

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Царева Анна Андреевна



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ОСТАТКОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
Литвинова Т.Е.

Санкт-Петербург – 2024 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	9
1.1 Технологии получения и виды пористых углеродных материалов	9
1.1.1 Активированный уголь и его модификации.....	9
1.1.2 Технический углерод	12
1.1.3 Нефтяные углеродные материалы	14
1.1.4 Нанюглеродные материалы.....	16
1.2 Способы активации исходного углеродного материала	18
1.2.1 Физическая активация	18
1.2.2 Химическая активация.....	20
1.2.3 Соактивация.....	25
1.3 Сорбционные свойства углеродных материалов	26
1.3.1 Сорбция органических веществ.....	26
1.3.2 Сорбция неорганических веществ.....	35
1.3.3 Сорбция газов	43
1.4 Выводы к главе 1	50
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	53
2.1 Тяжелые нефтяные остатки для получения нефтяного кокса.....	53
2.2 Получение пористого углеродного материала	54
2.2.1 Замедленное коксование тяжелых нефтяных остатков	54
2.2.2 Активация нефтяного кокса	55
2.3 Методы определения состава и показателей качества нефтяного кокса	56
2.3.1 Метод определения стандартизированных физико-химических свойств	56
2.3.2 Определение элементного состава	56
2.3.3 Определение морфологии поверхности и размера частиц.....	57
2.3.4 Рентгеноструктурный анализ кристалличности	57
2.3.5 Определение удельной площади поверхности и объема пор	58
2.3.6 ИК-спектроскопия нефтяного кокса	58
2.4 Сорбционные характеристики активированного нефтяного кокса.....	58
2.4.1 Сорбция этилового спирта на углеродном материале.....	58
2.4.2 Сорбция углекислого газа на углеродном материале.....	59
2.4.3 Термодинамический расчет сорбционного процесса	60
2.4.4 Кинетический расчет сорбционного процесса	62

2.5 Выводы к главе 2	64
ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА «НЕФТЯНЫХ СОРБЕНТОВ».....	65
3.1 Влияние состава сырья и параметров замедленного коксования на физико-химические свойства нефтяного кокса.....	65
3.1.1 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на выход нефтяного кокса. .	65
3.1.2 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на удельную площадь поверхности и пористость нефтяного кокса.....	70
3.1.3 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на зольность и выход летучих веществ нефтяного кокса.....	74
3.1.4 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на элементный состав нефтяного кокса.....	76
3.1.5 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на состав нефтяного кокса.	77
3.1.6 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на структуру нефтяного кокса	78
3.2 Химическая активация нефтяного кокса	81
3.2.1 Активация нефтяного кокса из различного сырья	81
3.2.1.1 Влияние сырья и давления замедленного коксования на удельную площадь поверхности и пористость активированного нефтяного кокса	81
3.2.1.2 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на зольность и выход летучих веществ активированного нефтяного кокса.....	88
3.2.1.3 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на элементный состав активированного нефтяного кокса	90
3.2.1.4 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на состав активированного нефтяного кокса.....	92
3.2.1.5 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на структуру активированного нефтяного кокса	93
3.2.2 Активация нефтяного кокса различными активирующими агентами	96
3.2.2.1 Влияние активирующего агента на структуру нефтяного кокса.....	96
3.2.2.2 Влияние активирующего агента на зольность и выход летучих веществ нефтяного кокса	102
3.2.2.3 Влияние активирующего агента на элементный состав нефтяного кокса	104
3.2.2.4 Влияние активирующего агента на состав нефтяного кокса.....	105
3.3 Выводы к главе 3	107

ГЛАВА 4 КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ НА АКТИВИРОВАННОМ НЕФТЯНОМ КОКСЕ.....	110
4.1 Сорбция этилового спирта на активированном нефтяном коксе	110
4.1.1 Термодинамические характеристики сорбции спирта	110
4.1.2 Кинетические характеристики сорбции спирта	117
4.2 Сорбция углекислого газа на активированном нефтяном коксе	122
4.2.1 Термодинамические характеристики сорбции CO ₂	122
4.2.2 Кинетические характеристики сорбции CO ₂	126
4.3 Выводы к главе 4	132
ГЛАВА 5 ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ НЕФТЯНОГО КОКСА.....	134
5.1 Замедленное коксование нефтяного сырья.....	134
5.2 Активация нефтяного кокса	135
5.3 Принципиальная технологическая схема получения пористого углеродного материала	136
5.4 Технико-экономический анализ эффективности разработки	138
5.4.1 Материальные затраты	138
5.4.2 Затраты на оплату труда	139
5.4.3 Амортизационные отчисления.....	140
5.4.4 Себестоимость продукции.....	141
5.5 Выводы к главе 5	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	145
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	146
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения результатов диссертационного исследования.....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Патент на изобретение	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Традиционно в качестве сорбента и носителя катализаторов в промышленности применяют активированный уголь. Этот вид углеродного материала хорошо изучен, однако его производство в России покрывает лишь 40 % потребления активированного угля. Поэтому необходимо найти альтернативный углеродный материал со свойствами, близкими к активированному углю, чтобы расширить материальную базу получения пористых углеродных материалов. Именно таким материалом может стать нефтяной кокс, производство которого в РФ в 2020 году составило 4.17 млн тонн, причем производство увеличивается с каждым годом.

Нефтяной кокс получают методом замедленного коксования, однако если основной целью процесса является получение легких фракций, а в качестве сырья используется высокосернистые тяжелые нефтяные остатки, то получаемый нефтяной кокс с высоким содержанием серы не находит широкого применения, складывается на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) или используется в качестве твердого топлива [69, 70].

Одним из перспективных направлений использования высокосернистого нефтяного кокса является его физическая или химическая активация с получением высокопористого углеродного материала, который может использоваться как носитель катализатора или адсорбент [164, 174]. Получение пористого углеродного материала из нефтяного кокса позволит не только решить проблему с утилизацией низкокачественного сернистого нефтяного кокса, но также и обеспечить потребность российской промышленности в углеродных сорбентах.

Степень разработанности темы исследования

Влияние параметров коксования, таких как температура и давление, на качество получаемого нефтяного кокса хорошо изучено [18, 54], однако в литературе не представлено исследований состава сырья на характеристики получаемого продукта. Наибольший вклад в исследования процесса замедленного коксования нефтяного сырья Кондрашева Н.К., Гимаев Р.Н., Красюков А.Ф., Сюняев З.И. и др. Активация нефтяного кокса также хорошо изучена [61, 109, 129], однако нет работ, изучающих взаимосвязь состава сырья замедленного коксования и характеристик получаемого пористого материала. Это приводит к разрозненности полученных экспериментальных данных и сложности выбора оптимальных условий активации нефтяного кокса. Активацию нефтяного кокса различными методами изучают Чуньлань Лу, Шаопин Сю, Рамбабу Н., Азаргохар Р., Стрелков В.А., Ширкунов А.С. и др. [35, 38].

Сорбция органических и неорганических веществ из водных растворов хорошо изучена на примере активированных углей, однако сорбентам из нефтяного кокса посвящено лишь несколько работ [155, 185]. С другой стороны, сорбция газов на сорбентах из нефтяного кокса хорошо изучена, однако основной акцент во всех исследованиях направлен на изучение

возможности применения полученных углеродных материалов для очистки дымовых газов [49, 90, 188], тогда как кинетика и термодинамика процесса практически не рассматриваются. Сорбцию различных веществ на активированном нефтяном коксе изучают Шавва А.Р., Чжу С., Лее Х., Юдина М.А., Шамансуров С.С. и др.

Объект исследования

Связь состава сырья замедленного коксования с физико-химическими характеристиками пористых углеродных материалов, получаемых на его основе.

Предмет исследования

Сорбция органических веществ и газов на активированном нефтяном коксе.

Цель работы – установление связи состава сырья и давления замедленного коксования с физико-химическими свойствами получаемого углеродного сорбента; выявление физико-химических закономерностей и механизма сорбции на активированном нефтяном коксе.

Идея работы

Использование нефтяного сырья для получения углеродных сорбентов для органических веществ и газов.

Для реализации поставленной цели в диссертационной работе были решены следующие **задачи**:

1. Изучение состава и свойств нефтяных коксов, полученных из сырья различного состава и происхождения.
2. Установление связи характеристик сырья и параметров коксования со свойствами получаемого активированного нефтяного кокса.
3. Установление связи природы активирующего агента и свойств активированного нефтяного кокса.
4. Установление термодинамических и кинетических параметров сорбции на активированном нефтяном коксе.

Научная новизна:

1. Установлено, что для получения высокопористого материала необходимо использовать сырье с меньшим количеством ароматических соединений, но содержащее сопоставимые количества смол и предельных углеводородов.
2. Установлено, что удельная площадь поверхности и пористость активированного нефтяного кокса уменьшается, при увеличении «мягкости» основания и «жесткости» кислоты по Пирсону, из которых состоит активирующий агент.
3. Установлено, что с повышением давления замедленного коксования от 2.5 до 4.5 атм уменьшается пористость и удельная площадь поверхности образцов.

4. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции спирта и CO₂ на активированном нефтяном коксе, показано, что лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Установлено, что в процессе активации нефтяного кокса уменьшается содержание серы в углеродном материале, что, в свою очередь, повышает его качество.

2. Показано, что активированный нефтяной кокс может быть использован в качестве сорбента для очистки воздуха от CO₂ и воды от этанола.

3. Результаты диссертационного исследования были использованы в деятельности АО «Омский каучук» при выполнении договора о НИР № 21039хд от 05.04.2021. Получен акт внедрения от 10.06.2022 г (Приложение А).

Методология и методы исследования

Для реализации поставленной цели и решения задач были использованы химические, физические и физико-химические методы изучения состава и свойств веществ. Исследования проводились на базе лабораторий научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» Санкт-Петербургского горного университета с привлечением лабораторной базы центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета. Состав, структура и свойства сырья и продуктов установлены комплексом независимых методов: рентгено-флуоресцентный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-структурный анализ и др.

Положения, выносимые на защиту

1. Невысокое содержание ароматических веществ в тяжелых нефтяных остатках обеспечивает получение углеродного материала с развитой поверхностью методом замедленного коксования с последующей активацией.

2. Физико-химические параметры сорбции полярных (этиловый спирт) и неполярных (CO₂) веществ показали внутридиффузионный характер сорбции и эффективность активированного нефтяного кокса, как молекулярного сорбента.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, полученных в ходе выполнения работы, обеспечена корректным применением теоретических и экспериментальных методов анализа. Она также подтверждаются сходимостью данных, полученных разными методами анализа на сертифицированном оборудовании. Достоверность результатов сорбционных исследований доказана их воспроизводимостью и соответствием полученных экспериментальных зависимостей литературным данным. Выводы в работе сделаны на основании больших объемов исследований.

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертации представлялись и обсуждались на следующих конкурсах и конференциях: международная научно-практическая конференция имени Д.И. Менделеева (г. Тюмень, Россия, 2021), XV международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов "Актуальные проблемы науки и техники - 2022" (г. Уфа, Россия, 2022), научная конференция студентов и молодых ученых Горного университета "Полезные ископаемые России и их освоение" (г. Санкт-Петербург, Россия, 2022), международная научная конференция «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (г. Алушта, Россия, 2022), IV всероссийская научно-практическая конференция "Технологии переработки отходов с получением новой продукции" (г. Киров, Россия, 2022), XVIII международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2022).

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 9 печатных трудах (пункты списка литературы № 21, 22, 23, 24, 26, 27, 29, 100, 166), в том числе в 1 статье – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент (Приложение Б).

Личный вклад автора

Состоит в анализе отечественных и зарубежных литературных источников, организации и проведении лабораторных исследований, обработке полученных данных. Автор непосредственно принимал участие во всех лабораторных исследованиях, в том числе работал со сканирующим электронным микроскопом, ИК-Фурье спектрометром и рентгенофлуоресцентным анализатором. Автор принимал участие в написании, оформлении и опубликовании всех результатов работы в журналах из перечня ВАК и журналов, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы из 188 наименований, списка сокращений и условных обозначений, двух приложений. Общий объем работы – 166 страниц, в том числе 42 таблицы, 53 рисунка.

ГЛАВА 1 ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

1.1 Технологии получения и виды пористых углеродных материалов

1.1.1 Активированный уголь и его модификации

Пористые углеродные материалы активно используются в различных областях науки и техники из-за их высокой удельной поверхности и ряда уникальных свойств, таких как химическая инертность, хорошие механические свойства и невысокая стоимость [30]. Эти характеристики делают углеродные пористые материалы привлекательным сырьем для различных процессов, в зависимости от назначения которых используют различные виды пористых углеродных материалов, отличающиеся по структуре, характеристикам и сырью для их получения.

Наиболее популярным углеродным пористым материалом на сегодняшний день является активированный уголь, поскольку он обладает высокой удельной площадью поверхности до $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ и низкой стоимостью. Содержание углерода в активированном угле составляет 87–97 %, а структура таких материалов напоминает структуру графита, однако ориентация слоев относительно друг друга в активированных углях беспорядочно сдвинута (в соответствии с рисунком 1.1), а расстояние между ними составляет от 0.344 до 0.365 нм, что больше, чем для графита – 0.3354 нм [1, 164]. Вследствие присутствия графитовой структуры активированные угли обладают заметной электропроводностью.

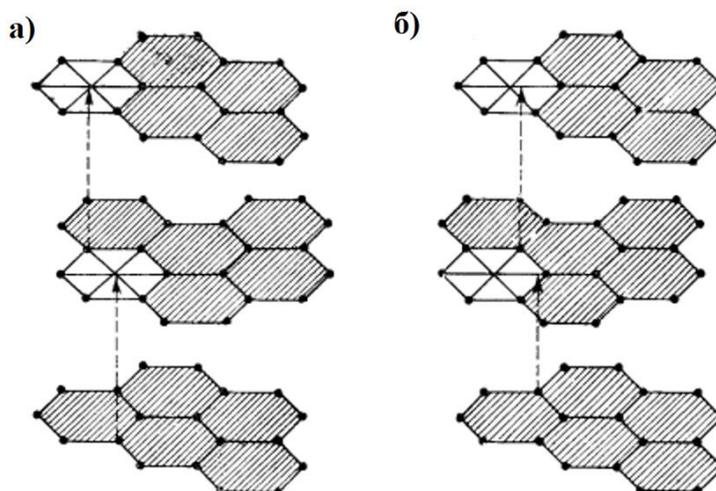


Рисунок 1.1 – Структура графита (а) и активированного угля (б) [1]

Активированный уголь получают пиролизом природных или синтетических материалов. В основном используются природные материалы, такие как каменный уголь, полукокс, растительные материалы (древесина, кокосовая скорлупа, косточки фруктов и т.д.). Затем карбонизат активируют, чтобы увеличить доступную площадь поверхности материала [1, 164].

Основными показателями, определяющими качество адсорбента, являются механическая прочность, удельная площадь поверхности, пористость и распределение пор по формам и размерам. Механическая прочность активированного угля составляет 1–2 МПа, а пористость материала зависит от исходного сырья и метода получения активированного угля и составляет 60–80 % [28, 33]. Чаще всего активированные угли содержат 25–30 % микропор (пор диаметром менее 2 нм), а форма пор в основном V-образная или щелевидная [17, 101]. Общий объем пор составляет 0.4–0.8 см³/г [16, 74, 98].

Активированный уголь применяется в медицине, химической, фармацевтической и пищевой промышленности. Большое распространение получили фильтры, содержащие активированный уголь как фильтрующий материал.

Несмотря на все свои достоинства, активированные угли обладают и рядом существенных недостатков. При использовании их в качестве носителя катализатора основными недостатками являются низкая прочность (1–2 МПа, тогда как для Al₂O₃ прочность составляет 5 МПа и более [14]), которая зачастую не удовлетворяет потребителей, а также неоднородность распределения пор по формам и размерам, что затрудняет подбор подходящего сорбента. Эти недостатки активированных углей вынуждают искать новые, более подходящие для процессов сорбции и катализа, углеродные материалы [46, 101].

К особому виду активированных углей относятся углеродные молекулярные сита (УМС). Основное отличие УМС от активированных углей заключается в том, что подобный материал обладает однородными щелевидными порами.

Существует три способа получения УМС из углеродного сырья [34, 164]:

1. Из активированных углей путем карбонизации в присутствии смолы при 500–800 °С.
2. Из синтетических полимеров термообработкой и последующей активацией мягкими окислителями, которые обеспечивают формирование развитой однородной микропористой структуры.
3. Из древесного или каменного угля при добавлении связующего и последующей формовки и карбонизации при 850–960 °С.

УМС обладают большим объемом пор 0.5–0.6 см³/г, размер которых можно регулировать при получении материала путем выбора оптимального сырья и параметров пиролиза [164]. Также УМС обладают высокой прочностью 4–6 МПа, но низкой удельной поверхностью 300–500 м²/г [5, 38, 118]. Таким образом данный материал обладает лучшими прочностными характеристиками по сравнению с активированным углем, однако более низким значением удельной площади поверхности.

УМС на данный момент не производятся на территории РФ, а перспективы их применения изучены лишь в лабораторных условиях. Они могут применяться для разделения газов, аккумулялирования метана, для изготовления источников тока и т.д.

Другим материалом близким по структуре к активированному углю является мезопористый углерод. Для данного материала характерно отсутствие или небольшое количество микропор и преобладание в структуре мезопор (поры размером от 2 до 50 нм).

По структуре пор мезопористые угли делят на две группы: упорядоченные и неупорядоченные. Для вторых наблюдается более широкое распределение пор по размерам и некоторые мезопоры могут быть изолированы [165]. Упорядоченные угли напротив имеют определенную поровую структуру, где размер и структура пор задается жестким шаблоном - мезопористым кремнеземом - или мягким шаблоном (используется полимер-коллоидные комплексы, например образующиеся в результате взаимодействия полиэтиленимида с цетилтриметиламмония хлоридом [32, 180]). Процедура синтеза включает инфильтрацию в поры шаблона предшественника углерода (фурфуроловый спирт, сахароза, аценафтен и мезофазный пек и др.), карбонизацию и последующее удаление шаблона [1, 46].

По сравнению с активированным углем мезопористый углерод обладает меньшей удельной площадью поверхности 1100–800 м²/г, однако большим общим объемом пор 0.5–1.3 см³/г [36, 125]. Он также обладает хорошей химической стабильностью и механической прочностью около 3–4 МПа и, следовательно, этот материал имеет большой прикладной потенциал для широкого спектра приложений включая датчики, катализаторы, электроды и т.д. [1, 46, 165].

Одной из форм мезопористого угля являются углеродные гели, которые отличаются методом получения пористого углеродного материала, что в свою очередь позволяет настраивать такие характеристики материалов как площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам. В процессе синтеза можно получить широкий спектр продукции для различных применений.

Обычно углеродные гели получают при карбонизации органических гелей, полученных путем золь-гель поликонденсации некоторых органических мономеров. В зависимости от способа сушки полученных материалов различают три типа углеродных гелей: углеродные аэрогели, углеродные ксерогели и углеродные криогели.

Аэрогель образуется при удалении растворителя в сверхкритических условиях, когда стирается граница между жидкостью и газом. Такой метод очень дорог, однако позволяет получить материал с высокой прочностью более 7 МПа и пористостью (аэрогель на 99 % состоит из газа) [6, 159]. Удельная площадь поверхности составляет 270–800 м²/г [111, 112]. Аэрогели

нашли широкое применение в промышленности, как носители катализаторов, ловушек для космической пыли, в производстве суперконденсаторов и др.

Ксерогели получают, когда растворитель удаляется обычными методами, такими как испарение в нормальных условиях. Из-за особенностей сушки таких материалов они имеют меньший общий объем пор $0.9\text{--}3.0\text{ см}^3/\text{г}$, по сравнению с аэрогелями. Они также обладают высокой прочностью более 6 МПа и значением удельной площади поверхности $380\text{--}600\text{ м}^2/\text{г}$ [43, 127, 128, 172].

Криогели получают путем сублимационной сушки. Углеродные криогели обладают высокой площадью поверхности $100\text{--}800\text{ м}^2/\text{г}$ и пористостью $50\text{--}80\%$, а также узким распределением пор по размерам, причем преобладающими являются мезопоры [46, 55, 153, 167]. Криогели в основном используются для медицинского применения.

1.1.2 Технический углерод

Технический углерод представляет собой высокодисперсный углеродистый материал, образующийся при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов. Он состоит из сферических частиц диаметром менее 50 нм, которые могут агрегировать и образовывать агломераты диаметром 250 нм.

Технический углерод получают термическим или термоокислительным разложением жидких или газообразных углеводородов. В зависимости от вида сырья и метода его разложения различают следующие способы получения технического углерода:

1. Печной. Данный вариант пиролиза осуществляется в закрытых цилиндрических проточных реакторах с ограниченным притоком воздуха при температуре около 1400 °C . Жидкое сырье попадает в поток газов полного сгорания топлива (природного газа или дизельного топлива) и образуется технический углерод. Далее, для прекращения реакций газификации смесь охлаждают и выделяют технический углерод [46, 165].

2. Ламповый. Жидкое углеводородное сырье испаряется из чаши и пары сырья увлекают с собой в реактор воздух, при этом материальные потоки контролируются лишь частично. В конце реактора пары охлаждают и выделяют технический углерод.

3. Термический. В предварительно разогретый реактор подают природный газ и за счет температуры реактора происходит образование технического углерода. По мере протекания реакции реактор остывает и после прекращения реакции газ направляют в другой нагретый реактор, а остывший разогревают. Таким образом процесс проводится периодически в двух реакторах.

4. Канальный. Данный метод получения технического углерода является периодическим и осуществляется в специальных реакторах, в полу которых установлены

щелевые (канальные) горелки. Пламя сгорающего сырья на выходе из горелок охлаждается на металлических желобах, которые в свою очередь охлаждаются водой. Полученный таким образом технический углерод периодически выгружают вручную.

Чаще всего технический углерод получают печным методом из жидкого сырья - газойлей термического и каталитического крекинга, смолы пиролиза и ароматических экстрактов, а также продуктов переработки угля (антраценовой и хризеновой фракции, антраценового масла и пековых дистиллятов).

Технический углерод второй после активированного угля по популярности углеродный материал для использования в каталитической промышленности. Это обусловлено его низкой стоимостью и доступностью различных структур с широким выбором значений площади поверхности 50–500 м²/г и объема пор 1–3 см³/г [47, 99, 137, 164, 165]. Более того, технический углерод отличается высокой химической чистотой (содержание углерода 99 %), поэтому он используется в качестве основы для получения технических и медицинских сорбентов.

Технический углерод используется в производстве шин (около 70 %), резины и других пластических масс (20 %), а оставшееся количество используется в качестве черного пигмента, замедлителя «старения» пластмасс и др. Использование данного материала в катализе затрудняется наличием в нем глубоких микропор и его низкой стабильностью в кислотнo-основных средах [164].

При активации технического углерода химическими агентами (ZnCl₂, H₃PO₄) или газом (водяной пар или CO₂) при высокой температуре 800–1100 °С и высоком давлении можно получить активированную сажу. Эта форма углерода характеризуется более крупными и более кристаллическими частицами углерода (20–30 мкм) с отчетливой микропористостью и различной площадью поверхности 200–1200 м²/г [46, 165].

Большое распространение получил композитный материал на основе сажи и пиролитического углерода – «Сибунит». Процесс получения «Сибунита» состоит из трех стадий [20, 141]:

1. Гранулирование. На данной стадии из нанодисперсного углерода (сажи) формируют сферические гранулы требуемых размеров.

2. Уплотнение. На поверхности сферических гранул осаждается пиролитический углерод, образующийся в результате пиролиза углеводородных газов при 700–1100 °С.

3. Активация. Полученный углеродный композит подвергают активации водяным паром при 850–950 °С, в результате чего образуется развитая пористая структура.

Затраты на производство данного типа углеродного материала очень велики, так как включают стадию уплотнения при высоких температурах в течение 1–60 ч, однако данный материал обладает мезопористой структурой, высокой механической прочностью 3–5 Мпа [53],

низкой зольностью (не более 1 %) и стабильностью в агрессивных средах [46, 165]. «Сибунит» применяют в качестве адсорбента в медицине, фармацевтике, пищевой промышленности, для очистки сточных вод и т.д. Также данный вид углеродного материала используют в качестве носителя для катализаторов различных процессов.

1.1.3 Нефтяные углеродные материалы

Нефтяной кокс представляет собой пористую (50–60 %) твердую неплавкую массу от темно-серого до черного цвета, состоящую из высоко конденсированных ароматизированных полициклических углеводородов с небольшим содержанием водорода, а также других органических соединений. Сырой или не прокаленный нефтяной кокс состоит из 91–99.5 % С, 0.035–4 % Н, 0.5–8 % S, 1.3–3.8 % (N+O), остальное – металлы, такие как ванадий, никель, железо и др. Механическая прочность кокса 4–6 МПа, что делает его перспективным сырьем для получения сорбентов.

Процесс замедленного коксования нефтяных остатков в настоящее время является самым экономически востребованным из термических процессов глубокой переработки нефтяного сырья. Введение в эксплуатацию данного процесса на нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) позволяет углубить переработку нефти до 95–98 %. При этом на установке получают нефтяной кокс в количестве от 20 до 35 % масс. от используемого сырья коксования [94]. На данный момент на территории Российской Федерации функционирует несколько установок замедленного коксования (УЗК), список которых представлен в таблице 1.1:

Таблица 1.1 – Действующие УЗК в Российской Федерации

Предприятие	Проектная мощность по сырью, тыс.тонн в год
ОАО «Роснефть-Ангарская НХК», г. Ангарск	600
ОАО «НОВОЙЛ», г. Уфа	700
ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», г. Волгоград	1000
ОАО «Роснефть-Комсомольский НПЗ», г. Комсомольск-на-Амуре	1000
ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», г. Пермь	1000
ОАО «Уфанефтехим», г. Уфа	1200
ОАО «Роснефть-Новокуйбышевский НПЗ», г. Новокуйбышевск	1500
ООО «Газпромнефть-Омский НПЗ», г. Омск	2000
ПАО «ТАНЕКО», г. Нижнекамск	2000
ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», г. Кстово	2100

В качестве сырья коксования используют мазут, гудрон, асфальт и другие тяжелые продукты переработки нефти. Исходное сырье нагревают до 350–380 °С и подают в ректификационную колонну, где в результате тепло- и массообмена с рециркулятом из коксовых печей образуется вторичное сырье. Вторичное сырье затем нагревают до 490–500 °С и непрерывно подают в коксовую камеру в течение 24–36 ч, где за счет аккумулированного им тепла вторичное сырье коксуется. После заполнения камеры коксом на 70–90 % поток сырья направляется в другую камеру и производится выгрузка кокса. Камеру, из которой выгружен кокс, прогревают острым водяным паром и парами из работающих коксовых камер и снова заполняют коксуемой массой. Преимуществом использования данного метода является высокий выход малозольного кокса [69, 70, 131].

В зависимости от используемого сырья для процесса замедленного коксования получают кокс различных марок - КЗА, КЗГ и КЗО. Характеристики данных марок кокса представлены в таблице 1.2 [10]. Нефтяной кокс в зависимости от показателей качества может использоваться в различных отраслях промышленности: алюминиевая промышленность – кокс марки КЗА, производство электродов, в качестве катодов для литий-ионных батарей, сорбентов – КЗГ, производства абразивов – КЗО и т.д.

Таблица 1.2 – Показатели качества нефтяных коксов различных марок [10]

Наименование показателя	КЗГ	КЗА	КЗО
Массовая доля общей влаги, %, не более	3.0	3.0	3.0
Массовая доля летучих веществ, %, не более	9.0	7.0	11.5
Зольность, %, не более	0.6	0.4	0.8
Массовая доля серы, %, не более	1.00	1.20	1.50
Действительная плотность после прокаливании при 1300°С в течение 5 ч, г/см ³	2.08 – 2.13	2.10 – 2.13	-
Массовая доля, %, не более:	-		-
кремния		0.04	
железа		0.05	
ванадия		0.01	

В настоящее время общей тенденцией нефтяной отрасли является увеличение объемов переработки тяжелой вязкой сернистой нефти. При использовании данного сырья для процесса коксования получают низкокачественный высокосернистый нефтяной кокс, который имеет низкую стоимость и практически не используется в промышленности из-за его низкого качества и ужесточения требований к сырью. Такой кокс складировается на НПЗ в качестве отхода производства, что приводит к выводу большого количества земель из хозяйственного оборота,

загрязнению атмосферного воздуха коксовой пылью, а также выщелачиванию компонентов нефтяного кокса за счёт воздействия атмосферных осадков и последующей миграции поллютантов. Если же высокосернистый нефтяной кокс используется в качестве твердого топлива, в атмосферу выделяется большое количество сернистых соединений, что отрицательно сказывается на экологии региона.

