцы, полученные активацией гранул на основе смеси нефтяного кокса КЭЛ-1 (установка 21-10) и каменного угля ССОМ						
КЭЛ-1+ССОМ.500.800.25 (Г4/Т34)	500	25	35,2	38,7	39,7	485,2
КЭЛ-1+ССОМ.500.800.45 (Г4/Т34)	500	45	35,2	50,7	31,9	533,5
КЭЛ-1+ССОМ.700.800.25 (Г4/Т34)	700	25	43,2	32,6	38,3	514,6
КЭЛ-1+ССОМ.700.800.45 (Г4/Т34)	700	45	43,2	45,9	30,8	619,9

\*Код активированного образца состоит из наименования углеродсодержащего материала, температуры предварительной карбонизации в °С, температуры активации в °С, длительности выдержки при температуре активации в минутах, перечисленных через точки, после которых в скобках указан код связующего.

Из данных представленных в Таблице 4.5 отчетливо наблюдается обратная зависимость удельной площади поверхности АУ и выхода готового продукта. Это связано с механизмом образования пор внутри угля. Выгорание слоев, сегментов и отдельных частей в сырье и есть процесс образования микропористой структуры сорбента, именно так и происходит рост сорбционной активности [119]. На Рисунках 4.11-4.14 представлена зависимость качества и выхода АУ от природы сырья.

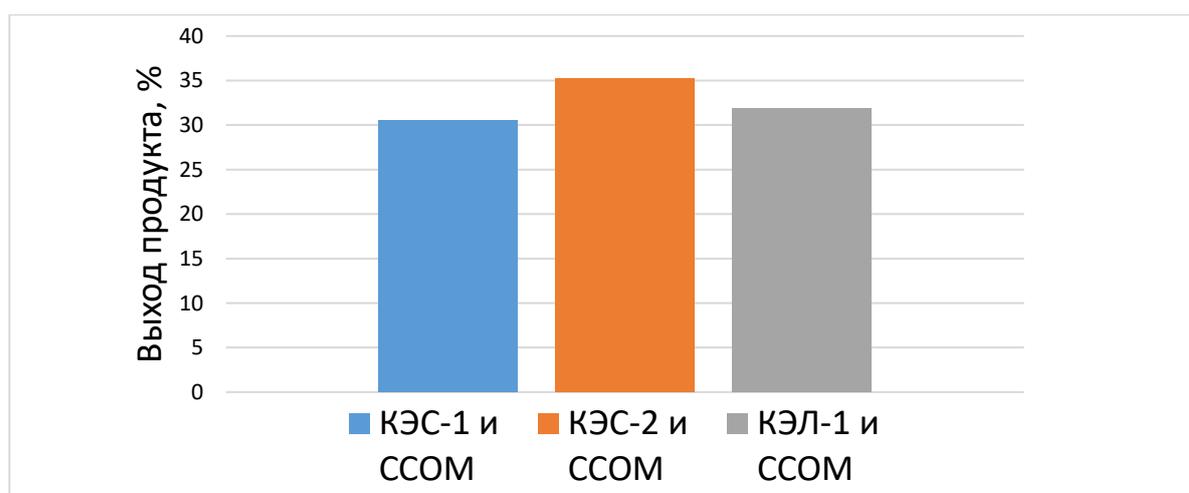


Рисунок 4.11 - Влияние природы угольной основы на выход продукта (Карбонизация 500 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

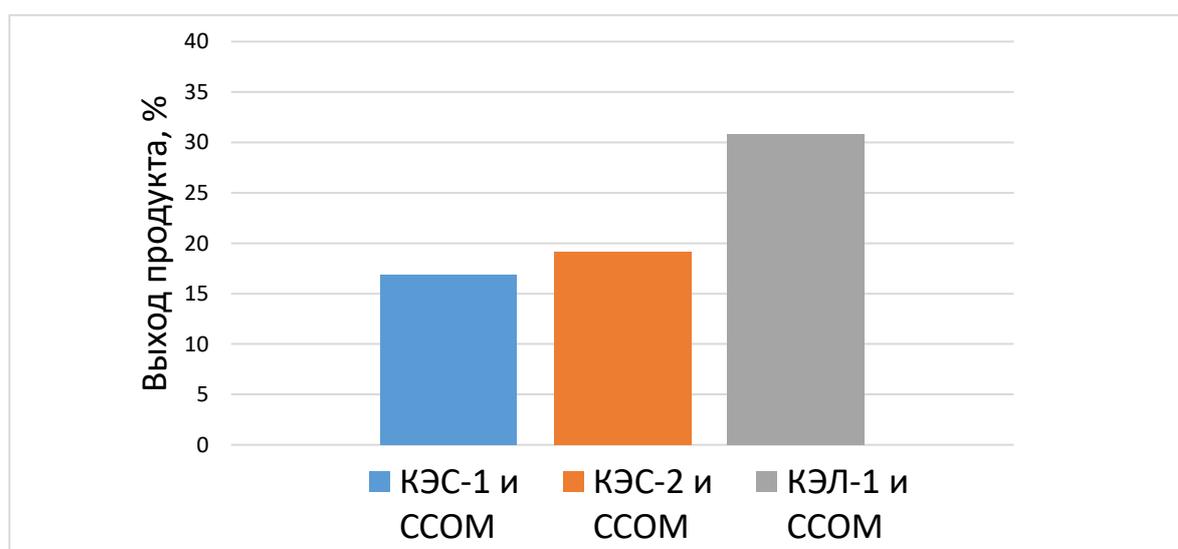


Рисунок 4.12 - Влияние природы угольной основы на выход продукта (Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

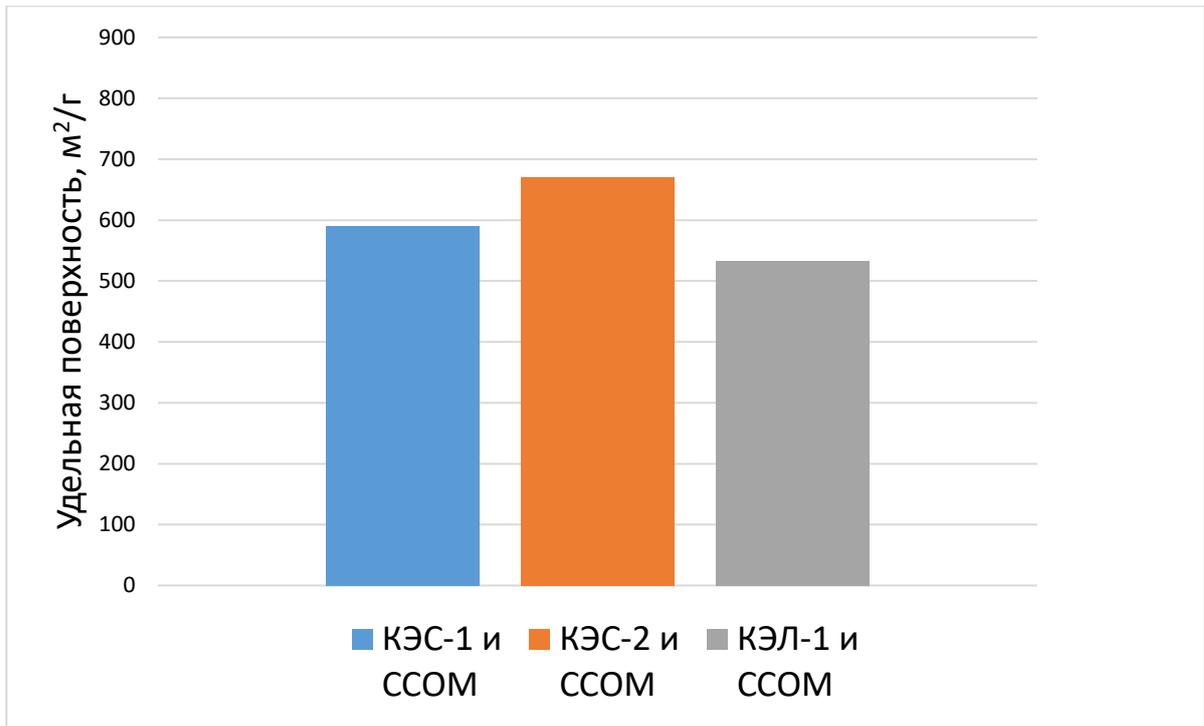


Рисунок 4.13 Влияние природы угольной основы на удельную поверхность АУ (Карбонизация 500 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

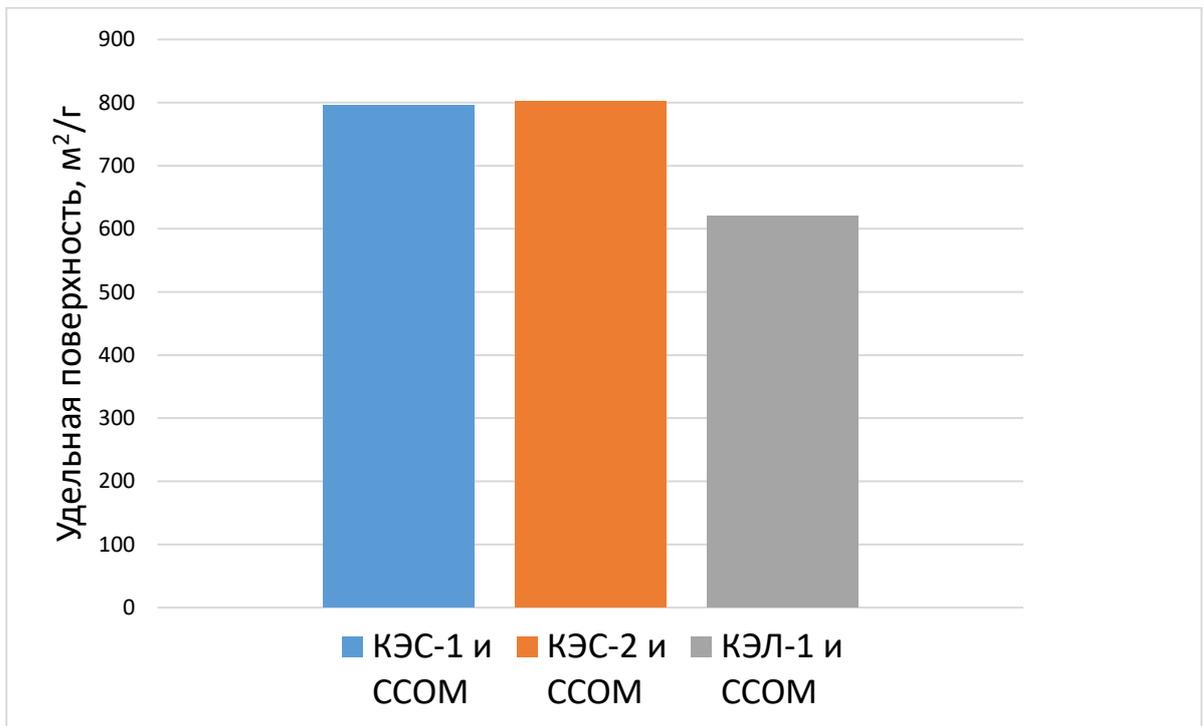


Рисунок 4.14 - Влияние природы угольной основы на удельную поверхность АУ (Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

Результаты значений удельной поверхности и выхода продукта при использовании нефтяного кокса в смеси с ССОМ в качестве угольной основы представлены на Рисунках 4.11-4.14. Из представленных графиков видно, что выходы продуктов близки друг к другу и находятся на уровне 35%, при условиях активации полупродукта карбонизованного при 500°C, а при ужесточении условий карбонизации до 700°C наблюдается снижение 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.

На Рисунке 4.15 приведена зависимость удельной поверхности от условий получения для АУ из сырья на базе КЭС-1. Очевидно, что условия карбонизации и активации незначительно сказываются на характеристиках активированного угля, поскольку площадь поверхности для данных образцов находится в пределах 450-500 м<sup>2</sup>/г. Однако, при добавлении в основу ГАУ ССОМ, очевидна зависимость удельной поверхности от температуры карбонизации, это означает, что развитие удельной площади поверхности активированного угля из ССОМ зависит от температурных условий. Последнее наблюдается и для коксов марок КЭС-2 и КЭЛ-1 (Рисунки 4.13, 4.14).

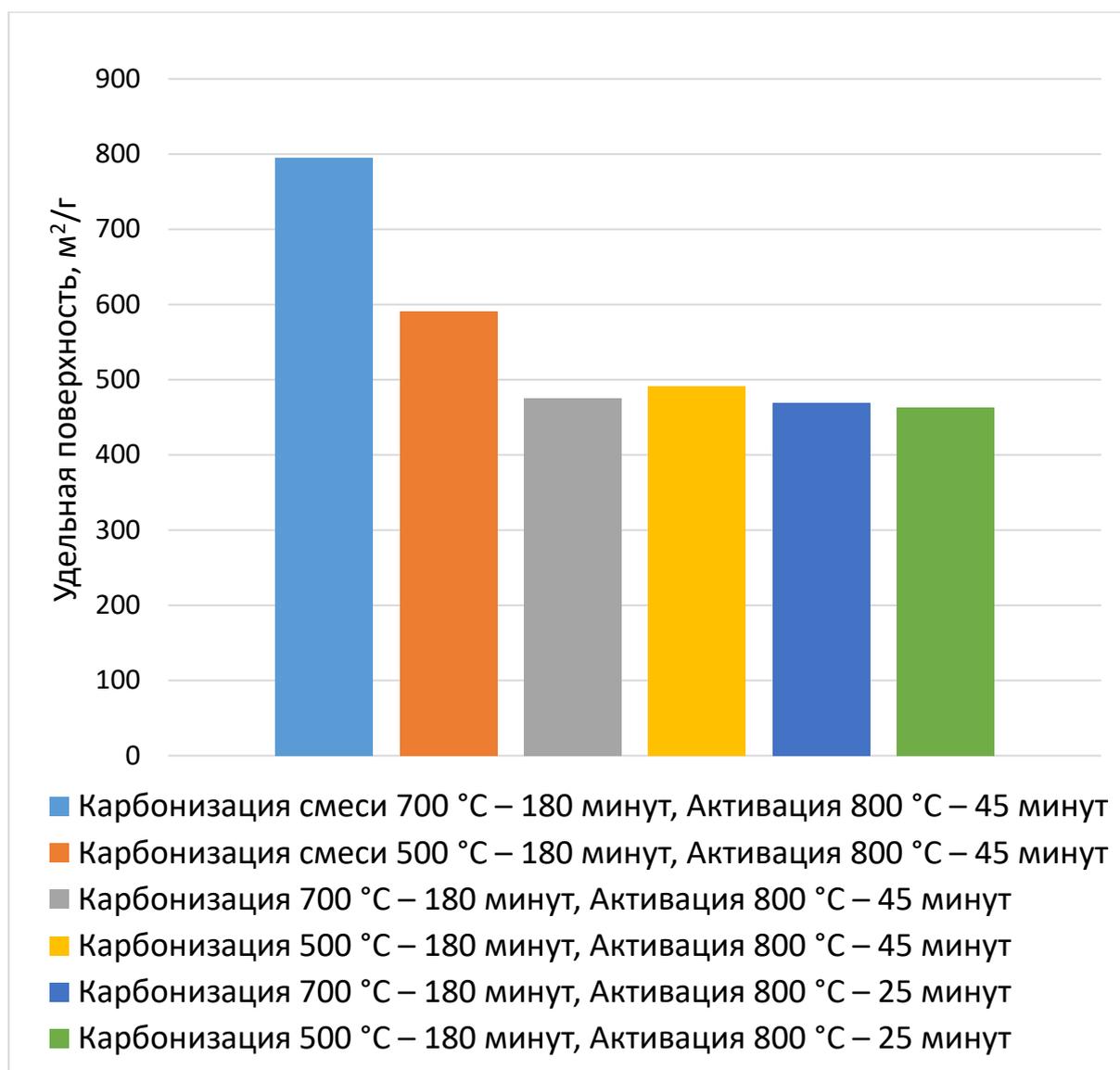


Рисунок 4.15 - Влияние условий термообработки на удельную поверхность АУ на базе КЭС-1

На Рисунке 4.16 приведена зависимость удельной поверхности от условий получения для АУ из сырья на базе КЭС-2. У ГАУ из данного сырья прослеживается пропорциональная зависимость удельной поверхности от температуры карбонизации, а для углей карбонизованных при 500 °С аналогичная зависимость наблюдается и при увеличении времени активации. При использовании КЭС-2 в качестве сырья для получения ГАУ рекомендуется проводить его карбонизацию при температуре 700 °С, чтобы процесс выхода летучих проходил наиболее полно.

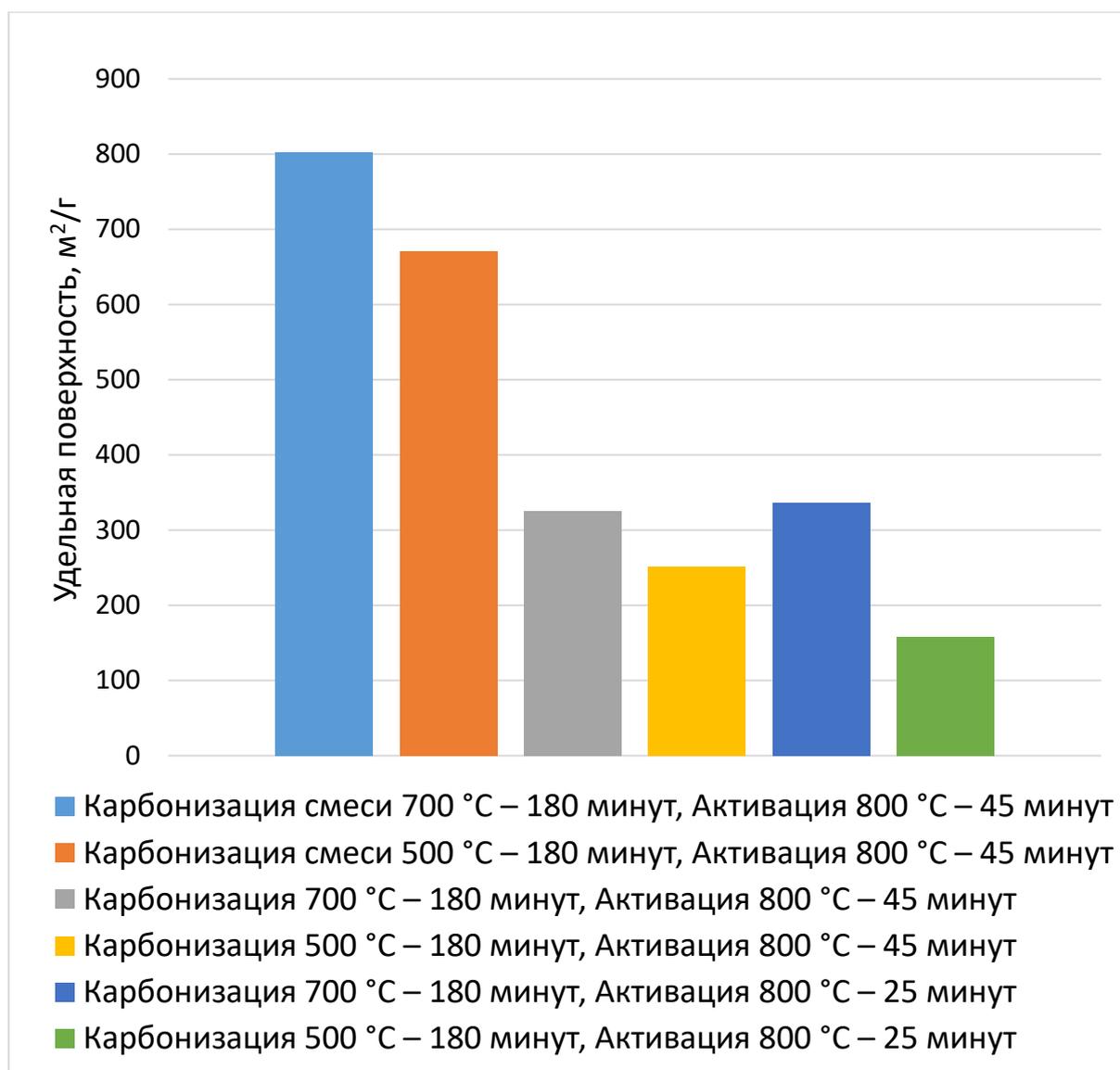


Рисунок 4.16 - Влияние условий термообработки на удельную поверхность АУ на базе КЭС-2

На Рисунке 4.17 приведена зависимость удельной площади поверхности от условий получения ГАУ с использованием в качестве сырья КЭЛ-1. Для образцов ГАУ, полученных из данного сырья наблюдается рост удельной поверхности и с увеличением температуры карбонизации, и с увеличением времени активации. При этом видно, что наибольший вклад в развитие пористой структуры вносит именно процесс активации, поскольку ГАУ активируемые в течении 45 минут имеют наиболее высокий показатель удельной площади поверхности.

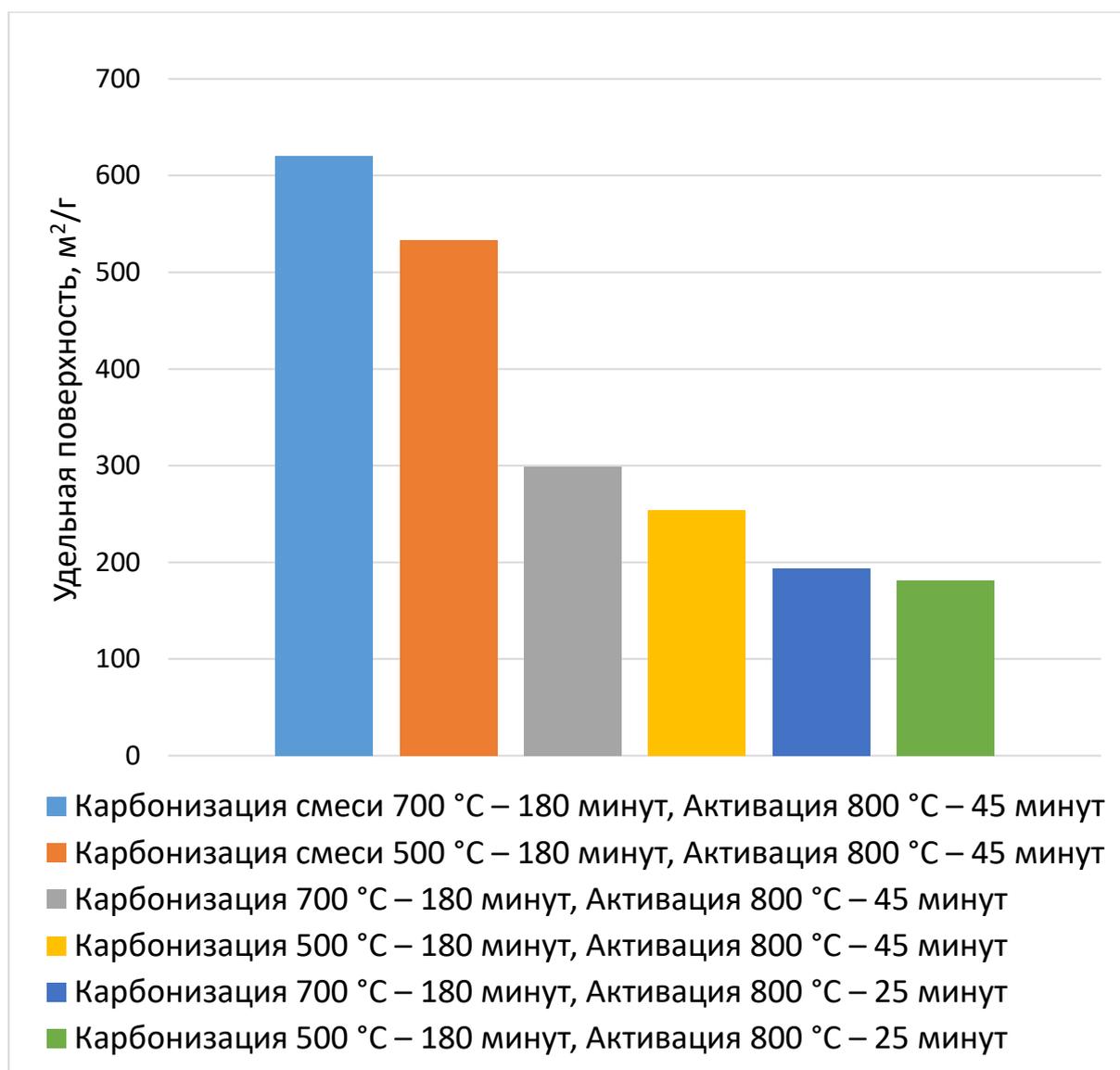


Рисунок 4.17 - Влияние условий термообработки на удельную поверхность АУ на базе КЭЛ-1

В целях исследования зависимости влияния состава угольной основы на удельную поверхность ГАУ, проведена серия экспериментов получения активированных углей с использованием в качестве углеродсодержащего материала смесь нефтяного кокса и ССОМ в разном соотношении относительно друг друга. Составы образцов и параметры пористой структуры приведены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – 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	Г1/Л10			
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

где КУ – каменный уголь;

УМ – углеродсодержащий материал.

Как уже отмечалось ранее, активированные угли, изготовленные на основе чистого нефтяного кокса, обладают менее развитой пористой структурой, однако углеродные сорбенты с низкими показателями пористой структуры могут находить свое применение, например, при получении углеродных катализаторов.

На Рисунках 4.18, 4.19 приведены зависимости удельной поверхности, предельного объема адсорбционного пространства и объема микропор ГАУ от процентного содержания пыли нефтяного кокса в угольной основе образца. На Рисунке 4.20 показано изменение объемных характеристик ГАУ в зависимости от содержания нефтяного кокса (КЭС-1) в угольной основе.

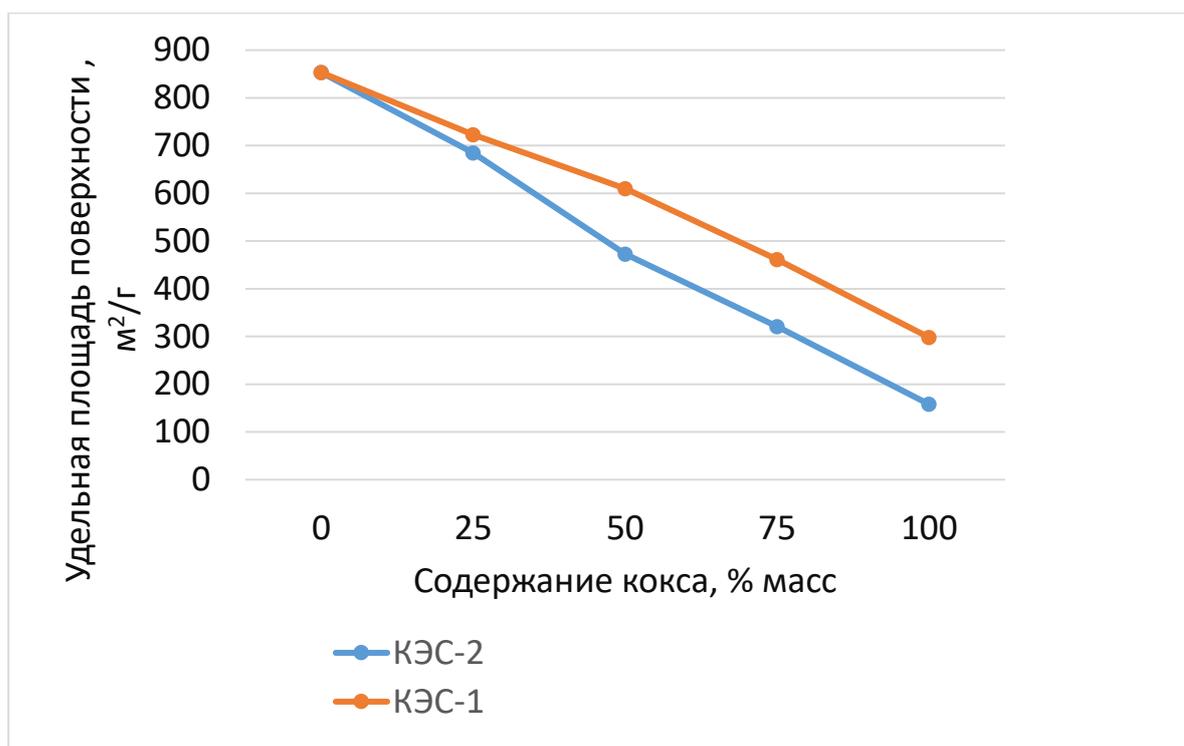


Рисунок 4.18 - Изменение удельной поверхности ГАУ в зависимости от содержания нефтяного кокса в угольной основе

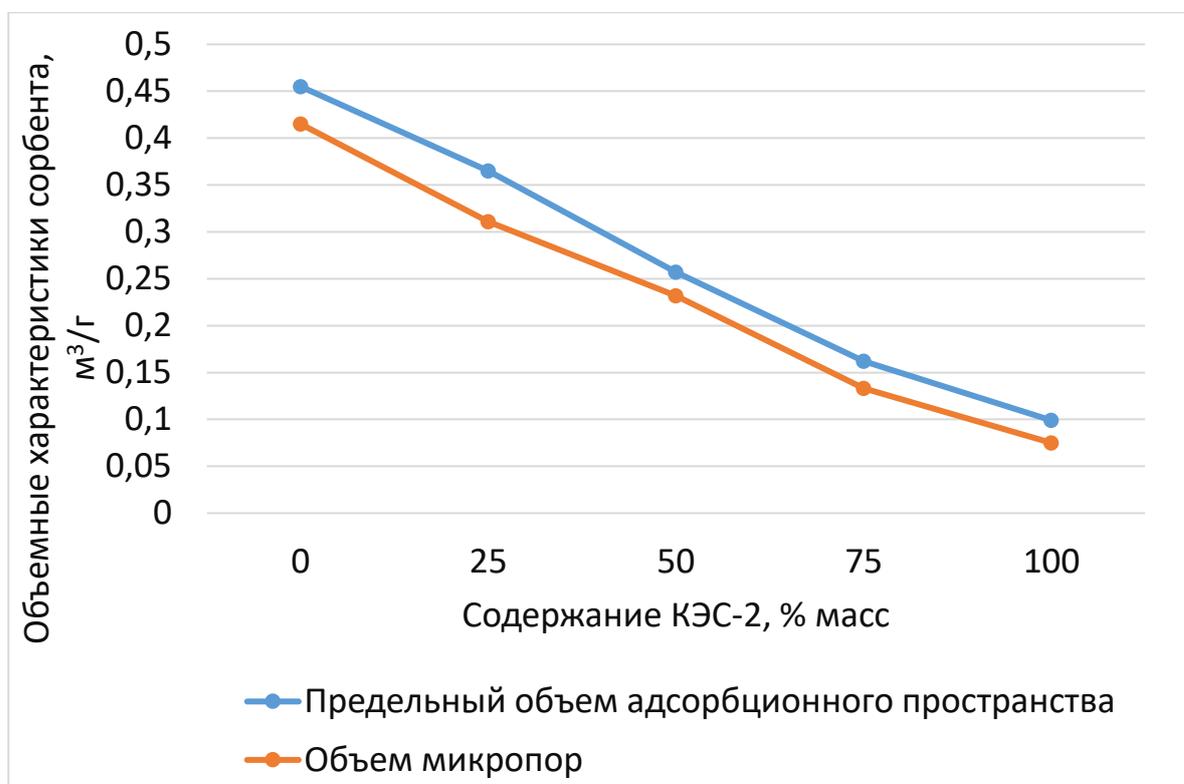


Рисунок 4.19 - Изменение объемных характеристик ГАУ в зависимости от содержания нефтяного кокса (КЭС-2) в угольной основе

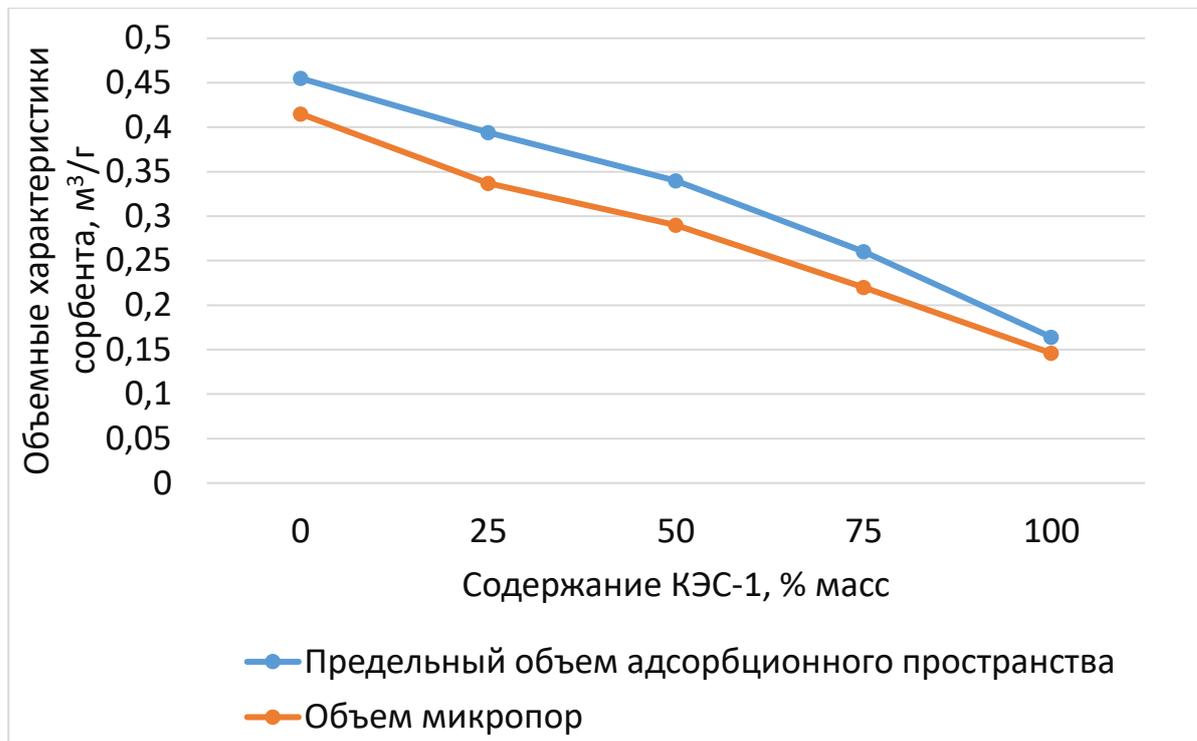


Рисунок 4.20 - Изменение объемных характеристик ГАУ в зависимости от содержания нефтяного кокса (КЭС-1) в угольной основе

Полученные зависимости имеют линейный характер. Были разработаны и проанализированы на точность показаний регрессионные Уравнения 4.1 - 4.6 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:

$$S_{\text{ВЕТ}} = -7,016 \cdot \omega_{\text{КЭС-2}} + 856,100 \quad R^2=0,9971 \quad (4.1)$$

$$W_0 = -0,0035 \cdot \omega_{\text{КЭС-2}} + 0,4584 \quad R^2=0,9943 \quad (4.2)$$

$$V_{\text{ми}} = -0,0034 \cdot \omega_{\text{КЭС-2}} + 0,409 \quad R^2=0,9925 \quad (4.3)$$

$$S_{\text{ВЕТ}} = -5,488 \cdot \omega_{\text{КЭС-1}} + 856,100 \quad R^2=0,9951 \quad (4.4)$$

$$W_0 = -0,0029 \cdot \omega_{\text{КЭС-1}} + 0,4584 \quad R^2=0,9858 \quad (4.5)$$

$$V_{\text{ми}} = -0,0026 \cdot \omega_{\text{КЭС-1}} + 0,409 \quad R^2=0,9950 \quad (4.6)$$

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

$W_0$  – предельный объем сорбционного пространства, см³/г;

$V_{\text{ми}}$  – объем микропор, см³/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% масс. от общей массы угольной основы активированного угля. Сравнение рассчитанных по уравнениям 4.1 - 4.6 и экспериментальных параметров пористой структуры полученных образцов ГАУ приведено в Таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Сравнение экспериментальных и расчетных параметров пористой структуры образцов ГАУ.

ГАУ	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г		$W_0$ , см <sup>3</sup> /г		$V_{\text{ми}}$ , см <sup>3</sup> /г	
	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.
$\omega_{\text{нефтяного кокса}} = 15\% \text{ масс.}$						
КЭС-2	744	732	0,399	0,393	0,354	0,349
КЭС-1	781	773	0,422	0,411	0,374	0,363
$\omega_{\text{нефтяного кокса}} = 65\% \text{ масс.}$						
КЭС-2	393	381	0,224	0,216	0,184	0,175
КЭС-1	507	498	0,277	0,268	0,244	0,236

Отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет приблизительно 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 приведены в Таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Вклад отдельных компонентов в составе ГАУ в развитие пористого пространства

ω УМ, % масс.		ω ГТ, % масс.	W <sub>0</sub> , см <sup>3</sup> /г			
ССОМ	КЭС-2		ГАУ	Вклад КУ	Вклад КЭС-2	Вклад ГТ
100	-	28,5	0,455	0,325	-	0,130
75	25	26,7	0,366	0,244	0,018	0,098
50	50	25,3	0,257	0,163	0,037	0,050
25	75	25,8	0,197	0,081	0,074	0,042
-	100	26,0	0,099	-	0,073	0,026

Наибольший вклад связующего в развитие W<sub>0</sub> 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.

На Рисунке 4.21 представлена зависимость влияния содержания углеродного материала (каменного угля ССОМ и нефтяного кокса КЭС-2) на развитие сорбционного пространства в образцах ГАУ.