Таким образом необходимо найти способ утилизации отхода нефтепереработки – высокосернистого нефтяного кокса. Одним из перспективных методов утилизации высокосернистого нефтяного кокса является его активация с получением пористого углеродного материала, который может быть использован в качестве сорбента или носителя катализатора [90, 161, 177].

Активацию проводят в присутствии химического агента (KOH, ZnCl₂, H₃PO₄ и др.) или газа (водяной пар или CO₂) при высокой температуре 700–900 °С. В результате получают продукт с высокой удельной площадью поверхности 1000–3000 м²/г в зависимости от условий получения, что сопоставимо с активированным углем, и пористостью около 80 % [175]. Основным отличием нефтяного кокса от активированного угля, обеспечивающее его активное применение, является более высокая прочность.

1.1.4 Нанюглеродные материалы

Нанюглеродные материалы получили широкое распространение поскольку такие материалы обладают большой удельной поверхностью 100–600 м²/г, электрической проводимостью (удельное сопротивление $5 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ Ом·см [15]) и высокой химической устойчивостью [1, 46]. Более того такие материалы не содержат вредных примесей, таких как сера или неорганические вещества, что позволяет использовать их в медицине [1, 164].

К таким материалам относятся, например, углеродные нанотрубки (УНТ). Они представляют собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров. Данный материал состоит из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей и заканчиваются обычно полусферической головкой [1, 165].

Углеродные нанотрубки обычно получают следующими методами: дуговой разряд, лазерная абляция, химическое осаждение из газовой фазы и химическое осаждение из паровой фазы. Всеми перечисленными методами можно получить однослойные или многослойные нанотрубки. Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) – это одиночный лист графена, свёрнутый в цилиндр. Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) состоят из нескольких коаксиально расположенных листов графена, свёрнутых в цилиндр. Листы графена

укладываются параллельно нарастающей оси углеродных нанотрубок, а расстояние между ними обычно составляет 0.34 нм.

УНТ имеют ряд преимуществ перед другими углеродными материалами, так как они обладают кристаллической структурой, которая обеспечивает электрическую проводимость, а также внутренней полостью с промежутками между графитовыми слоями, которые увеличивают доступную площадь поверхности для реагентов. По сравнению с аэрогелем УНТ обладают большей удельной прочностью 120–140 МПа/г, что делает их одним из самых прочных углеродных материалов [37].

Основная проблема коммерциализации углеродных нанотрубок – их более высокая стоимость по сравнению с техническим углеродом [46]. В настоящее время мировое производство УНТ исчисляется килограммами в год, что поддерживает цену на них на достаточно высоком уровне около сотни долларов за грамм. Потенциально УНТ могут применяться в качестве адсорбентов или носителей катализаторов из-за их высокой удельной площади поверхности около 600 м²/г. Также они могут применяться в качестве электродов в высокочастотных электрохимических конденсаторах, в медицине и др [15].

Разновидностью МУНТ являются углеродные нанопленки. Их структура аналогична структуре МУНТ, за исключением винтовой формы. Можно сказать, что нанопленка – это спиральные МУНТ. Получают такие материалы на кварцевых подложках с тонкой пленкой из оксида индия и олова [46]. Углеродные нанопленки обладают теми же свойствами, что и УНТ.

Другим углеродным наноматериалом являются нановолокна (УНВ), которые, в отличие от нанотрубок, не имеют внутренней полости. УНВ состоят из вложенных друг в друга искаженных конусов с графеновыми стенками. Диаметр УНВ составляет 10–200 нм, а удельная поверхность 10–200 м²/г [1, 46]. Низкая удельная площадь поверхности связана с отсутствием микропор в данном материале, а объем мезопор варьируется от 0.5 до 2 мл/г [92].

УНВ получают осаждением углерода в атмосфере газа (например, CH₄, CO, C₂H₄) на маленьких металлических частицах (железо, кобальт, никель, хром, ванадий, молибден) таких же размеров. Углеродные атомы, полученные на свободной металлической поверхности, мигрируют и путем сегрегации преобразуются в графитовое волокно [1, 46, 164]. УНВ обладают гибкостью, низким сопротивлением потоку, высокой электропроводностью (удельное сопротивление 5·10⁻⁶–4·10⁻³ Ом·см), что позволяет использовать их в топливных элементах, в реакции дегидрохлорирования, в автомобильной и авиакосмической промышленности и др. [46, 165].

1.2 Способы активации исходного углеродного материала

1.2.1 Физическая активация

Для получения пористого углеродного материала необходимо провести его активацию. Активацию проводят с целью увеличения удельной площади поверхности и введения на поверхность углерода функциональных групп, которые повышают его реакционную способность и, следовательно, эффективность сорбции [1, 164].

Физическая активация — это гетерогенная реакция твердого тела с газом, которая может быть ограничена диффузией, что приводит к более высокой степени активации на периферии частицы, чем в ядре, а также к более широкому распределению пор по размерам [89]. При физической активации часть углерода окисляется и удаляется с газом, в результате чего поверхность оставшегося углерода увеличивается. На процесс физической активации влияет ряд факторов: состав и структура исходного углеродного материала, время и температура активации, скорость потока газа. Основные используемые агенты – водяной пар, углекислый газ и кислород или воздух. При газовой активации требуется хорошая теплопередача между газом и частицами угля. Это достигается постоянным движением частиц угля во вращающихся печах или реакторах с псевдоожиженным слоем. При использовании водяного пара, активация проходит эффективно при температуре ~ 800 °С; для диоксида углерода соответствующий показатель составляет 900 °С [161]. Из всех активирующих агентов предпочтение отдается водяному пару, так как он позволяет получить углеродный материал с относительно высокой удельной площадью поверхности. Более того такой материал не нуждается в дополнительной обработке или очистке [161].

Пар реагирует с углеродом с выделением водорода и СО (1.1):



При высоких температурах реакция конверсии вода – газ и реакция метанирования может катализироваться на поверхности углерода и высвободить диоксид углерода и водород (1.2), или метан и воду (1.3) соответственно:



Углекислый газ реагирует с углеродом с выделением СО (1.4):



Развитие пористой структуры происходит за счет проникновения активирующего агента во внутреннюю структуру материала и газификации углерода, что приводит к открытию и расширению пор [148].

При паровой активации смеси сажи и пека был получен углеродный материал с удельной площадью поверхности $700 \text{ м}^2/\text{г}$ [4]. Активацию проводили при 850 °C с расходом воды $0.11\text{--}0.13 \text{ мл/мин}$ в течение 6 ч. Большое влияние на характеристики такого углеродного материала оказывает содержание пека в композите. Пек менее реакционноспособный, чем сажа, по отношению к водяному пару, поэтому с увеличением содержания пека развивается поверхность мезопор, тогда как в саже образуются в основном микропоры. При активации нефтяного кокса паром при 900 °C в течение 9 ч удельная площадь поверхности составила $485 \text{ м}^2/\text{г}$ [148]. Удельная площадь поверхности около $400 \text{ м}^2/\text{г}$ была получена при использовании угля с предварительным пиролизом при 800 °C и активацией паром (20 %, общий расход газа 1200 л/ч) при 750 °C в атмосфере азота [71, 106, 107]. При активации смеси кокса и пека в соотношении 7:3 при 800 °C в токе инертного газа в течение 6 ч удельная площадь поверхности полученного пористого углеродного материала составила $300 \text{ м}^2/\text{г}$ [161]. Таким образом, пек является хорошим материалом для паровой активации, однако нефтяной кокс показывает низкие значения развития пористой структуры.

При активации угля в атмосфере углекислого газа при температуре $600\text{--}1100 \text{ °C}$ в течение 2 часов был получен углеродный материал с удельной площадью поверхности $75\text{--}640 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом удельная площадь поверхности увеличивалась при росте температуры с 600 до 1000 °C , а затем уменьшалась. Это связано с разрушением стенок пор при высокой температуре активации [104]. Смесь битуминозного угля с древесной корой в соотношении 2:1 карбонизировали при температуре 600 °C 30 мин и затем активировали углекислым газом при 800 °C 90 мин. Был получен материал с удельная площадь поверхности $615\text{--}663 \text{ м}^2/\text{г}$, в зависимости от концентрации CO_2 (20–80 %) [114]. Кокс активировали углекислым газом при 1000 °C в течение 30–90 мин. При увеличении времени реакции удельная площадь поверхности уменьшилась с 1180 до $530 \text{ м}^2/\text{г}$. Это объясняется тем, что микропоры разрушились и превратились в мезопоры в результате активации под действием CO_2 при увеличении времени процесса более 30 мин. В случае активации в течение 90 минут чрезмерная активация привела к разрушению не только микро-, но и мезопор [108].

Природа активирующего агента оказывает большое влияние на характеристики получаемого пористого углеродного материала. Углекислый газ вызывает в основном микропористость, а пар обеспечивает более широкое распределение пор по размерам с большим развитием широких микропор и мезопор [106]. Таким образом, углекислый газ способствует образованию пористого углеродного материала (ПУМ) с более высокой удельной площадью поверхности, по сравнению с паром.

При увеличении времени активации площадь поверхности активированных углей возрастает медленно и монотонно, и составляет $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако, при проведении процесса в

течение 12 ч или дольше в случае паровой активации и 1 ч или дольше в случае активации CO_2 площадь поверхности и объем микропор уменьшаются. Это может быть связано с разрушением стенок пор и уменьшением доступной площади поверхности. При этом распределение пор по размерам также увеличивается [161, 175, 188].

С увеличением температуры выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$, независимо от активирующего агента, уменьшается выход продукта и увеличивается объем мезопор за счет частичного разрушения микропористой структуры, при этом удельная площадь поверхности уменьшается [106, 107, 188].

При увеличении расхода воды для паровой активации с 10 до 15 г/ч площадь поверхности и средний диаметр пор увеличиваются. Однако если расход воды превышает 15 г/ч, площадь поверхности уменьшается, что может быть связано со схлопыванием пор при более жестких условиях проведения процесса и снижением эффективности использования воды [148]. При увеличении концентрации CO_2 в активирующем газе с 20 до 60 % удельная площадь поверхности углеродного материала увеличивается, однако затем она практически не изменяется с ростом концентрации CO_2 [114].

Скорость потока газа влияет на размер пор в получаемом пористом углеродном материале. Развитие микропор происходит при активации со скоростью потока газа 1200 л/ч с использованием 20 % пара, в то время как при активации 600 л/ч наблюдается образование мезопор.

1.2.2 Химическая активация

Химическая активация углеродных материалов проводится путем взаимодействия химического агента (например, хлорида цинка, фосфорной кислоты, соединений щелочных металлов) с углеродным материалом при высокой температуре. В зависимости от выбранного активирующего агента и углеродного материала изменяются поверхностные характеристики получаемого продукта.

Химическая активация имеет ряд преимуществ перед физической [116]:

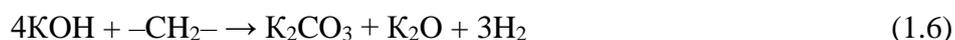
- 1) используются более низкие температуры процесса;
- 2) обычно требуется только одна стадия;
- 3) выход намного выше, чем при физической активации;
- 4) позволяет получать активированные угли с большой площадью поверхности;
- 5) микропористость может хорошо контролироваться и поддерживаться в узком объеме;
- 6) содержание минеральных веществ значительно снижается.

Недостатками химической активации являются коррозионная активность и необходимость проведения стадии промывки.

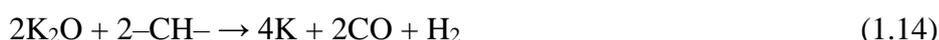
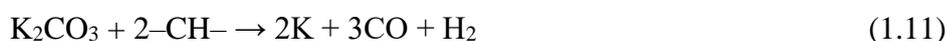
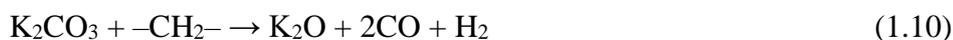
При активации КОН в зависимости от температуры в системе образуются различные соединения калия. При 500 °С преобладающим соединением калия является щелочь, однако в системе также присутствуют K_2CO_3 и К (1.5) [146, 177]:



При 600 °С весь КОН преобразуется в K_2CO_3 и K_2O (1.6, 1.7):



При 700 °С K_2CO_3 превращается в другие формы калия, такие как К и K_2O с выделением водорода и СО (1.8–1.14) [121]:



Развитие пористости во время химической активации происходит за счет реакций газификации и/или интеркаляции, поэтому на данный процесс будет оказывать влияние способность химического агента интеркалировать в углеродную структуру. При газификации углерод и гидроксиды превращаются в газ, карбонаты и металлические соединения. Гидроксид-ионы (ОН⁻) взаимодействуют с углеродом (С), образуя группы С–ОН, С=О или С–О–С, которые могут повышать реакционную способность поверхности углеродного материала [129].

На характер пор в активированном углеродном материале сильное влияние оказывает активирующий агент. В качестве активирующих агентов используют основания NaOH, КОН, в том числе и основания Льюиса K_2CO_3 , Na_2CO_3 и т.д. или кислоты H_3PO_4 , в том числе кислоты Льюиса $ZnCl_2$ и т.д.

При активации нефтяного кокса КОН при температуре 800 °С и массовом соотношении кокс:активирующий агент 1:2 удельная площадь поверхности и объем пор полученного углеродного материала составили 1867 м²/г и 0.68 см³/г. Однако, для NaOH при тех же условиях эти значения оказались ниже и составили 1034 м²/г и 0.6 см³/г [129]. Нефтяной кокс активированный NaOH в соотношении кокс:NaOH 1:3 при температуре 800 °С имеет удельную площадь поверхности 600–1397 м²/г, а суммарный объем пор 0.2–0.79 см³/г [168, 174]. Полученные значения ниже, чем для гидроксида калия в тех же условиях. Такой же результат был получен при использовании в качестве исходного материала сушеных вишневых косточек и раствора NaOH в соотношении углеродный материал:щелочь = 1 [133]. Для активации

использовали микроволновую печь при температуре 300 °С в течение 3 мин. Удельная площадь поверхности полученного материала составила 1276 м²/г, а общий объем пор – 0.73 см³/г.

Таким образом, в отличие от КОН гидроксид натрия дает меньшую пористость и удельную площадь поверхности, однако больший диаметр пор [174]. Возможным объяснением этому может служить теория Пирсона [138, 139]. Ионы калия и натрия являются «жесткими» кислотами по классификации Пирсона, причем «жесткость» кислоты прямо пропорциональна отношению заряда иона к его радиусу. «Жесткость» ионов натрия и калия составляет 21.08 и 13.64 соответственно [138]. Углерод является «мягким» основанием, и по теории Пирсона он предпочтительно будет взаимодействовать с «мягкими» кислотами. Так как «жесткость» калия ниже, чем натрия, взаимодействие первого с углеродом будет более предпочтительным и, следовательно, в результате химических взаимодействий пористая структура будет более развита [121, 174]. Кроме того, гидроксид-ион является «жестким» основанием по Пирсону, таким образом более «жесткий» натрий сильнее связан с «жестким» гидроксид-ионом, что затрудняет диссоциацию гидроксида натрия в расплаве. В результате затрудняется химическое взаимодействие NaOH и нефтяного кокса, что приводит к меньшему развитию пористой структуры, по сравнению с КОН, за тот же промежуток времени.

В случае использования оснований Льюиса K₂CO₃ и Na₂CO₃ удельная площадь поверхности и объем пор развиваются не так значительно, как в случае использования щелочей. При активации отходов чайного производства, скорлупы масличной пальмы или ореховой скорлупы [42, 75, 78] в соотношении углеродный материал: K₂CO₃ от 0.5 до 2 и температуре 500–1000 °С был получен углеродный материал с удельной площадью поверхности 1200–1800 м²/г и объем пор 0.6–0.9 см³/г. Было показано, что наилучшие результаты показывают образцы, полученные при соотношении углеродный материал:активирующий агент = 1 и температуре активации 800 °С. Однако при использовании нефтяного кокса карбонат калия плохо развивает пористую структуру. При соотношении 1:3 и температуре 800 °С удельная площадь поверхности составила 540 м²/г [129].

Такую же зависимость показывает и карбонат натрия. При использовании сушеных листьев и скорлупы масляной пальмы в соотношении углеродный материал:активирующий агент 1:3 и температуре 700 °С удельная площадь поверхности полученного материала составила 740 м²/г [83, 126]. Однако, при использовании нефтяного кокса при соотношении 1:2 и температуре 800 °С удельная площадь поверхности не превышала 50 м²/г [116, 129]. Как и в случае с использованием щелочей, карбонат натрия дает меньшую пористость и удельную площадь поверхности, по сравнению с карбонатом калия.

Эффективность оснований при активации нефтяного кокса может быть расположена в следующем ряду КОН – NaOH – K₂CO₃ – Na₂CO₃. Согласно теории Пирсона K⁺ и Na⁺ являются

«жесткими» кислотами, а OH^- и CO_3^{2-} «жесткими» основаниями. Однако «жесткость» кислот и оснований располагается в ряду $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ и $\text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-}$. Таким образом, наибольшую активность в процессе активации проявляет вещество, образованное более «мягкой» кислотой и более «жестким» основанием.

Высокую удельную площадь поверхности можно получить при активации углеродного материала кислотами Льюиса. Например, при использовании ZnCl_2 был получен ПУМ с удельной площадью поверхности 1000–2000 $\text{м}^2/\text{г}$. Косточки персика и вишни измельчали и пропитывали раствором хлорида цинка в соотношении ZnCl_2 :углеродный материал от 0.4:1 до 4:1 [58, 135]. Полученную смесь нагревали в муфельной печи до 400–800 °С в токе азота 80–100 мл/мин. Углеродный материал выдерживали при конечной температуре 2 ч. Наилучшие результаты были получены при температуре 500 °С и соотношении ZnCl_2 :углеродный материал = 4 (1971 $\text{м}^2/\text{г}$, общий объем пор 0.74 $\text{см}^3/\text{г}$).

При активации биомассы или сушеных листьев тростника фосфорной кислотой получают углеродные материалы с площадью поверхности более 1000 $\text{м}^2/\text{г}$ [132, 179]. Листья тростника пропитывали 60 % раствором H_3PO_4 . Полученную смесь активировали при 500 °С 2 ч в токе азота 100 мл/мин. Был получен материал с площадью поверхности 1474 $\text{м}^2/\text{г}$ и общим объемом пор 0.56 $\text{см}^3/\text{г}$. Биоуголь пропитывали 85 % раствором H_3PO_4 , а затем проводили активацию при 900 °С 1 ч в токе азота. Полученный материал имел площадь поверхности 1373 $\text{м}^2/\text{г}$ и общий объем пор 1.45 $\text{см}^3/\text{г}$.

В случае активации нефтяного кокса кислотами площадь поверхности углеродного материала увеличивается незначительно. Фосфорная кислота практически не повлияла на развитие пористости нефтяного кокса. Активацию проводили с использованием нефтяного кокса и раствора H_3PO_4 , с массовым соотношением 1:3. Образцы нагревали в токе азота 100 мл/мин до 300 °С и выдерживали при этой температуре 1 ч, после чего температуру увеличивали до 500 °С [148]. Удельная площадь поверхности полученного образца составила 16 $\text{м}^2/\text{г}$. Это может быть связано с содержанием в коксе серы и металлов, таких как Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sr, Zr, Mo и Ba. Эти металлы могут взаимодействовать с фосфорной кислотой и образовывать сложные соединения, такие как FePO_4 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_7$. За счет образования этих соединений эффективность активации с использованием H_3PO_4 снижается. Более того, фосфаты и полифосфаты включаются в углеродную матрицу через связи C–O–P, соединяющие и сшивающие различные органические частицы, поэтому их трудно удалить на стадии промывки. По этим причинам обработка фосфорной кислотой не улучшила площадь поверхности продукта.

При активации нефтяного кокса кислотой Льюиса - ZnCl_2 , поверхность материала также развивается незначительно. При активации в соотношении ZnCl_2 :кокс = 1:1 и температуре 700 °С был получен углеродный материал с удельной поверхностью 16 $\text{м}^2/\text{г}$ [184].

Таким образом кислоты Аррениуса и Льюиса плохо развивают удельную площадь поверхности нефтяного кокса, однако хорошо подходят для развития поверхности углеродных материалов из биомассы.

Состав исходного углеродного материала оказывает значительное влияние на получаемый продукт. Так при активации смеси сажи с нефтяным пеком в присутствии КОН пористость материала будет зависеть от соотношения сажа:пек. При увеличении содержания пека в исходной смеси увеличивается удельная площадь поверхности. Это можно объяснить тем, что при прокалке щелочью активируется только связующее (нефтяной пек), в то время как наполнитель (сажа) не участвует в этом процессе. Максимально возможное содержание пека, при котором гранулы после карбонизации сохраняют свою форму, составляет 55–65 % масс. В данных условиях максимальная удельная поверхность образцов составляет 620 м²/г [101]. Активация нефтяного кокса с тем же активирующим агентом в тех же условиях дает более высокую удельную площадь поверхности 1763 м²/г [121].

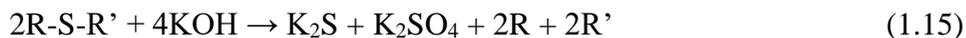
Соотношение углеродный материал:активирующий агент также является важным параметром развития пористой структуры. При увеличении соотношения углеродный материал:КОН увеличивается удельная площадь поверхности, объем пор, а также доля крупных микропор, но снижается выход пористого материала. Так при активации нефтяного кокса при 800 °С удельная площадь поверхности составила 379, 845, 1867, 1940, 2438 м²/г при массовом соотношении КОН:нефтяной кокс 0.5, 1, 2, 3 и 5 соответственно [119, 129, 188]. Резкое увеличение удельной площади поверхности наблюдается при массовом соотношении КОН:кокс равном 2, затем продолжается плавный рост ее значения с увеличением соотношения реагентов. Соотношение выше, чем 6 уменьшает площадь поверхности образующегося активированного материала. Соотношение КОН:кокс от 3 до 5 необходимо для получения максимальной площади поверхности [89, 174].

С увеличением температуры активации площадь поверхности и объем пор увеличиваются, однако только до температуры 750–800 °С. Дальнейшее увеличение температуры уменьшает площадь поверхности образца, что может быть связано со спеканием текстуры и разрушением тонких стенок пор. Также с увеличением температуры падает выход активированного продукта [121, 146, 156]. Более того, температура активации влияет на характер пор в образце. При низкой температуре (до 700 °С) активно развиваются микропоры, а более крупные поры появляются при температуре активации выше 700 °С [89, 95].

Наибольшая площадь поверхности и объем пор были получены при времени активации 1–1.5 часа. Более длительная активация уменьшает площадь поверхности, увеличивает распределение пор по размерам и снижает выход продукта из-за избыточного выгорания углерода [146, 156, 175].

Смешение исходного углеродного материала с порошком активирующего агента дает лучшие показатели по удельной площади поверхности и пористости продукта, чем использование раствора активирующего агента. При активации раствором КОН площадь поверхности пористых материалов составила 800–1000 м²/г [48, 113].

Для нефтяного кокса при активации также необходимо учитывать наличие гетероатомов, в особенности серы, содержание которой в нефтяном коксе может быть более 10 %. При активации КОН или NaOH ионы OH⁻, K⁺ и Na⁺ могут мигрировать по частицам и катализировать разрыв связей C–S в нефтяном коксе. Связь C–S подвергается гомолизу в присутствии гидроксидов при 375 °С с образованием свободного радикала, который может взаимодействовать с водородом или полимеризоваться с высвобождением серы в виде сульфида или сульфата. Сера, выделяющаяся из кокса при активации, реагирует с ионами щелочей с образованием Na₂S, K₂S, Na₂SO₄ и K₂SO₄. Помимо этих соединений, в процессе активации, сера также выделяется в газовую фазу в виде SO₂ (1.15):



Примерно 70 % серы идет на сульфиды и 30 % уходит с отходящими газами. Соотношение активирующего агента к коксу, а также температура активации являются основными факторами, влияющими на удаление серы. При их повышении увеличивается и извлечение серы [129, 178].

В общем виде извлечение серы в процессе активации включает следующие этапы. Сначала расплавляется гидроксид металла (KOH или NaOH), образуя расплавленный слой над частицами кокса. Соединения щелочных металлов (молекулы или ионы) диффундируют в частицы, катализируя разрыв связи C–S при температуре 400–600 °С по всему объему частиц. Освобожденная сера вступает в реакцию с образованием неорганических солей или газовой фазы.

Никель и хром, присутствующие в коксе, играют важную роль в развитии пор при активации щелочью. Эти переходные металлы действуют как катализаторы, которые помогают снизить энергию активации реакции между углеродом и активирующим агентом и, следовательно, увеличить ее скорость [175]. Однако, при активации кислотными агентами неорганические примеси в коксе приводят к уменьшению эффективности активации [148].

1.2.3 Соактивация

Метод соактивации основан на объединении методов химической и физической активации. Сначала проводят активацию химическим активирующим агентом, а затем в систему подают водяной пар. Такой метод позволяет получить углеродные материалы с высокой площадью поверхности, но низким выходом. Например, активацией нефтяного кокса в

присутствии КОН и водяного пара при 800 °С был получен углеродный материал с удельной площадью поверхности 3000 м²/г, однако выход не превышал 30 % [175].

Влияние пара на активационный процесс зависит от использованного активирующего агента. Соактивация с NaOH, в отличие от КОН, не приводит к улучшению характеристик получаемого углеродного материала. Соактивация с водяным паром после обработки NaOH приводит к понижению выхода и пористости образцов, что может быть связано с большей скоростью сгорания частиц, чем увеличения пористости [174]. В случае с КОН добавление пара увеличивает пористость материала и средний диаметр пор. Дополнительная пористость развивается за счет паровой газификации, превращения химического агента в более активную форму посредством реакции с паром (например, $\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{O} + 3\text{CO} + \text{H}_2$) и/или изменения окружающей среды частицы, смещающей равновесный состав.

Такая разница в соактивации NaOH и КОН может быть объяснена разницей в «жесткости» ионов Na⁺ и K⁺. Так как «жесткость» калия ниже, чем натрия, взаимодействие первого с углеродом будет более предпочтительным и, следовательно, в результате химических взаимодействий пористая структура будет более развита [121, 174]. В данных условиях водяной пар проще проникает в структуру углеродного материала, что способствует развитию пористости.

На процесс соактивации также оказывает влияние время и температура процесса. С увеличением времени соактивации увеличивается пористость и падает выход продукта (в среднем при соактивации выход углеродного материала составляет 20–30 %), а подача пара в систему при низкой температуре приводит к низкому выходу и меньшему объему пор.

При соактивации в присутствии CO₂ и гидроксидов натрия или калия эффективность активации снижается из-за образования карбонатов металлов в среде углекислого газа (1.16) [116]:



Как было показано в главе 1.2.2. карбонаты малоэффективны при активации нефтяного кокса.

1.3 Сорбционные свойства углеродных материалов

1.3.1 Сорбция органических веществ

Процесс сорбции на углеродных материалах довольно сложен, поскольку многие факторы, такие как удельная площадь поверхности, размер пор, однородность поверхности и др. будут оказывать влияние на кинетику и термодинамику процесса [51, 163]. Соответствие параметров пористой структуры сорбентов размерам молекул извлекаемых веществ является решающим фактором эффективного проведения сорбционных процессов [40].

Для углей важными характеристиками, влияющими на величину сорбции органических молекул, являются содержание углерода и наличие кислородных поверхностных функциональных групп. Уголь с низким содержанием углерода (71.6 %) давал высокую предельную сорбционную емкость при 30 °С. Предельная сорбционная емкость угля в ряду метанол – этанол – н-пропанол – н-бутанол составила 3.1, 2.8, 1.7 и 1.6 ммоль/г. Уголь с высоким содержанием углерода (89.7 %) показывал меньшую величину предельной сорбционной емкости в том же ряду 1.4, 0.9, 0.4 и 0.3 ммоль/г. Предельная сорбционная емкость углей уменьшается с увеличением длины углеводородной цепочки молекулы спирта, что связано со стерическими препятствиями при сорбции объемных молекул в порах сорбента. Термодинамика сорбции спиртов на угле была изучена с помощью модели Ленгмюра-Генри. Модель применима при относительном давлении меньше 0.7. Дальнейшее увеличение давления приводит к отклонению экспериментальных данных от модели. Это может быть связано с конденсацией паров в микропорах, а не только на поверхности углеродного материала при высоких давлениях. Константы Ленгмюра для метанола, этанола, пропанола и бутанола составили 0.98, 0.46, 0.31 и 0.19 ммоль/г для угля с высоким содержанием углерода и 2.3, 1.7, 1.3 и 0.21 ммоль/г для угля с низким содержанием углерода [162, 163].