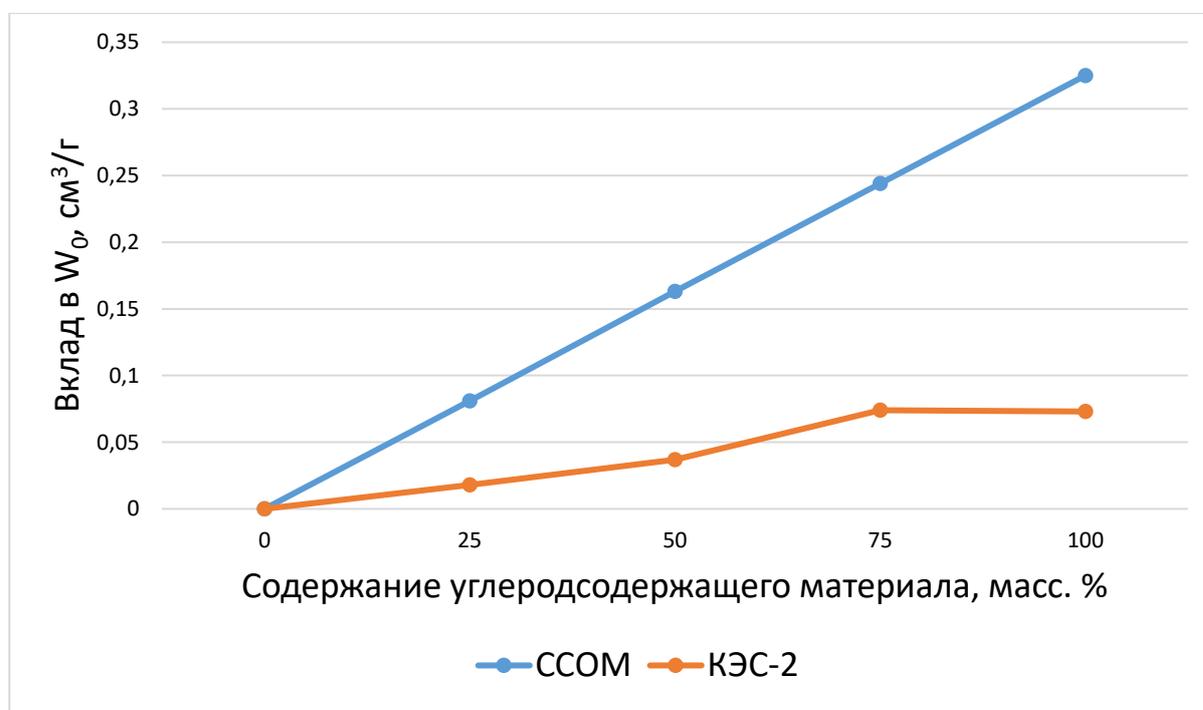


Рисунок 4.21 - Влияние содержания углеродного материала на изменение объема сорбционных пор в образцах ГАУ

Более 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.

На Рисунке 4.22 представлена сравнительная диаграмма изменения объема сорбционного пространства в получаемых образцах ГАУ в зависимости от состава УСК.

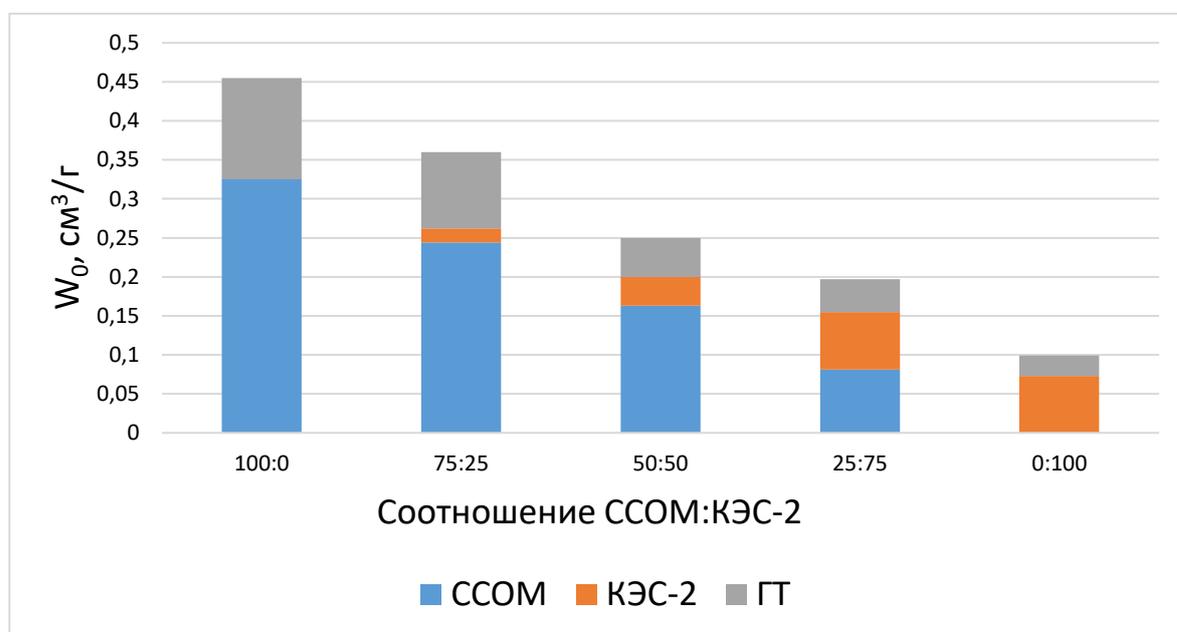


Рисунок 4.22 - Изменение объема сорбционного пространства в образцах ГАУ в зависимости от состава УСК

При сравнении дифференциальных кривых по распределению пор по размерам, результаты исследований, приведенные в Таблице 4.9 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 1,0-4,0нм 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 4.9 – 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.

#### **4.4 Анализ влияния связующего на характеристики гранулированных активированных углей**

Ключевыми характеристиками связующих для производства ГАУ считаются их вязкостные свойства и содержание коксового остатка. Коксуемость по Конрадсону и вязкостные характеристики смесевых нефтяных связующих приведены в Таблице 4.9. Вязкость при различных температурах определялась на автоматическом реометре Anton Paar Physica MCR 102.

Для сравнения в Таблице 4.9. также представлены результаты анализа связующих, типичных для производства гранулированных активированных углей: коксохимической смолы, полученной из жидких продуктов коксования каменного угля на предприятии ОАО «Губахинский кокс» (КХС), а также лесохимической смолы, на основе жидких продуктов пиролиза древесины в ЗАО «Верхнесинячихинский лесохимический завод» (ЛХС). На действующих предприятиях по производству ГАУ подобные компоненты используются как в индивидуальном виде, так и в составе смесевых связующих.

Лесохимические и коксохимические смолы существенно отличаются от нефтяных остатков по химическому составу (в частности имеют весьма высокое содержание гетероатомных соединений на базе кислорода и азота), что делает их малорастворимыми в нефтепродуктах и затрудняет получение однородных смесевых связующих. Помимо этого, некоторые из указанных смол склонны к существенному изменению своих свойств (например, вязкости) при выдерживании их при повышенной температуре. Упомянутые особенности являются факторами снижения технологичности производства ГАУ с их использованием и делают поиск альтернативных связующих особенно значимым [98].

Ранее проведенные исследования и промышленные данные указывают, что для обеспечения оптимальной формуемости угольно-смоляной композиции требуется динамическая вязкость связующего порядка 0,1-1,0 Па·с, соответственно типичная температура смешения пыли углеродсодержащего

материала и связующего составляет 50-70°C. Анализ данных Таблицы 4.9 показывает, что гудроны в чистом виде имеют слишком высокую вязкость при данных условиях, поэтому требуется или повышение температуры смешения и гранулирования, или добавление в связующее менее вязкого компонента. Такие маловязкие продукты как ЛГК и ТГК в индивидуальном виде не обладают требуемой консистенцией для получения устойчивой угольно-смоляной композиции, поэтому в первую очередь они рассматривались как пластификаторы смесевых связующих на базе нефтепродуктов. Кроме того, при их добавлении снижалась коксующесть связующего до предпочтительных значений порядка 10 % [134].

Таблица 4.9 - Сравнение характеристик смесевых связующих на базе высококипящих нефтепродуктов и связующих на основе коксохимических и лесохимических смол

Состав связующего, мас.%	Гудрон-1 – 100	Гудрон-1 – 78 ТГК – 22	Гудрон-1 – 90 ЛГК – 10	Гудрон-2 – 100	Гудрон-2 – 66 ТГК – 34	Гудрон-2 – 50 ТГК – 50	ЛХС – 100	КХС – 100
Код смесового связующего*	Г1	Г1/Т22	Г1/Л10	Г2	Г2/Т34	Г2/Т50	ЛХС	КХС
Коксуемость, %	12,7	9,85	11,6	15,9	10,7	8,18	5,31	21,0
Динамическая вязкость, Па·с, при температуре:								
20°С	194,6	19,07	25,08	351,2	10,16	1,859	2,845	3,922
40°С	28,58	1,899	2,756	38,90	1,228	0,322	0,255	0,431
60°С	3,804	0,387	0,527	14,69	0,287	0,094	0,075	0,094
80°С	0,952	0,126	0,167	3,059	0,099	0,039	0,030	0,033
100°С	0,320	0,052	0,068	0,878	0,043	0,020	0,015	0,015

\*Код смесевых нефтяных связующих состоит из вида высоковязкого компонента (Г1 и Г2, обозначающими Гудрон-1 и Гудрон-2 соответственно) и вида разбавителя – маловязкого компонента (Л и Т, обозначающими ЛГК и ТГК соответственно) через дробь, цифра характеризует содержание маловязкого компонента в мас. %.

На Рисунке 4.23 представлено различие связующих по показателю коксуюемость по Кондрандсону. В качестве типичных связующих в производственных процессах обычно выступают коксохимические смолы (КХС) и лесохимические смолы (ЛХС), данный показатель отличается более чем в 3,5 раза. Нефтепродукты, применяемые в данной работе в качестве связующих, имеют средний показатель коксуюемости относительно типичного сырья.

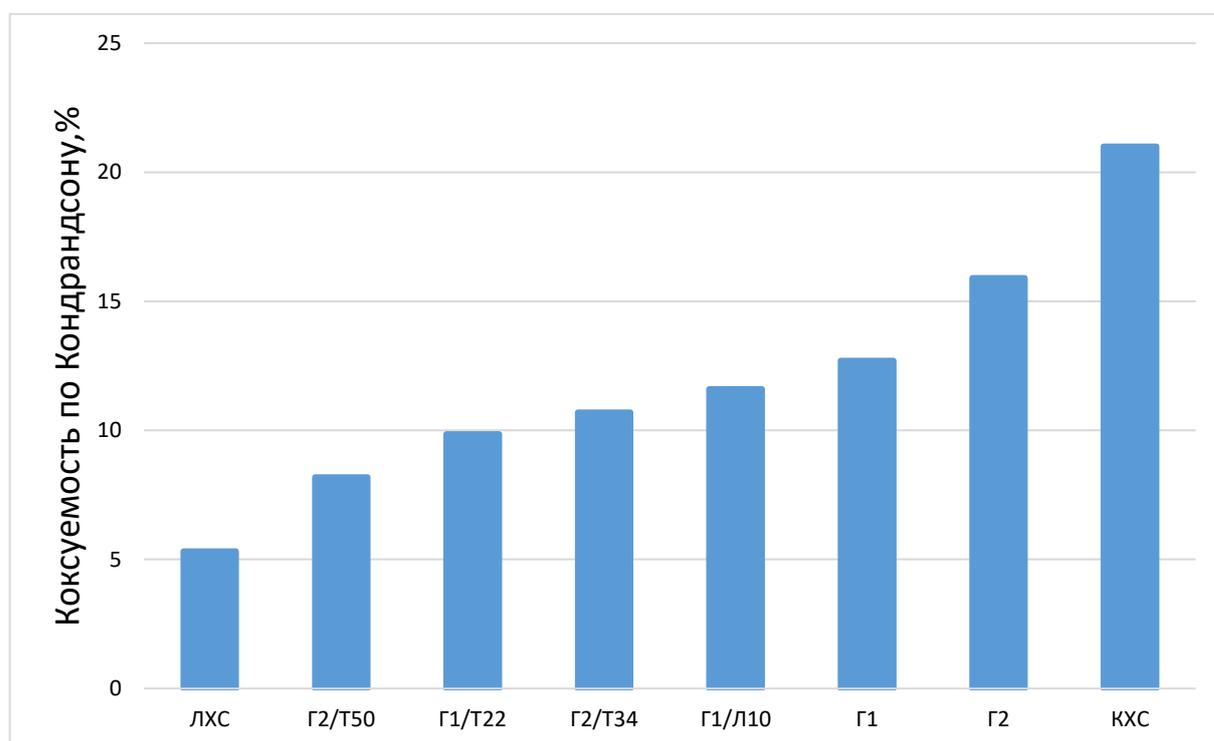


Рисунок 4.23 - Показатель коксуюемости по Кондрандсону для связующих, разной природы

На Рисунке 4.24 представлено различие связующих по показателю динамической вязкости. ЛХС и КХС имеют сравнимую вязкость с большинством применяемых нефтепродуктов при 20°C и выше, но у гудронов данный показатель значительно отличается на всей температурной шкале.

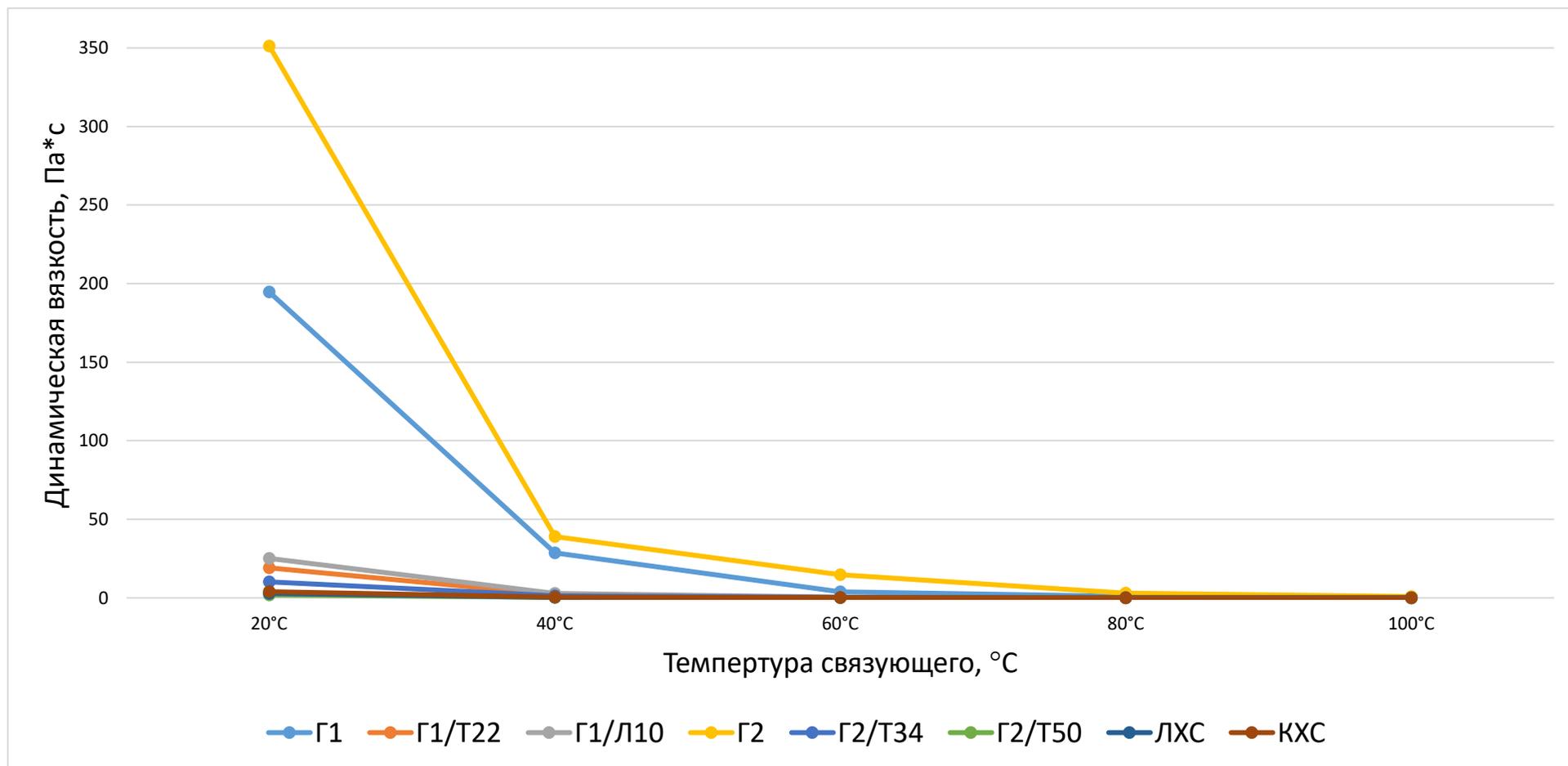


Рисунок 4.24 - Зависимость динамической вязкости связующих от температуры

Таблица 4.10 - Характеристики пористой структуры образцов ГАУ, полученных с использованием различных связующих

№ образца ГАУ	Вид связующего (код смесового связующего)	Потеря массы при карбонизации, %	Потеря массы при активации, %	Выход продукта после карбонизации и активации, % (от исходного кокса)	Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Удельная площадь внешней поверхности по t-методу, м <sup>2</sup> /г
1	Гудрон-1	27,0	64,7	25,8	555,5	163,1
2	Г1/Л10	26,7	59,3	29,8	536,3	144,8
3	Г1/Т22	27,7	58,7	29,9	522,5	145,0
4	Г4/Т34	26,4	55,9	32,5	511,8	144,7
5	Г4/Т50	26,5	56,2	32,2	518,1	137,2
6	ЛХС	28,2	64,0	25,9	529,2	156,2
7	КХС	22,0	58,4	32,4	602,8	219,4

Применение различных связующих незначительно сказывается на развитие пористой структуры сорбента, но при применении коксохимической смолы в качестве связующего наблюдается незначительный рост (в пределах 10%) удельной поверхности сорбента по сравнению с другими образцами.

На Рисунках 4.25-4.26 представлено влияние природы связующего на выход продукта и удельную поверхность ГАУ. Влияние на выход 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 Смесью Г1/Л10 оказывают большее влияние на данный показатель, чем ЛХС.

На Рисунках 4.27-4.30 представлено влияние природы связующего и условий процесса на выход продукта и удельную поверхность ГАУ. При времени активации 25 минут, выход ГАУ на основе КЭС-2 в зависимости от связующих изменяется в пределах 10%, при увеличении времени активации до 45 минут разница выхода увеличивается до 45% между связующими.

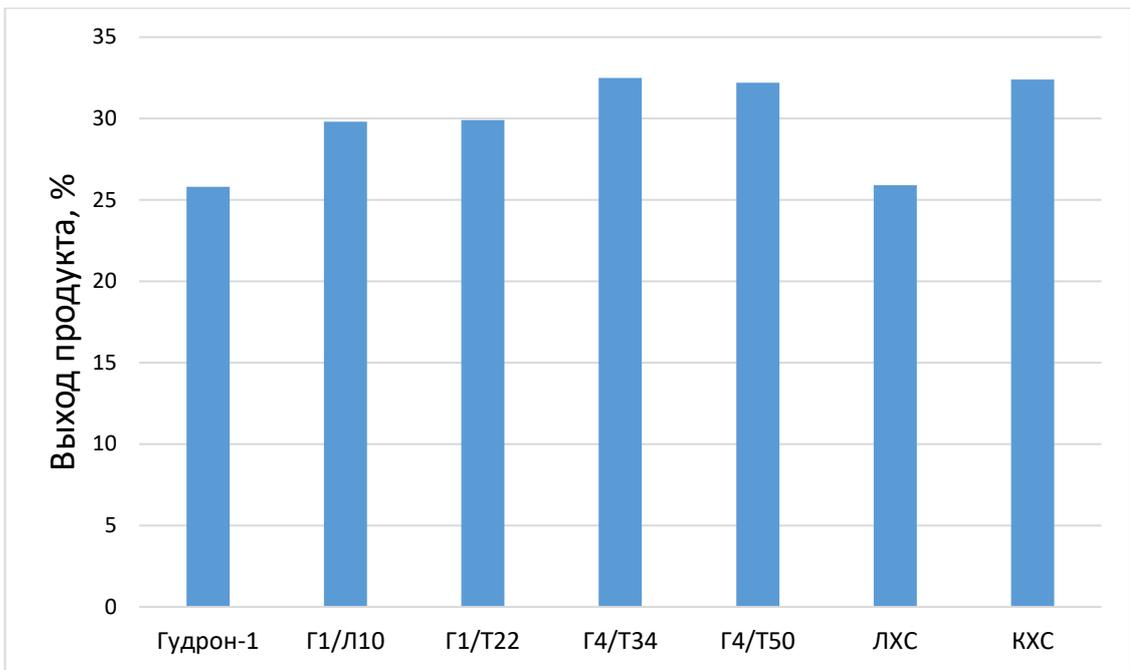


Рисунок 4.25 - Влияние связующего на выход углеродного сорбента

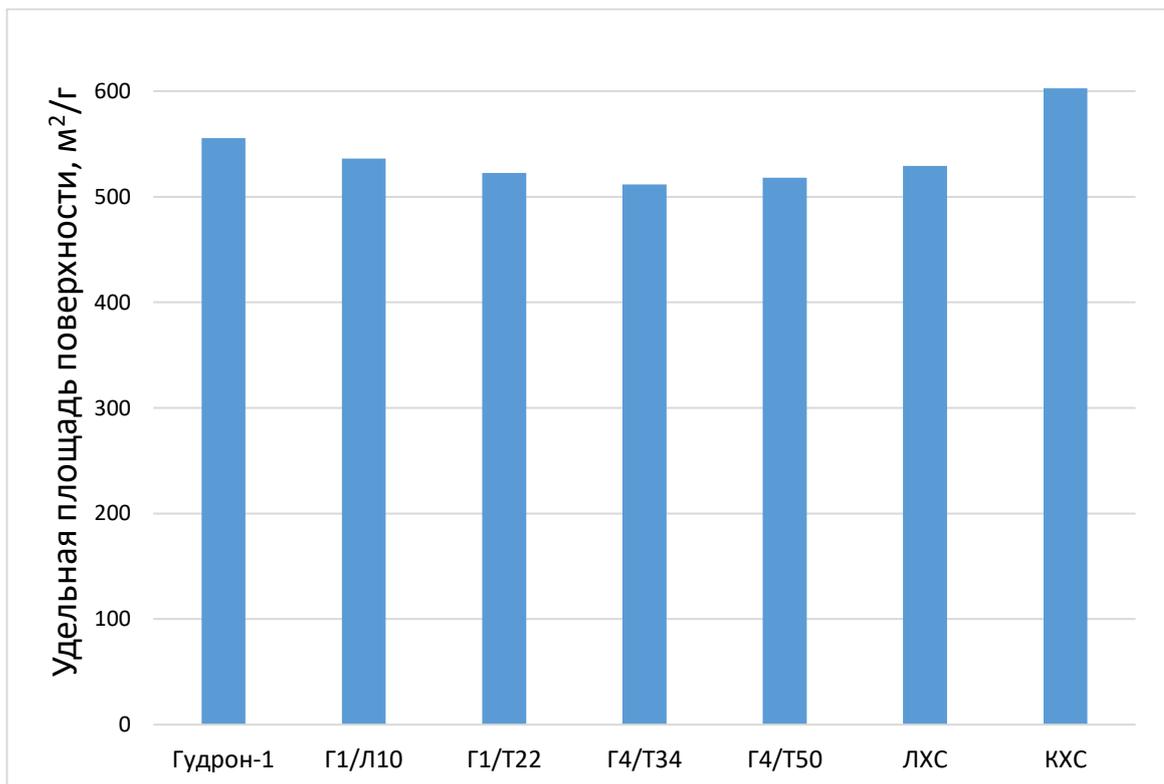


Рисунок 4.26 - Влияние связующего на удельную поверхность углеродного сорбента

Таблица 4.11 - Режим предварительной термообработки и активации образцов гранулированных сорбентов на основе кокса КЭС-2 с применением различных связующих (длительность карбонизации – 3 ч, температура активации – 800 °С)

Код образца*	Режим термообработки		Потеря массы в результате карбонизации, %	Потеря массы в результате активации, %	Выход продукта после термообработки и активации, % (от исходного кокса)	Удельная площадь поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г
	Температура карбонизации, °С	Длительность активации, мин				
КЭС-2.500.800.25 (Г4/Т34)	500	25	27,6	31,7	49,4	158,6
КЭС-2.500.800.25 (Г4/Т50)	500	25	26,5	45,7	39,9	192,3
КЭС-2.500.800.25 (Г1/Т22)	500	25	27,7	35,9	46,4	260,2
КЭС-2.500.800.25 (Г1/Л10)	500	25	26,7	54,3	33,5	316,9
КЭС-2.500.800.25 (Г1)	500	25	27,0	35,1	47,4	283,6
КЭС-2.500.800.45 (Г4/Т34)	500	45	27,6	42,5	41,6	336,4
КЭС-2.500.800.45 (Г4/Т50)	500	45	26,5	56,9	31,7	354,6
КЭС-2.500.800.45 (Г1/Т22)	500	45	27,7	47,7	37,8	449,4
КЭС-2.500.800.45 (Г1/Л10)	500	45	26,7	62,6	27,4	465,7
КЭС-2.500.800.45 (Г1)	500	45	27,0	48,0	38,0	346,4
КЭС-2.700.800.25 (Г4/Т34)	700	25	34,3	27,4	47,7	251,0
КЭС-2.700.800.25 (Г4/Т50)	700	25	31,8	36,3	43,5	327,1
КЭС-2.700.800.25 (Г1/Т22)	700	25	35,1	30,4	45,1	301,5
КЭС-2.700.800.25 (Г1/Л10)	700	25	34,3	40,3	39,2	359,1
КЭС-2.700.800.25 (Г1)	700	25	33,7	31,0	45,7	244,0
КЭС-2.700.800.45 (Г4/Т34)	700	45	34,3	37,1	41,3	324,7
КЭС-2.700.800.45 (Г4/Т50)	700	45	31,8	47,2	36,0	350,4
КЭС-2.700.800.45 (Г1/Т22)	700	45	35,1	46,2	34,9	410,1
КЭС-2.700.800.45 (Г1/Л10)	700	45	34,3	61,8	25,1	471,2
КЭС-2.700.800.45 (Г1)	700	45	33,7	52,2	31,7	469,5

\*Код активированного образца состоит из наименования углеродсодержащего материала, температуры предварительной карбонизации в °С, температуры активации в °С, длительности выдержки при температуре активации в минутах, перечисленных через точки, после которых в скобках указан код связующего.

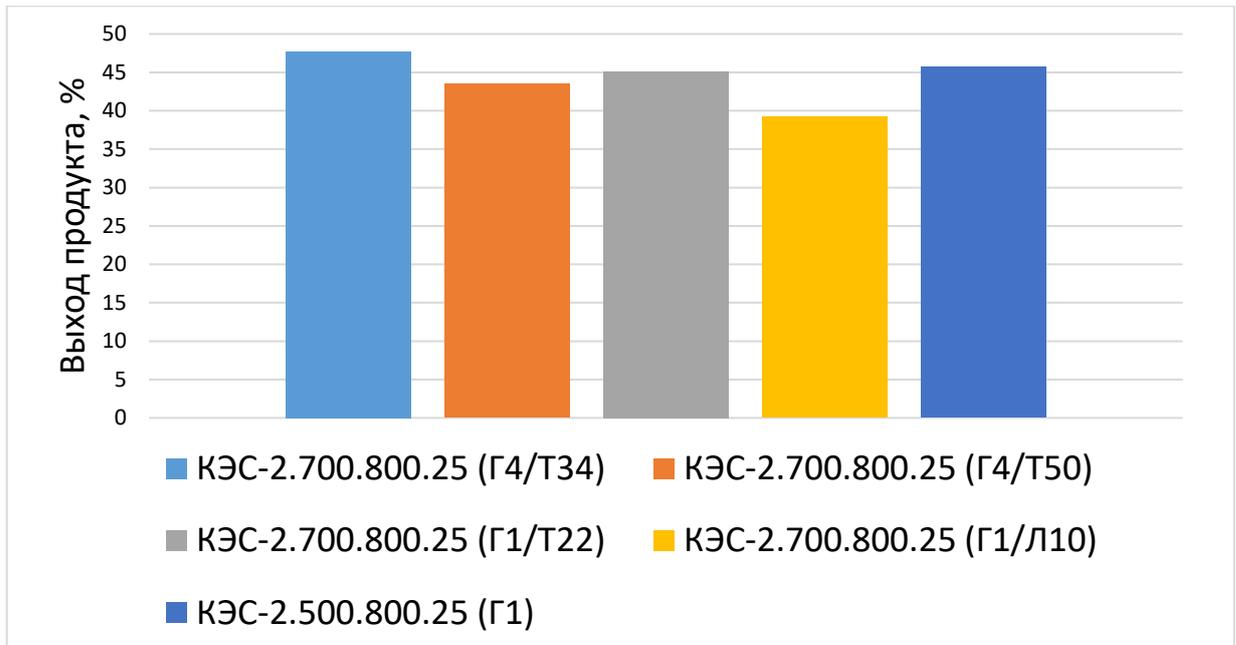


Рисунок 4.27 - Влияние связующего на выход продукта (Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 25 минут)

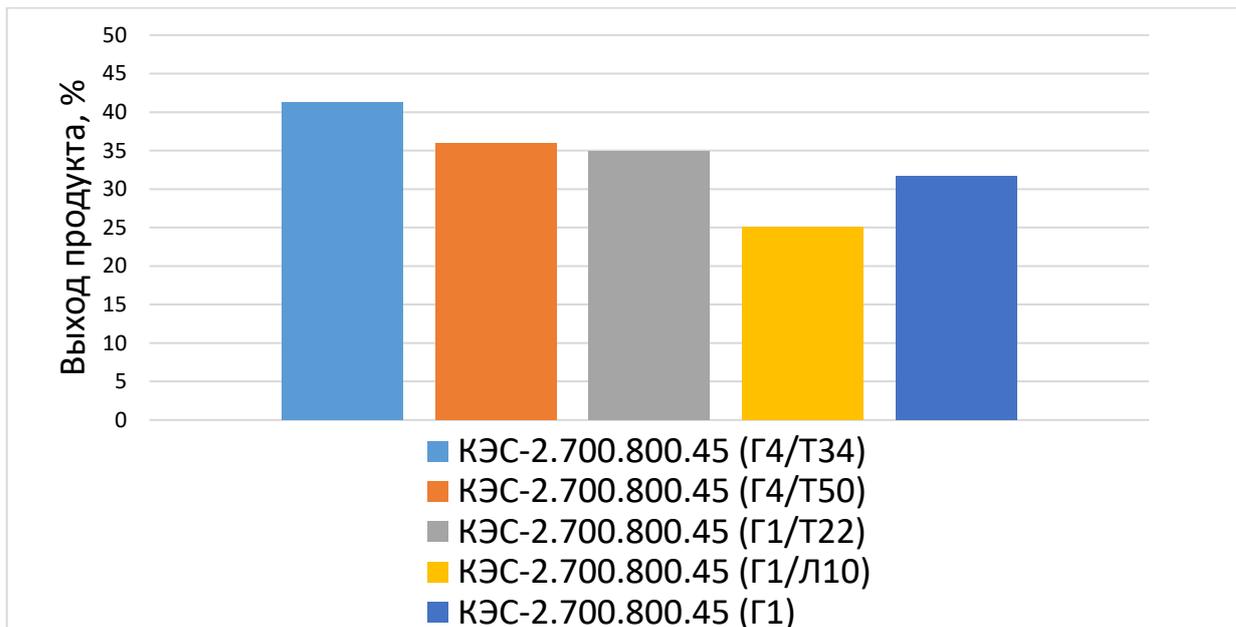


Рисунок 4.28 - Влияние связующего на выход продукта (Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

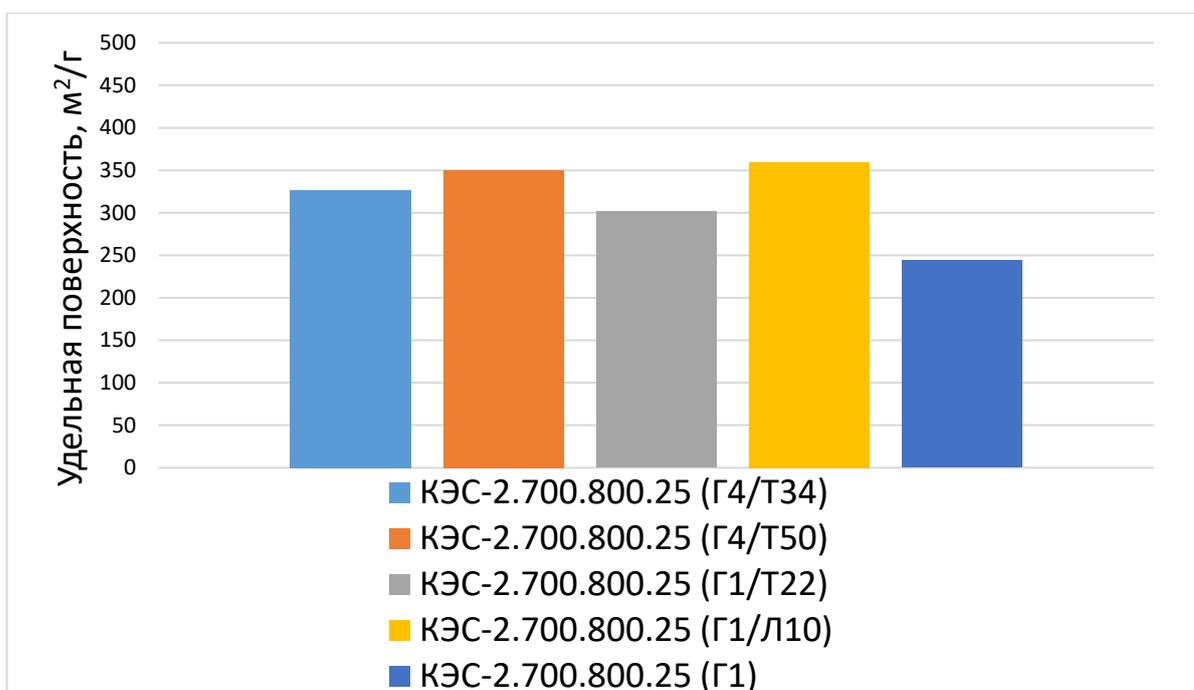


Рисунок 4.29 - Влияние связующего на удельную поверхность АУ (Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 25 минут)

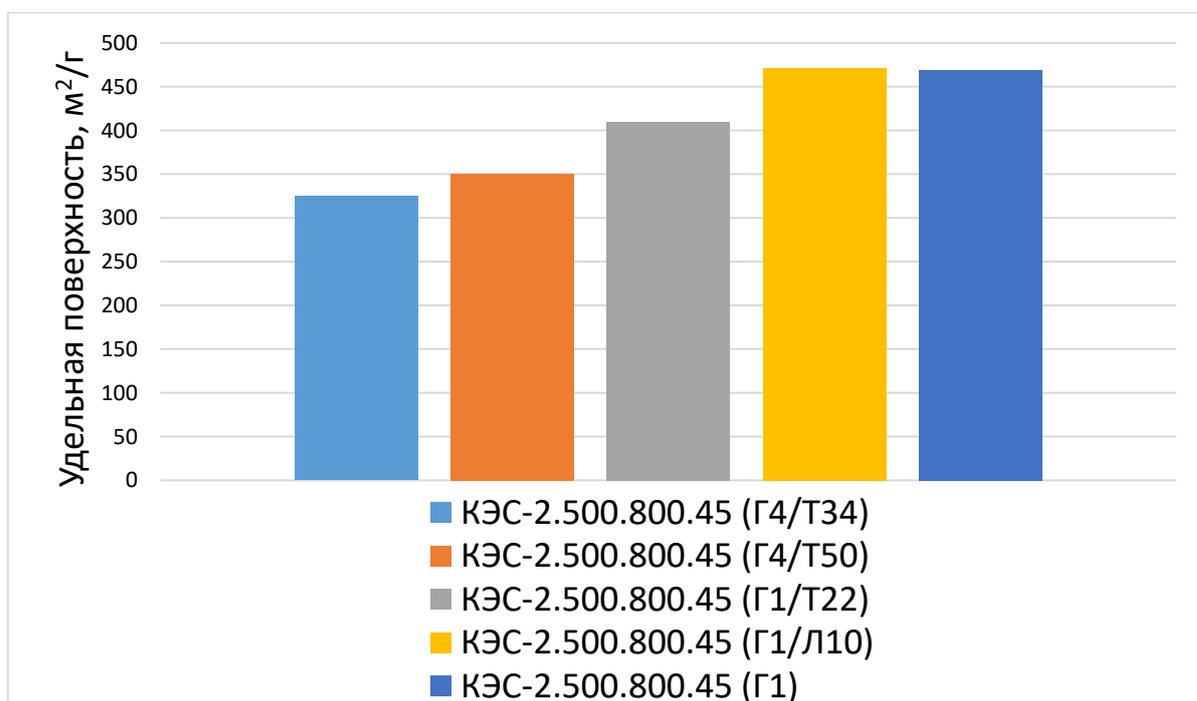


Рисунок 4.30 - Влияние связующего на удельную поверхность АУ (Карбонизация 700 °С – 180 минут, Активация 800 °С – 45 минут)

Сопоставляя данные, полученные при анализе зависимости удельной поверхности готового продукта от сырья и условий его получения, можно сделать

вывод, что при времени активации 25 минут, не происходит значительного увеличения роста поверхности. При времени активации 45 минут удельная поверхность образцов ГАУ с применением Г1 и Г1/Л10 увеличивается на 30 и 40% соответственно. С учетом выхода готового продукта можно сделать вывод, что получение гранулированного активированного угля на основе КЭС-2 и Г1, является оптимальным с точки зрения выхода и удельной поверхности продукта, с учетом условий общей термообработки карбонизация 700 °С – 180 минут, активация 800 °С – 45 минут.