Наличие кислородных функциональных групп, особенно карбоксильных и гидроксильных, оказывает значительное влияние на сорбцию. Наибольшей предельной сорбционной емкостью обладают угли с высоким содержанием кислорода и низким содержанием углерода. Угли с высоким содержанием углерода являются гидрофобными и поэтому сорбция полярных молекул на их поверхности, таких как молекулы спиртов, затруднительна. Количество карбоксильных групп имеет тенденцию уменьшаться с увеличением содержания углерода в угле. Каменные угли с содержанием углерода около 83 % по массе не содержат карбоксильных групп и имеют наименьшую сорбционную емкость по спиртам [51].

Наиболее полно сорбция органических молекул изучена на активированных углях. Адсорбция полярных молекул, таких как молекулы спирта, тесно связана с химическим составом поверхности активированных углей [50, 51, 52]. Карбоксильные и гидроксильные функциональные группы значительно повышают сорбцию спиртов. Например, после обработки активированного угля 73 % азотной кислотой при температуре 78 °С или 30 % перекисью водорода при 50 °С в течение 2 ч получили углеродные материалы с высоким содержанием карбоксильных групп. Однако окисление также затронуло и микропористую структуру образцов, таким образом удельная площадь активированного угля после окисления уменьшилась. Исходный активированный уголь имел удельную площадь поверхности и объем микропор 970 м²/г и 0.49 см³/г. После окисления пероксидом водорода эти значения составили 860 м²/г и 0.43 см³/г, тогда как при окислении азотной кислотой эти значения уменьшились еще сильнее

625 м²/г и 0.29 см³/г. Сильное окисление азотной кислотой значительно увеличило количество карбоксильных групп, тогда как окисление пероксидом водорода привело к образованию меньшего их количества. Поскольку сорбция метанола на полученном материале идет за счет взаимодействия молекул спирта с кислородными функциональными группами на поверхности, предельные сорбционные емкости паров метанола возрастали в ряду не окисленный, окисленный пероксидом водорода и азотной кислотой активированный уголь и составили 10, 11.5 и 12.5 ммоль/г соответственно [50].

Сорбционная емкость углеродного материала также сильно зависит от удельной площади поверхности и пористости [50, 51, 123]. Например, предельная сорбционная емкость активированных углей с удельной площадью поверхности 1090 и 710 м²/г по бутанолу при комнатной температуре составила 3.49 и 2.01 ммоль/г при начальной концентрации бутанола 10 г/л [40]. Такая же зависимость наблюдается для активированных углей, полученных пиролизом сахарозы в токе азота при 400 и 1000 °С и в токе углекислого газа при 1000 °С в течение 20 ч. Удельная площадь поверхности трех активированных углей составила 485, 307 и 3022 м²/г соответственно. Сорбцию метанола, этанола, 1-пропанола и 1-бутанола проводили при 25 °С. Для метанола предельная сорбционная емкость уменьшилась с 16 до 2.2 ммоль/г при переходе от углеродного материала с площадью поверхности 3022 к 307 м²/г. При этом предельная сорбционная емкость уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала в молекуле спирта. Для угля с площадью поверхности 3022 м²/г предельная сорбционная емкость в ряду метанол – этанол – 1-пропанол – 1-бутанол составила 16, 11, 9 и 7 ммоль/г соответственно. Энтальпия адсорбции метанола составила 40 кДж/моль, а увеличение алкильной цепи спирта на одну группу -СН₂- увеличивает энтальпию адсорбции примерно на 5 кДж/моль [123].

Сорбция спиртов на физически и химически активированном угле дает ту же закономерность. Уголь сначала выдерживали при 800 °С 30 мин (24 м²/г) и затем активировали СО₂ при 800 °С 1 ч (251 м²/г) или КОН в соотношении 1:4 при 800 °С 1 ч (1904 м²/г). Предельная сорбционная емкость для изопропилового и этилового спиртов химически активированного угля составила 6.87 и 17.19 ммоль/г. Прокаленный и физически активированный уголь не показали существенной предельной сорбционной емкости изопропилового 0.05 и 0.08 ммоль/г и этилового спиртов 0.34 и 0.04 ммоль/г. Изотермы сорбции обрабатывали моделями Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича. Все модели хорошо описывают сорбцию изопропилового спирта на активированном угле. Коэффициент *n* для модели Фрейндлиха больше 1, что говорит о физическом механизме сорбции. Для сорбции этанола модели БЭТ и Ленгмюра плохо описывают экспериментальные данные, что может быть связано с неоднородностью поверхности сорбента и большим вкладом микропор в сорбционный процесс. Сорбция паров ацетона также увеличивалась с увеличением удельной площади

поверхности образцов. Химически активированный уголь имел самую высокую предельную сорбционную емкость по ацетону при комнатной температуре 7.48 ммоль/г, тогда как для прокаленного и физически активированного углей она не превышала 1.21 ммоль/г [134].

Однако, увеличение удельной площади поверхности не всегда приводит к увеличению сорбции. Например, химической активацией древесины пихты путем смешения с раствором NaOH в массовом соотношении щелочь:углеродный материал 2, 3 и 4 были получены углеродные материалы с удельной площадью поверхности 380, 1672 и 2406 м²/г. Сорбцию изучали при температуре 30 °С на примере четырех красителей: кислотный синий, основной коричневый, метиленовый голубой и 4-хлорпенол. Сорбция кислотного синего и основного коричневого увеличивалась с увеличением удельной поверхности с 380 до 2406 м²/г, при этом значения предельной сорбционной емкости, рассчитанные по модели Ленгмюра, для кислотного синего равны 0.18–2.19 ммоль/г и основного коричневого 1.12–5.31 ммоль/г. Для метиленового голубого и 4-хлорпенола наибольшую предельную сорбционную емкость дает материал со средним значением площади поверхности. Для ряда активированных углей с удельной площадью поверхности 380, 1672 и 2406 м²/г значения предельной сорбционной емкости метиленового голубого составили 1.70, 4.28 и 4.10 ммоль/г и 4-хлорпенола 0.91, 5.67 и 5.18 ммоль/г. Это может быть связано с недоступностью микропор для сорбции красителя. Увеличение микропористости, а следовательно, и площади поверхности сорбента не приводит к увеличению сорбции объемных молекул красителя [173].

Сорбционная емкость сорбента также будет зависеть от концентрации сорбата. Например, при сорбции поливинилового спирта (ПВС) на активированном угле (1050 м²/г) при 20 °С предельная сорбционная емкость увеличивалась с 4.03 до 14.67 мг/г с увеличением концентрации ПВС от 25 до 100 мг/л. Предельная сорбционная емкость и константа, рассчитанные по модели Ленгмюра, составили 26.6 мг/г и 0.066 л/мг. Коэффициент *n* модели Фрейндлиха был равен 2.45, что больше 1. Таким образом сорбция ПВС на активированном угле носит физический характер. Энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составила 47.9 кДж/моль·К. Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса равны 365 кДж/моль, 1.45 кДж/моль·К и -59 кДж/моль соответственно. Положительное значение энтальпии говорит о том, что сорбция является эндотермическим процессом, а отрицательное значение энергии Гиббса указывает на самопроизвольное ее протекание [52].

Предельная сорбционная емкость угля, полученного из кокосовой шелухи активированной KOH в соотношении углеродный материал:активирующий агент 1:3 при 700 °С в течение 2 ч в атмосфере CO₂, при увеличении концентрации 2,4,6-трихлорфенола с 25 до 250 мг/л увеличивалась с 0.11 до 1.02 ммоль/г. Модели Ленгмюра и Фрейндлиха хорошо описывали сорбцию с константами 0.016 л/мг и 14.2 мг/г соответственно. Предельная

сорбционная емкость по модели Ленгмюра составила 3.63 ммоль/г. Коэффициент n модели Фрейндлиха равен 1.2, следовательно сорбция имеет физический характер [77]. Предельная сорбционная емкость активированного угля ($1070 \text{ м}^2/\text{г}$) увеличивалась с 0.68 до 1.72 ммоль/г с увеличением начальной концентрации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с 55 до 200 мг/л. Модели Ленгмюра и Темкина использовали для описания изотермы сорбции. Предельная сорбционная емкость и константа модели Ленгмюра равны 2.81 ммоль/г и 0.021 л/мг. Константа Темкина составила 1 л/г [7].

Размер частиц сорбента оказывает значительное влияние на сорбцию. Например, предельная сорбционная емкость по лейканолу при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ на активированном угле АГ-3 с размером частиц 5–20 мкм составила 60 мг/г, тогда как при повышении размера частиц до 60–100 мкм это же значение составило 50 мг/г. Низкая предельная сорбционная емкость гранулированных активированных углей связана с незначительной долей пор, доступных для сорбции, в их структуре. Таким образом больший размер частиц сорбента снижает сорбционную способность [19]. Та же тенденция наблюдается при сорбции красителей кислотного черного и основного фиолетового на активированном угле при $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Для кислотного черного предельная сорбционная емкость падает с 0.25 до 0.14 ммоль/г при изменении размера частиц с 125 до 212 мкм. Для основного фиолетового эти значения составили 0.17 и 0.11 ммоль/г для тех же размеров частиц [169].

Повышение температуры сорбции приводит к увеличению скорости диффузии молекул сорбата через внешний пограничный слой и во внутренние поры частиц сорбента. Кроме того, изменение температуры приводит к изменению предельной сорбционной емкости сорбента для конкретного сорбата. Повышение температуры приводит к увеличению сорбции красителей кислотного черного и основного фиолетового на активированном угле, что говорит о том, что сорбция красителя является эндотермическим процессом [169]. Такая же зависимость характерна для сорбции салициловой кислоты, однако сорбция парацетамола снижается с увеличением температуры [93]. Таким образом, зависимость предельной сорбционной емкости сорбента от температуры зависит от природы сорбата.

Скорость сорбции органических веществ на активированном угле изменяется со временем. Высокая скорость сорбции в начальный период времени обусловлена сорбцией на внешней поверхности сорбента. При достижении насыщения на внешней поверхности сорбтив проникает в поры сорбента и сорбируется на внутренней поверхности частиц, что замедляет процесс [77, 93]. Например, при сорбции красителей кислотного синего, метиленового голубого и 4-хлорпенола на активированном угле, полученном химической активацией с NaOH в массовом соотношении щелочь:углеродный материал 3 и 4 (1672 и $2406 \text{ м}^2/\text{г}$), сорбционные кривые резко поднимались за короткий промежуток времени, а затем постепенно приближались к плато

(рисунок 1.2). Ход зависимости указывает на заполнение большого количества сорбционных участков за короткое время. Это может быть связано с быстрым массопереносом сорбата к поверхности сорбента в начальный момент времени, однако затем количество сорбционных участков на поверхности активированного угля уменьшается и скорость процесса замедляется [173]. Та же тенденция наблюдалась для сорбции поливинилового спирта на активированном угле 1050 м²/г. В первые 10 мин сорбция происходила быстро, однако затем скорость сорбции уменьшалась и в конечном итоге приближалась к равновесию в течение 30 мин [52].

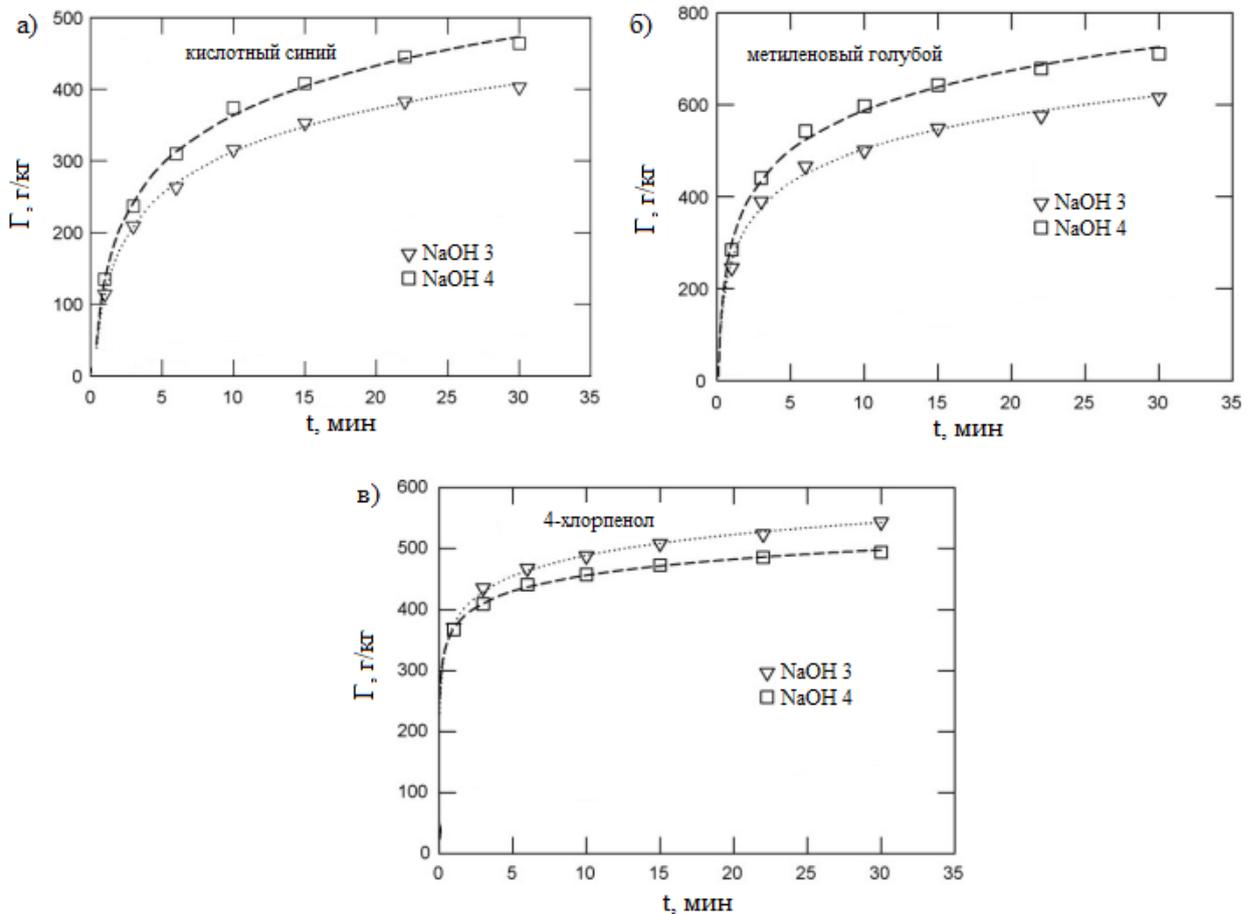


Рисунок 1.2 – Кинетические кривые сорбции кислотного синего (а), метиленового голубого (б) и 4-хлорфенола (в) на активированном угле, полученном химической активацией с NaOH в массовом соотношении щелочь:углеродный материал 3 и 4 [173]

С увеличением начальной концентрации сорбтива увеличивается предельная сорбционная емкость сорбента, однако скорость сорбции уменьшается. Сорбция 2,4,6-трихлорфенола из водного раствора при 30 °С и скорости перемешивания 120 об/мин на активированном угле, полученном из кокосовой шелухи активированной KOH в соотношении углеродный материал:активирующий агент 1:3 при 700 °С в течение 2 ч в атмосфере CO₂, заканчивалась за 15–90 мин для растворов с начальной концентрацией 25–150 мг/л. Для более высоких начальных концентраций 200 и 250 мг/л для достижения равновесия требовалось 135 и 360 мин

соответственно. Кинетические данные сорбции были проанализированы с использованием моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Модель псевдо-первого порядка плохо согласуется с экспериментом, тогда как модель псевдо-второго порядка хорошо описывает сорбцию. Константа скорости модели псевдо-второго порядка увеличивалась с 0.03 до 1.56 г/(мг·ч) при уменьшении концентрации с 250 до 25 мг/л, что согласуется с экспериментом: время, необходимое для достижения равновесия монотонно возрастало с увеличением начальной концентрации [77].

Такие же данные были получены при сорбции поливинилового спирта на активированном угле 1050 м²/г. Для описания кинетики сорбции применяли модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Коэффициент корреляции модели псевдо-первого порядка был низким и предельная сорбционная емкость, рассчитанная по модели, не соответствовала полученной экспериментально. Таким образом, сорбция не может быть описана моделью псевдо-первого порядка. Напротив, модель псевдо-второго порядка хорошо описывала экспериментальные данные. Константа скорости реакции псевдо-второго порядка значительно уменьшалась с 0.66 до 0.014 г/мг·мин с увеличением начальной концентрации ПВС от 25 до 100 мг/л [52].

Модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков использовались также для описания сорбции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на активированном угле 1070 м²/г при комнатной температуре и скорости перемешивания 150 об/мин. Обе модели хорошо описывали сорбцию. С ростом концентрации кислоты с 55 до 200 мг/л константы скорости обеих моделей уменьшались с 0.054 до 0.042 ч⁻¹ для псевдо-первого порядка и с $4.5 \cdot 10^4$ до $1.4 \cdot 10^4$ г/(мг·ч) для псевдо-второго порядка. Таким образом, скорость сорбции уменьшается с увеличением концентрации кислоты. Также было показано, что скорость сорбции увеличивается с увеличением массы сорбента до 0.05 г. В этом случае лимитирующей стадией процесса является диффузия в порах. При массе активированного угля больше 0.05 г скорость адсорбции лимитируется не только диффузией в порах, но и диффузией к внешней поверхности. Это может означать, что при увеличении массы сорбента от 0.05 до 0.3 г общая величина внешней поверхности сорбента также увеличивается и вклад сорбции на внешней поверхности сорбента может быть уже существенным по сравнению с сорбцией в порах [7].

Для описания механизма сорбции необходимо установить лимитирующую стадию процесса. Как правило, сорбция состоит из трех стадий:

1. Внешняя диффузия, которая включает в себя перемещение молекул сорбата из основной массы раствора к внешней поверхности сорбента;
2. Внутренняя диффузия, при которой молекулы сорбата перемещаются внутри частиц сорбента;
3. Сорбция молекул сорбата на поверхности сорбента.

Предполагается, что из трех стадий третья будет очень быстрой и поэтому не может рассматриваться как лимитирующая [52, 77].

В случае сорбции поливинилового спирта на активированном угле 1050 м²/г для определения самой медленной стадии сорбции – внешняя или внутренняя диффузия – было применено кинетическое уравнение Бойда. Если график линейен и проходит через начало координат, то самым медленным этапом сорбции является внутренняя диффузия, и наоборот. Полученные графики были линейны, но не проходили через начало координат, что говорит о том, что процесс сорбции контролируется внешней диффузией. Эффективный коэффициент диффузии составил $9.66 \cdot 10^{-22}$, $9.51 \cdot 10^{-22}$, $6.83 \cdot 10^{-22}$ и $6.0 \cdot 10^{-22}$ м²/с для начальной концентрации ПВС 25, 50, 75 и 100 мг/л соответственно [52].

Для установления механизма сорбции 2,4,6-трихлорфенола из водного раствора при 30 °С на активированном угле, полученном из кокосовой шелухи активированной КОН в соотношении углеродный материал:активирующий агент 1:3 при 700 °С в течение 2 ч в атмосфере СО₂, использовали модель Вебера-Морриса. Полученные зависимости имели два линейных участка. Первая область — это сорбция на внешней поверхности. Вторая область — внутренняя диффузия. Для всех начальных концентраций первая стадия была завершена в течение первых 15 минут, после чего наступала вторая стадия, контролируемая внутренней диффузией. Прямые обеих областей не проходили через начало координат, что указывает на то, что внутренняя диффузия была не единственной стадией, ограничивающей скорость сорбции. Для того чтобы предсказать реальную лимитирующую стадию, кинетические данные были дополнительно проанализированы с использованием модели Бойда. Модель Бойда подтвердила, что внутренняя диффузия в основном была лимитирующей стадией процесса [77].

Механизм сорбции красителей кислотного черного и основного фиолетового также изучали с применением моделей Вебера-Морриса и Бойда. Модель Вебера-Морриса также давала два линейных участка, что свидетельствует о двухстадийном процессе. Однако, прямые не проходили через начало координат, и модель Бойда была использована для определения лимитирующей стадии. Полученный график был не линейным, что указывает на то, что внешняя диффузия в основном является лимитирующей стадией. Энергия активации, рассчитанная с применением различных моделей, не превышала 20 кДж/моль, что подтверждает диффузионный механизм сорбции [169].

Сорбция органических веществ на углеродных материалах хорошо изучена на примере углей и активированных углей [50, 52, 163], однако лишь несколько работ посвящены сорбентам на основе нефтяного сырья [155, 185].

Для сорбентов из нефтяного сырья характерны те же закономерности, что и для активированных углей из других источников. Например, при сорбции парацетамола и

салициловой кислоты на активированном угле 2470 м²/г, полученном из асфальтенов активацией КОН в массовом соотношении асфальтены:КОН = 1:4 в два этапа при 450 °С 2 ч и затем при 850 °С еще 2 часа, предельная сорбционная емкость увеличивалась с ростом начальной концентрации органических соединений. С увеличением начальной концентрации салициловой кислоты с 10 до 150 мг/л предельная сорбционная емкость сорбента увеличилась с 0.33 до 3.11 ммоль/г при 25 °С. Для парацетамола эти значения составили 0.31–2.93 ммоль/г для тех же концентраций и температуры. С повышением температуры с 25 до 45 °С предельная сорбционная емкость по парацетамолу при начальной концентрации 150 мг/г уменьшилась с 2.93 мг/г до 2.51 ммоль/г. Напротив, предельная сорбционная емкость сорбента по салициловой кислоте незначительно увеличилась с повышением температуры от 25 до 35 °С с 3.11 до 3.15 ммоль/г. Изотермы сорбции были описаны моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Модель Ленгмюра лучше всего описывает сорбцию парацетамола, а сорбцию салициловой кислоты - модель Фрейндлиха. При 25 °С константы Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина для салициловой кислоты равны 0.073 л/мг, 0.227 мг/г и 1.093 л/г, для парацетамола 0.145 л/мг, 0.276 мг/г и 2.238 л/г. Для всех образцов константа Фрейндлиха n больше 1, что говорит о физической сорбции. Энергия Гиббса при температурах 25 °С, 35 °С и 45 °С для парацетамола и салициловой кислоты равны -11.64, -11.50, -11.18 кДж/моль и -9.70, -13.39, -13.94 кДж/моль соответственно. Отрицательные значения энергии Гиббса показывают, что сорбция органических соединений на сорбенте является самопроизвольной. Энтальпия сорбции парацетамола и салициловой кислоты равны -18.63 и 53.96 кДж/моль. Значения энтальпии показывают, что сорбция парацетамола на пористом угле была экзотермической, а салициловой кислоты – эндотермической. Кинетика сорбции органических соединений была исследована с помощью моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Сорбция происходила очень быстро в первые 5 минут, а затем сорбционное равновесие достигалось медленно с 5 до 30 минут для всех начальных концентраций парацетамола и салициловой кислоты. Быстрая адсорбция в первые 5 минут может быть объяснена наличием большого количества сорбционных участков на поверхности. Затем, по мере увеличения времени контакта, скорость сорбции снижалась за счет их насыщения и уменьшения концентрации сорбата. Модель псевдо-второго порядка лучше всего описывает кинетику с константами скорости при начальной концентрации 10–150 мг/л для парацетамола и салициловой кислоты равными 17.2–2.0 г/мг·мин и 4.57–2.03 г/мг·мин соответственно [93].

Сорбенты из нефтяного кокса, полученные активацией водяным паром при 850 °С в течение 2, 4 и 6 ч, использовали для очистки отбеливающих стоков целлюлозного завода. Эффективность сорбции оценивали по цветности воды до и после сорбции. Нефтяной кокс, активированный в течение 4 часов, имел наибольшую удельную площадь поверхности и лучше всего очищал воду от органических примесей. В диапазоне концентрации сорбента от 100 до

2500 мг/л наибольшее удаление органических веществ составило около 33 %. При этой концентрации из раствора удалялись только легко адсорбируемые соединения, а равновесная концентрация определялась плохо адсорбируемыми соединениями, оставшимися в растворе. Константы модели Фрейндлиха K и n равны $5 \cdot 10^{-22}$ мг/мг и 6.6 соответственно. При увеличении концентрации активированного кокса с 2500 до 15000 мг/л удаление органических веществ возросло до 90 %, а количество легко адсорбируемых соединений на единицу массы сорбента уменьшилось. Константы модели Фрейндлиха K и n равны 0.05 мг/мг и 0.2 соответственно [155].

При активации нефтяного кокса КОН при 800 °С 1 ч в массовом соотношении кокс:КОН = 4 получили сорбент с высокой удельной площадью поверхности 2806 м²/г. Предельная сорбционная емкость тетрациклина на активированном коксе при 30 °С увеличивалась с 1.35 до 2.03 ммоль/г при увеличении концентрации с 60 до 200 мг/л. С увеличением температуры от 30 до 50 °С предельная сорбционная емкость тетрациклина увеличивалась с 2.03 до 2.59 ммоль/г при начальной концентрации тетрациклина 200 мг/л. Изотермы сорбции описывали с применением моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Константы Ленгмюра и Фрейндлиха при 30 °С составили 4.3 л/мг и 670.5 мг/г. Коэффициент n модели Фрейндлиха равен 13.1, а предельная сорбционная емкость по модели Ленгмюра составила 2.02 ммоль/г. Кинетику сорбции описывали с применением моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Модель псевдо-второго порядка лучше описывала экспериментальные данные. Константы скорости при 30, 40 и 50 °С равны 7.2, 6.1 и 7.1 мг/г·мин соответственно. Для определения механизма сорбции результаты были также проанализированы с помощью модели внутренней диффузии Вебера-Морриса. График имел два линейных участка, что говорит о наличии двух стадий сорбции. Первая стадия относится к внешнему массопереносу, а вторая – к внутренней диффузии [185].

1.3.2 Сорбция неорганических веществ

В отличие от органических загрязнителей, тяжелые металлы не подвержены биоразложению. Попадая в пищевую цепь, они способны накапливаться в живых организмах и вызывать чрезвычайно высокую токсичность. Хлоркаалиевая, целлюлозно-бумажная, удобрительная и другие отрасли промышленности вносят значительный вклад в эмиссию тяжелых металлов в окружающую среду. Активированный уголь широко используется для адсорбции тяжелых металлов из водных растворов.

В отличие от сорбции органических веществ, на сорбцию ионов металлов мало влияет удельная площадь поверхности углеродного сорбента, однако большое значение имеет количество и природа поверхностных функциональных групп. Без функциональных групп сорбционная способность углеродных материалов ограничена.

Разные активирующие агенты могут образовывать различные функциональные группы на поверхности углеродного материала. Например, при активации абрикосовых косточек, кокосовой скорлупы и угля парами воды при температуре 800–1000 °С на поверхности образуются кислородсодержащие функциональные группы, такие как карбоксильные, гидроксильные, фенольные и т.д. Удельная площадь поверхности трех материалов равна 1070, 846 и 791 м²/г соответственно. Для сравнения влияния различных функциональных групп на сорбцию ртути сорбент из древесины, активированной ZnCl₂ при 600 °С, также был подготовлен. Полученный материал имел удельную площадь поверхности 1450 м²/г и содержал на поверхности цинк и хлор. На четырех полученных углеродных материалах проводили сорбцию паров ртути при 130 °С в динамических условиях. Для углей, активированных водяным паром, концентрация паров ртути на входе и выходе из колонки выравнивалась примерно за 1 мин, что говорит о низкой сорбции ртути на этих материалах. Удельная площадь поверхности не повлияла на сорбцию паров ртути, а кислородсодержащие функциональные группы, по-видимому, не участвовали в сорбционном процессе. Для химически активированного угля, напротив, концентрация ртути на выходе из колонки была практически равна нулю в течение 30 мин, что говорит о высокой сорбционной емкости данного материала. Это может быть связано с наличием хлора 0.31 масс. % и серы 0.24 масс. % на поверхности углеродного материала, которые способствуют сорбции ртути. Для подтверждения влияния поверхностных функциональных групп на сорбцию ртути химически активированный материал нагревали в инертной среде до 1200 °С, при этом большая часть хлора и серы была удалена с поверхности сорбента. После этого сорбция ртути значительно уменьшилась. Концентрация ртути на входе и выходе из колонки выравнивалась за 5 мин. Можно сделать вывод, что сорбция ртути на углеродных материалах представляла собой химический процесс, в результате которого ртуть превращалась в HgCl₂ или HgS при взаимодействии с хлором или серой [81].