#### **Выводы по главе 4**

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.

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.

## 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·с при 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.

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

$$W_0 = -0,0037 \cdot \omega_{\text{КЭС-2}} + 0,484 \quad (4.2)$$

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

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

$$W_0 = -0,0029 \cdot \omega_{\text{КЭС-1}} + 0,484 \quad (4.5)$$

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

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.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Мухин, В.М. Активные угли и их применение на предприятиях цветной металлургии / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, А.А. Курилкин, П.В. Учанов // Цветная металлургия. – 2014. – № 4. – С. 32-37.
2. Юрьев, Ю. Л. Тенденция развития производства активных углей / Ю.Л. Юрьев // Леса России и хозяйство в них. – 2016. – № 2 (57). – С. 77-82.
3. Лисова, О.М., Управление устойчивым развитием предприятий: эколого-экономический аспект / О.М. Лисова, Ю.М. Елфимова, Т.А. Радишаускас // Политематический сетевой электронный научный журнал кубанского государственного аграрного университета. – 2017. – № 133. – С. 30-39.
4. Doszhan, R.D. Assessment of the socio-economic impact of sustainable development innovations / R.D. Doszhan, G.T. Saparova, A.Z. Nurmagambetova // Экономика: вчера, сегодня, завтра. – 2022. – Т. 12. № 8-1. – С. 342-349.
5. Ключко, О.А. Вызовы и перспективы развития нефтяной отрасли Мексики на современном этапе / О.А. Ключко, А.А. Григорова // Латинская Америка. – 2018. – №12. – С. 86-98.
6. Евдокимова, Н.Г. Оценка современного состояния и направлений развития нефтеперерабатывающей промышленности России / Н.Г. Евдокимова, Н.Н. Лунева // Вестник экономики и менеджмента. – 2017. – №2. – С. 39-44.
7. Получение формованного углеродного адсорбента из нефтяного сырья методами паровой и щелочной активации: специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»: дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук / Баширов Ильгиз Ильдусович; ФГБОУ ВО УГНТУ. – Уфа, 2016. – 121 с.
8. Мухин, В.М. Экологические аспекты применения активных углей / В.М. Мухин // Экология и промышленность России. – 2014. – № 12. – С. 52-56.
9. Дубинин, М.М. Современное состояние вопроса об удельной поверхности адсорбентов / М.М. Дубинин // Адсорбенты, их получение, свойства и

применение: Труды V Всесоюзн. совещ. по адсорбентам. – Л: Химия, 1985. – С. 42-46.

10. Puri, B.M. Adsorption of Dyes for Estimating micropore and Transitional Pores Surface Areas of Activated Carbons / B.M. Puri, V.M. Arora, D.D. Singh // *Indian Journal of Technology*. – 1979. – V.11. – P.16-19.

11. Мухин, В.М. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе (Номенклатурный каталог) / В.М. Мухин, В.В. Чебыкин, Е.А. Галкин, Н.П. Васильев, В.С. Медяник, А.Н. Тамамьян под общ. ред. В.М. Мухина // М: Руда и металлы. – 2003. – 208 с.

12. Juhola, A. J. Manufacture Pore Structure and Application of Activated Carbon / A. J. Juhola // *Kemia – Kemi* – 1977. – № 1.–P. 543-551.

13. Кугатов, П.В. Адсорбционное исследование микропористости карбонизованных саже-пековых гранул / П.В. Кугатов, И.И. Баширов, Б.С. Жирнов // *Коллоидный журнал*.– 2015.– Т. 77. № 4.– С. 464.

14. Кугатов, П.В. Получение углеродного адсорбента из нефтяного сырья методами паровой и щелочной активации / П.В. Кугатов, А.И. Шубин, И.И. Баширов, Б.С. Жирнов // В книге: Наука. Технология. Производство - 2015. Тезисы докладов Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2015. – С. 15-17.

15. Кугатов, П.В. Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов / П.В. Кугатов // *Башкирский химический журнал*. – 2011. – Т. 18. № 1. – С. 98-105.

16. Мухамедзянов, А.Т. Исследование физико-химических свойств тяжелой смолы пиролиза с целью ее использования в качестве сырья для получения нефтяных пеков / А.Т. Мухамедзянов, А.А. Мухамедзянова, А.А. Хайбуллин, Б.С. Жирнов, А.С. Алябьев // *Химия и технология топлив и масел*. – 2017. – № 2 (600). – С. 37-44.

17. Дубинин, М.М. Современное состояние вопроса об удельной поверхности адсорбентов / М.М. Дубинин // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1983. – № 4. – С. 738-750.

18. Dubinin, M. M. Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents / M. M. Dubinin, O. Kadlec // Carbon. – 1987. – V. 25. № 3. – P. 321-324.
19. Dubinin, M.M. Homogeneous and heterogeneous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents / M.M. Dubinin, F.G. Stoeckli // Col. and Int. Sei.– 1980. – V. 75. – 34 p.
20. Stoeckli, F. G. On the assessment of microporosity in active carbon / F. G. Stoeckli, P. Rebstein, L. Ballerini // Carbon. – 1990. – V.28. – 907p.
21. Polyakov, N.S. Porous structure and adsorption properties of active carbon / N.S. Polyakov, M.M. Dubinin, L.I. Kataeva, G.F. Petukhova // Pure Appl. Chem. – 1990.– V. 65. – 2189 p.
22. Дубинин, М.М. К теории адсорбции в микропорах углеродных адсорбентов / М.М. Дубинин, Н.С. Поляков, Л.И. Катаева // Современные проблемы теории адсорбции. – М: Наука. – 1995. – С. 5-9.
23. Поляков, Н.С. Развитие теории объемного заполнения микропор / Н.С. Поляков, Г.А. Петухова, А.А. Касаткина // Труды Междун. симпоз. по адсорбции и хроматографии макромолекул. – М.: ПАИМС.– 1994.– С. 3-7.
24. Stoeckli, H. Water Adsorption in Active Carbons described by the Dubinin-Astakhov Eqn, J. Chem. Soc. Faraday Trans / H. Stoeckli, T. Jakubov, A. Lavanchy // 1994. – T. 90. – P. 783-786.
25. Kugatov, P.V. Production of molded activated carbon from carbon black and petroleum pitch by alkaline activation / P.V. Kugatov, I.I. Bashirov, B.S. Zhirnov, I.I. Akhmetova, A.S. Poroshin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – T. 89. № 6. – С. 886-890.
26. Marsh, H. Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbong - A Critigye / H. Marsh // Carbon.–1987. – V.25. № 1. –P.49-57.
27. Судакова, И.Г. Состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, осины и березы в среде уксусной кислоты / И.Г. Судакова, Б.Н. Кузнецов, Н.В. Гарынцева, И.В. Королькова // Химия растительного сырья. – 2010. – № 3. – С. 55-60.

28. Картель, Н.Т. Сорбционные и каталитические свойства синтетических углей / Н.Т. Картель, В.В. Стрелко // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. Часть 3. Структура и свойства углеродных адсорбентов: Сб. докл. 4-го Всесоюзн. совещ. – Пермь. – 1987. – С. 48-58.
29. Колокольцев, С. Н. Природные носители и углеродные материалы: Состав и строение. Современная классификация. Технологии производства и добыча / С.Н. Колокольцев. – М.: ЛИБРОКОМ, 2013. – 224 с.
30. Пат. 6337302 Соединенные Штаты Америки, МПК C01B 31/10. Method for producing activated carbon from carbon black / Teng C.L., Wang F.S.; заявитель и патентообладатель Burns, Doane, Swecker & Mathis, L.L.P. – 09/580,120, заявл. 30.05.2000; опубл. 08.01.2002.
31. Маракушина, Е.Н. Технология получения компаундного угольного пека / Е.Н. Маракушина, В.К. Фризоргер, Е.И. Андрейков // ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И МИНЕРАЛЫ - 2016. Сборник тезисов докладов Восьмого международного конгресса. – 2016. – С. 178-179.
32. Салихов, Д.А. Термическое обессеривание нефтяных коксов / Д.А. Салихов, Б.Ш. Дыскина // Международный двуязычный журнал "Путь науки". – 2015. – № 1 (11). – С. 1-12.
33. Фарберова, Е.А. Исследование термических свойств нефтяного кокса в процессе получения активированных углей / Е.А. Фарберова, Е.А. Першин, А.С. Максимов, Н.Б. Ходяшев, С.А. Смирнов, К.Г. Кузьминых // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2023. – №6. – С. 102-110.
34. Капустин, В.М. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) / В.М. Капустин, О.Ф. Глаголева // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. № 1. – С. 3-12.
35. Егоров, А.А. Извлечение и утилизация кокса с производств получения этилена и пропилена / А.А. Егоров, Б.С. Жирнов, П.В. Кугатов, М.Р. Газиев, Я.С. Чернов, Ю.С. Нартдинов // Нефтегазовое дело. – 2014. – Т. 12. № 1. – С. 114-119.
36. Kugatov, P.V. Production of molded activated carbon from carbon black and petroleum pitch by alkaline activation / P.V. Kugatov, Bashirov I.I., B.S. Zhirnov, I.I.

Akhmetova, A.S. Poroshin // Russian journal of applied chemistry. – 2016. – Т. 89. № 6. – С. 886-890.

37. Получение гранулированных активных углей с использованием в качестве связующих остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии: специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»: дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук / Чучалина Анна Дмитриевна; ФГБОУ ВО УГНТУ. – Уфа, 2018. – 169 с.

38. Preparation of Activated Carbon from Oil Sands Coke by Chemical and Physical Activation Techniques: Department of Civil and Environmental Engineering: Ph. D. thesis / Golam Morshed; University of Alberta, – Edmonton, Alberta, 2012. – 132 p.

39. Технология получения активированного углеродного материала на основе нефтяного кокса: специальность 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»: дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук / Тагиров Марат Анварович; ФГБОУ ВПО УГНТУ. – Уфа, 2014. – 163 с.

40. Activation of delayed and fluid petroleum coke for the adsorption and removal of naphthenic acids from oil sands tailings pond water: Civil and Environmental Engineering: Ph. D. thesis / Christina Caroline Small; University of Alberta, – Edmonton, Alberta, 2011. – 169 p.

41. 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.

42. Hita, I. Petcoke-derived functionalized activated carbon as support in a bifunctional catalyst for tire oilhydroprocessing / I. Hita, R. Palos, J.M. Arandes, J.M. Hill, P. Castaño // Fuel Processing Technology. – 2016. – V. 144.Iss. 1. – P. 239-247.

43. Гаврилов, С.В. Адсорбционные свойства торфа и продуктов его переработки / С.В. Гаврилов, З.А. Канарская // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. –Т. 18. №2. – С. 422-427.

44. Мухин, В.М. Рапсовая Солома как сырьё для получения активных углей / В.М. Мухин, Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев // Кормопроизводство. – 2014. – №1. – С. 41-43.
45. Воропаева, Н.Л. Возобновляемые источники отходов растительного сырья как одна из возможных альтернатив для получения активных углей различного назначения / Н.Л. Воропаева, В.В. Карпачев, В.М. Мухин // Труды международной научно-технической конференции энергообеспечение и энергосбережение в сельском хозяйстве. – 2014. – №4. – С. 354-360.
46. Клушин, В.Н. Оценка качества отходов переработки риса и кокосовых орехов в республике Мьянма как сырья для производства активных углей / В.Н. Клушин, А.В. Нистратов, В.М. Со, Т.А. Си // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – №2. – С. 20-25.
47. Фарберова, Е.А. Получение гранулированного активного угля из отходов растительного сырья / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Д. Чучалина, А.Р. Кобелева, А.С. Максимов // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2018. – №3. – С. 51-57.
48. Андрейков, Е.И. Новые виды сырья для углеродных материалов на основе каменноугольного пека / Е.И. Андрейков, А.Г. Цаур, В.К.5 Фризорггер // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. Уральское отделение Российской академии наук. – 2016. – С. 48.
49. Запылкина, В.В. К вопросу получения адсорбента из углеродсодержащего сырья / В.В. Запылкина, Н.Н. Лунева, Б.С. Жирнов // Нефтегазопереработка – 2014. Материалы международной научно-практической конференции. – 2014. – С. 126-127.
50. Lopez-Gonzales, J. De D. Preparation and Characterization of Active Carbons from Olive Stones / J. De D. Lopez-Gonzales, F. Martinez-Vilcher, F. Rodrigues-Reinoso // Carbon. – 1980. – V.18. № 6. – P. 413-418.
51. Глаголева, О.Ф. Кокс нефтяной. Лекция 1. Области применения. основные свойства / О.Ф. Глаголева // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2009. – №3. – С. 38-41.

52. Колесниченко, С.В. Производство игольчатого кокса / С.В. Колесниченко, А.Л. Савченков // Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе. – 2018. – С. 215-217.
53. Исследование влияния параметров процессов карбонизации и активации каменных углей различной стадии метаморфизма на формирование их пористой структуры и молекулярно-ситовых свойств: специальность 02.00.04 «Физическая химия»: дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук / Савельева Людмила Васильевна; енингр. технол. ин-т им. Ленсовета. – Ленинград, 1977. – 141 с.
54. Скрипченко, Г.Б. Структура, свойства и использование антрацитов Донецкого бассейна / Г.Б. Скрипченко // Химия твёрдого топлива. – 2010. – № 2. – С. 3-13.
55. Игнашин, В.П. Пиролиз углей в инертной атмосфере. Расширение возможностей термогравиметрического анализа / В.П. Игнашин, Н.Д. Русьянова, А.В. Тенина // Кокс и химия. – 1990. – №1. – С. 2-5.
56. Скляр, М.Г. Оценка химической активности кокса по данным дериватографических исследований / М.Г. Скляр, Е.М. Солдатенко, В.Х. Данг, Л.П. Каширская // Кокс и химия. – 1981. – № 1. – С. 17-21.
57. Heek, K.M. Aspects of coal properties and constitution important for gasification / K.M. Heek, H.S. Muhlen // Fuel. – 1985. – V. 64. № 10. – P. 1405-1417.
58. Чебыкин, В.В. Получение и исследование новых высокопористых углеродных адсорбентов из различных видов сырья / В.В. Чебыкин, Г.В. Дворецкий, В.М. Мухин // Материалы VI Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза адсорбентов». – М.: Институт физической химии и электрохимии РАН. – 2000. – 50 с.
59. 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.

60. Yan, Z. Functionalization of Petroleum Coke-Derived Carbon for Synergistically Enhanced Capacitive Performance / Z. Yan, L. Xuejin, H. Jufeng, X. Wei, Zifeng Y. // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – 8 p.
61. Uddin, Md. A. Preparation of activated carbon from asphalt and heavy oil fly ash and coal fly ash by pyrolysis / Md. A. Uddin, Y. Shinozaki, N. Furusawa, T. Yamada, Y. Yamaji, E. Sasaoka // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. – 2007. – №2. – P. 337-342.
62. Валявин, Г.Г. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г.Г. Валявин, Р.Р. Суюнов, С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2010. – 224 с.
63. Валявин, Г.Г. Физико-химические особенности термолиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология/ Г.Г. Валявин, М.Ю. Доломатов, А.И. Блясов, Н.Ф. Юрченко; под ред. Доломатова М.Ю. – СПб.: Недра, 2017. – 350 с.
64. Доломатов, М.Ю. Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения / М.Ю. Доломатов, Д.О. Шуляковская. // *Химия и технология топлив и масел*. – 2013. – № 2. – С.49-52.
65. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учебное пособие / Р.З. Магарил. – М.: КДУ, 2008. – 280 с.
66. Шакенев, Р.К. Применение нефтяного кокса в зависимости от его свойств / Р.К. Шакенев, А.Ж. Касенов // *Путь науки*. – 2016. – № 1(23). – С. 11-13.
67. Дошлов, О.И. Новый углеродистый восстановитель для производства карбида кремния / О.И. Дошлов, Н.П. Коновалов, Е.Г. Спешилов // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. – 2015. – №1. – С. 28-32.
68. Валявин, Г.Г. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Р.Г. Габбасов, Т.И. Калимуллин // *Территория нефтегаз*. – 2011. – №8. – С. 44-49.

69. Белянинова, А.А. Применение нефтяного кокса как энергетического топлива / А.А. Белянинова // Энергетические системы. – 2019. – №1. – С. 347-350.
70. Камалов, Р.М. Перспективы производства нефтяного изотропного кокса в качестве наполнителя углеродных конструкционных материалов / Р.М. Камалов, М.Р. Юсупов, И.Г. Лапшин, В.П. Запорин // Нефтегазовое дело. – 2018. – №3. – С. 62-79.
71. Глушанков, С.Л. Усовершенствование технологии получения гранулированного активного угля мелкого зёрнения АГ-5 / С.Л. Глушанков, Е.А. Фарберова, Е.И. Зорина, Е.А. Тиньгаева // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 83. № 6. – С. 714-720.
72. Пат. № 2578147 Российская Федерация, МПК C01B31/08, B01J20/20. Способ получения углеродного молекулярного сита / Зорина Е.И., Фарберова Е.А.; заявитель и патентообладатель Открытое Акционерное Общество «Сорбент» (RU). – 2015104954/05, заявл. 13.02.2015; опубл. 20.03.2016, Бюл. №8.
73. Пат. № 2565202 Российская Федерация, МПК C01B31/08, C01B31/14. Способ получения активного угля / Зорина Е.И., Великий Е.М., Фарберова Е.А.; заявитель и патентообладатель Открытое Акционерное Общество «Сорбент» (RU). – 2014122683/05, заявл. 03.06.2014; опубл. 20.10.2015, Бюл. №29.
74. Sharma, A. Physical and Chemical Characteristics of Coal-binder Interface and Carbon Microstructure near Interface / A. Sharma, N. Sakimoto, D. Anraku, K. Uebo // ISIJ INTERNATIONAL. – 2014. – №11. – С. 2470-2476.
75. Кугатов, П.В. Получение мезопористого углеродного адсорбента из сажи и нефтяного пека с помощью высокотемпературной прокалики с последующей паровой активацией / П.В. Кугатов, И.И. Баширов, Б.С. Жирнов // Кокс и химия. – 2016. – № 9. – С. 30-34.
76. Кабак, А.С. Исследование процессов термического взаимодействия каменноугольного пека с реакционноспособными органическими соединениями / А.С. Кабак, Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков // Углекимия и экология Кузбасса. Сборник тезисов докладов. – 2017. – С. 30.