Также сорбция ртути была изучена на примере активированного угля, обработанного 0.01 М азотной кислотой в течение 72 ч (АУ-N) или смесью меркаптоуксусной кислоты, уксусного ангидрида и концентрированной серной кислоты в течение 13 ч (АУ-S) при температуре 80 °С. Удельные площади поверхности обработанных углей равны 194 и 137 м²/г. Сорбцию ртути из водного раствора проводили при 25 °С с начальной концентрацией раствора ртути 1 мг/л. После модификации в АУ-S значительно повышалось содержание серы (на 1.94 % по сравнению с АУ-N), которое обусловлено наличием тиоловых групп на поверхности угля. Около 87 % общей адсорбции ртути на АУ-N происходило быстро в течение 180 мин, затем процесс шел относительно медленно. Адсорбционное равновесие было достигнуто примерно за 480 мин. Для АУ-S, напротив, почти 93 % всего поглощения ртути было достигнуто в течение 5 мин, а время достижения адсорбционного равновесия сократилось с 480 мин до 15 мин.

Кинетику сорбции изучили с применением моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Модель псевдо-второго порядка хорошо описывала экспериментальные данные с константами скорости 0.002 и 2.217 г/мг·мин для АУ-N и АУ-S. Более высокое значение константы скорости для АУ-S подтверждает высокую скорость сорбции ртути на этом сорбенте, что является результатом большего количества доступных сорбционных участков, обеспечиваемых закрепленными тиоловыми группами. Функционализация тиоловыми группами также повысила предельную сорбционную емкость сорбента, которая для АУ-N составила 0.045 ммоль/г, а для АУ-S 0.050 ммоль/г при начальной концентрации ртути 1 мг/л. Модели Ленгмюра и Фрейндлиха хорошо описывали изотермы сорбции для обоих сорбентов. Предельная сорбционная емкость, рассчитанная по модели Ленгмюра, для АУ-N и АУ-S составила 1.579 и 3.475 ммоль/г соответственно. Константы Ленгмюра и Фрейндлиха для АУ-N и АУ-S равны 0.05, 0.06 л/мг и 12.2, 71.1 мг/г·(л/мг)ⁿ. Более высокие значения констант Ленгмюра и Фрейндлиха для АУ-S говорят о лучшей сорбции ртути на этом углеродном материале, что связано с наличием тиоловых групп на его поверхности [115].

Хотя сорбция ртути не увеличивалась с увеличением содержания кислородных функциональных групп на поверхности сорбента, для сорбции других металлов, таких как никель (II), свинец (II), медь (II) и др. они имеют большое значение [97, 117]. Основными группами, способствующими сорбции ионов тяжелых металлов на поверхности сорбента, принято считать карбоксильные (-COOH), гидроксильные (-OH) и фенольные (R-OH). Комплексообразование ионов металлов с этими кислородсодержащими функциональными группами посредством ионного обмена является основным механизмом сорбции [96, 145].

Кислородные функциональные группы вводили на поверхность углеродного материала, полученного из стеблей лотоса, путем обработки фосфорной кислотой 40 масс. % (АУ-Ф) или раствором фосфорной кислоты и пентаэритрита в мольном соотношении 2:1 (АУ-П). Полученную смесь выдерживали при 90 °С 4 ч и активировали при 450 °С 1 ч. АУ-Ф имел удельную площадь поверхности 1419 м²/г и количество карбоксильных, лактонных и фенольных групп 0.646, 0.209 и 0.547 ммоль/г соответственно. Для АУ-П эти значения составили 343 м²/г, 1.26, 0.527 и 0.746 ммоль/г. Общая кислотность поверхности АУ-Ф и АУ-П равна 1.401 и 2.532 ммоль/г. Таким образом, АУ-П содержал больше поверхностных кислородных функциональных групп. Сорбцию никеля из водных растворов на полученных сорбентах изучали при комнатной температуре. Модели Ленгмюра и Фрейндлиха использовали для описания изотермы сорбции. Модель Ленгмюра лучше описывала экспериментальные данные, что говорит о монослойной сорбции никеля на углеродных материалах. Предельная сорбционная емкость и константа Ленгмюра равны 0.58 ммоль/г и 16.01 л/ммоль для АУ-Ф и 0.92 ммоль/г и 16.25 л/ммоль для АУ-П. Предельная сорбционная емкость АУ-П была значительно выше, чем у

АУ-Ф, что объясняется различиями в химическом составе поверхности углеродов. Удельная площадь поверхности мало влияла на сорбцию, поскольку АУ-П имел в 4 раза меньшую площадь поверхности, по сравнению с АУ-Ф, но показал большую сорбционную емкость [117].

Такая же зависимость наблюдалась при сорбции различных ионов металлов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} при 20 °С на биоугле и активированном угле с удельной площадью поверхности 116 и 760 м²/г соответственно. Биоуголь содержал больше карбоксильных и гидроксильных групп, по сравнению с активированным углем, и его предельная сорбционная емкость оказалась выше для всех исследуемых металлов, несмотря на низкую площадь поверхности. Предельная сорбционная емкость для начальной концентрации металлов 200 мг/л составила в ряду Cu-Zn-Cd-Co-Pb для биоугля 0.39, 0.36, 0.30, 0.34 и 0.18 ммоль/г и для активированного угля 0.13, 0.20, 0.11, 0.12 и 0.14 ммоль/г. Самая высокая предельная сорбционная емкость была получена для ионов меди на биоугле. Сорбционная способность металлов для биоугля расположена в ряду $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Pb(II)}$, для активированного угля $\text{Zn(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cd(II)}$. Кинетические кривые для всех металлов имеют одинаковую форму, характеризующуюся резким увеличением сорбционной емкости в первые минуты контакта между раствором и твердой фазой, и последующим замедлением скорости процесса. Высокая скорость процесса на первом участке обусловлена высокой скоростью массопереноса ионов металла к поверхности сорбента. Когда внешняя поверхность сорбента заполняется, скорость процесса определяется уже медленной внутренней диффузией в порах, что замедляет сорбционный процесс. Кинетику сорбции описывали с применением моделей псевдо-первого, псевдо-второго порядков и Вебера-Морриса. Наилучшее соответствие экспериментальным данным дает модель псевдо-второго порядка. Константа скорости псевдо-второго порядка для биоугля при начальной концентрации металла 50 мг/л в ряду Cu-Zn-Cd-Co-Pb равна 0.067, 0.023, 0.032, 0.020 и 0.811 г/мг·мин, для активированного угля 0.038, 0.042, 0.132, 0.038 и 0.032 г/мг·мин [96].

Более высокая предельная сорбционная емкость по свинцу, по отношению к меди, была получена на сорбенте, полученном карбонизацией коры эвкалипта в присутствии фосфорной кислоты (85 %) при 500 °С в течение 1 ч. Полученный углеродный материал обладал большим количеством кислородных функциональных групп и удельной площадью поверхности 1239 м²/г. Сорбцию ионов меди и свинца на полученном сорбенте изучали при 25 °С и скорости перемешивания 200 об/мин. При начальной концентрации ионов металлов 10 ммоль/л предельная сорбционная емкость сорбента по меди и свинцу составила 0.459 и 0.531 ммоль/г. При этом с уменьшением концентрации металлов с 10 до 0.625 ммоль/л сорбционная емкость падала с 0.459 до 0.127 ммоль/г для меди и с 0.531 до 0.130 ммоль/г для свинца. Модели Ленгмюра и Фрейндлиха использовали для описания изотерм сорбции. Модель Ленгмюра лучше

описывала экспериментальные данные, что говорит о монослойной сорбции ионов металла на поверхности активированного угля. Предельная сорбционная емкость и константа Ленгмюра равны 0.455 ммоль/г и 6.125 л/ммоль для меди и 0.534 ммоль/л и 6.555 л/ммоль для свинца. Константы Фрейндлиха равны 0.538 для меди и 0.372 ммоль/г·(л/ммоль)ⁿ для свинца. Константа Ленгмюра выше для свинца, что указывает на более сильное химическое и физическое сродство с активированным углем, по сравнению с медью [97].

Более высокая предельная сорбционная емкость цинка по отношению к кадмию была получена также на активированном угле из кокосовой скорлупы с удельной площадью поверхности 171 м²/г. Углеродный материал содержал большое количество мезопор около 76 %, а также поверхностные карбоксильные и гидроксильные группы. Сорбцию ионов никеля, кадмия и цинка из водных растворов изучали при 30 °С. Предельная сорбционная емкость активированного угля увеличивалась с увеличением начальной концентрации металла. С увеличением концентрации металла от 50 до 500 мг/л предельная сорбционная емкость увеличивается с 0.01 до 0.10 для кадмия, с 0.03 до 0.25 для никеля и с 0.03 до 0.23 ммоль/г для цинка. Таким образом, предельная сорбционная емкость активированного угля для ионов металлов располагалась в ряду: Ni(II) > Zn(II) > Cd(II). Скорость удаления катионов очень высока в первые 15 минут, а затем она снижается. Это связано с тем, что мезопоры становятся практически полностью насыщенными ионами металла на начальной стадии сорбции. После этого ионам металла приходится проникать все глубже в микропоры, встречая гораздо большее сопротивление, что приводит к замедлению сорбции. Модели псевдо-первого, псевдо-второго порядков и Вермюлена использовали для описания кинетических кривых. Модель псевдо-второго порядка хорошо описывала экспериментальные данные. Константа скорости уменьшалась с увеличением концентрации металлов с 50 до 500 мг/л для кадмия с 0.400 до 0.013 г/мг·мин, никеля с 0.948 до 0.068 г/мг·мин и цинка с 0.214 до 0.008 г/мг·мин. Эффективный коэффициент внутренней диффузии был рассчитан по модели Вермюлена и составил 2.382, 1.634 и 2.913·10⁻¹² м²/с для ионов Cd(II), Ni(II) и Zn(II). Таким образом, ионы Ni(II) имели самую высокую общую скорость сорбции, тогда как ионы Zn(II) имели самую высокую скорость диффузии в порах [160].

Предельная сорбционная емкость по ионам металлов на углеродных материалах сильно зависит от pH и ионной силы раствора. Например, предельная сорбционная емкость по никелю на углеродном материале, полученном из стеблей лотоса, путем обработки фосфорной кислотой 40 масс. % (АУ-Ф) или раствором фосфорной кислоты и пентаэритрита (АУ-П) была чувствительна к ионной силе. Увеличение ионной силы раствора с 0 до 1000 ммоль/л NaCl уменьшало предельную сорбционную емкость с 0.55 до 0.30 ммоль/г для АУ-Ф и с 0.85 до 0.40 ммоль/г для АУ-П. Это может быть обусловлено двумя причинами:

- 1) конкуренция ионов Na^+ за сорбционные участки на поверхности сорбента;
- 2) уменьшение электростатического взаимодействия сорбента с ионами никеля, так как сорбированный на поверхности углерода Na^+ нейтрализовал отрицательные заряды кислородных поверхностных функциональных групп углеродного материала [117].

pH системы влияет на процесс сорбции через диссоциацию функциональных групп на поверхности сорбента. В кислой среде кислотные поверхностные группы сорбента протонированны, и, следовательно, существует электростатическое отталкивание между положительно заряженной поверхностью сорбента и ионом металла. Более того, ионы H^+ конкурируют с ионами металла за сорбционные участки. Таким образом, при уменьшении pH сорбционная емкость ионов металлов уменьшается. При высоких значениях pH степень диссоциации кислотных функциональных групп на поверхности сорбента увеличивается, и, следовательно, электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженными кислотными функциональными группами и ионами металла способствует сорбции [96, 117, 145]. Более того, образующиеся в щелочной среде нерастворимые гидроксиды тяжелых металлов также могут способствовать увеличению сорбции за счет их осаждения из раствора [160].

Для углеродных нанотрубок характерны те же закономерности, что и для активированных углей, однако скорость сорбции и предельная сорбционная емкость УНТ выше [120, 145]. Например, сорбенты на основе ОУНТ, МУНТ и активированного угля были получены путем окисления углеродных материалов 40 % раствором гипохлорита натрия при 100 °C в течение 40 мин. Удельная площадь поверхности и кислотность полученных материалов равны 397, 307, 800 м²/г и 4.4234, 3.0556, 0.6634 ммоль/г соответственно. Сорбцию ионов никеля проводили при 20 °C, при этом предельная сорбционная емкость окисленных ОУНТ, МУНТ и активированного угля составила 0.27, 0.25 и 0.18 ммоль/г при начальной концентрации никеля 10 мг/л. ОУНТ имеют лучшие показатели по сорбции Ni^{2+} , чем МУНТ и активированный уголь, так как они содержат большее количество кислотных поверхностных групп (карбоксильных, фенольных и др.). Изотермы сорбции обрабатывали моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Модель Ленгмюра лучше описывала сорбционный процесс. Предельная сорбционная емкость и константа Ленгмюра для окисленных ОУНТ, МУНТ и активированного угля равны 0.81, 0.45, 0.65 ммоль/г и 0.207, 0.115, 0.073 л/мг. Активированный уголь имеет меньшую предельную сорбционную емкость и скорость процесса, по сравнению с УНТ. Равновесие для начальной концентрации никеля 10 мг/л устанавливается за 60 мин для УНТ и 180 мин для активированного угля [120].

При обработки активированного угля и МУНТ 8 М HNO_3 в течение 12 ч при комнатной температуре получили те же закономерности. Удельная площадь поверхности и кислотность полученных материалов составили 420, 87 м²/г и 2.77, 2.81 ммоль/г. Сорбция ионов меди и кобальта из водного раствора проводилась при 20 °C. Предельная сорбционная емкость

активированного угля и МУНТ составила для меди 0.04, 0.05 ммоль/г и кобальта 0.01, 0.05 ммоль/г. МУНТ показал более высокую предельную сорбционную емкость, по сравнению с активированным углем, для обоих металлов [145].

Сорбция тяжелых металлов из водных растворов хорошо изучена на примере углеродных сорбентов на основе природного сырья (косточек персика, кокосовой скорлупы, древесины и др.) [97, 117, 160], но лишь несколько исследований описывают сорбцию металлов на сорбентах, полученных из нефтяного сырья [67, 183, 184].

Для получения сорбента на основе нефтяного кокса его активировали различными активирующими агентами в соотношении 1:1 при температуре 700 °С 2 часа. Активацию проводили фосфорной кислотой, гидроксидом натрия и хлоридом цинка. Полученная удельная площадь поверхности для трех активированных коксов составила 32, 35 и 16 м²/г соответственно. Сорбцию ионов ртути и серебра из водных растворов изучали при комнатной температуре. Предельная сорбционная емкость по ртути составила 0.05, 0.04 и 0.04 ммоль/г, по серебру 0.41, 0.12 и 0.05 ммоль/г для трех коксов, активированных H₃PO₄, NaOH и ZnCl₂ соответственно. Наибольшей предельной сорбционной емкостью для обоих металлов обладает кокс, активированный фосфорной кислотой. Предельная сорбционная емкость сорбентов не согласуется с их удельной площадью поверхности, что говорит о большем влиянии на сорбцию поверхностных кислородных функциональных групп, которые могут появляться на поверхности углеродного материала при обработке кислотой [184].

Влияние различных функциональных групп на сорбцию тяжелых металлов было изучено на примере кокса, активированного KOH в соотношении 1:1 при температуре 900 °С (0.39 % азота, 900 м²/г). Активированный кокс функционализировали различными способами:

1) активированный кокс обрабатывали 47.6 % бромоводородной кислотой 1 час, отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Затем полученный твердый продукт смешивали с NH₄Cl и водой в массовом соотношении 1:1:10 и выдерживали 1 ч. Полученный продукт отфильтровывали и сушили при 100 °С. Этим способом удалось внести 0.62 % азота на поверхность углеродного материала, а удельная площадь поверхности составила 1020 м²/г;

2) активированный кокс обрабатывали 47.6 % бромоводородной кислотой 1 час, отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Затем полученный твердый продукт смешивали с NH₄Cl и дихлорметаном в массовом соотношении 1:1:10 и выдерживали 1 ч. Этим способом удалось внести 0.95 % азота на поверхность углеродного материала, а удельная площадь поверхности составила 860 м²/г;

3) активированный кокс смешивали с сухим NH₄Cl в массовом соотношении 1:1 и выдерживали при 550 °С 30 мин. Этим способом удалось внести 3.12 % азота на поверхность углеродного материала, а удельная площадь поверхности составила 930 м²/г;

4) активированный кокс смешивали с NH_4Cl и водой в массовом соотношении 1:1:2, затем смесь перемешивали 24 ч, сушили при $110\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при $550\text{ }^\circ\text{C}$ 30 мин. Этим способом удалось внести 1.64 % азота на поверхность углеродного материала, а удельная площадь поверхности составила $1100\text{ м}^2/\text{г}$;

5) активированный кокс смешивали с водой в массовом соотношении 1:2, затем смесь перемешивали 24 ч, сушили при $110\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при $550\text{ }^\circ\text{C}$ 30 мин. Содержание азота на поверхности полученного образца составило 0.67 %, а удельная площадь поверхности $1050\text{ м}^2/\text{г}$.

Все образцы были использованы для сорбции ионов хрома из водного раствора концентрацией 50 ppm при комнатной температуре. Эффективность сорбции определяли по времени достижения 90 % удаления ионов хрома из раствора. Для образцов 1, 2, 3, 4 и 5 оно составило 29, 55, 29, 16 и 20 дней. Наилучшие результаты показали образцы 4 и 5, таким образом азот мало влиял на сорбцию ионов хрома из водного раствора, поскольку не было найдено зависимости сорбции хрома от содержания азота на поверхности сорбента. Площадь поверхности, по-видимому, тоже не оказывала влияния на сорбционный процесс, поскольку образцы 1, 4 и 5 имеют сопоставимую площадь поверхности, но эффективность сорбции 1 образца намного ниже. Высокая сорбционная емкость образцов 4 и 5 связана с введением на поверхность углеродного материала кислородных поверхностных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных и др.) во время термической обработки. Это также подтверждается увеличением предельной сорбционной емкости коксов 4 и 5 (около $0.42\text{ ммоль}/\text{г}$ для обоих коксов) по сравнению с исходным коксом $0.33\text{ ммоль}/\text{г}$. Кинетика сорбции хрома на исходном, 4 и 5 коксах хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка с константами скорости 4.01 , 4.65 и $7.08 \cdot 10^{-5}\text{ г}/\text{мг} \cdot \text{мин}$ [67].

Как показано в п. 1.2.2 поверхностные свойства активированного нефтяного кокса сильно зависят от параметров активации. Влияние температуры и соотношения кокс:KOH на сорбционные свойства полученного углеродного материала были изучены на примере сорбции ионов меди из водного раствора при температуре $30\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$. При увеличении температуры активации от 350 до $650\text{ }^\circ\text{C}$ или массового соотношения KOH/кокс от 1 до 3 площадь поверхности увеличивается, однако предельная сорбционная емкость по ионам меди при начальной концентрации $100\text{ мг}/\text{л}$ сначала увеличивается до $0.82\text{ ммоль}/\text{г}$ при увеличении площади поверхности до $429\text{ м}^2/\text{г}$ (активация при $450\text{ }^\circ\text{C}$ при соотношении кокс:KOH 1:3), а затем уменьшается до $0.39\text{ ммоль}/\text{г}$ при $1129\text{ м}^2/\text{г}$ ($650\text{ }^\circ\text{C}$, соотношение кокс:KOH 1:3). Таким образом, предельная сорбционная емкость по ионам меди не увеличивается пропорционально площади поверхности. Это может быть связано с сорбцией меди в относительно крупных микропорах и мезопорах, таким образом развитие микропор в образцах не приводит к увеличению сорбционной емкости. Изотерму сорбции ионов меди на образце, полученном активацией при

450 °С и соотношении кокс:КОН 1:3, при 30 °С описывали моделями Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха. Фрейндлих лучше всего описывает экспериментальные данные. Предельная сорбционная емкость и константа Ленгмюра равны 1.41 ммоль/г и 0.02 л/мг. Константы Фрейндлиха и Темкина равны 1.65 мг/г и 0.39 л/мг соответственно. Кинетические кривые сорбции лучше всего описывались моделью псевдо-второго порядка с константами скорости 1.75, 2.62 и $3.63 \cdot 10^{-4}$ г/мг·мин для температур 30, 40 и 50 °С. Энергия активации сорбции составила 29.61 кДж/моль. Энергия Гиббса при температуре 30, 40 и 50 °С равна -0.043, -0.152 и -0.229 кДж/моль, что говорит о самопроизвольности процесса. Уменьшение значения энергии Гиббса с увеличением температуры говорит о благоприятности сорбции при высокой температуре. Энтальпия сорбции равна 2.567 кДж/моль, что указывает на эндотермичность процесса [183].

1.3.3 Сорбция газов

Интенсивное развитие промышленности привело к повышению выбросов отходящих газов с различных предприятий. Токсичные вещества, входящие в состав отходящих газов, отрицательно сказываются на экологии региона, поскольку снижают качество воздуха и могут быть причиной возникновения кислотных дождей. Чаще всего очистку отходящих газов на предприятиях осуществляют сорбционным методом. В качестве сорбентов могут применяться различные углеродные материалы.

Важными характеристиками сорбентов для сорбции газов являются их структурные свойства, такие как удельная площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам. Увеличение удельной площади поверхности и объема микропор приводит к увеличению сорбции газов. Например, наблюдалась зависимость между предельной сорбционной емкостью сорбента по H_2S при 30 °С от его удельной площади поверхности. Активированный уголь получали из коры пальмы сначала карбонизацией при 600 °С 1 час, затем смешением с растворами хлорида цинка или карбоната натрия в массовом соотношении уголь:активирующий агент 1:3 и активацией при 700 °С 2 ч. Удельные площади поверхности образцов, активированных карбонатом натрия и хлоридом цинка равны 743 и 551 м²/г соответственно. При этом предельная сорбционная емкость образцов составила $7.26 \cdot 10^{-3}$ и $7.09 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г. Таким образом, более высокая площадь поверхности способствовала сорбции сероводорода [83]. При сорбции CO_2 на биоугле также наблюдалась прямая зависимость между площадью поверхности и предельной сорбционной емкостью сорбента. Большая площадь поверхности обеспечивала больше участков для сорбции CO_2 , что увеличило предельную сорбционную емкость сорбента [102].

Химические свойства углеродного материала, такие как неполярность, гидрофобность, наличие поверхностных функциональных групп, минеральный состав и щелочность, влияют на

сорбцию газов. Например, при увеличении щелочности поверхности увеличивается предельная сорбционная емкость CO_2 , который имеет кислую природу. Важную роль в сорбции CO_2 играют основные поверхностные функциональные группы, поскольку они вносят вклад в основность поверхности, что увеличивает сродство к CO_2 . Основность поверхности обеспечивают азотсодержащие функциональные группы, такие как лактамные, пиррольные, пиридиновые, имидные и амидные. Кроме того, основность поверхности также обеспечивается некоторыми кислородсодержащими функциональными группами, такими как хромены, пироны и кетоны. Образование основных участков может быть усилено наличием щелочных и щелочноземельных металлов, таких как Li, Mg, Ca, K и Na, обладающих большим сродством к CO_2 . Импрегнированный $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ биоуголь, полученный пиролизом при $900\text{ }^\circ\text{C}$, показал более высокую предельную сорбционную емкость по CO_2 1.72 ммоль/г по сравнению с сырым биоуглем 1.57 ммоль/г [102].

Влияние азотных групп на сорбцию CO_2 изучали на активированном угле аминированном при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Некоторые образцы предварительно активировали KOH при $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2 часа. Аминированный образец без дополнительной активации имел удельную площадь поверхности $1361\text{ м}^2/\text{г}$. При активации с KOH площадь поверхности уменьшалась с 998 до $604\text{ м}^2/\text{г}$ при увеличении концентрации KOH с 1 до 4 М . При $25\text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации CO_2 100% все образцы показали предельную сорбционную емкость от 1.9 до 2.5 ммоль/г . Максимальное значение было получено для угля, обработанного 1 М KOH без аминирования. Предельная сорбционная емкость и константа Ленгмюра для него равны 3.598 ммоль/г и 2.056 л/бар . Однако при низкой концентрации CO_2 10% предельная сорбционная емкость образцов изменялась сильнее и составила $0.5\text{--}2.4\text{ ммоль/г}$. Максимальное значение 2.4 ммоль/г показывал образец, обработанный 4 М KOH и аминированный. Образцы, на поверхности которых не было частиц калия, практически не адсорбировали молекулы CO_2 на раннем этапе процесса сорбции (относительное давление газа $0\text{--}0.0005$), тогда как образцы с калием демонстрировали огромную сорбцию на этой ранней стадии. Примерно до относительного давления 0.4 значение химического состава поверхности было доминирующим. По мере увеличения парциального давления CO_2 от 0.5 до 1 физическая сорбция становилась основным механизмом сорбции CO_2 . Предельная сорбционная емкость уменьшалась с ростом температуры для всех образцов. Для углеродного материала, обработанного KOH, эти значения составили 3.1 , 2.9 , 2.2 и 1.6 ммоль/г при температуре 273 , 288 , 298 и 308 К , а энтальпия сорбции была равна -26.34 кДж/моль . Значения энтальпии для всех образцов не превышали 30 кДж/моль , что указывает на физическую сорбцию углекислого газа на поверхности сорбента. Отрицательные значения энергии Гиббса для всех образцов от -7.75 до -3.25 кДж/моль показывают, что сорбция является самопроизвольной [41].

Влияние азотных поверхностных групп также было изучено на примере сорбента из древесины эвкалипта, активированном в присутствии фосфорной кислоты в массовом соотношении 1:1 при температуре 450 °С (АУ). Полученный материал затем функционализировали аммиаком при температуре 400 (АУ-400) и 800 °С (АУ-800) 2 ч. Сорбцию CO₂ проводили при давлении от 0 до 16 бар при различных температурах (15–75 °С). Содержание азота в активированном образце было 0.54 %, после функционализации при 400 и 800 °С это значение составило 3.14 и 7.76 %. Удельная площадь поверхности трех образцов равна 1889, 1637 и 2079 м²/г. Общая кислотность поверхности составила 5.312, 7.905 и 9.065 мэкв/г (карбонильные, карбоксильные, гидроксильные группы), а основность поверхности 0, 0.062 и 0.315 мэкв/г (пиридиновые, пиридоновые группы и др). При 16 бар и температуре 30 °С предельная сорбционная емкость АУ, АУ-400 и АУ-800 составила 16, 5 и 20 ммоль/г. АУ-800 обладал самой высокой способностью к сорбции CO₂ по сравнению с другими образцами, что может быть связано с азотом, содержащимся в этом образце, который увеличил основность поверхности и привел к повышению предельной сорбционной емкости по CO₂. АУ-400 имел наименьшую предельную сорбционную емкость, что связано с меньшей удельной площадью поверхности, объемом микропор (80 %) и большим диаметром пор (2.44 нм) по сравнению с другими образцами. Предельная сорбционная емкость образцов увеличивалась с уменьшением температуры. Снижение сорбционной способности с повышением температуры может быть связано с тем, что сорбированный газ получает достаточную энергию для преодоления Ван-дер-Ваальсовых сил и возврата в газовую фазу. Для АУ предельная сорбционная емкость составила при 16 бар 22, 17, 11 и 9 ммоль/г, а для АУ-800 22, 20, 9 и 7 ммоль/г для температур 15, 30, 45 и 75 °С. Предельная сорбционная емкость и константа по модели Ленгмюра АУ, АУ-400 и АУ-800 равны 28.01, 6.93, 31.61 ммоль/г и 0.08, 0.01, 0.15 г/ммоль при 30 °С [79].

Повышение температуры снижает предельную сорбционную емкость углеродных сорбентов. Например, для активированного угля, полученного из торфа паровой активацией, с удельной площадью поверхности 660 м²/г предельная сорбционная емкость по CO₂ составила 42, 28 и 13 см³/г для 25, 50 и 100 °С. Предельная сорбционная емкость по CO₂ уменьшается из-за снижения прочности связи между сорбатом и активированным углем при более высокой температуре. Это доказывает, что процесс сорбции является физическим. Константы Ленгмюра и Фрейндлиха также уменьшаются с ростом температуры и равны 2.05–0.50 бар⁻¹ и 39.6–11.7 см³/г·бар^{1/n} соответственно для 25–100 °С. Кроме того, модели Дубинина-Радушкевича и Темкина дают информацию о средней свободной энергии и теплоте сорбции, которые равны 3–4 кДж/моль и 225–730 Дж/моль соответственно при температуре 25–100 °С. Значения свободной энергии сорбции ниже 8 кДж/моль говорят, что сорбция CO₂ носит физический характер. Модель Фрейндлиха лучше всего описывала сорбционный процесс, что говорит о неоднородной

поверхности активированного угля. Рассчитанное значение энтальпии сорбции составило -19.66 кДж/моль, что указывает на экзотермическую природу сорбции, а также на физический ее характер, поскольку энтальпия меньше 20 кДж/моль. Значения энергии Гиббса разделены на две области: в диапазоне низких температур $25\text{--}50$ °С она имеет отрицательное значение от -1.79 до -0.56 кДж/моль, в диапазоне высоких температур $75\text{--}120$ °С – положительное $0.85\text{--}4.17$ кДж/моль. Отрицательный знак при низкой температуре указывает на самопроизвольность процесса, в то время как положительное значение при повышенной температуре говорит о его не благоприятности [149]. Для сорбции CO_2 на промышленном активированном угле энергия Гиббса также становилась менее отрицательной с -12.17 до -9.55 кДж/моль при увеличении температуры с 25 до 55 °С. Это указывает на снижение сорбции при более высокой температуре. Энтальпия сорбции составила -5.92 кДж/моль, что указывают на то, что процесс сорбции был экзотермическим и физическим по своей природе. Предельная сорбционная емкость активированного угля составила $10.99\text{--}8.28$ ммоль/г при $25\text{--}55$ °С [158].

Несмотря на снижение предельной сорбционной емкости, более высокие температуры благоприятны с точки зрения кинетики процесса. Это связано с более быстрыми явлениями массопереноса, происходящими при более высоких температурах, из-за повышенной молекулярной подвижности. В целом, при повышении температуры процесс сорбции ускоряется, но при равновесии сорбируется меньшее количество газа. Например, предельная сорбционная емкость по CO_2 при давлении 16 бар на активированном угле 1060 м²/г уменьшилась с 0.41 до 0.10 ммоль/г с ростом температуры с 18 до 130 °С. Предельная сорбционная емкость и константа Ленгмюра также уменьшились с ростом температуры и были равны $0.508\text{--}0.267$ ммоль/г и $30.058\text{--}3.758$ атм⁻¹ для тех же температур. Модель Фрейндлиха лучше описывала сорбционный процесс с константами $0.925\text{--}0.507$ ммоль/г·атм^{-1/n} при температуре $18\text{--}130$ °С, что говорит о неоднородности поверхности сорбента. Значения энергии Гиббса от -3.576 кДж/моль при 18 °С до -1.926 кДж/моль при 130 °С и энтальпии сорбции -7.98 кДж/моль говорят о самопроизвольности и физической природе процесса. Кинетику сорбции описывали моделью псевдо-первого порядка. Константа скорости увеличивается с ростом температуры и равна $0.11\text{--}0.70$ мин⁻¹ при $18\text{--}130$ °С, что говорит об увеличении скорости сорбции. Стоит отметить, что увеличение температуры позволяет газообразным молекулам диффундировать с большей скоростью, но, в то же время, это снижает вероятность того, что CO_2 будет удерживаться на поверхности сорбента [45].

Сорбционная способность увеличивается с увеличением давления или концентрации газа, в соответствии с тем, что давление и концентрация газа являются термодинамической движущей силой процесса сорбции [45, 102]. Скорость сорбции также имеет тенденцию к увеличению с

ростом концентрации или давления газа из-за увеличения градиента концентрации что приводит к ускорению диффузии молекул газа к поверхности сорбента.

В отличие от сорбции органических и неорганических веществ, сорбция газов на сорбентах из нефтяного кокса хорошо изучена. Однако, основной акцент во всех исследованиях направлен на изучение возможности применения полученных сорбентов для очистки дымовых газов, тогда как кинетика и термодинамика процесса практически не рассматриваются [49, 90, 188].

Сорбенты из нефтяного сырья проявляют те же закономерности при сорбции газов, что и другие углеродные материалы. Поверхностные свойства сорбентов оказывают значительное влияние на предельную сорбционную емкость. Например, количество сорбированного CO_2 на нефтяном коксе, активированном в массовом соотношении КОН:кокс 4 сначала при $200\text{ }^\circ\text{C}$ 1 час, а затем при $700\text{ }^\circ\text{C}$ 0–150 мин, зависело от удельной площади поверхности и доли микропор. Самую высокую предельную сорбционную емкость по CO_2 3.45 ммоль/г при давлении 1 бар и температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ показал образец, активированный в течении 60 мин с удельной площадью поверхности $1745\text{ м}^2/\text{г}$. При этом он имел среднее значение удельной площади поверхности, но большую долю микропор. При 10 бар наибольшую предельную сорбционную емкость 8.20 ммоль/г показал образец, активированный в течение 90 мин, что согласуется с его самой большой поверхностью $2115\text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, при давлении 1 бар сорбционная способность CO_2 определяется вкладом микропор, в то время как при 10 бар она зависит от площади поверхности сорбента [188]. Большой вклад микропор в сорбцию CO_2 при низком давлении также был подтвержден на активированном нефтяном коксе, полученном с предварительной карбонизацией. Нефтяной кокс сначала карбонизировали при $450\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, затем активировали в соотношении КОН:кокс = 2 при $700\text{ }^\circ\text{C}$ 1 ч. Изотермы сорбции CO_2 измеряли в диапазоне давлений 0–1 бар при температурах 0, 25 и $50\text{ }^\circ\text{C}$. При повышении температуры карбонизации с 450 до $500\text{ }^\circ\text{C}$ удельная поверхность и общий объем пор увеличились с $1167\text{ м}^2/\text{г}$ и $0.48\text{ см}^3/\text{г}$ до $1470\text{ м}^2/\text{г}$ и $0.60\text{ см}^3/\text{г}$. Однако дальнейшее повышение температуры карбонизации привело к уменьшению удельной площади поверхности и общего объема пор до $370\text{ м}^2/\text{г}$ и $0.11\text{ см}^3/\text{г}$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$. Объем узких микропор размером менее 0.8 нм проявлял ту же тенденцию, достигая максимума при температуре карбонизации $500\text{ }^\circ\text{C}$. По мере увеличения температуры карбонизации с 450 до $500\text{ }^\circ\text{C}$ поглощение CO_2 увеличивалось при всех температурах адсорбции, а затем уменьшалось при дальнейшем повышении температуры карбонизации. Образец, карбонизированный при $500\text{ }^\circ\text{C}$, показал самую высокую предельную сорбционную емкость по CO_2 6.70, 4.17 и 2.45 ммоль/г при 0, 25 и $50\text{ }^\circ\text{C}$. При этом предельная сорбционная емкость по CO_2 была пропорциональна всем текстурным свойствам, особенно сильная корреляция была получена для объема узких микропор. Таким образом, микропоры с размером менее 0.8 нм в

значительной степени ответственны за сорбцию CO_2 . Для всех образцов предельная сорбционная емкость по CO_2 уменьшалась с повышением температуры сорбции, что означает, что сорбция CO_2 на пористых углях, полученных из нефтяного кокса, является экзотермическим процессом [90].

Помимо структурных свойств важное влияние на сорбцию газов оказывает также наличие на поверхности сорбента функциональных групп. Для сорбции кислых газов, таких как CO_2 , SO_2 , NO и др. основные поверхностные группы, такие как пиридиновые, пирроловые, пиридоновые и др., могут увеличивать сорбционную способность сорбентов. Обычно азотные функциональные группы дополнительно вводят на поверхность нефтяных коксов, однако азот может также содержаться на поверхности нефтяного кокса после активации.

Нефтяной кокс получали из гудрона пиролизом при $450\text{ }^\circ\text{C}$ 2 ч и активировали КОН в массовом соотношении 1–4 при температуре $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ 1 ч. С увеличением соотношения КОН:кокс удельная поверхность и общий объем пор образцов значительно увеличивались с $915\text{ м}^2/\text{г}$ и $0.38\text{ см}^3/\text{г}$ до $2433\text{ м}^2/\text{г}$ и $1.11\text{ см}^3/\text{г}$. При фиксированном массовом соотношении КОН:кокс = 2 поверхностные свойства улучшались с повышением температуры активации от 600 до $800\text{ }^\circ\text{C}$ ($538\text{--}1600\text{ м}^2/\text{г}$). Наибольшей предельной сорбционной емкостью по CO_2 6.08 , 3.68 и $2.14\text{ ммоль}/\text{г}$ при 0 , 25 и $50\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 бар обладал образец, активированный при соотношении КОН:кокс = 2 и температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$, хотя он имел средние значения удельной площади поверхности и общего объема пор. Этот результат указывает на то, что сорбция CO_2 напрямую не связана с площадью поверхности или общим объемом пор. Размер пор также увеличивался с увеличением соотношения КОН:кокс и температуры активации, однако большие поры не способствовали удалению CO_2 . С увеличением объема микропор менее 0.8 нм сорбция CO_2 увеличивалась, что указывает на то, что узкие микропоры существенно влияют на сорбцию CO_2 . Интересно, что поглощение CO_2 для образца, активированного при КОН:кокс = 4 и $700\text{ }^\circ\text{C}$, было больше, чем наблюдалось для образца, активированного при КОН:кокс = 1 и $700\text{ }^\circ\text{C}$, при давлении более 0.5 бар, но имело противоположную тенденцию при давлении менее 0.5 бар. Причиной может быть влияние азота, который может служить основным местом сорбции молекул CO_2 . Количество азота в образце уменьшилось после активации, поскольку азот окислялся и удалялся в присутствии КОН. Так как образцы, полученные активацией с низким соотношением КОН:кокс, обладали большим содержанием азота, то они могут сорбировать больше CO_2 при низких давлениях [89].

Сорбция SO_2 и NO имеет такие же закономерности. Для сорбции использовали полукокс и активированный кокс. Удельная площадь поверхности и концентрация основных групп углеродных материалов составили 60 , $88\text{ м}^2/\text{г}$ и 1.055 , $0.609\text{ ммоль}/\text{г}$. Сорбцию кислых газов при $150\text{ }^\circ\text{C}$ осуществляли из модельной смеси состава: 0.1 моль. \% SO_2 , 0.05 моль. \% NO , 0.05 моль. \%

NH_3 , 5 моль. % H_2O , 5 моль. % O_2 и остаток N_2 . Предельная сорбционная емкость по SO_2 и NO активированного кокса составила 0.18 и 0.03 ммоль/г, а полукокса 0.21 и 0.04 ммоль/г соответственно. Предельная сорбционная емкость полукокса была выше для SO_2 и NO . Площадь поверхности, объем микропор и общий объем пор полукокса меньше, чем у активированного кокса. Таким образом, полукокс обладает высокой эффективностью удаления SO_2 и NO благодаря большому количеству функциональных групп, таких как карбонильные, карбоксильные, фенольные и т.д. Содержание основных функциональных групп в полукоксе на 73.2 % выше, чем в активированном коксе, что способствовало удалению SO_2 и NO [63].

При введении поверхностных азотных функциональных групп на поверхность нефтяного кокса, как текстурные свойства, так и количество азотных функциональных групп играют важную роль в сорбционной емкости CO_2 . Например, нефтяной кокс смешивали с мочевиной в массовом соотношении 1:1 и окисляли кислородом воздуха при 350 °С в течение 2. Затем полученный материал активировали в массовом соотношении КОН:кокс 1–4 при 600–700 °С 1 ч. Увеличение соотношения КОН:кокс и температуры активации приводит к увеличению площади поверхности от 1239 до 2299 м²/г, общего объема пор от 0.49 до 0.98 см³/г и объема микропор от 0.43 до 0.93 см³/г. Нефтяной кокс содержал лишь очень небольшое количество азота 0.20 %, в то время как после модификации мочевиной содержание азота достигло 9.16 %. После дальнейшей активации КОН количество азота в полученных образцах уменьшалось, что связано с разложением некоторых нестабильных форм азота во время химической активации. Содержание азота в подготовленных углях колебалось в диапазоне 1.98–0.29 % и уменьшалось по мере увеличения температуры активации и соотношения КОН:кокс. Все материалы обладали высокой предельной сорбционной емкостью по CO_2 превышающей 3.69 ммоль/г при температуре 25 °С и давлении 1 бар, при этом самая высокая предельная сорбционная емкость 4.4 ммоль/г была получена для образца обработанного мочевиной и активированного при 650 °С в соотношении КОН:кокс = 2. Было обнаружено, что сорбция CO_2 при 25 °С и 1 бар не была напрямую связана с характеристиками поверхности сорбента, такими как площадь поверхности, общий объем пор и объем микропор, а также количеством введенного на поверхность азота. Этот результат позволяет предположить, что, в дополнение к пористой структуре, азотные функциональные группы на поверхности также играют важную роль в сорбции CO_2 [49].

Такие же закономерности были получены при обработки нефтяного кокса смесью воздуха и аммиака (соотношение 10:1) при 350 °С в течение 5 ч. Затем полученный материал активировали в массовом соотношении КОН:кокс 2–4 при 600–700 °С 2 ч. Содержание азота в исходном коксе было очень мало 0.20 %. После обработки аммиаком содержание азота увеличилось до 8.34 %, однако после активации количество азота уменьшилось до 3.64–1.01 % по мере увеличения соотношения КОН:кокс и температуры активации, что является результатом

разложения некоторых соединений азота в процессе активации. Увеличение температуры активации и соотношения КОН:кокс увеличило площадь поверхности 1104–2329 м²/г, общий объем пор 0.44–1.03 см³/г и объем микропор 0.43–0.94 см³/г. Все материалы продемонстрировали высокую предельную сорбционную емкость по СО₂ в диапазоне от 3.76 до 4.57 ммоль/г при 25 °С и от 5.80 до 6.62 ммоль/г при 0 °С и давлении 1 бар. Наибольшей способностью улавливать СО₂ обладал материал, активированный при соотношении КОН:кокс 2 и температуре 650 °С, имеющий средние значения площади поверхности и общего объема пор. Не было обнаружено корреляции предельной сорбционной емкости по СО₂ с пористыми свойствами или содержанием азота для всех образцов. Эти результаты также подтверждают, что как функциональные группы азота на поверхности, так и поверхностные свойства нефтяного кокса оказывают значительное влияние на сорбцию СО₂ [181].

На сорбцию различных газов будут оказывать влияние различные функциональные группы. Например, сорбцию Н₂С, СО₂ и СН₄ изучали при давлении 2 и 43 бара и температуре 25 и 35 °С на нефтяном коксе и техническом углероде, активированных NaOH или смесью КОН и К₂СО₃ (0.63:1) в массовом соотношении активирующий агент: углеродный материал 3:1 при 800 °С. Кокс активированный NaOH (К-Na) имел площадь поверхности и объем микропор 1097 м²/г и 0.31 см³/г, тогда как для кокса (К-С) и технического углерода (У-С), активированных смесью КОН и К₂СО₃, эти значения составили 2762, 474 м²/г и 0.83, 0.13 см³/г. Предельная сорбционная емкость по Н₂С для К-Na, К-С и У-С составила 0.011, 0.011 и 0.009 ммоль/г для давления 2 бара и 0.028, 0.039 и 0.019 ммоль/г для 43 бара. Сорбция Н₂С наилучшим образом коррелировала с процентным содержанием углерода и долей карбонильных групп. Предельная сорбционная емкость по СН₄ для К-Na, К-С и У-С составила 1.01, 1.5 и 0.4 ммоль/г для давления 2 бара и 9.6, 7.1 и 3.0 ммоль/г для 43 бара. Сорбция СН₄ коррелировала с площадью поверхности и долей карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп. Предельная сорбционная емкость по СО₂ для К-Na, К-С и У-С составила 0.094, 0.010 и 0.080 ммоль/г для давления 2 бара и 0.45, 0.49 и 0.25 ммоль/г для 43 бара. Сорбция СО₂ наилучшим образом коррелировала с количеством карбонильных и гидроксильных групп [88].

1.4 Выводы к главе 1

1. Из всех углеродных материалов наибольшее применение в промышленности нашел активированный уголь, который используется в качестве адсорбента, носителя катализаторов, в электроэнергетике и др. Этот вид углеродного материала хорошо изучен, но его производство в России покрывает лишь 40 % потребления активированного угля. Поэтому необходимо найти альтернативный углеродный материал со свойствами, близкими к активированному углю, чтобы расширить материальную базу для получения пористых углеродных материалов.

2. Перспективным материалом для получения пористых углеродных материалов, близких по свойствам к активированному углю, является нефтяной кокс, поскольку его производство в Российской Федерации с каждым годом растет и после активации он обладает высокой пористостью 70–80 % и площадью поверхности 1000–2500 м²/г.

3. Активация нефтяного кокса щелочами, а также основаниями Льюиса, приводит к значительному увеличению пористости образцов с сохранением высоких выходов углеродного материала 50–70 %. Активация кислотами Аррениуса и Льюиса не приводит к желаемым результатам и практически не развивает пористость материала.

4. Эффективность оснований при активации нефтяного кокса может быть расположена в следующем ряду $\text{KOH} - \text{NaOH} - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$. Наибольшую активность в процессе активации проявляет вещество, образованное более «мягкой» кислотой и более «жестким» основанием по Пирсону.

5. Физическая и соактивация менее привлекательны в качестве способов получения пористого углеродного материала из нефтяного кокса, поскольку в первом случае получаются образцы с меньшей пористостью, по сравнению с химической активацией, а во втором низкий выход продукта.

6. Проведенный анализ отечественной и зарубежной литературы показывает, что хотя процесс активации различных углеродных материалов активно изучается учеными, на данный момент нет исследований влияния состава и структуры нефтяного кокса на качество получаемого пористого углеродного материала. Также необходимо определить влияние различных активирующих агентов на качество получаемого ПУМ на примере одного нефтяного кокса, так как состав и структура нефтяного кокса будут зависеть от способа его получения и исходного сырья коксования.

7. Сорбция органических и неорганических веществ из водных растворов хорошо изучена на примере активированных углей, однако сорбентам из нефтяного кокса посвящено лишь несколько работ. С другой стороны, сорбция газов на сорбентах из нефтяного кокса хорошо изучена, однако основной акцент во всех исследованиях направлен на изучение возможности применения полученных сорбентов для очистки дымовых газов, тогда как кинетика и термодинамика процесса практически не рассматриваются.

8. Для описания изотерм сорбции различных веществ на углеродных материалах чаще всего применяют модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Для активированных углей модель Фрейндлиха чаще всего показывает лучшее соответствие экспериментальным данным, что может быть связано с неоднородностью поверхности углеродных материалов.

9. Сорбция металлов и полярных веществ значительно возрастает с увеличением количества поверхностных функциональных групп на активированном угле, таких как карбоксильные, гидроксильные, фенольные и т.д.

10. Для сорбции газов наблюдается одновременная зависимость предельной сорбционной емкости как от поверхностных свойств сорбента, так и от количества функциональных групп, таких как пиридиновые, пирроловые, пиридоновые и др. Например, сорбция H_2S наилучшим образом коррелировала с процентным содержанием углерода и долей карбонильных групп. Сорбция CH_4 коррелировала с площадью поверхности и долей карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп. Сорбция CO_2 наилучшим образом коррелировала с количеством карбонильных и гидроксильных групп.

11. Удельная площадь поверхности углеродных материалов не оказывает значительного влияния на сорбцию металлов из водных растворов. Сорбция органических веществ возрастает с увеличением объема пор, доступных для сорбции. Сорбция газов зависит от удельной площади поверхности при высоких давлениях, тогда как при низких давлениях она хорошо коррелирует с объемом микропор.

12. Скорость сорбции на углеродных материалах в начале процесса очень высокая, а затем она снижается. Высокая скорость сорбции в начальный период времени обусловлена сорбцией на внешней поверхности сорбента. При достижении насыщения на внешней поверхности сорбтив проникает в поры сорбента и сорбируется на внутренней поверхности частиц, что замедляет процесс. Этот механизм был подтвержден моделями Вебера-Морриса и Бойда. Модель Вебера-Морриса имела два линейных участка, что говорит о наличии двух стадий сорбции. Первая стадия относится к внешнему массопереносу, а вторая – к внутренней диффузии.

13. Кинетика сорбции на углеродных материалах хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка, причем константы скорости увеличиваются с увеличением температуры процесса. Это связано с увеличением скорости диффузии молекул сорбата через внешний пограничный слой и во внутренние поры частиц сорбента, что приводит к увеличению скорости процесса.

14. Энтальпия сорбции многих органических молекул и газов не превышает 30 кДж/моль и имеет отрицательное значение, что указывает на физическую природу процесса.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Тяжелые нефтяные остатки для получения нефтяного кокса

В качестве объектов исследования для получения активированных углеродных материалов были взяты тяжелые нефтяные остатки, дифференцированные по происхождению, показателям качества и групповому углеводородному составу.

В качестве тяжелых нефтяных остатков, в наименьшей степени подвергнутых термодеструкции, были использованы гудрон и асфальт. Гудрон – кубовый техногенный продукт, полученный при атмосферно-вакуумной переработке нефтяного сырья, с температурой выкипания обычно выше 500–550 °С. Асфальт – остаточный техногенный продукт, полученный при деасфальтизации гудрона н-бутаном на масляном производстве. Как гудрон, так и асфальт, являются продуктами физического разделения нефтяного сырья. Оба продукта являются отходами нефтепереработки.

Тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГК) – это высокоароматизированный остаток термокаталитической переработки вакуумного газойля на установке каталитического крекинга.

Тяжелая сланцевая смола (ТСС) – углеводородная фракция, полученная в процессе термодеструктивной переработки горючего сланца.

Все указанные нефтепродукты были получены на коммерческих промышленных установках из смеси западносибирских нефтей, а тяжелая сланцевая смола – в процессе переработки горючих сланцев Прибалтийского сланцевого бассейна.

Показатели качества и углеводородный состав исследуемых видов тяжелых нефтяных остатков, используемых для получения активированных углеродных материалов, приведены в таблице 2.1 и на рисунке 2.1.

Таблица 2.1 – Показатели качества тяжелых нефтяных остатков

Показатель качества	Гудрон	Асфальт	ТСС	ТГК
Плотность при 20°C, г/см ³	0.9934	0.1024	0.1019	0.1043
Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с	19516.7	-	4.3	31.0
Коксуемость, %	11.61	15.32	10.70	6.11
Температура вспышки, °С	344	> 344	-	161
Температура потери текучести, °С	+40	+60	-	-
Содержание серы, %	1.37	1.60	0.76	0.13
Содержание золы, %	0.16	0.18	0.47	0.04

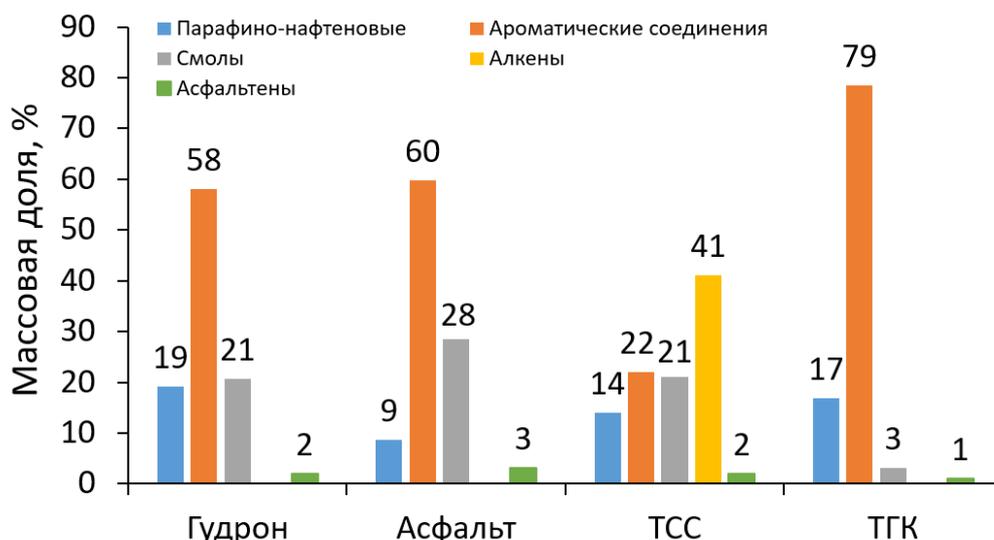


Рисунок 2.1 – Групповой углеводородный состав тяжелых нефтяных остатков

Указанные выше объекты исследования были использованы для получения нефтяного кокса методом замедленного коксования при различных технологических параметрах.

2.2 Получение пористого углеродного материала

2.2.1 Замедленное коксование тяжелых нефтяных остатков

Экспериментальные исследования по получению нефтяного кокса из исследуемых видов тяжелого нефтяного сырья были выполнены на лабораторной установке замедленного коксования, представленной на рисунке 2.2.

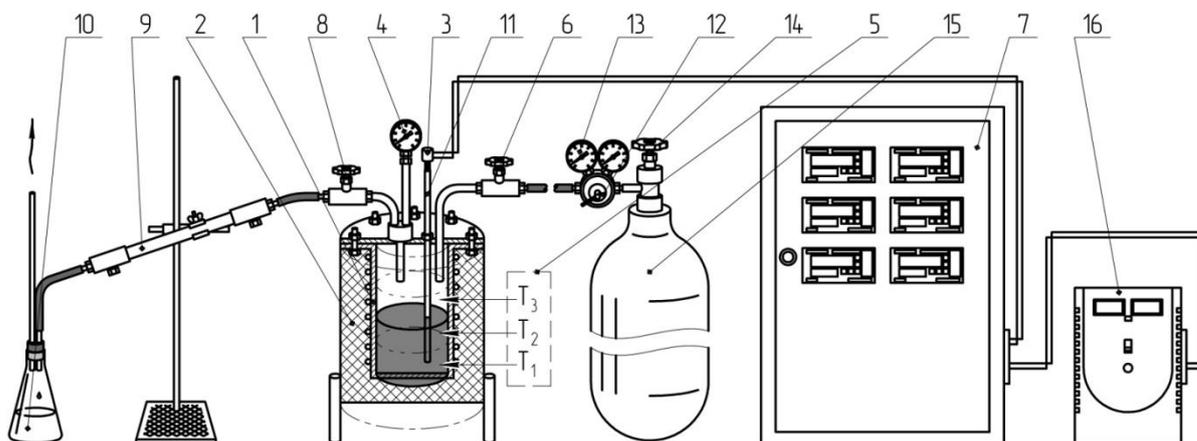


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема лабораторной установки замедленного коксования:

- 1 - реактор коксования; 2 - теплоизолятор; 3 - термопары верхнего и нижнего слоя реактора;
 4 - манометр ректорный; 5 - три зоны нагрева; 6 - игольчатый клапан опрессовки;
 7 - электрический блок управления; 8 - игольчатый клапан реактора; 9 - теплообменник двухтрубный водяной; 10 - ресивер дистиллята; 11 - карман термопары; 12 - азотный редуктор;
 13 - манометр опрессовочный; 14 - клапан опрессовки; 15 - баллон с азотом для продувки и опрессовки; 16 - стабилизатор напряжения

Замедленное коксование исследуемых видов тяжелого нефтяного сырья проводилось на лабораторной установке при температуре коксования 500 °С и давлении от 2.5 до 4.5 атм. В реактор коксования загружают исходное сырье в количестве не более 2/3 от объема реактора во избежание переброса коксуемой массы в продуктивную емкость. Затем реактор герметично закрывают и перемещают в печь. Две термопары помещают в аксиально расположенный в крышке специальный карман, таким образом, чтобы первая фиксировала температуру низа коксующегося слоя, а вторая верха реакционной зоны. Нагрев реактора проводят со скоростью 1–2 °С до заданной температуры, время коксования составляло 8–10 ч. Давление в реакторе поддерживалось образующимися в результате реакции газо-жидкостными продуктами, избыток которых удаляли через клапан вывода газо-жидкостной продуктовой смеси.

После окончания изотермического режима давление в системе постепенно стравливали и останавливали нагрев. Разбор установки начинали после охлаждения реактора до комнатной температуры. Массу полученного кокса определяли по разнице массы реактора до и после процесса коксования. Также определяли массу дистиллятов в конической колбе-приемнике и по разнице масс сырья, твердых и жидких продуктов коксования определяли количество образующихся газов.