77. Андрейков, Е.И. Пиролиз лигнина в каменноугольном пеке / Е.И. Андрейков, Ю.А. Диковинкина, М.Г. Первова, О.В. Красникова // Химия твердого топлива. – 2017. – № 1. – С. 9-20.
78. Андрейков, Е.И. Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека / Е.И. Андрейков, Л.Ф. Сафаров, М.Г. Первова, А.В. Мехяев // Химия твердого топлива. – 2016. – № 1. – С. 13.
79. Мухин, В.М. Экологические аспекты применения активных углей / В.М. Мухин // Экология и промышленность России. – 2014. – № 12. – С. 52-56.
80. Кугатов, П.В. Использование нефтяного пека для получения новых пористых углеродных материалов / П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов // Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем материалы VI Международной научно-технической конференции. Российский гос. ун-т нефти и газа им. И. М. Губкина; [под ред. О. Ф. Глаголевой и Е. А. Чернышевой]. – Москва. – 2011. – С. 148-149.
81. Андрейков, Е.И. Новые продукты и процессы на базе каменноугольной смолы / Е.И. Андрейков // Углекимия и экология Кузбасса. Сборник тезисов докладов. – 2017. – С. 17.
82. Dolmatov, L.V. Petroleum binders and impregnating materials - substitutes for highly toxic coal products / L.V. Dolmatov, I.E. Kutukov, G.S. Serkovskaya // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2002. – Т. 38. № 2. – С. 135-137.
83. Андрейков, Е.И. Сырье для углеродных материалов на базе продуктов коксохимии и термического растворения углей / Е.И. Андрейков // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. № 3. – С. 317-323.
84. Sekine, Y. Coking Technology Using Heavy Oil Residue and Hyper Coal / Y. Sekine, F. Sumomozawa, T. Shishido // ISIJ INTERNATIONAL. – 2014. – №11 – P. 2446-2453.
85. Поконова, Ю.В. Углеродные адсорбенты из сланцевых смол и фенолов / Ю.В. Поконова // Химия твердого топлива. – 2012. – № 1. – С. 48.
86. Пат. № 2534248 Российская Федерация, МПК С01В31/08. Способ получения гранулированного активного угля / Клушин В.Н., Мухин В.М., Садрудинов М.С., Данелия Н.В., Нистратов А.В.; заявитель и патентообладатель

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева)» (RU). – 2013125099/05, заявл. 30.05.2013; опубл. 27.11.2014, Бюл. №33.

87. Rambabu, N. Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications / N. Rambabu, R. Azargohar, Dalai, A.K. J. Adjaye // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Vol. 106. – P. 501-510.

88. Курилкин, А.А. Получение активных углей по технологии ускоренного формирования пористой структуры и исследование их адсорбционных свойств / А.А. Курилкин, В.М. Мухин // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. – Т. 28. № 5 (154). – С. 33-36.

89. Yuan, X. Removal of Cu(II) ions from aqueous solutions using petroleum coke-derived microporous carbon: investigation of adsorption equilibrium and kinetics / X. Yuan, S. Im, S. Choi, K. Lee // *Adsorption*. – 2019. – Iss. 1. – P. 1-14.

90. Пат. № 2013121161 Российская Федерация, МПК В01J20/20, С01В31/08. Способ получения углеродного сорбента / Запылкина В.В., Жирнов Б.С.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (RU). – 2013121161/05, заявл. 07.05.2013; опубл. 20.11.2014, Бюл. №32.

91. Пат. 6316378 Соединенные Штаты Америки, МПК В01J20/02. Process for the production of shaped activated carbon / Giebelhausen J.M., Roderborn H.S.; заявитель и патентообладатель Keusey, Tutunjian & Bitetto. – 05/949,985, заявл. 15.03.2000; опубл. 13.11.2001.

92. Кусалиев, А.В. Получение порошкообразного активного угля из нефтяного кокса методом щелочной активации / А.В. Кусалиев, А.И. Сагитов, А.С. Котов, П.В. Кугатов // В сборнике: *Наука. Технология. Производство - 2017. Экология и ресурсосбережение в нефтехимии и нефтепереработке. Материалы Международной научно-технической конференции*. – 2017. – С. 48-50.

93. Баширов, И.И. Получение углеродного адсорбента на основе сажи и нефтяного пека с помощью щелочной активации / И.И. Баширов, П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов // Нефтегазопереработка - 2015. Материалы Международной научно-практической конференции. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». – 2015. – С. 230-231.
94. Кугатов, П.В. Адсорбционное исследование микропористости карбонизованных саже-пековых гранул / П.В. Кугатов, И.И. Баширов, Б.С. Жирнов // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77. № 4. – С. 464.
95. Wang, B.T. Preparation and characterization of microporous activated carbon from raw petroleum cokes / B.T. Wang // Materials Science Forum. – 2015. – V. 814. Iss. 1, – P. 286-291.
96. Dolmatov, L.V. Petroleum binders and impregnating materials - substitutes for highly toxic coal products / L.V. Dolmatov, I.E. Kutukov, G.S. Serkovskaya // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2002. – Т. 38. № 2. – С.135-137.
97. 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.
98. 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.
99. Пат. EP2525377 Европейская патентная организация, МПК H01G9/155, H01G9/016. Current collector and method of its fabrication / Podmogilnyi S., Maletin Y.,

Zelinsky I.; заявитель и патентообладатель Yunasko ltd. – 11166818, заявл. 19.05.2011; опубл. 21.11.2012.

100. Jang, E. Development of a cost-effective CO<sub>2</sub> adsorbent from petroleum coke via KOH activation / E. Jang, S.W. Choi, S.M. Hong, S. Shin, K.B. Lee // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 429. – P. 62-71.

101. Пат. 20100098615 Соединенные Штаты Америки, МПК C01B31/00, C01B33/26, C01B31/08, C01B3/24, F27B7/02, F27B7/06, F27B7/32, F27B7/14. Carbonising and/or activating carbonaceous material / Tennison S. R., Tunbridge J.R., Place R.N., Blackburn A.J., Giles A.M.; заявитель и патентообладатель NW Poulsen. – 12444840, заявл. 04.10.2007; опубл. 22.04.2010.

102. Jang, E. Effect of carbonization temperature on the physical properties and CO<sub>2</sub> adsorption behavior of petroleum coke-derived porous carbon / E. Jang, S.W. Choi, K.B. Lee // *Fuel*. – 2019. – V. 248. Iss. 1. – P. 85-92.

103. Yuan, X. Z. Chemically activated microporous carbons derived from petroleum coke: Performance evaluation for CF<sub>4</sub> adsorption / X.Z. Yuan, S.W. Choi, E. Jang, K.B. Lee // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 336. – P. 297-305.

104. Virla, L.D. Synthesis of porous carbon from petroleum coke using steam, potassium and sodium: Combining treatments to create mesoporosity / L.D. Virla, V. Montes, J. Wu, S.F. Ketep, J.M. Hill // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – V. 234. Iss. 1. – P. 239-247.

105. Пат. 7288503 Соединенные Штаты Америки, МПК C01B31/08. Apparatus and method for producing activated carbon / Broembsen D.V.; заявитель и патентообладатель Myers & Kaplan, LLC. – 10/763,407, заявл. 22.01.2004; опубл. 30.10.2007.

106. Пат. 20130126330 Соединенные Штаты Америки, МПК C10B1/04, C10B47/34, C10K1/02, C10B47/20, C10K1/04, C10B21/20. Vertical pyrolysis equipment for coal material / Zhu S., Wang X. Huang X., Cao G., Liu W.; заявитель и патентообладатель Xixia Dragon Into Special Material Co., Ltd. – 13813708, заявл. 19.09.2010; опубл. 23.05.2013.

107. Запорин, В.П. Газойли коксования декантоyleй как сырье для производства технического углерода / В.П. Запорин, Г.Г. Валявин, И.В. Ризванов, А.Ф. Ахметов // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 4 (542). – С. 39-41.
108. Мухамадеев, Д.Х. Способы очистки печных труб установок замедленного коксования от коксовых отложений / Д.Х. Мухамадеев, Г.Г. Валявин, В.П. Запорин // Нефтегазовое дело. – 2014. – № 2. – С. 166-180.
109. Wolff, W.F. A Model of Active Carbon / W.F. Wolff // J.Phys.Chem. – 1959. – V. 63. № 5. – Pp. 653-659.
110. Vale, H. Small-angle X-ray scattering of the submicroscopic porosity of some Low-rank Coals / H. Vale, M.L. Carlson, M. Kalliat, Ch.I. Kwak, P.W. Schmidt // Chem Low-rank Coals Symp. 186 th Meet. Amer. Chem. Soc. Washington. – 1984. – P. 79-94.
111. Кугатов, П.В. Получение углеродного адсорбента на основе сырого нефтяного кокса путем совместной карбонизации с гидроксидом калия / П.В. Кугатов, А.В. Кусалиев, Б.С. Жирнов // Кокс и химия. – 2019. – № 1. – С. 23-28.
112. IUPAC. Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. – 1972. – V. 31. – 578 p.
113. Polanyi, M. Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks / M. Polanyi // Trans. Faraday Soc. – 1932. –V. 28. №131. Part 4. – P. 316-333.
114. Пат. 4797524 Соединенные Штаты Америки, МПК H05B 6/10. Apparatus and method for regenerating active carbon / Couturier J., Fosset J.-M.; заявитель и патентообладатель Compagnie Generale des Matieres Nucleaires, Velizy Villacoublay, France. – 06/864,918, заявл. 20.05.1986; опубл. 10.01.1989.
115. Пат. 1748269 Соединенные Штаты Америки, МПК C01B33/26, B01J19/18, B23K3/02. Rotary tubular kiln for the production of activated charcoal / Hasso V.V., Weber T.; заявитель и патентообладатель Blucher GmbH. – 20070031772, заявл. 27.07.2006; опубл. 08.02.2007.
116. Андрейков, Е.И. Получение нефтекаменноугольного пека совместной дистилляцией каменноугольной смолы и тяжелого газойля на смолоперерабатывающей установке АО "ГУБАХИНСКИЙ КОКС" / Е.И.

Андрейков, Л.Ф. Сафаров, А.Г. Цаур, В.К. Фризоргер, Л.В. Кочев, И.М. Савченко // Кокс и химия. – 2016. – № 3. – С. 59-64.

117. Кугатов, П.В. Получение углеродного адсорбента из нефтяного сырья методами паровой и щелочной активации / П.В. Кугатов, А.И. Шубин, И.И. Баширов, Б.С. Жирнов // В книге: Наука. Технология. Производство - 2015. Тезисы докладов Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2015. – С. 15-17.

118. Пат. 6287496 Соединенные Штаты Америки, МПК В29С9/12, С05F11/02, С05G5/00.; Method of granulating peat using gentle extrusion conditions and viscosified water / Lownds С.; заявитель и патентообладатель Vene-Tech, Inc., Rosemount, MN (US). – 09/420,315, заявл. 19.10.1999; опубл. 11.09.2001.

119. Miura, S. Change of Pore Properties During Carbonization. Part 2. / S. Miura, P.L. Silveston // 12-th Binnial Conference on Carbon. Extended Abstracts and Program. Pittsburg. Pensilvania. – 1975. – P. 275-276.

120. Miura, S. Change of Pore Properties During Carbonization. Part 1. / S. Miura, P.L. Silveston // 12-th Biennial Conference on Carbon. Extended abstracts and Program. Pittsburg, Pensylvania. – 1975. – P. 273-274.

121. Цыганова, С.И. Формирование высокопористых углеродных материалов из древесины березы, модифицированной фосфорной кислотой и гидроксидом калия / С.И. Цыганова, И.В. Королькова // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. – 2009. – Вып.2. – С. 275-281.

122. Mackay, D.M. The Influence of Pyrolysis Conditions on Gield and Microporosity of Signocellulosic Chars / D.M. Mackay, P.V. Roberts // Carbon. – 1982. – V.20. № 2. – P. 95-104.

123. Сагитов, А.И. Исследование разделительной способности различных активных углей по отношению к смеси метан-диоксид углерода / А.И. Сагитов, А.В. Кусалиев, А.С. Котов, П.В. Кугатов // Наука. Технология. Производство - 2017. Экология и ресурсосбережение в нефтехимии и нефтепереработке. Материалы Международной научно-технической конференции. – 2017. – С. 37-38.

124. Тиньгаева, Е.А. Исследование возможности использования лигнина и целлюлозы для получения гранулированных активных углей / Е.А. Тиньгаева, Е.А. Фарберова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – №1. – С. 47-60.
125. Miura, S. Change of Pore Properties During Carbonization of Coking Coal / S. Miura, P.L. Silveston // Carbon. – 1980. – V.18. № 2. – P. 93-108.
126. 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 ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2021. – №1. – С. 66-81.
127. Otani, C. The Change of Structure of Carbonized Lignin / C. Otani, H. Polidoro, S. Otani, A. Graievich // J. Chem. Phys. – 1984. – V.81. № 11-12. – P. 887-891.
128. Кугатов, П.В. Исследование влияния температуры щелочной активации на свойства углеродного адсорбента из нефтяного пека и сажи / П.В. Кугатов, И.И. Баширов, Б.С. Жирнов, И.И. Ахметова, А.С. Порошин // Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля -2016 Материалы Международной научно-методической конференции, посвященной 60-летию филиала Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Салавате. – 2016. – С. 285-286.
129. Баширов, И.И. Получение углеродного адсорбента на основе сажи и нефтяного пека с помощью щелочной активации / И.И. Баширов, П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов // Нефтегазопереработка - 2015. Материалы Международной научно-практической конференции. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». – 2015. – С. 230-231.
130. Guppy, R.M. Enaney Origins of Macroporosity in Carbons Produced from Almond Shells / R.M. Guppy, T.S. Mays // 4-th International Carbon Conference. – 1986. – P. 329-331.

131. Кугатов, П.В. Синтез низкозольных углеродных гранул из сажи и нефтяного пека методом паровой активации / П.В. Кугатов, И.И. Баширов, Б.С. Жирнов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2015. – № 2. – С. 281-306.
132. Симкин, Ю.Я. Влияние факторов пиролиза и активации на формирование углеродных кристаллитов углей из отходов лиственницы сибирской / Ю.Я. Симкин, И.Н. Беседина // Хвойные бореальной зоны. – 2010. – Т. 27. № 3-4. – С.371-374.
133. Martin-Martinez, J.M. Application of the Isoterm Subtraction and Preadsorption Methods to Activated Carbons / J.M. Martin-Martinez, F. Rodrigues-Reinoso, M. Molina-Sabio // Carbon. – 1986. – V.24. № 3. – P.255-259.
134. 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 ВГУИТ. – 2023. – №1. – С. 249-254.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 - Характеристики пористой структуры образцов активированных углей

Параметр	Образец									
	дробленые				гранулированные					
	КЭС- 2.0. 800.70	КЭС- 2.0. 800.100	КЭС- 2.0. 800.130	КЭС- 2.500. 800.70	КЭС- 2.700. 800.45 (Г4/Т34)	КЭС- 2.500. 800.25 (Г4/Т34)	ССОМ+ КЭС- 2.500. 800.25 (Г4/Т34)	ССОМ+ КЭС- 2.700. 800.45 (Г4/Т34)	ССОМ+ КЭС- 1.700. 800.25 (Г4/Т34)	КЭС- 1.500. 800.25 (Г4/Т34)
Площадь удельной поверхности по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	161,4	177,3	241,7	185,9	324,7	158,6	529,6	801,8	667,9	462,5
Предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,126	0,165	0,168	0,115	0,230	0,099	0,257	0,459	0,340	0,164
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0,101	0,121	0,129	0,091	0,196	0,075	0,232	0,413	0,290	0,146
Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	0,025	0,044	0,039	0,024	0,034	0,024	0,025	0,046	0,050	0,018
Полуширина щели микропор, нм	0,66	0,77	0,77	0,72	0,69	0,70	0,66	0,76	0,75	0,62
Энергия адсорбции, кДж/моль	19,62	16,84	16,96	18,05	18,93	18,55	19,58	17,08	17,42	21,05

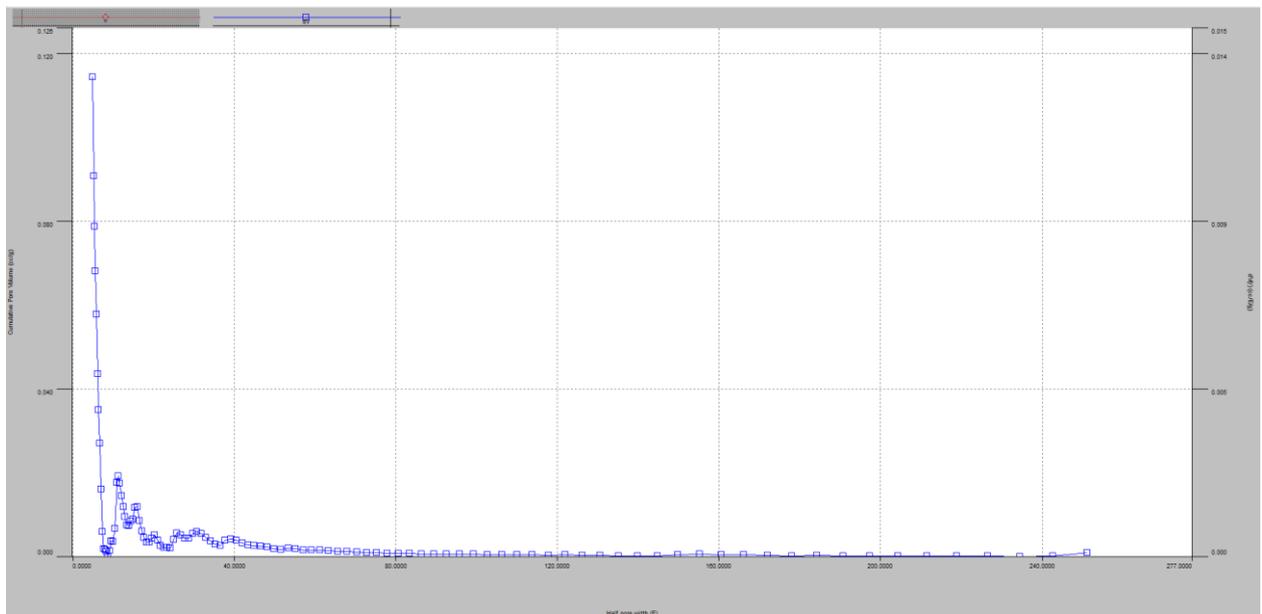
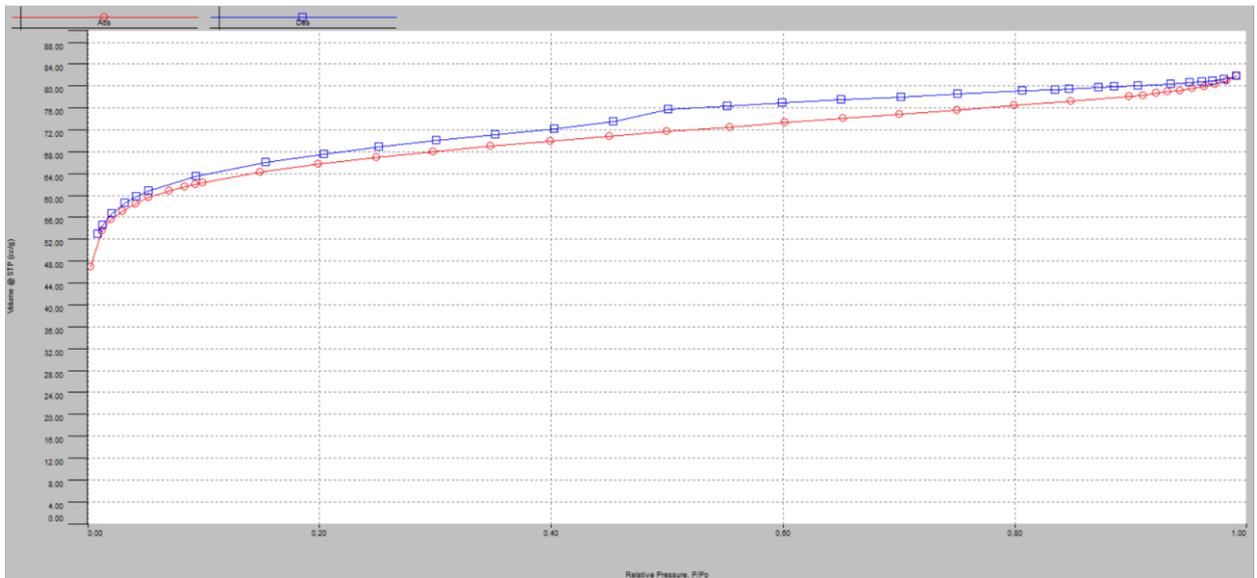