Для дальнейших исследований весь полученный нефтяной кокс измельчали на планетарной шаровой мельнице Fritsch и просеивали через сито 125 мкм на лабораторном виброгрохоте Retsch AS 200.

2.2.2 Активация нефтяного кокса

На основании литературного обзора было установлено, что щелочная активация углеродных материалов приводит к наибольшему развитию пористости и удельной площади поверхности. Поэтому в данном исследовании использовали активацию соединениями щелочных металлов.

Для установления закономерностей изменения физико-химических свойств активированных углеродных материалов экспериментальные исследования по активации нефтяного кокса включали в себя две серии.

В первой серии изучалось влияние характеристик исходного нефтяного кокса, зависящих от вида тяжелых нефтяных остатков из которых они получены и технологических параметров коксования, на качество получаемого пористого углеродного материала. Для этого 5 г нефтяного кокса смешивались в тигле с 15 г КОН. Полученную смесь переносили в муфельную печь Nabertherm LHT 08/17 и нагревали в токе азота 100 мл/мин до 750 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Образцы выдерживали при конечной температуре 1 ч и затем охлаждали до комнатной температуры в токе азота. Промывку осуществляли сначала 1 М HCl, затем

дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод. Полученные образцы сушили при 120 °С 3 ч.

Во второй серии экспериментов изучали влияние активирующего агента на качество получаемого пористого углеродного материала. В качестве исходного сырья использовали нефтяной кокс, полученный из гудрона при 2.5 атм, а в качестве активирующего агента использовали КОН, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃ и NaHCO₃. Активацию проводили при тех же условиях, что и для первой серии экспериментов.

2.3 Методы определения состава и показателей качества нефтяного кокса

2.3.1 Метод определения стандартизированных физико-химических свойств

Влажность кокса определяли по ГОСТ 27589-91 «Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе» [12]. Сущность метода заключается в нагреве образца кокса при 190–210 °С до постоянной массы. По разности масс до и после нагрева определяют влажность кокса. Для проведения опыта использовали сушильный шкаф ES-4620 от группы компаний «Экрос».

Насыпную плотность коксов определяли по ГОСТ 25927-95 «Кокс. Метод определения насыпной плотности в малом контейнере» [11]. Для этого в предварительно взвешенную емкость известного объема насыпали кокс и осторожно выравнивали его верхнюю поверхность. Определяли массу контейнера с коксом и вычисляли насыпную плотность.

Действительную и кажущуюся плотности кокса, а также его пористость, определяли по ГОСТ 10220-82 «Кокс. Методы определения действительной относительной и кажущейся относительной плотности и пористости» [8]. Действительную плотность определяли пикнометрическим методом в термостате LOIP LB-217 при 20 °С, кажущуюся плотность определяли по массе вытесненной воды из емкости заданного объема. Пористость образцов в процентах рассчитывали по разнице действительной и кажущейся плотностей.

Зольность кокса определяли по ГОСТ 11022-95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности» [9]. Сущность метода заключается в сжигание кокса в муфельной печи LOIP LF-15/13-V2 при температуре 815 °С и выдерживание при конечной температуре до постоянной массы. Зольность кокса определяют по массе остатка после прокаливании.

Выход летучих веществ для коксов определяли по ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ» [13]. Сущность метода заключается в нагреве навески кокса в атмосфере азота при 900 °С 7 мин в муфельной печи Nabertherm LHT 08/17. Выход летучих веществ в процентах рассчитывали по убыли массы навески после нагрева.

2.3.2 Определение элементного состава

Массовые доли микроэлементов в нефтяных коксах до и после активации определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном

спектрометре Shimadzu EDX-7000P со следующими параметрами: максимальный ток 3 мА; максимальное напряжение 30 кВ; максимальная высота пробы 40 мм; от Na до U. Количественное определение микроэлементов проводили методом добавки 1 мг СаО в навеску кокса 1 г. Расчет проводили по формуле (2.1) [144]:

$$\omega_{\text{эл}} = \frac{\omega_{\text{эл}}^{\text{пр}}}{\omega_{\text{Са}}^{\text{пр}}} \cdot \frac{m_{\text{Са}}}{m_{\text{кокс}}} \quad (2.1)$$

где $\omega_{\text{эл}}$ – массовая доля элемента в образце, %; $m_{\text{Са}}$ – масса добавки СаО, г; $m_{\text{кокс}}$ – масса кокса, взятая для анализа, г; $\omega_{\text{эл}}^{\text{пр}}$ – массовая доля элемента в анализируемой пробе, определенная на приборе, %; $\omega_{\text{Са}}^{\text{пр}}$ – массовая доля кальция в анализируемой пробе, определенная на приборе, %.

Массовые доли С, N, H в процентах определяли на CNH-анализаторе LECO CHN628. Содержание кислорода определяли путем вычитания из 100 % массовых долей других определенных в коксе элементов.

2.3.3 Определение морфологии поверхности и размера частиц

Морфология коксов была исследована на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN. Электронно-микроскопические изображения частиц образцов получали во вторичных электронах (SE) в режиме сканирования Resolution. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ, ток эмиссии – 120 мкА. Исходные порошки нефтяного кокса наносили на углеродный скотч, после чего проводили съемку.

Средний радиус частиц нефтяного кокса был определен на лазерном анализаторе частиц «МикроСайзер – 201С».

2.3.4 Рентгеноструктурный анализ кристалличности

Для определения структуры коксов до и после активации проводили рентгеноструктурный анализ образцов на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 Shimadzu (CuK α -излучение, 2.7 кВт), при больших временах накопления (2с) и шаге сканирования 0.02°. Асимметричные рефлексы нефтяных коксов были разложены на пики, профиль которых описывается Гауссианом с максимумом на углах 2θ , характеризующих определенные структурные составляющие образцов.

Для подробной оценки тонкой структуры нефтяных коксов рентгеноструктурным методом в данной работе были рассчитаны межплоскостные расстояния по величине дифракционных максимумов (002) и (100), а также размеры области когерентного рассеяния в направлениях осей «с» (средняя высота кристаллитов L_c) и «а» (средний диаметр гексагональных слоев L_a). Для определения межплоскостного расстояния (d_{002} и d_{100}) в Å полученных исходных и активированных образцов нефтяного кокса расчет проводили согласно уравнению Вульфа-Брэгга (2.2) [56, 176]:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (2.2)$$

где $\lambda = 1.5406$ – длина волны рентгеновского излучения для $\text{CuK}\alpha$, Å; θ – угол дифракции Брэгга, рад.

Средний линейный размер кристаллитов L_c и L_a определяли в Å по уравнению Шерера (2.3) [152]:

$$L_c = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta_{002}} \cos \theta_{002} \text{ и } L_a = \frac{1.84 \cdot \lambda}{\beta_{100}} \cos \theta_{100} \quad (2.3)$$

где 0.89 или 1.84 – постоянная Шерера, которая для коксов условно установлена одинаковой для единообразия в опубликованных результатах [66, 85]; β – ширина дифракционной линии на половине высоты максимума (в рад) за вычетом аппаратной ширины пика $b = 0.14$.

2.3.5 Определение удельной площади поверхности и объема пор

Определение удельной площади поверхности и объема пор для полученных коксов осуществляли по методу БЭТ на сорбтометре NOVA3200e фирмы Quantachrome. Перед началом испытания образцы дегазировались под вакуумом при 200 °С в течение 6 ч. Затем снимали кривую адсорбции азота в дозированном режиме с повышением давления с программной фиксацией накопления объема азота в порах навески определенных размеров, на основании которой рассчитывали распределение пор по размерам в объеме образца.

2.3.6 ИК-спектроскопия нефтяного кокса

ИК-спектры коксов снимали на инфракрасном спектрометре с преобразованием Фурье Shimadzu IRAffinity-1. Для проведения исследований 15 мг нефтяного кокса смешивали с 500 мг KBr и перемешивали в ступке до получения однородной смеси. Затем отбирали 250 мг смеси и прессовали при давлении 0.55 МПа. Полученная таблетка помещалась в ИК-спектрометр для получения спектра образца. Спектры были получены относительно KBr.

2.4 Сорбционные характеристики активированного нефтяного кокса

2.4.1 Сорбция этилового спирта на углеродном материале

Для проведения процесса сорбции использовали активированный нефтяной кокс, полученный из гудрона при давлении замедленного коксования 2.5 атм. Углеродный материал предварительно сушили в сушильном шкафу Binder при 120 °С в течение 3 ч.

Сорбцию этилового спирта проводили в конических колбах на 100 мл при соотношении жидкой и твердой фаз 30:1 по массе. В коническую колбу помещали 1 г углеродного материала и 30 г раствора спирта известной концентрации от 2.5 до 40 об. %. Колбу закрывали пробкой и отправляли в шейкер-инкубатор GFL-302 для проведения сорбции при температуре от 12 до 27 °С со скоростью перемешивания от 20 до 150 об/мин. Для достижения равновесия процесс

сорбции проводили в течение 2 ч. После завершения сорбционного процесса углеродный материал отфильтровывали от раствора с помощью бумажного фильтра «синяя лента».

Концентрацию спирта в исходном растворе и в растворе после сорбции определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-5000» с пламенно-ионизационным детектором по методу внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали пропанол-1. Для проведения анализа готовили раствор 1 мл раствора спирта с 0.05 мл пропанола-1, записывали массы веществ и рассчитывали массовую долю пропанола-1 в смеси по формуле (2.4):

$$\omega_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{пр}} + m_{\text{эт}}} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

где $\omega_{\text{пр}}$ – массовая доля пропанола в смеси, %; $m_{\text{пр}}$ – масса пропанола, добавленного к смеси, г; $m_{\text{эт}}$ – масса раствора этанола, г.

Концентрацию этанола в смеси при известной концентрации пропанола-1 определяли по градуировочному графику. Исследования проводили на капиллярной колонке Agilent Technologies DB-1 122-10A при температуре 50 °С и расходе газа-носителя (He) 1 мл/мин.

Сорбционная емкость углеродного материала рассчитывалась по уравнению (2.5):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{\infty}) \cdot V}{m} \quad (2.5)$$

где C_0 – начальная концентрация спирта в водном растворе, моль/л; C_{∞} – равновесная концентрация спирта в водном растворе, моль/л; V – объем раствора, взятого для сорбции, мл; m – масса сорбента, г.

2.4.2 Сорбция углекислого газа на углеродном материале

Для проведения процесса сорбции использовали активированный нефтяной кокс, полученный из гудрона при давлении замедленного коксования 2.5 атм. Углеродный материал предварительно сушили в сушильном шкафу Binder при 120 °С в течение 3 ч.

Сорбцию углекислого газа проводили в банках объемом 250 мл с плотно прилегающей резиновой крышкой. В банку помещали 2 г углеродного материала и с помощью шприца необходимый объем CO_2 от 5 до 150 мл. Предварительно из банки отбирали эквивалентный объем воздуха, чтобы поддерживать постоянное давление в системе. Сорбцию проводили при температуре от -11 до 23 °С в холодильнике NORD. Для изучения влияния скорости перемешивания на сорбционный процесс в холодильник также помещали шейкер «Экоприбор». Скорость перемешивания изменяли от 0 до 300 об/мин.

Концентрацию CO_2 в исходной смеси и в смеси после сорбции определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-5000» с детектором по теплопроводности. Исследования проводили на насадочной колонке, заполненной цеолитом NaX, при температуре

80 °С и расходе газа-носителя (He) 25 мл/мин. Концентрацию CO₂ рассчитывали по градуировочному графику. Сорбционную емкость углеродного материала рассчитывали аналогично формуле 5.

2.4.3 Термодинамический расчет сорбционного процесса

Для расчета термодинамических величин сорбции на углеродных материалах чаще всего применяют модели Ленгмюра, Темкина, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича [52, 62, 134]. Модель Ленгмюра основана на рассмотрении монослоя адсорбата на поверхности адсорбента и не учитывает объёмную сорбцию в микропорах активированного кокса [68]. Для описания адсорбции в микропорах разработана теория объемного заполнения микропор Дубинина-Радушкевича [60, 82]. Модель Фрейндлиха учитывает сорбцию на неоднородной поверхности. Коэффициент n является мерой отклонения адсорбции от линейности. Если $n < 1$, это означает, что адсорбция модифицирует сорбент таким образом, что увеличивает сорбционную способность, например, образуя новые адсорбционные центры. В данном случае имеет место химическая сорбция. Однако, когда $n > 1$ адсорбционная связь становится слабой, и значение сорбционной емкости значительно изменяется при небольших изменениях концентрации. В этом случае имеет место физическая адсорбция [52, 91]. Модель Темкина учитывает неоднородность поверхности сорбента и взаимодействие адсорбат-адсорбат, что имеет место в микропорах сорбента [68]. Математическое описание моделей представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Математические модели для описания термодинамического равновесия процесса сорбции [44, 59, 68]

Модель	Нелинейная форма	Линейная форма
Ленгмюр	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K_L X}{1 + K_L \cdot X}$ <p>где Γ и Γ_{∞} - сорбционная емкость при мольной доли адсорбтива X и максимальная, моль/кг; X – мольная доля адсорбтива в растворе после сорбции; K_L – константа Ленгмюра</p>	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{X}$
Фрейндлих	$\Gamma = K_F \cdot X^{1/n}$ <p>где K_F и n – константы Фрейндлиха</p>	$\lg \Gamma = \lg K_F + \frac{1}{n} \cdot \lg X$
Темкин	$\Gamma = \frac{RT}{A_T} \cdot \ln(K_T \cdot X)$ <p>где R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/моль·К; T – температура, К; K_T и A_T – константы Темкина</p>	$\Gamma = \frac{RT}{A_T} \cdot \ln K_T + \frac{RT}{A_T} \cdot \ln X$
Дубинин-Радушкевич	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot e^{-K_{DR} \cdot \varepsilon^2}$ <p>где $\varepsilon = RT \cdot \ln(1 + \frac{1}{X})$; K_{DR} – константа Дубинина-Радушкевича</p>	$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{\infty} - K_{DR} \cdot \varepsilon^2$

Соответствие моделей экспериментальным данным определяли по значению коэффициента корреляции R^2 при построении графика в линейной форме.

Энергию Гиббса (ΔG , кДж/моль), рассчитывали по уравнению (2.6):

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p \quad (2.6)$$

где K_p – константа равновесия.

Энтальпию сорбции (ΔH , кДж/моль) находили по уравнению изобары (2.7):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.7)$$

В узком интервале температур (порядка несколько десятков градусов) тепловой эффект химической реакции (ΔH) не зависит от температуры. Поэтому, после интегрирования уравнения (2.7) получим (2.8):

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.8)$$

Согласно уравнению (2.8), угловой коэффициент зависимости $\ln K_p$ от $1/T$ равен $-\frac{\Delta H}{R}$.

Активности этилового спирта в водной фазе (a_A) были рассчитаны по формуле (2.9):

$$a_A = x_A \cdot \gamma_A \quad (2.9)$$

где x_A – мольная доля, γ_A – рациональный коэффициент активности

Коэффициенты активности γ_A были определены по модифицированной модели UNIFAC [171], которая хорошо описывает водные растворы спиртов. Расчет проводили с использованием программного обеспечения [64].

Фугитивность газов для сорбции CO_2 не была рассчитана, поскольку при низком давлении свойства реального газа совпадают со свойствами идеального.

Молекулярная масса кокса была рассчитана по формуле (2.10)

$$M = \sum \omega_i M_i \quad (2.10)$$

где ω_i – массовая доля элемента в смеси, M_i – молекулярная масса элемента, г/моль.

Молекулярная масса кокса, рассчитанная по уравнению (2.10), использовалась для расчета мольной доли этилового спирта в фазе «сорбент» (2.11):

$$[\bar{A}] = \frac{v_A \cdot M}{m} \quad (2.11)$$

где v_A – количество этилового спирта, сорбировавшегося на активированном нефтяном коксе, моль; m – масса сорбента, г.

2.4.4 Кинетический расчет сорбционного процесса

Сорбционный процесс является довольно сложным, так как включает несколько стадий [105, 110, 162]:

- массоперенос адсорбата из объема раствора на внешнюю поверхность адсорбента;
- внутренняя диффузия адсорбата к местам сорбции;
- непосредственно сорбция.

Наличие нескольких стадий затрудняет кинетический расчет процесса сорбции, однако предложено несколько моделей, основанных на том, что одна из стадий является лимитирующей [103, 124, 142]. Используя эти модели, можно прояснить механизм сорбции.

Наиболее часто в литературе для описания кинетики сорбции используют уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а также модели Вебера-Морриса и Вермюлена для внутренней диффузии и Бойда для внешней диффузии [40, 76, 136].

Модель псевдо-первого порядка предполагает, что скорость сорбционного процесса зависит только от концентрации адсорбтива [142]. Данная модель не может точно описать механизм сорбции и работает только при значениях адсорбции далеких от предельной адсорбции (2.12) [142, 147]:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty}(1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2.12)$$

где k_1 – константа скорости адсорбции, мин^{-1} ; t – время, мин.

В линейной форме модель псевдо-первого порядка записывается следующим образом (2.13):

$$\ln(\Gamma_{\infty} - \Gamma) = \ln\Gamma_{\infty} - k_1 t \quad (2.13)$$

Модель псевдо-второго порядка предполагает зависимость скорости сорбции не только от концентрации адсорбтива, но и от количества свободных адсорбционных центров на поверхности сорбента. Она также не дает информации о механизме процесса, однако способна описывать кинетику реакций, для которых поверхностная реакция не является единственной лимитирующей стадией процесса [130, 142]. Математическое выражение модели псевдо-второго порядка (2.14):

$$\Gamma = \frac{k_2 \cdot \Gamma_{\infty}^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot \Gamma_{\infty} \cdot t} \quad (2.14)$$

где k_2 – константа скорости адсорбции, $\text{кг}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$.

В линейной форме (2.15):

$$\frac{t}{\Gamma} = \frac{1}{k_2 \cdot \Gamma_{\infty}^2} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} t \quad (2.15)$$

Для описания механизма сорбции применяют модели Вебера-Морриса и Бойда. Модель Вебера-Морриса разработана для описания внутренней диффузии (2.16) [76, 105, 147]:

$$\Gamma = \beta_{int}\sqrt{t} + A \quad (2.16)$$

где β_{int} – коэффициент массопереноса, моль/(кг·мин^{1/2}); A – константа, связанная с толщиной диффузионного слоя, моль/кг.

Если внутренняя диффузия является единственной лимитирующей стадией процесса коэффициент A будет равен нулю. В противном случае внешняя диффузия также оказывает влияние на скорость сорбционного процесса [147].

Для расчета эффективного коэффициента внутренней диффузии используют уравнение Вермюлена (2.17) [110]:

$$\ln\left(\frac{1}{1-F^2}\right) = \frac{\pi^2 \cdot D_{int} \cdot t}{r^2} \quad (2.17)$$

где D_{int} – эффективный коэффициент внутренней диффузии, м²/с; r – средний радиус частиц адсорбента, м; F – соотношение величин адсорбции и предельной адсорбции (2.18):

$$F = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \quad (2.18)$$

Для описания внешней диффузии используют модель Бойда (2.19) [147]:

$$\ln(1-F) = -\frac{3 \cdot D}{r \cdot \delta \cdot Q} \cdot t = -R_b \cdot t \quad (2.19)$$

где D – эффективный коэффициент внешней диффузии, м²/с; δ – толщина диффузионного слоя у поверхности сорбента, м; Q – концентрационная константа равновесия; R_b – константа внешней диффузии, мин⁻¹.

Коэффициент внешней диффузии для сорбции этилового спирта рассчитывали по уравнениям (2.20–2.22) [72]:

$$D = (D_{12}^{\infty})^{x_2} \cdot (D_{21}^{\infty})^{x_1} \cdot \left(\frac{\partial \ln(x_1 \gamma_1)}{\partial \ln x_1}\right)_{T,P} \quad (2.20)$$

$$D_{12}^{\infty} = 8.93 \cdot 10^{-8} \cdot \nu_2^{-\frac{1}{3}} \cdot \nu_1^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)^{0.6} \cdot \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^{0.15} \cdot T \cdot \eta_2^{-1} \quad (2.21)$$

$$D_{21}^{\infty} = 8.93 \cdot 10^{-8} \cdot \nu_1^{-\frac{1}{3}} \cdot \nu_2^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{\nu_1}{\nu_2}\right)^{0.6} \cdot \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^{0.15} \cdot T \cdot \eta_1^{-1} \quad (2.22)$$

где D_{12}^{∞} и D_{21}^{∞} – коэффициенты диффузии спирта (1) в воде (2) и воды в спирте при бесконечном разбавлении, см²/с; ν_1 и ν_2 – молярные объемы спирта и воды соответственно при температуре 293 К, см³/моль; σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение спирта и воды, мН/м; η_1 и η_2 – вязкость спирта и воды, мПа/с; x_1 и x_2 – мольные доли спирта и воды в растворе соответственно; γ_1 – коэффициент активности спирта.

Для воды в качестве растворенного вещества применяют следующие значения для расчетов: $\nu_2 = 37.4$ см³/моль и $\sigma_2 = 62.6$ мН/м [72].

Для CO_2 коэффициент внешней диффузии рассчитывали по уравнению (2.23) [72]:

$$D = \frac{0.00143 \cdot T^{1.75} \cdot (M_1^{-1} + M_2^{-1})^{1/2}}{P \cdot \sqrt{2} \cdot [(\sum \Delta_{V1})^{1/3} + (\sum \Delta_{V2})^{1/3}]^2} \quad (2.23)$$

где M_1 и M_2 – молярные массы CO_2 и воздуха соответственно, г/моль; P – давление, бар; $\sum \Delta_{V1}$ и $\sum \Delta_{V2}$ – диффузионный объем, который можно оценить по вкладам структурных групп

Диффузионные объемы для CO_2 и воздуха равны 26.9 и 19.7 соответственно [72].

Энергия активации сорбционного процесса была рассчитана по уравнению (2.24) [65, 84, 151]:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2.24)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; D_0 – предэкспоненциальный множитель, $\text{м}^2/\text{с}$; E_a – энергия активации, Дж/моль.

2.5 Выводы к главе 2

В работе над диссертацией использовался комплекс независимых аналитических методов анализа. Состав и структура нефтяного кокса до и после активации были определены методами рентгенофлуоресцентного анализа, CNH-анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии. Удельная площадь поверхности была определена по методу БЭТ.

Концентрацию адсорбтива в смеси определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-5000». Полученные данные использовались для расчета кинетики и термодинамики сорбции в жидкой и газовой фазе.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена корректным применением методов математической обработки информации, непротиворечивостью полученных результатов, соответствием полученных данных литературным источникам, апробацией основных результатов диссертационного исследования в публикациях автора и выступлениях на научных конференциях.

ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА «НЕФТЯНЫХ СОРБЕНТОВ»

3.1 Влияние состава сырья и параметров замедленного коксования на физико-химические свойства нефтяного кокса

3.1.1 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на выход нефтяного кокса

В процессе замедленного коксования, кроме нефтяного кокса, который использовался для дальнейших исследований, были получены углеводородный газ и сумма дистиллятов. Из дистиллятов были выделены бензиновая (начало кипения – 180 °С) и газойлевая (180 °С – конец кипения) фракции. Материальный баланс опытов по коксованию с учетом потерь приведен на рисунке 3.1.

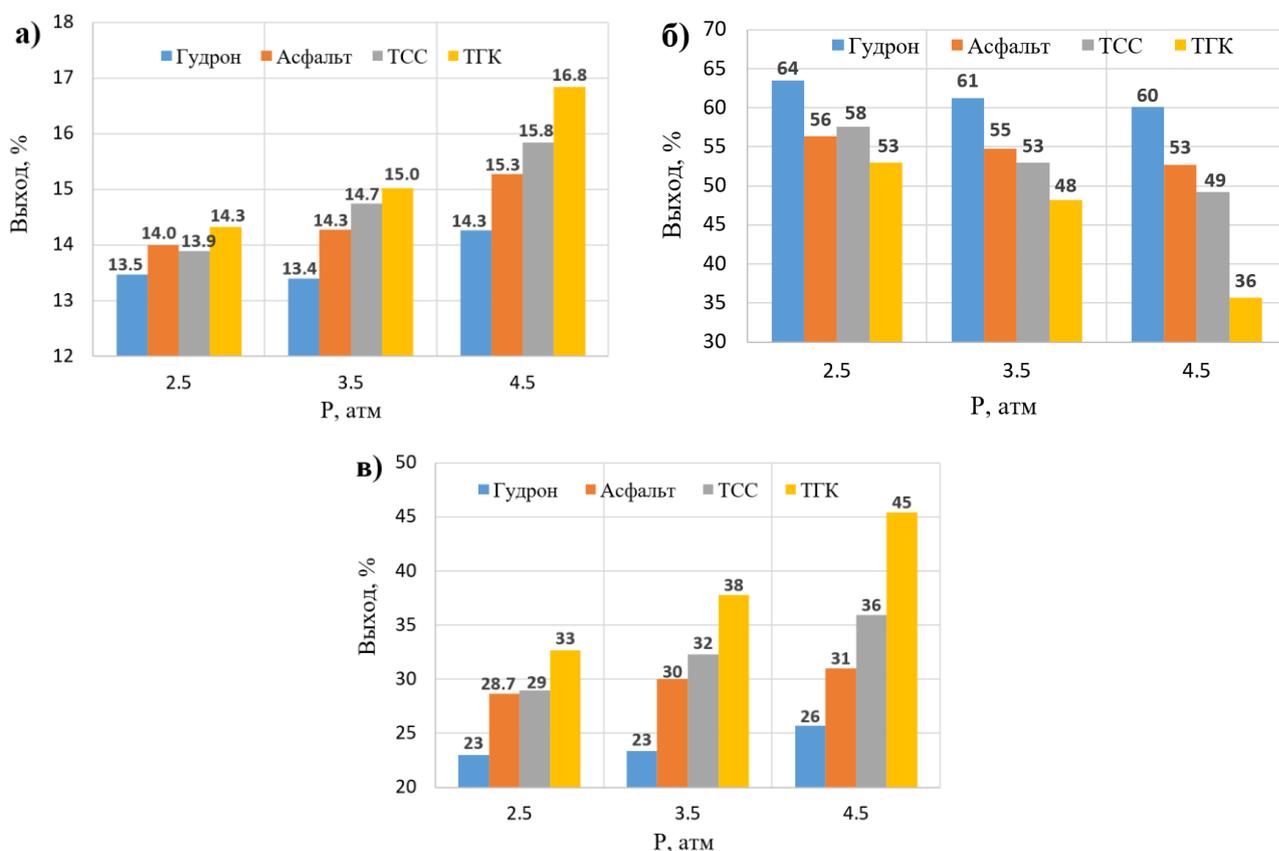


Рисунок 3.1 – Материальный баланс замедленного коксования для различного вида сырья: а) выход газа и потери, б) выход дистиллятов, в) выход кокса

С увеличением давления замедленного коксования увеличивается выход газа и кокса, но уменьшается выход дистиллятов. Снижение выхода дистиллятов связано с уменьшением выхода газойля, тогда как относительное содержание бензиновой фракции возрастает (рисунок 3.2). Более того, TGC имел самый высокий выход кокса и газа, но самый низкий выход дистиллятных фракций при всех изученных давлениях. Напротив, гудрон имел наименьший выход кокса и газа,

но самый высокий выход дистиллятов. Таким образом, состав сырья оказал значительное влияние на материальный баланс коксования.

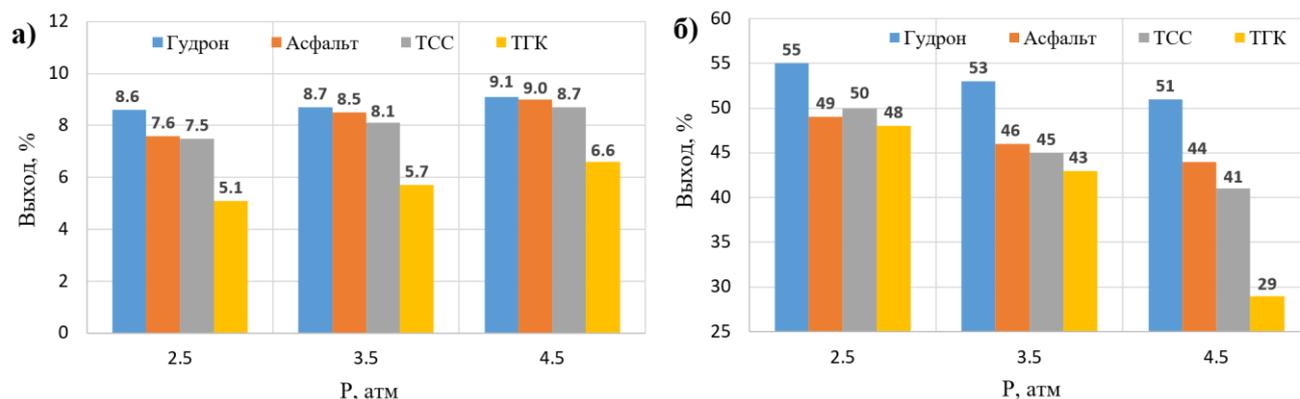
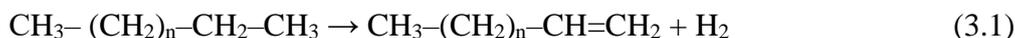


Рисунок 3.2 – Содержание бензиновой (а) и газойлевой (б) фракций в дистиллятах замедленного коксования

Для объяснения влияния состава сырья на материальный баланс коксования необходимо рассмотреть реакции, протекающие в процессе замедленного коксования. Процесс коксования достаточно сложен, поскольку при температуре 500 °С углеводороды подвергаются различным превращениям, которые можно разделить на распад молекул исходного сырья на более мелкие и уплотнение, в результате чего молекулы соединяются в новые более сложные [2, 18].

В реакциях распада участвуют в основном парафиновые и нафтеновые углеводороды. Первые распадаются с образованием алкильных радикалов, которые в свою очередь могут образовывать предельные или непредельные углеводороды (3.1–3.2):



Нафтеновые углеводороды распадаются с разрывом кольца и образованием непредельных углеводородов (3.3–3.4):



Парафины и нафтены непосредственно не участвуют в коксообразовании [2, 18, 31]. Это объясняет самый низкий выход кокса из гудрона, который имел самое высокое содержание парафино-нафтеновой фракции 19 %.

Непредельные углеводороды могут вступать в реакции циклизации, образуя полициклические нафтеновые углеводороды. Они также могут вступать в реакции с аренами с получением полициклических ароматических углеводородов, которые затем уплотняются в

более тяжелые продукты – смолы, асфальтены. Схематически процесс уплотнения углеводородов до асфальтенов представлен на рисунке 3.3.

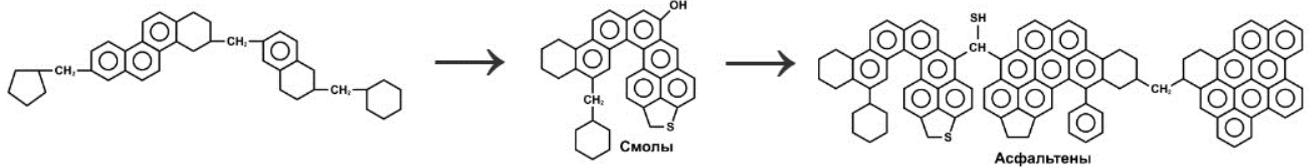


Рисунок 3.3 – Процесс уплотнения углеводородов при коксовании

Ароматические углеводороды в условиях высоких температур весьма устойчивы. Для них характерны реакции конденсации и уплотнения, при этом молекулы соединяются друг с другом или с непредельными углеводородами, образуя смолы и асфальтены, которые являются основными коксообразующими соединениями. Смолы в процессе коксования превращаются в асфальтены, которые затем в результате конденсации и уплотнения превращаются в высокоуглеродистые продукты – карбены и карбоиды. Высокая концентрация ароматических веществ в ТГК 80 % объясняет высокий выход кокса.

Процесс образования кокса происходит за счет протекания последовательных реакций конденсации, дающих продукты с увеличивающейся молекулярной массой по схеме [2, 18, 31]:



При увеличении давления коксования скорость радикально-цепных газофазных реакций распада парафинов и нафтенув увеличивается. При этом увеличивается выход низкомолекулярных газов и легких дистиллятов, а в процесс коксообразования вовлекаются тяжелые газойлевые фракции, поскольку переход их в газовую фазу и удаление из зоны реакции затрудняется [54]. Выход газойлевой фракции уменьшается, что приводит к понижению выхода дистиллятов. Повышение давления также приводит к усилению реакций консолидации ароматических соединений, что приводит к увеличению выхода кокса. Реакции смол и асфальтенов мало зависят от давления системы [18].

Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на выход газа, бензина, газойля и кокса показано на рисунке 3.4. Для изучения влияния состава сырья на выход продуктов коксования были выбраны три группы углеводородов, подвергающихся схожим реакциям в процессе термоллиза: парафино-нафтеновые углеводороды (обозначены парафины), смолы и асфальтены (обозначены смолы) и ароматические и непредельные углеводороды (обозначены ароматика).

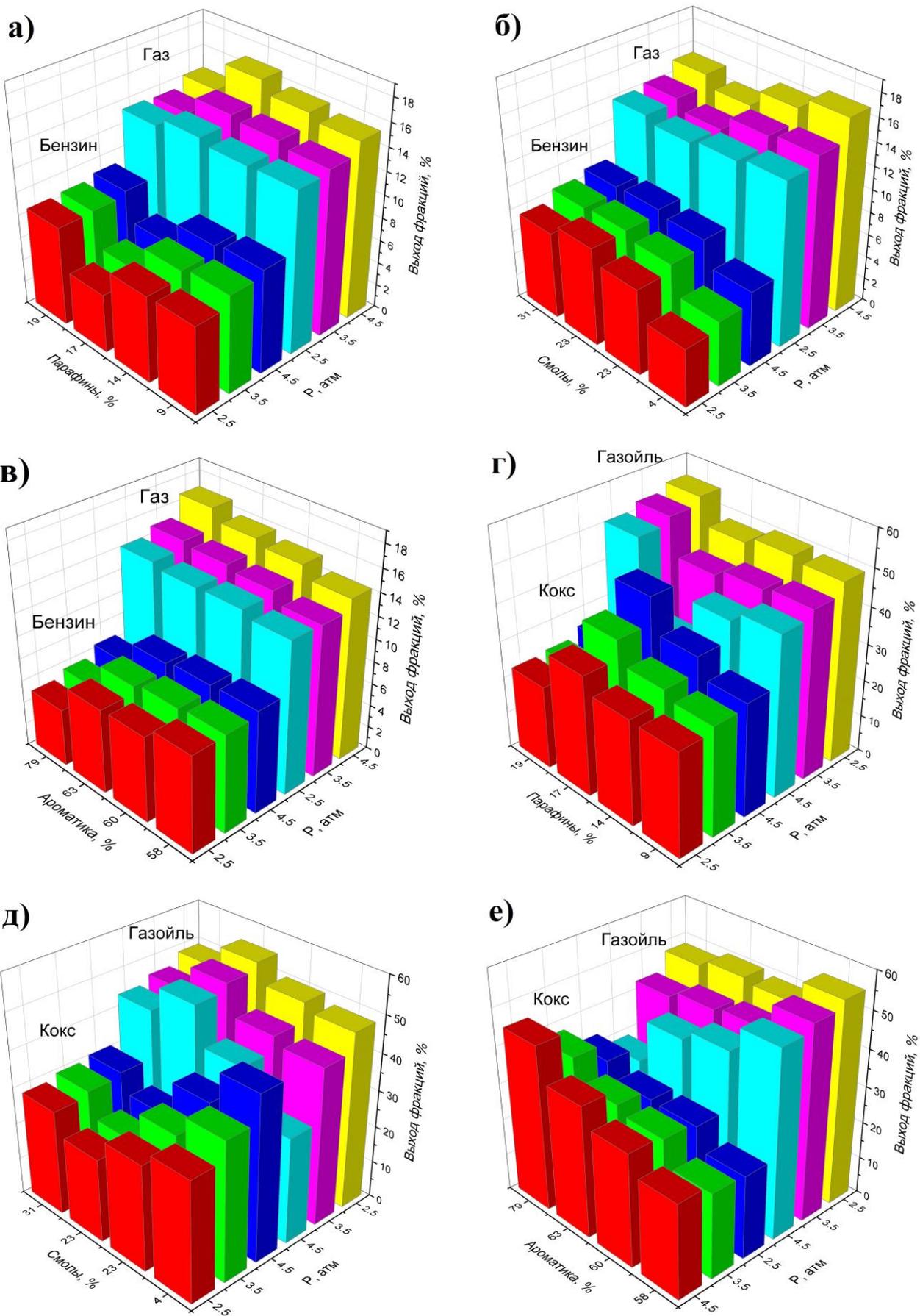


Рисунок 3.4 – Влияние сырья и давления замедленного коксования на выход газа, бензина (а-в) и газойля, кокса (г-е)

С увеличением доли ароматических веществ в нефтяных остатках увеличивается выход газа. Парафины мало влияют на выход газа, а высокий выход газа для ТГК (17 % парафинов) связан с большой ароматичностью данного сырья. Состав сырья не оказывает существенного влияния на выход газа при низком давлении. При давлении 2.5 атм выход газа составил 13.5–14.3 % независимо от состава сырья, тогда как при 4.5 атм выход газа изменяется в более широком диапазоне 14.3–16.8 % в зависимости от состава сырья. Для всех нефтяных остатков повышение давления увеличивает выход газа. Однако это увеличение незначительно для веществ, содержащих большое количество смол и парафинов 14.0–15.3 %, но заметно при коксовании высокоароматического сырья 14.3–16.8 %.

Выход бензина уменьшается с увеличением ароматичности сырья, причем это изменение мало заметно для сырья, содержащего около 20 % смол. Выход бензина низкий при содержании смол 4 % (рисунок 3.4 б) и практически не изменяется при содержании смол больше 20 %. Давление коксования мало влияет на выход бензина для всех видов сырья.

Выход газойля коксования увеличивается с увеличением содержания парафинов и уменьшением ароматичности сырья. Увеличение доли смол в сырье в целом приводит к увеличению выхода газойля, кроме образца ТСС (23 % смол), что может быть связано с его большей ароматичностью, по сравнению с асфальтом и гудроном, с которыми он имеет сопоставимое количество смол. Давление коксования уменьшает выход газойля незначительно для низкоароматического сырья 44–49 %, однако при повышении содержания ароматических соединений в сырье влияние давления становится более заметным 29–48 %.

Выход кокса практически не зависел от содержания парафинов. Более высокий выход кокса для ТГК (17 % парафинов) связан с его высокой ароматичностью. Ароматические углеводороды и смолы способствовали косообразованию. При сравнении образцов с примерно равной ароматичностью (гудрон и асфальт) увеличение содержания смол приводит к увеличению выхода кокса. Для высокоароматического сырья данная корреляция отсутствует, поскольку ароматические соединения вносят существенный вклад в коксообразование. Увеличение давления увеличивает выход кокса, особенно для ароматического сырья.

Увеличение доли ароматических веществ и уменьшение доли смол и предельных углеводородов приводит к увеличению выхода кокса и газа, но уменьшает выход дистиллятных фракций, что соответствует ряду:



В этом же направлении возрастает влияние давления на выход кокса. При относительно небольшом содержании аренов и сопоставимом количестве смол и предельных углеводородов влияние давления незначительно. По мере снижения количества парафиново-нафтеновой и смолистой составляющих возрастает влияние давления на выход продуктов. Таким образом,

подтверждается, что давление незначительно влияет на выход кокса при использовании в качестве сырья тяжелых нефтяных остатков с большим содержанием смол и асфальтенов [54].

3.1.2 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на удельную площадь поверхности и пористость нефтяного кокса

Изотермы сорбции N_2 на нефтяных коксах, полученных из различного сырья при давлении 2.5, 3.5 и 4.5 атм представлены на рисунке 3.5. Изотермы сорбции не имеют гистерезиса и относятся к типу II по номенклатуре ИЮПАК, которые соответствуют непористым или макропористым материалам [100, 109]. Сорбция азота на нефтяных коксах уменьшается с повышением давления коксования для образцов, содержащих большое количество смол (гудрон и асфальт), однако для высокоароматизированного сырья (ТСС и ТГК) сорбция азота не зависит от давления коксования. Давление коксования, по-видимому, не оказывает влияния на удельную площадь поверхности коксов, полученных из высокоароматизированного сырья.

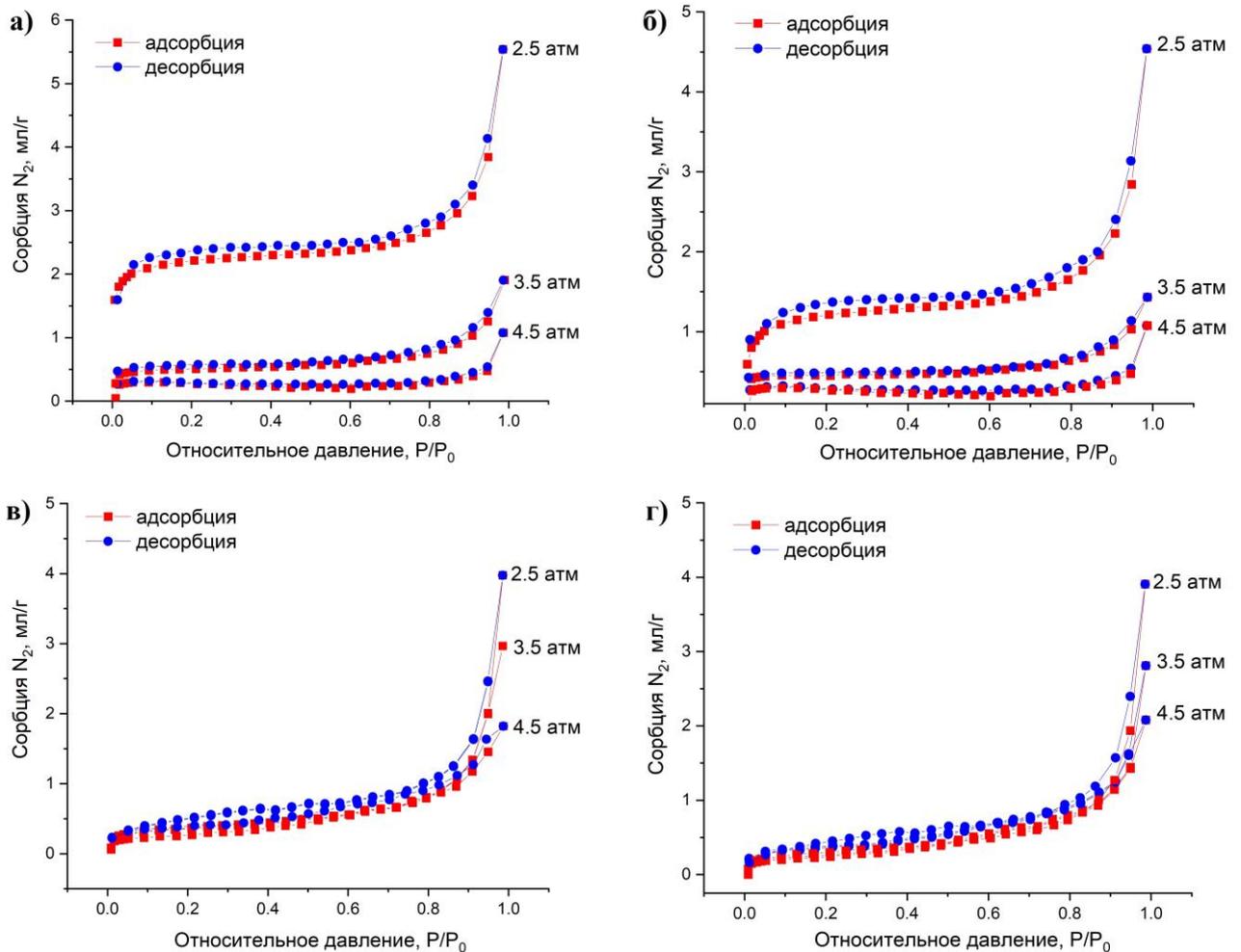


Рисунок 3.5 – Изотермы сорбции N_2 на нефтяных коксах из гудрона (а), асфальта (б), ТСС (в) и ТГК (г)

Удельные площади поверхности и пористости нефтяных коксов представлены в таблице 3.1. Максимальное значение удельной площади поверхности составило $6 \text{ м}^2/\text{г}$ для кокса,

полученного из гудрона при 2.5 атм. Полученные значения являются довольно низкими, таким образом, использование нефтяного кокса в качестве сорбента без дополнительной обработки не представляется возможным. Учитывая погрешность измерения удельная площадь поверхности всех коксов одинакова и равна 1–2 м²/г, за исключением двух, полученных из гудрона и асфальта при 2.5 атм.

Давление коксования не оказывает влияния на удельную площадь поверхности образцов с высоким содержанием ароматических углеводородов, но в случае сырья с высоким содержанием смол и парафинов (гудрон и асфальт) увеличение давления приводит к уменьшению удельной площади поверхности.

Сырье с высокой долей смол и парафинов позволяет получить кокс с большей удельной площадью поверхности. Ароматические соединения, напротив, не приводят к развитию удельной площади поверхности.

Таблица 3.1 – Удельная площадь поверхности нефтяных коксов

Сырье	Давление, атм	$S_{уд}$, м ² /г	Пористость, %
Гудрон	2.5	6±1	52±1
	3.5	2±1	53±1
	4.5	1±1	54±1
Асфальт	2.5	5±1	48±1
	3.5	3±1	53±1
	4.5	2±1	55±1
ТСС	2.5	1±1	53±1
	3.5	1±1	52±1
	4.5	1±1	51±1
ТГК	2.5	1±1	55±1
	3.5	1±1	55±1
	4.5	2±1	55±1

Пористость нефтяного кокса составила 46–55 %. Влияние давления и состава сырья на пористость нефтяного кокса показано на рисунке 3.6. Давление не оказывает заметного воздействия на пористость для всех образцов, кроме образца с самым высоким содержанием смол и самым низким содержанием парафинов (асфальт). При низком давлении парафины и нафтены легче переходят в газовую фазу, таким образом образующийся твердый продукт практически не имеет в своей структуре непредельных углеводородов, которые затем в результате реакций разложения могут покинуть его поверхность с образованием поровой структуры. При повышении давления парафины дольше задерживаются в жидких продуктах коксования, что

может увеличить пористость кокса. Однако наличие непредельных углеводородов в составе сырья (ТСС) приводит к обратной тенденции: пористость кокса незначительно уменьшается с увеличением давления. Это может быть связано с большим вовлечением непредельных углеводородов в реакции уплотнения с ароматическими соединениями при высоких давлениях, что приводит к более плотной структуре нефтяного кокса.

Пористость нефтяного кокса возрастает с уменьшением количества смол и увеличением ароматичности сырья. По-видимому, реакции конденсации и уплотнения ароматических соединений приводят к развитию пористости нефтяных коксов, тогда как превращение смол, наоборот, приводит к образованию плотной коксовой структуры. Таким образом, сырье с наибольшим содержанием ароматических соединений 79 % и наименьшим содержанием смол 4 % приводит к образованию нефтяного кокса с наибольшей пористостью 55 %.

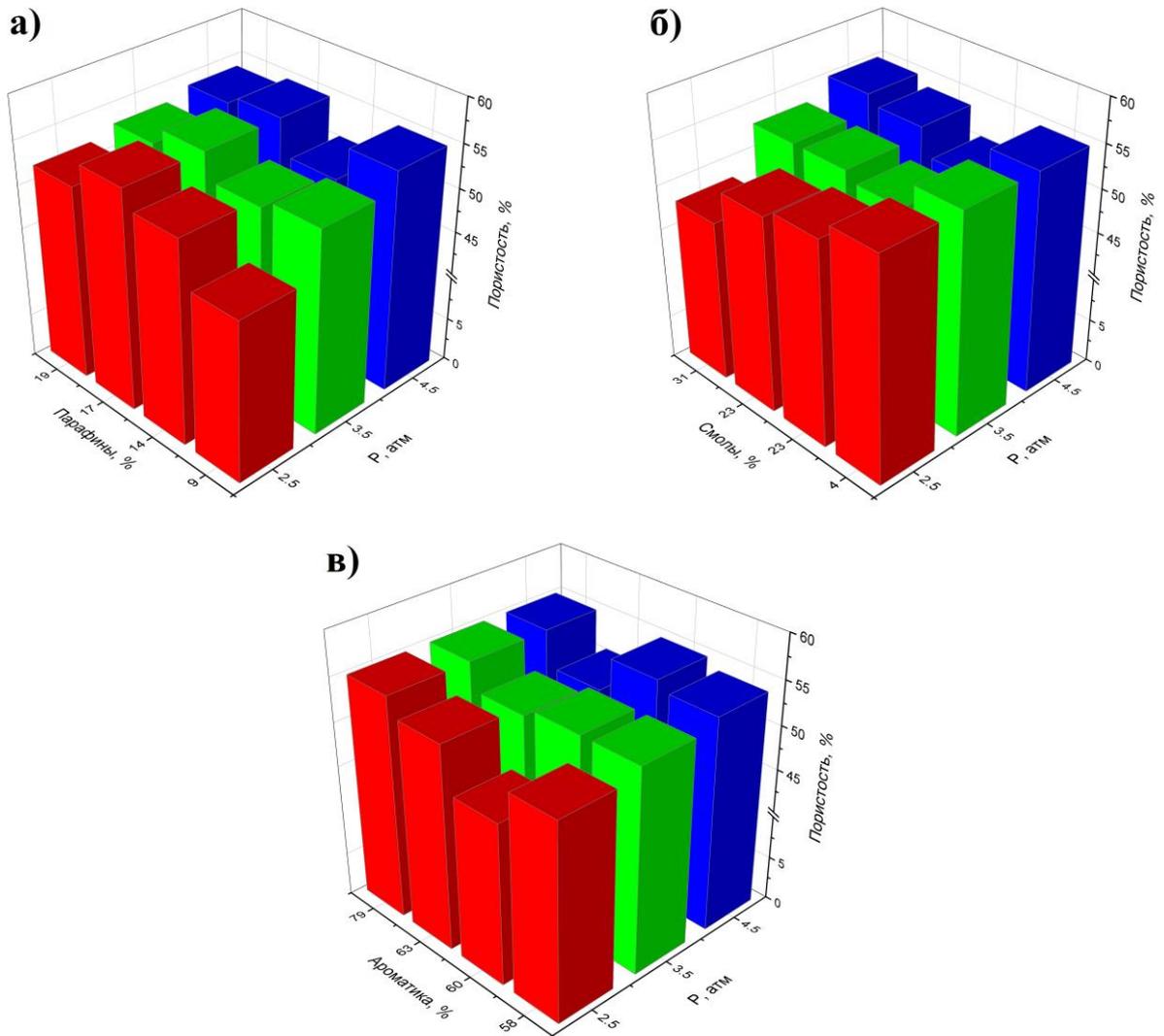


Рисунок 3.6 – Влияние давления и состава сырья замедленного коксования на пористость нефтяного кокса

СЭМ-изображения нефтяных коксов представлены на рисунке 3.7. Полученный нефтяной кокс имеет слоистую структуру, но на поверхности частиц не наблюдается наличие больших пор или трещин, которые могли бы увеличивать удельную площадь поверхности.

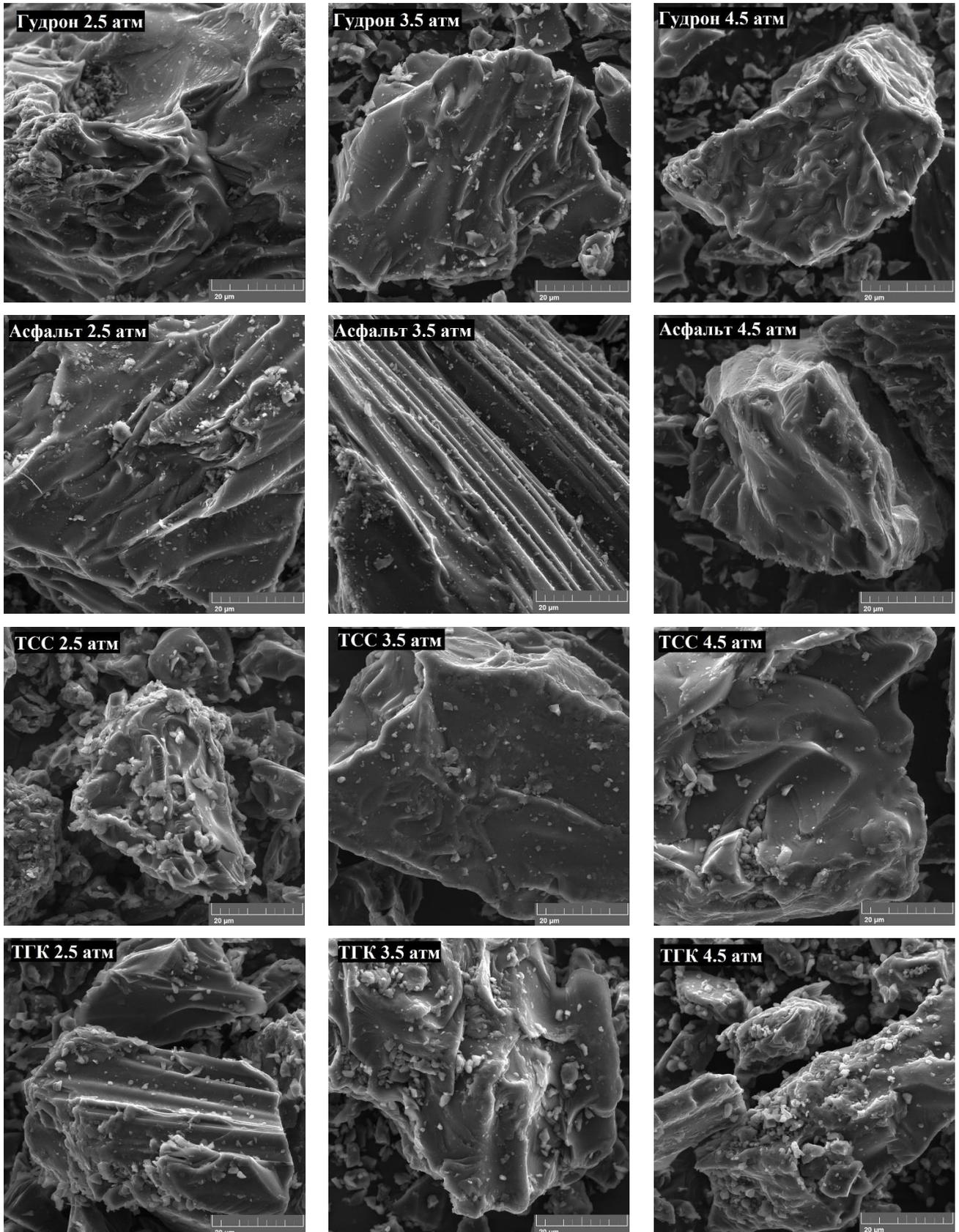


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения нефтяных коксов

Образцы кокса, полученные из сырья, содержащего значительное количество смол и парафино-нафтеновой фракции (гудрон и асфальт), имеют идентичную морфологию, тогда как кокс, полученный из высокоароматизированных остатков (ТГК) имеет на поверхности крупных частиц агломераты из более мелких, что может увеличивать его пористость. Полученные данные согласуются с пористостью материалов.

3.1.3 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на зольность и выход летучих веществ нефтяного кокса

Результаты определения выхода летучих веществ и зольности нефтяных коксов представлены в таблице 3.2. Полученные значения удовлетворяют требованиям ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия» [10].

Таблица 3.2 – Свойства нефтяного кокса, полученного из различного сырья

Сырье	Давление, атм	Выход летучих веществ, %	Зольность, %
Гудрон	2.5	4.6±0.2	0.41±0.2
	3.5	4.0±0.2	0.40±0.2
	4.5	3.5±0.2	0.42±0.2
Асфальт	2.5	4.8±0.2	0.44±0.2
	3.5	4.4±0.2	0.43±0.2
	4.5	4.1±0.2	0.45±0.2
ТСС	2.5	8.5±0.4	0.81±0.4
	3.5	7.6±0.4	0.78±0.4
	4.5	7.8±0.4	0.82±0.4
ТГК	2.5	8.3±0.4	0.49±0.2
	3.5	7.0±0.4	0.44±0.2
	4.5	5.9±0.3	0.45±0.2

Выход летучих веществ нефтяного кокса из гудрона и асфальта составил 3.5–4.8 %, для образцов из ТСС и ТГК – 5.9–8.5 %. Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на выход летучих веществ представлено на рисунке 3.8. С увеличением доли аренов и уменьшением доли смол в сырье выход летучих веществ увеличивается. При равном количестве смол 23 % наибольший выход летучих веществ наблюдается для образца, содержащего большую долю ароматических веществ (ТСС). При примерно равном количестве аренов 60 % (асфальт и гудрон), увеличение количества смол с 23 до 31 % незначительно влияет на выход летучих

веществ. Таким образом, доля ароматических соединений оказывает наибольший вклад в выход летучих веществ нефтяного кокса.