Рисунок А.1 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца КЭС-2.0.800.70

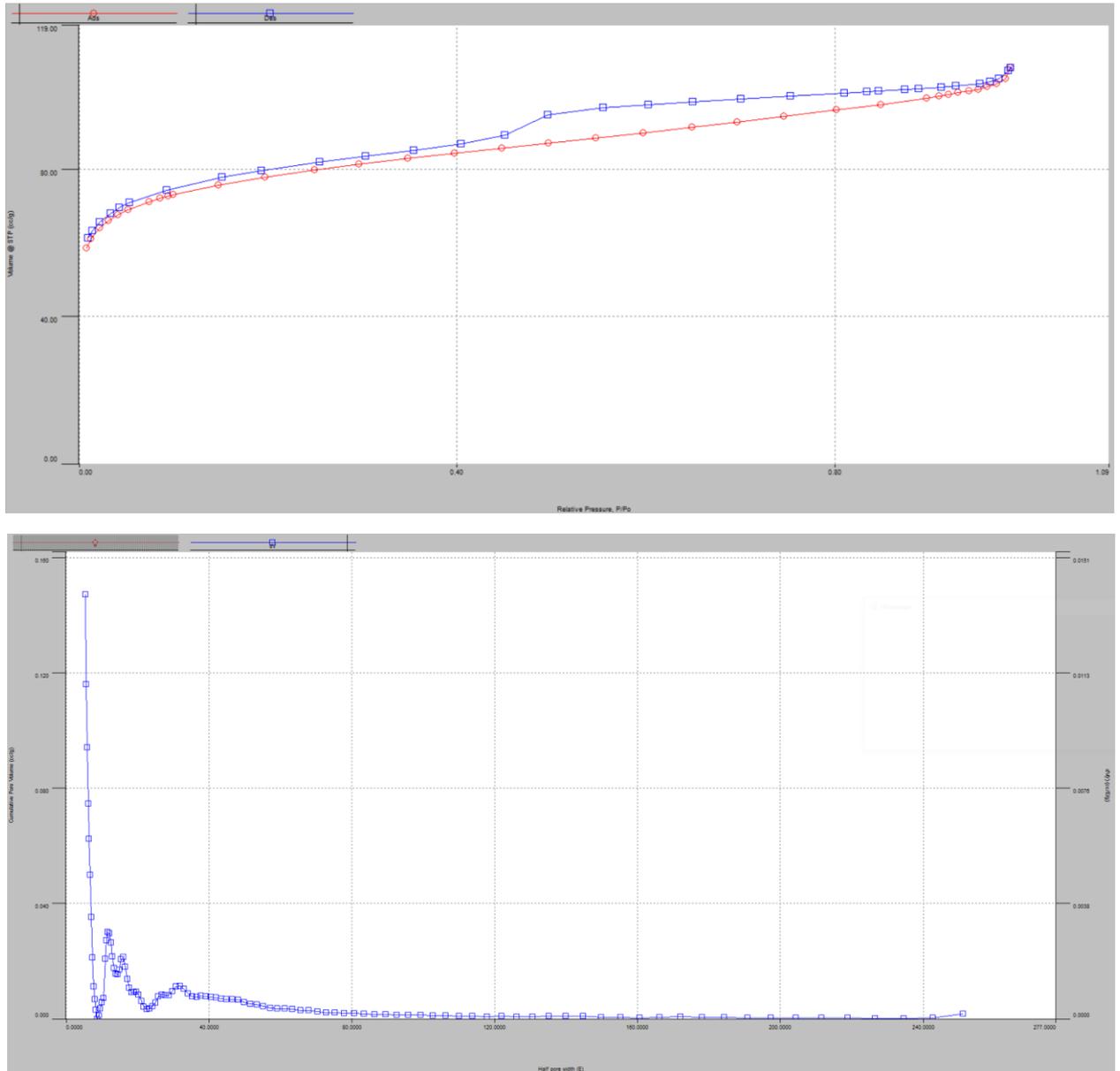


Рисунок А.2 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца КЭС-2.0.800.100

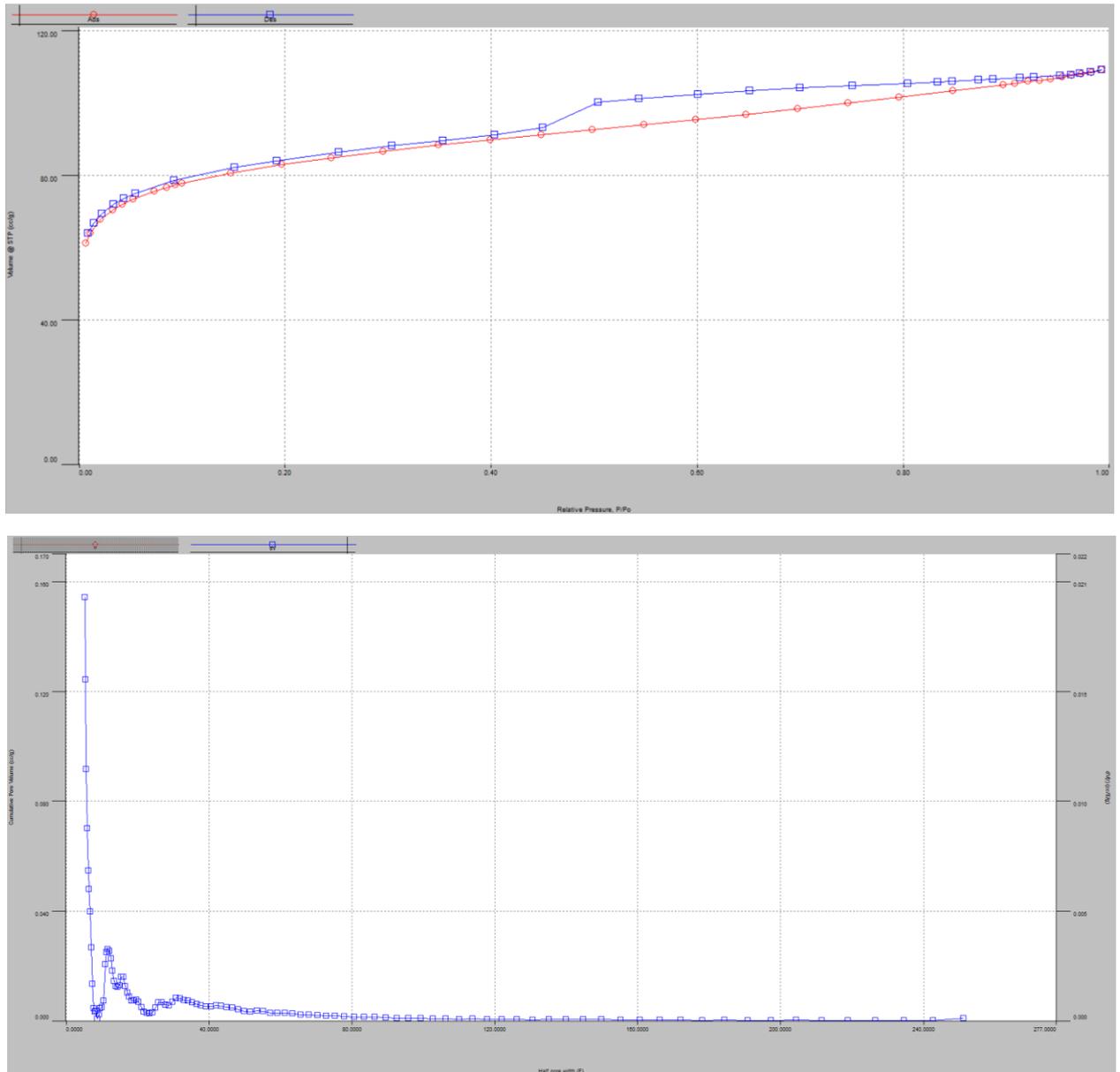


Рисунок А.3 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца КЭС-2.0. 800.130

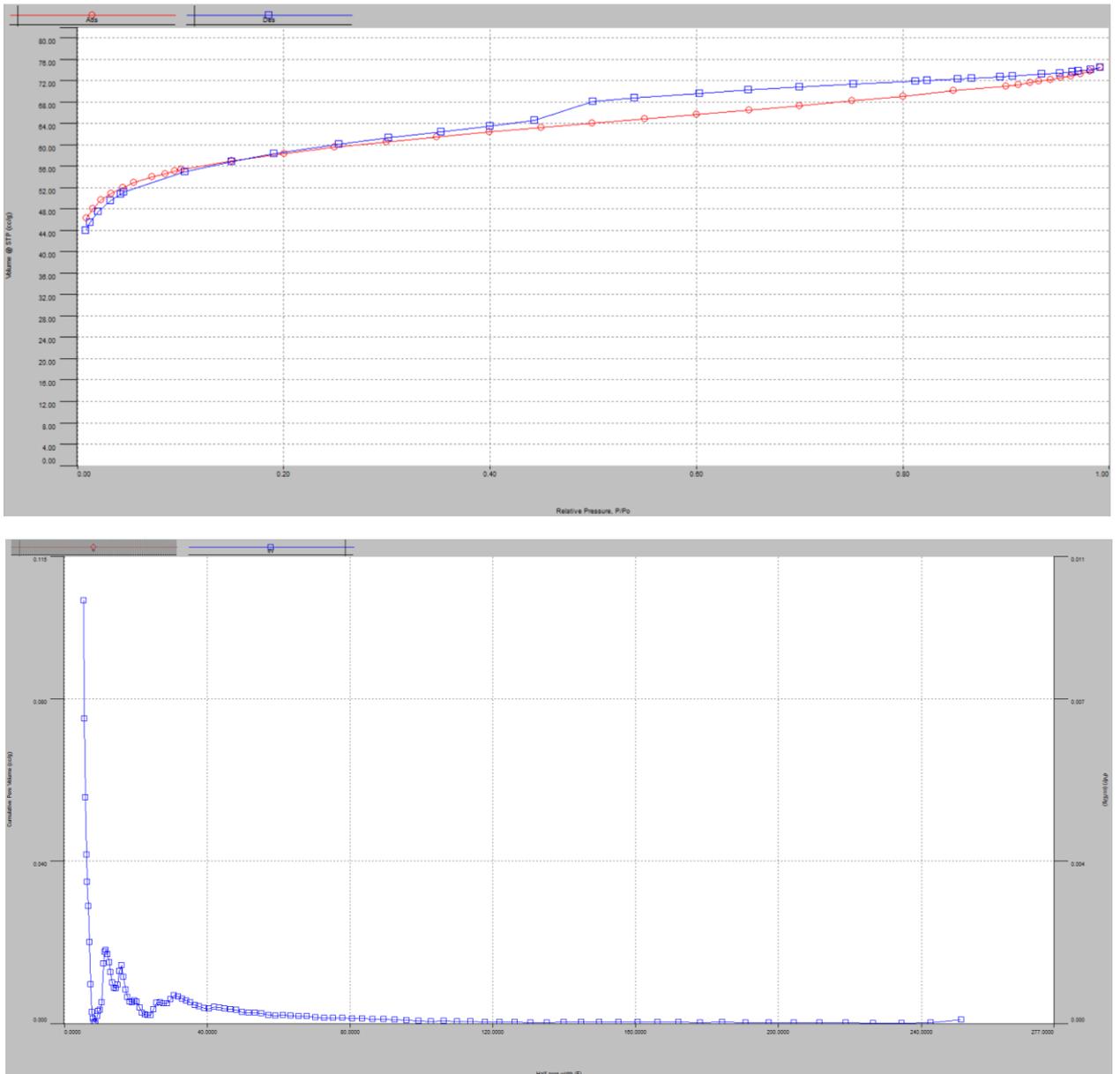


Рисунок А.4 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца КЭС-2.500.800.70

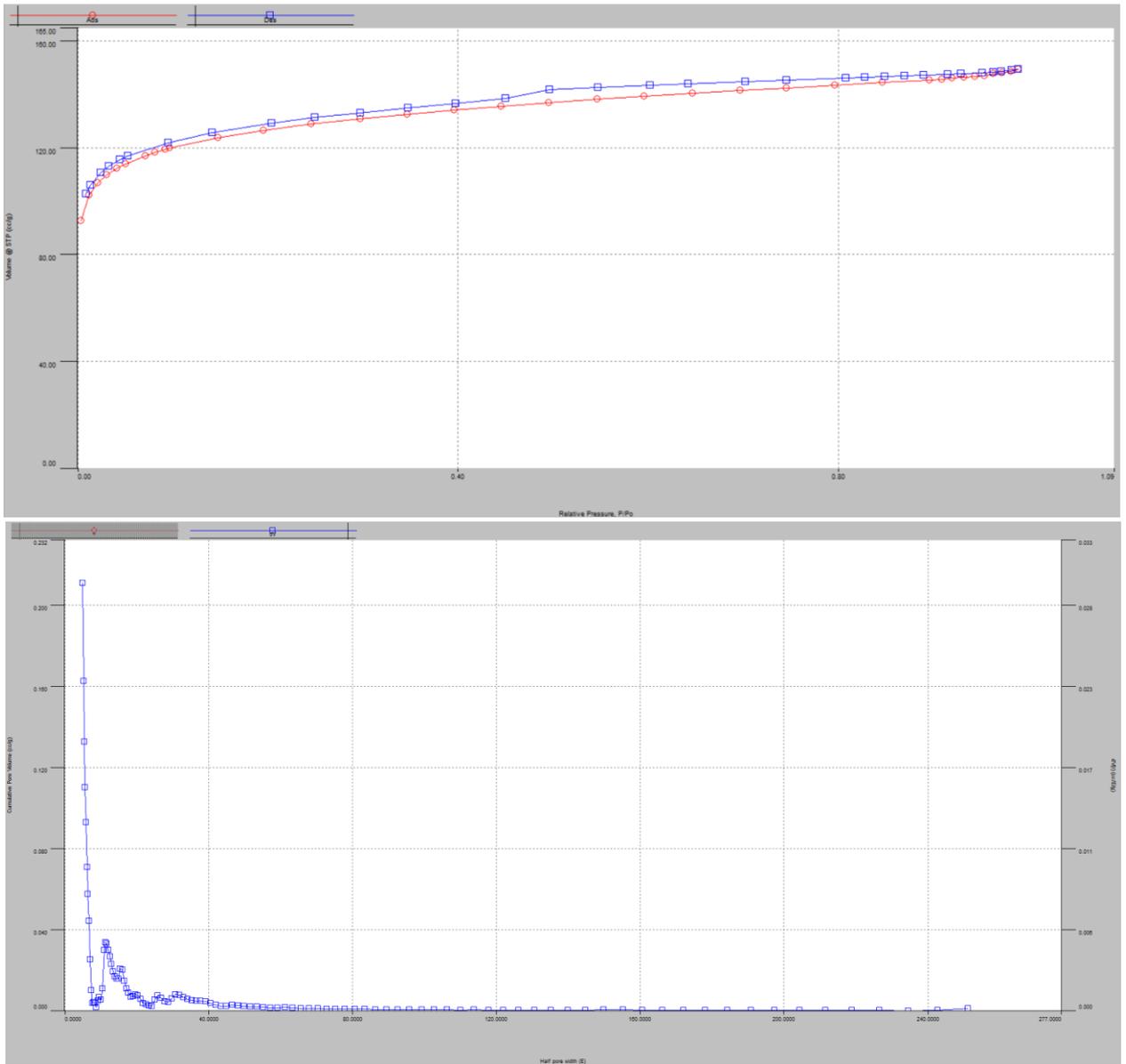


Рисунок А.5 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца КЭС-2.700.800.45 (Г4/Т34)

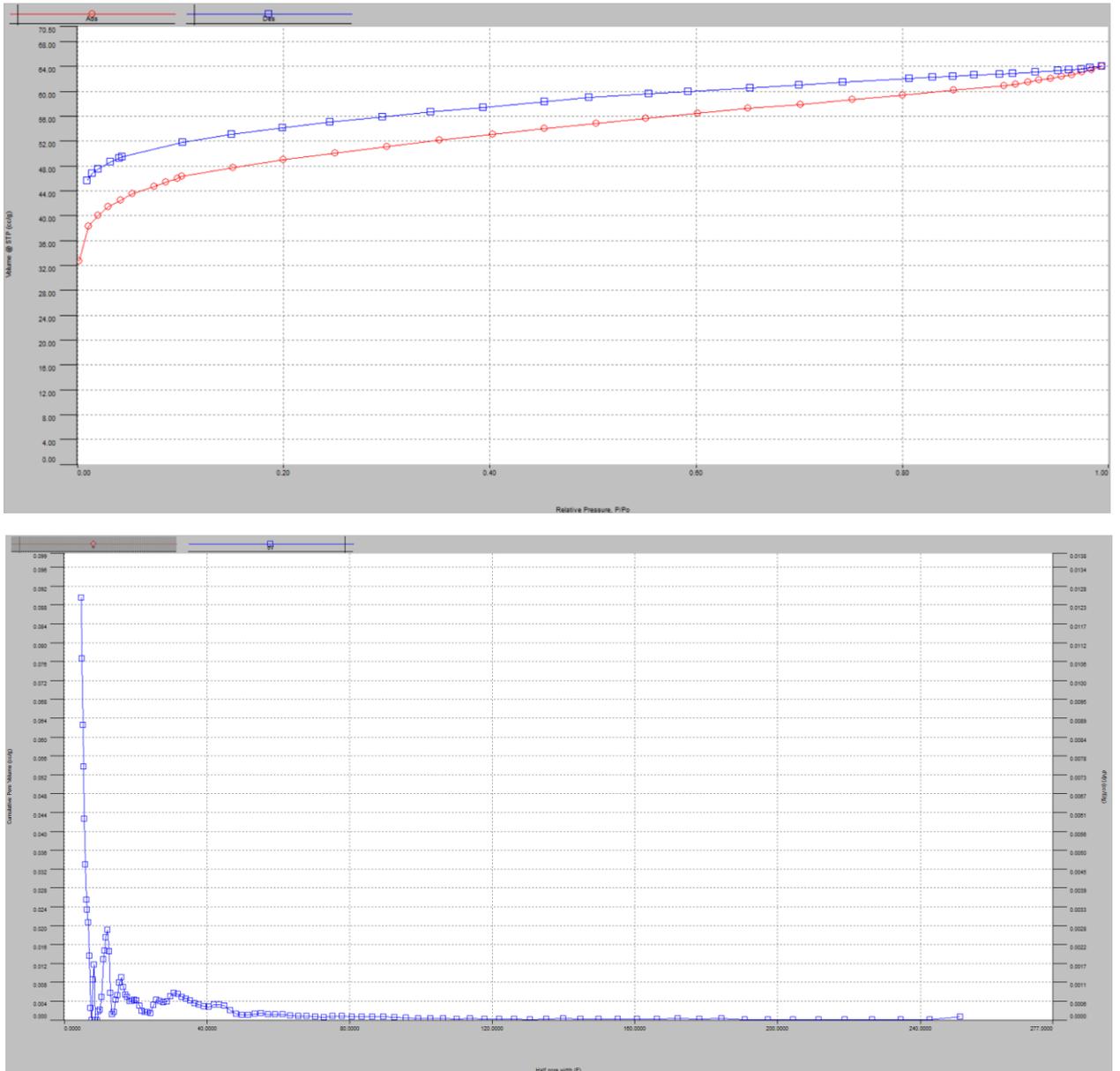


Рисунок А.6 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца КЭС-2.500.800.25 (Г4/Т34)

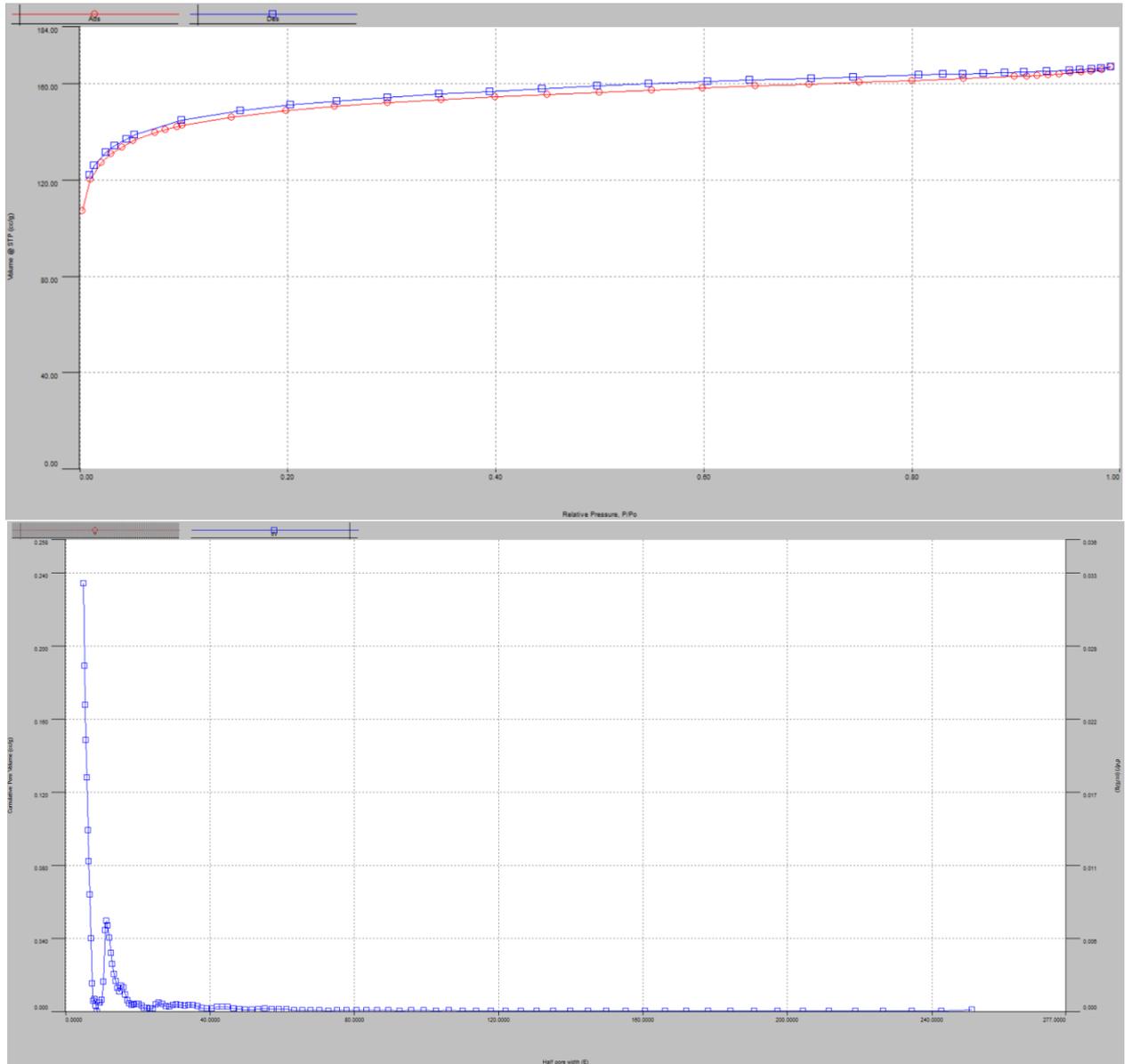


Рисунок А.7 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца ССОМ+КЭС-2.500.800.25 (Г4/Т34)

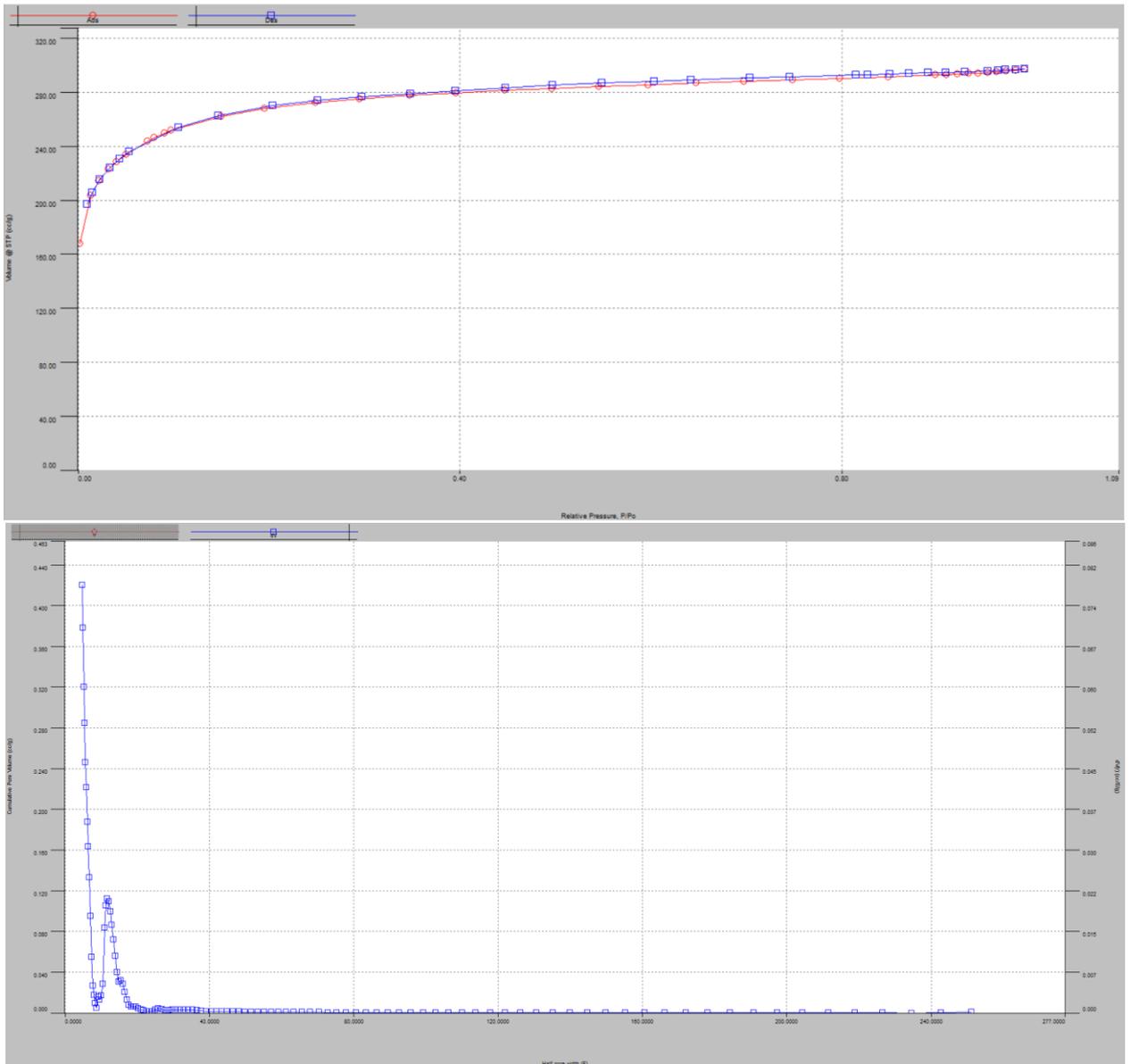


Рисунок А.8 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца ССОМ 700.800.45 (Г4/Г34)

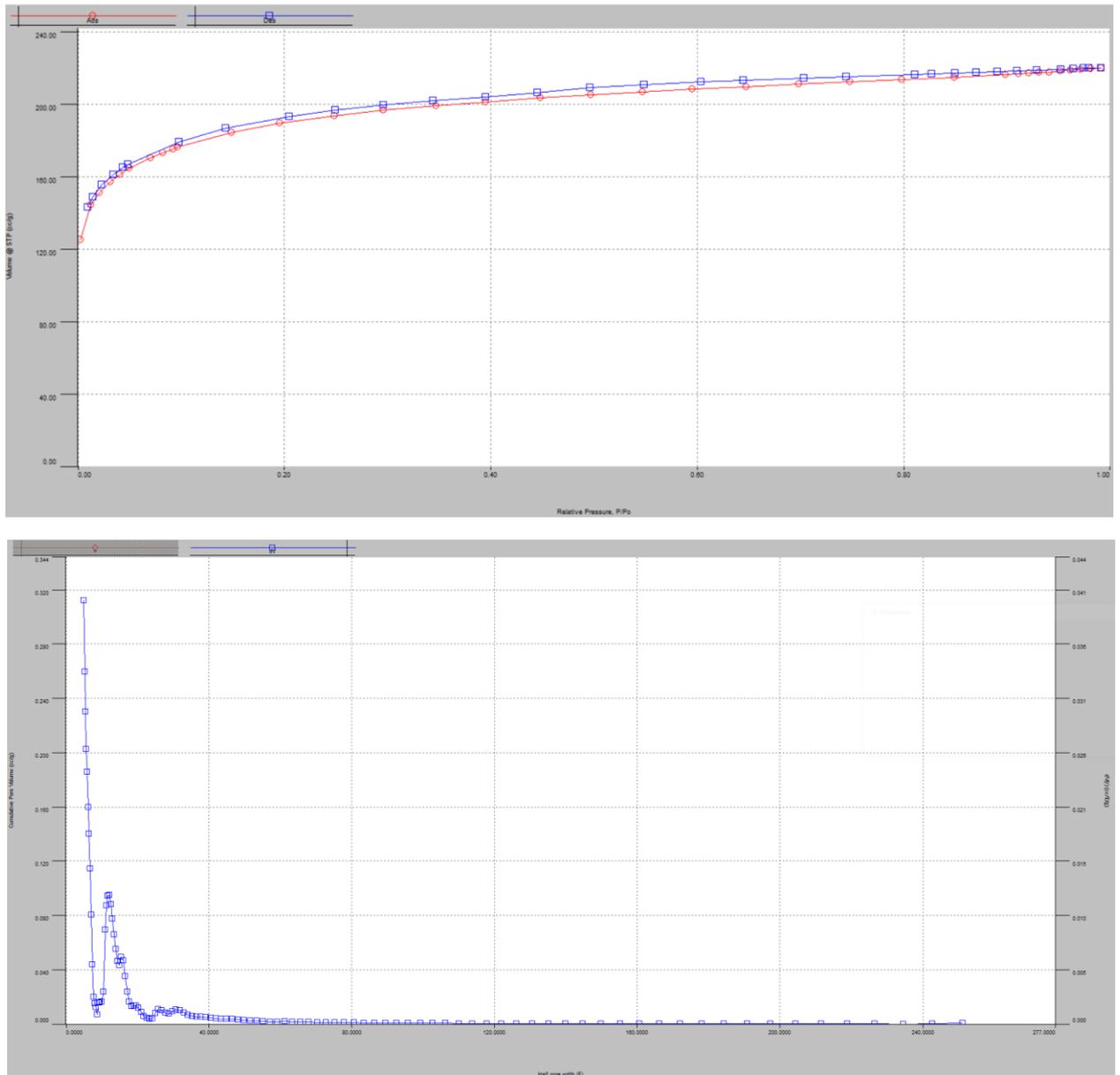


Рисунок А.9 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца ССОМ+КЭС-1.700.800.25 (Г4/Т34)

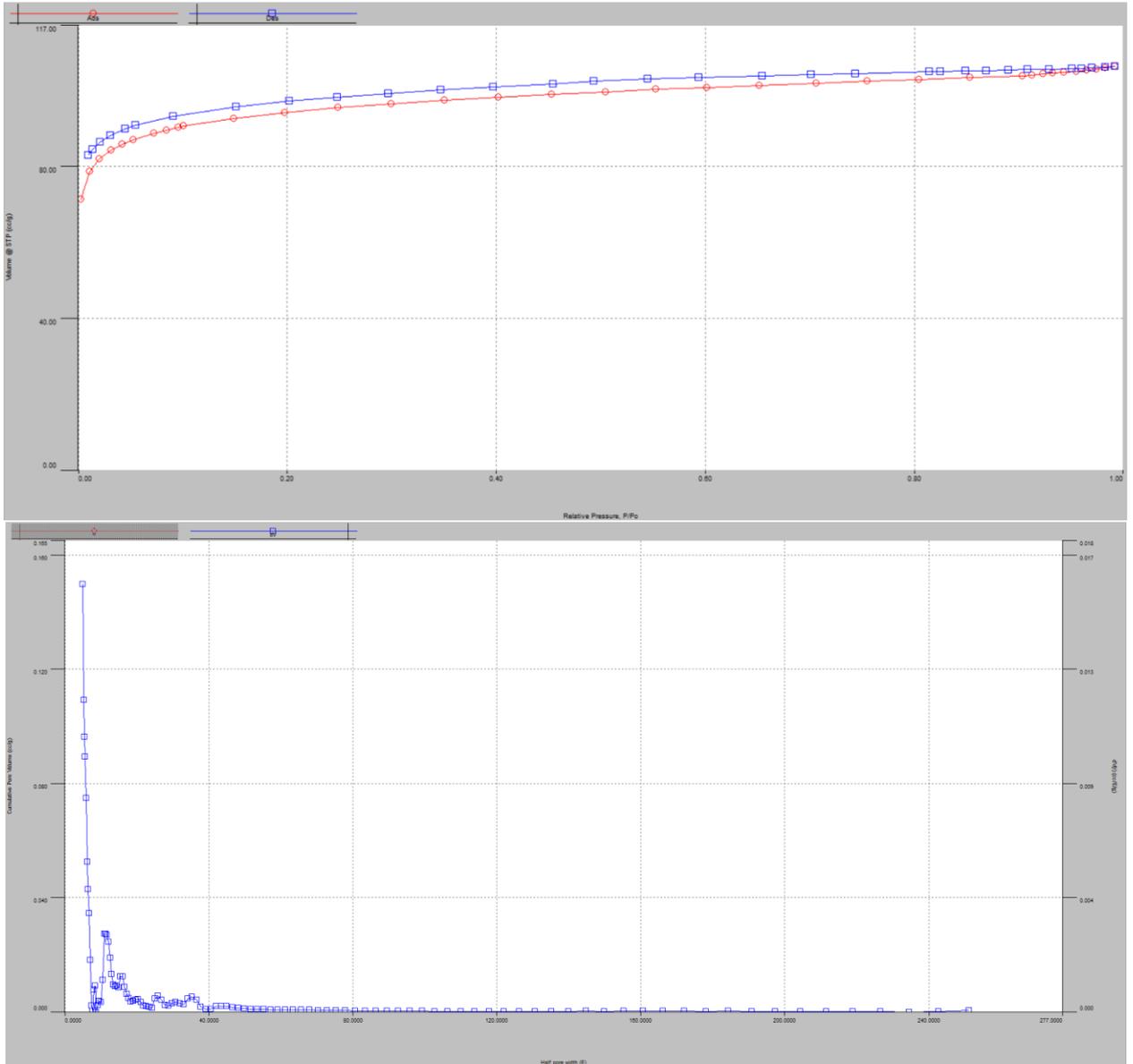


Рисунок А.10 – Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам для образца КЭС-1.500.800.25 (Г4/Т34)

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**



Тел. +7 (342) 258-65-66  
Факс +7 (342) 283-68-90  
sorbent@zelinskygroup.com  
www.zelinskygroup.com  
www.sorbent.su



УТВЕРЖДАЮ

К.т.н., технический директор

АО «Сорбент»

Н.В. Лимонов

«23» июня 2023 г.

## АКТ

о внедрении результатов  
кандидатской диссертационной работы  
Стрелкова Василия Александровича

АО «Сорбент» проведены испытания образцов дробленых и гранулированных активированных углей, представленных аспирантом ФГАОУ ВО «Пермского национального исследовательского политехнического университета» Стрелковым Василием Александровичем, изготовленных в рамках выполнения кандидатской диссертационной работы. Образцы активированных углей получены с использованием в качестве основного сырья продуктов нефтепереработки: нефтяных коксов с установок замедленного коксования, получаемых при разных условиях; жидких продуктов нефтепереработки в качестве связующего.

Результаты проведенных испытаний показали возможность использования группы продуктов нефтепереработки в качестве дешёвого, стабильного альтернативного сырья в производстве активированных углей.

По результатам исследований для апробации в производственных условиях получения ГАУ рекомендован состав углеродсодержащей композиции : уголь слабоспекающийся марки ССОМ – 75 масс. % + нефтяной кокс марки КЭ – 25 масс. %.

Гранулированные активные угли, полученные с использованием данных рецептов, не уступают по своим свойствам углям, изготовленным на основе традиционного угля.