Выход летучих веществ уменьшается с ростом давления, однако это влияние незначительно для всех образцов, кроме высокоароматизированного ТКК, для которого наблюдается падение выхода летучих веществ с 8.3 до 5.9 % при увеличении давления с 2.5 до 4.5 атм. По-видимому, повышение давления приводит к усилению реакций консолидации ароматических соединений, что приводит к их более полному превращению в кокс, и как следствие, уменьшению количества более легких летучих углеводородных соединений, которые могут вносить вклад в выход летучих веществ.

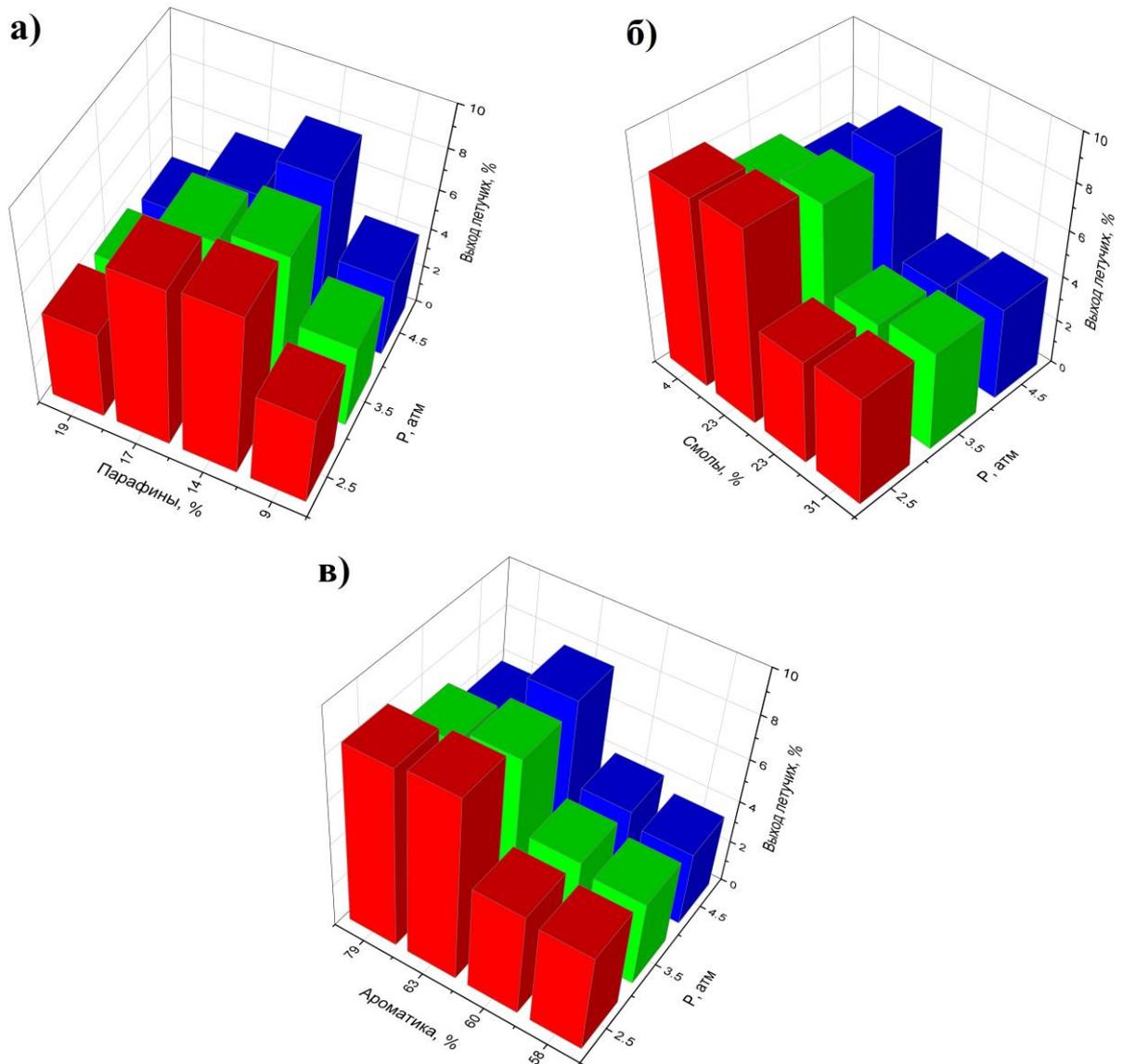


Рисунок 3.8 – Влияние давления и состава сырья замедленного коксования на выход летучих веществ

Наибольшей зольностью 0.78–0.82 % обладают образцы, полученные из сланцевой смолы, поскольку сланцевое сырье обладает большей зольностью, чем нефтяное. Давление коксования

значительно не влияет на зольность продукта, так как она определяется исключительно долей минеральных компонентов в исходном сырье.

3.1.4 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на элементный состав нефтяного кокса

Микроэлементный состав образцов в расчете на 100 г кокса представлен в таблице 3.3. Для образцов, полученных из гудрона и асфальта, содержание серы составляет 1.4–1.8 г, железа 0.1–0.2 г, кальция 0.05–0.01 г. Для образцов, полученных из ТГК и ТСС, содержание серы сильно ниже – 0.1–0.9 г, что делает эти нефтяные остатки более предпочтительным сырьем для получения нефтяного кокса. Для образцов из ТСС, содержание кальция 0.10–0.14 г сильно выше, чем для остальных образцов нефтяного кокса. Также во всех образцах были обнаружены ванадий и никель в количестве менее 0.05 г.

Таблица 3.3 – Микроэлементный состав нефтяного кокса (на 100 г кокса)

Сырье	Давление, атм	Содержание элемента, г		
		S	Fe	Ca
Гудрон	2.5	1.63±0.08	0.18±0.01	0.06±0.01
	3.5	1.85±0.09	0.21±0.01	0.06±0.01
	4.5	1.76±0.09	0.19±0.01	0.03±0.01
Асфальт	2.5	1.82±0.09	0.14±0.01	0.02±0.01
	3.5	1.78±0.09	0.14±0.01	0.03±0.01
	4.5	1.72±0.09	0.13±0.01	0.04±0.01
ТСС	2.5	0.24±0.01	0.10±0.01	0.10±0.01
	3.5	0.39±0.02	0.13±0.01	0.14±0.01
	4.5	0.25±0.01	0.14±0.01	0.09±0.01
ТГК	2.5	0.37±0.02	0.15±0.01	0.01±0.01
	3.5	0.45±0.02	0.10±0.01	0.01±0.01
	4.5	0.56±0.02	0.12±0.01	0.01±0.01

Содержание серы является важным показателем качества нефтяного кокса. Влияние сырья и давления замедленного коксования на содержание серы в нефтяном коксе представлено на рисунке 3.9. Гудрон и асфальт содержат значительно большее количество серы, что связано с ее концентрацией в тяжелых нефтяных остатках в процессе переработки нефти.

При повышении давления замедленного коксования с 2.5 до 3.5 атм содержание серы во всех образцах, кроме асфальта, возрастает. Это может быть связано с большим вовлечением ароматической фракции в процесс коксования при высоком давлении. Арены имеет меньшую

скорость коксования, по сравнению со смолами и асфальтенами, и дольше сохраняет свою пластичность, что облегчает диффузию сернистых соединений за пределы реакционной зоны. При увеличении давления арены быстрее вовлекаются в процесс коксования, что затрудняет диффузию сернистых соединений и они остаются в структуре нефтяного кокса [3, 39]. Дальнейшее увеличение давления не приводит к росту содержания серы в образцах, содержащих около 20 % смол. При переходе от давления 3.5 до 4.5 атм содержание серы для всех образцов снижается, кроме ТГК, который содержит лишь 4 % смол. По-видимому, при высоком давлении арены оказывают незначительное влияние на перераспределение серы в присутствии смол и асфальтенов и ее содержание в коксе может уменьшаться за счет увеличения выхода твердого углеродного продукта в процессе коксования при высоком давлении. Непрерывное увеличение содержания серы для ТГК объясняется высокой ароматичностью сырья, что приводит к более сильному влиянию давления на диффузию сернистых соединений в процессе коксования.

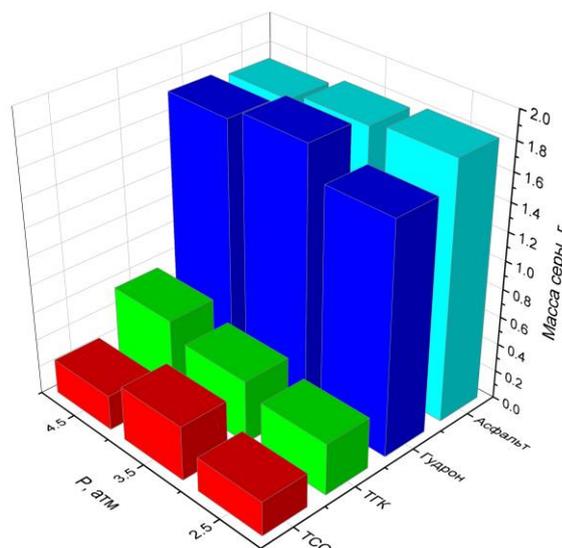


Рисунок 3.9 – Влияние сырья и давления коксования на содержание серы в нефтяном коксе

3.1.5 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на состав нефтяного кокса

ИК-спектры коксов представлены на рисунке 3.10. Полосы поглощения в интервале 3500–3400 см^{-1} связаны с валентными колебаниями ОН-групп, которые определяют содержание влаги в образце. Два пика при ~ 3050 и 2910 см^{-1} соответствуют колебаниям С-Н в ароматических и алифатических соединениях соответственно. Пик при $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям С=C, а три пика при 970, 860 и 740 см^{-1} – к деформационным колебаниям С-Н. Широкий пик при 1400–1160 см^{-1} отвечает за серосодержащие соединения и деформационные колебания С-Н [186, 187].

Все полученные в ходе коксования нефтяные коксы содержат ароматические и алифатические углеводородные группы, а также сернистые соединения. В образцах не было обнаружено кислородсодержащих соединений, таких как органические кислоты или сложные

эффиры, которые могли бы выступать в качестве функциональных поверхностных групп, что закономерно, так как процесс коксования протекает без доступа воздуха.

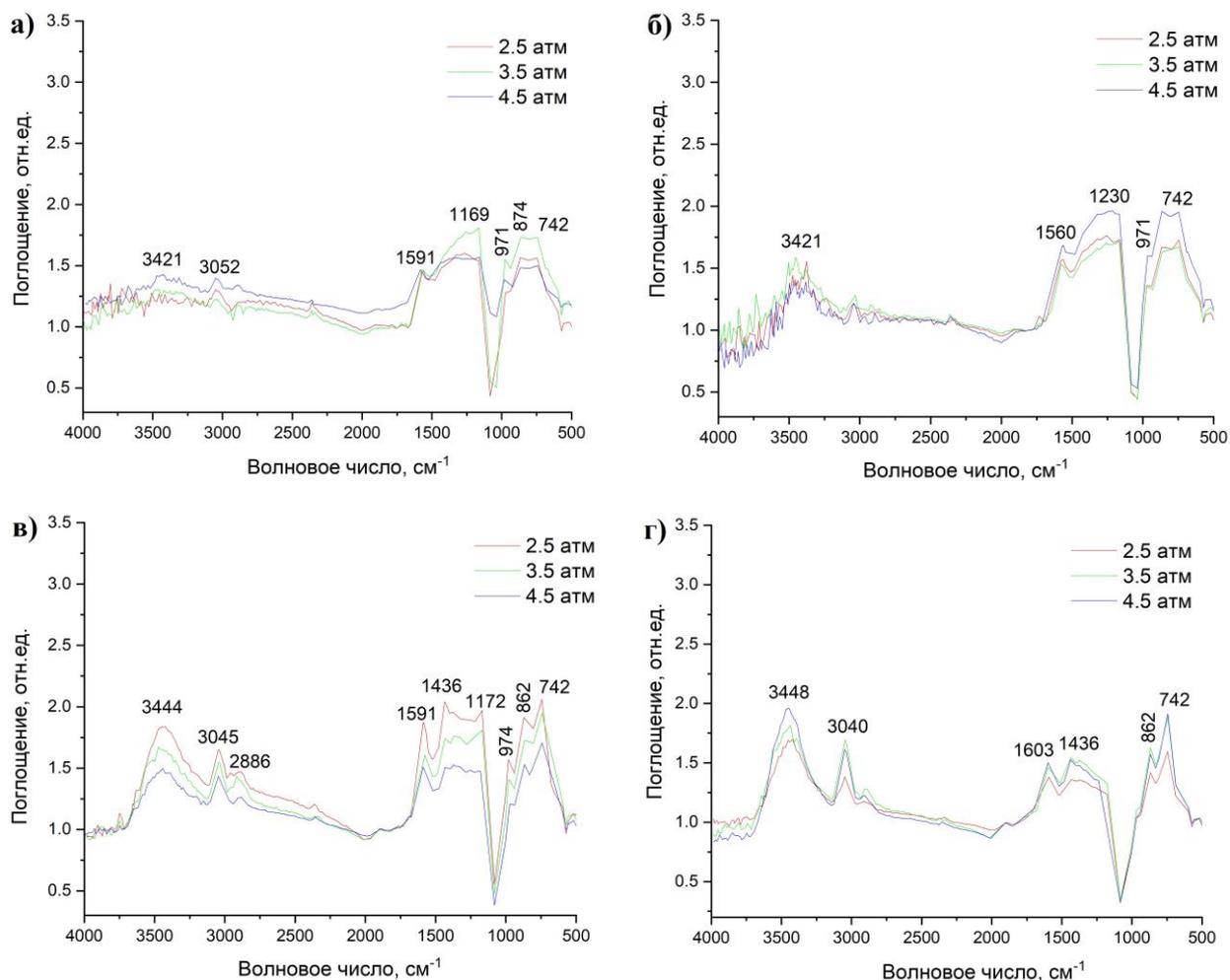


Рисунок 3.10 – ИК-спектры нефтяного кокса, полученного из а) гудрона, б) асфальта, в) ТСС и г) ТГК

ИК-спектры имеют похожий вид независимо от состава сырья и давления замедленного коксования. Однако, для коксов, полученных из высокоароматизированного сырья (ТСС и ТГК), в ИК-спектрах наблюдается интенсивный пик при 3050 см⁻¹, отвечающий за наличие ароматических соединений. Вероятно, это связано с тем, что наиболее термически устойчивые ароматические соединения в процессе коксования не уплотняются, а сорбируются в порах и на поверхности нефтяного кокса и, тем самым могут увеличивать выход летучих веществ, что соответствует данным, представленным в таблице 3.2.

3.1.6 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на структуру нефтяного кокса

Рентгенограммы коксов имеют схожий вид и мало отличаются в зависимости от вида сырья и давления замедленного коксования (рисунок 3.11). Рентгенограммы имеют интенсивный пик при 2θ равном 25°, отвечающий рефлексу (002) и характерные для нефтяного кокса, но менее

интенсивные пики при 2θ равном 44, 77 и 81°, отвечающие за рефлексы (100), (110) и (006) соответственно [122]. Также во всех образцах присутствует пик при 37°, который не является характеристичным для нефтяного кокса и отражает содержание серы. Все коксы замедленного коксования обладают низкой кристалличностью, что определяется асимметрией пика при 2θ равном 25°.

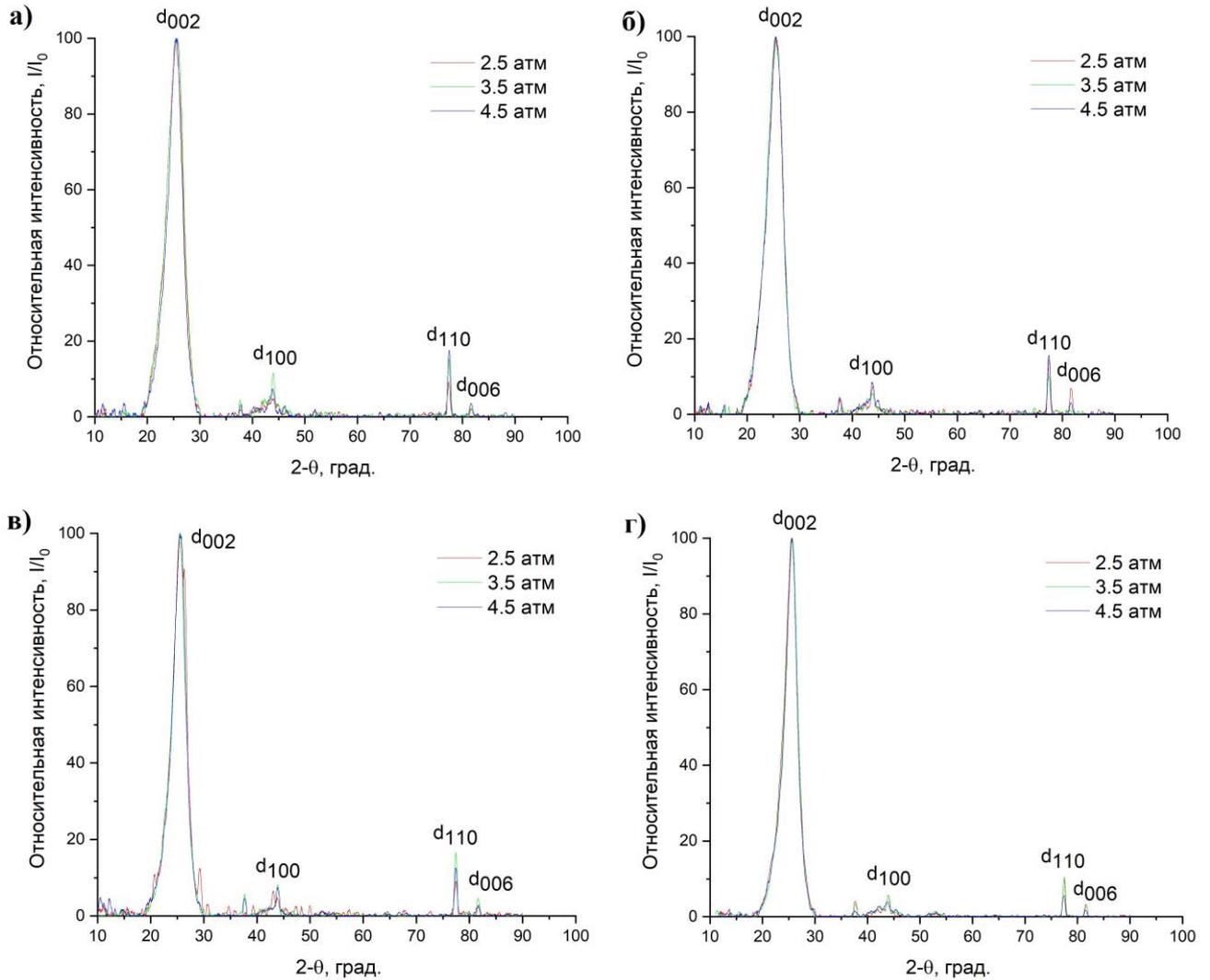


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы нефтяного кокса, полученного из а) гудрона, б) асфальта, в) ТСС и г) ТПК

Результаты расчетов по рефлексам (002) и (100) представлены в таблице 3.4. Для полученных образцов межплоскостные расстояния d_{002} составляют от 3.4636 до 3.5065 Å и d_{100} – от 2.0510 до 2.1008 Å. По результатам рентгенофазового анализа о характере микроструктуры нефтяных коксов можно судить по соотношению средней высоты L_c к среднему диаметру L_a кристаллитов [85, 143]. В данном случае соотношение L_c к L_a составляет от 0.09 до 0.33, что говорит о вытянутой в направлении L_a структуре кристаллитов, что вызвано термобарическими условиями формирования нефтяного кокса.

Таблица 3.4 – Результаты дифрактометрического анализа нефтяного кокса

Сырье	Давление, атм	Рефлекс (002)				Рефлекс (100)				L_c/L_a
		$2\theta, ^\circ$	Полу-ширина, $^\circ$	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	Полу-ширина, $^\circ$	$d_{100}, \text{Å}$	$L_a, \text{Å}$	
Гудрон	2.5	25.38	3.6173	3.5065	22.2617	44.12	2.5962	2.0510	67.5003	0.3298
	3.5	25.46	3.7774	3.4957	21.3215	44.00	0.7470	2.0563	234.5025	0.0909
	4.5	25.52	3.2370	3.4876	24.8842	43.88	1.4131	2.0616	123.9121	0.2008
Асфальт	2.5	25.56	3.4171	3.4822	23.5741	43.96	0.8080	2.0581	216.7770	0.1087
	3.5	25.40	3.5572	3.5038	22.6384	43.96	1.7544	2.0581	99.8318	0.2268
	4.5	25.40	3.5172	3.5038	22.8961	43.76	0.7673	2.0670	228.0942	0.1004
ТСС	2.5	25.50	2.9166	3.4903	27.6161	43.02	0.7063	2.1008	247.1833	0.1117
	3.5	25.46	2.8165	3.4957	28.5955	43.94	0.6450	2.0590	271.5351	0.1053
	4.5	25.56	2.7765	3.4822	29.0137	43.88	0.7266	2.0616	240.9706	0.1204
ТГК	2.5	25.54	2.9367	3.4849	27.4300	43.92	0.6859	2.0599	255.3339	0.1074
	3.5	25.70	2.8365	3.4636	28.4071	43.94	0.7470	2.0590	234.4529	0.1212
	4.5	25.64	2.6363	3.4716	30.5614	43.80	1.3327	2.0652	131.3523	0.2327

Влияние сырья и давления замедленного коксования на кристалличность нефтяных коксов было изучено по расчетам рефлекса (002), так как он имеет высокую интенсивность в рентгенограммах всех образцов. Зависимость средней высоты кристаллитов L_c от состава сырья и давления замедленного коксования представлена на рисунке 3.12. Средняя высота кристаллитов L_c увеличивается с ростом доли ароматических соединений и уменьшением доли смол. При равной доле смол 23 % средняя высота кристаллитов выше для образца, содержащего больше ароматических углеводородов (ТСС). Увеличение доли ароматических соединений в составе сырья замедленного коксования приводит к увеличению высоты кристаллитов.

С увеличением давления коксования средняя высота кристаллитов увеличивается для высокоароматизированного сырья. По-видимому, такой эффект связан с увеличением сорбции устойчивых ароматических соединений в порах нефтяного кокса с увеличением давления, что было показано в п. 3.1.5. Это, в свою очередь, может привести к образованию кристаллитов с большей средней высотой. Для сырья с низким содержанием ароматических соединений и высоким содержанием смол высота кристаллитов немного уменьшается с ростом давления, что может быть связано с образованием более плотной структуры нефтяного кокса при повышении давления.

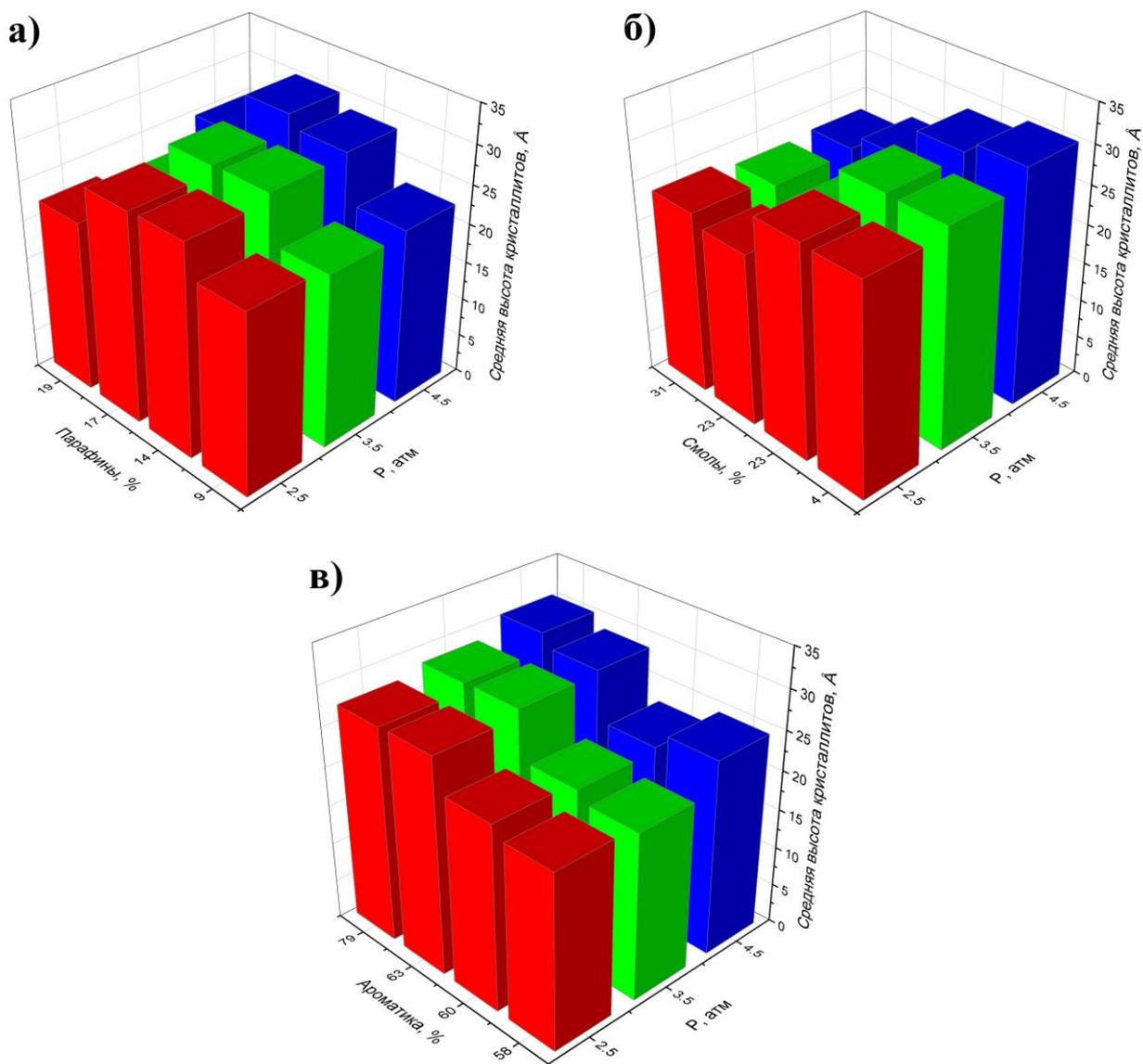


Рисунок 3.12 – Влияние сырья и давления замедленного коксования на среднюю высоту кристаллитов

3.2 Химическая активация нефтяного кокса

3.2.1 Активация нефтяного кокса из различного сырья

3.2.1.1 Влияние сырья и давления замедленного коксования на удельную площадь поверхности и пористость активированного нефтяного кокса

Изотермы сорбции N_2 на активированных нефтяных коксах представлены на рисунке 3.13. Изотермы сорбции не имеют гистерезиса и относятся к типу I по номенклатуре ИЮПАК, которые соответствуют микропористым материалам [26, 27, 109]. Сорбция азота на активированных коксах из сырья с высоким содержанием смол (гудрон и асфальт) уменьшается с увеличением давления. Однако, для высокоароматического сырья наблюдаются две тенденции:

1) ТСС, которая содержит в составе непредельные углеводороды, имеет самую низкую сорбцию азота при давлении 3.5 атм;

2) Сорбция азота на коксе из ТГК, который содержит наибольшую долю ароматических соединений, уменьшается при повышении давления с 2.5 до 3.5 атм, а затем не изменяется.

Смолы при повышении давления коксования образуют более плотную коксовую структуру, что может затруднять проникновение активирующего агента в структуру кокса. Это затрудняет развитие пористости и, как следствие, понижает удельную площадь поверхности и сорбцию азота на углеродном материале. Скорость уплотнения ароматических соединений при повышении давления увеличивается, что может приводить к формированию более плотной структуры кокса и, как следствие, низкой удельной площади поверхности углеродного материала. Однако при повышении давления выше 3.5 атм этот эффект уже не оказывает значительного влияния на пористую структуру нефтяного кокса.

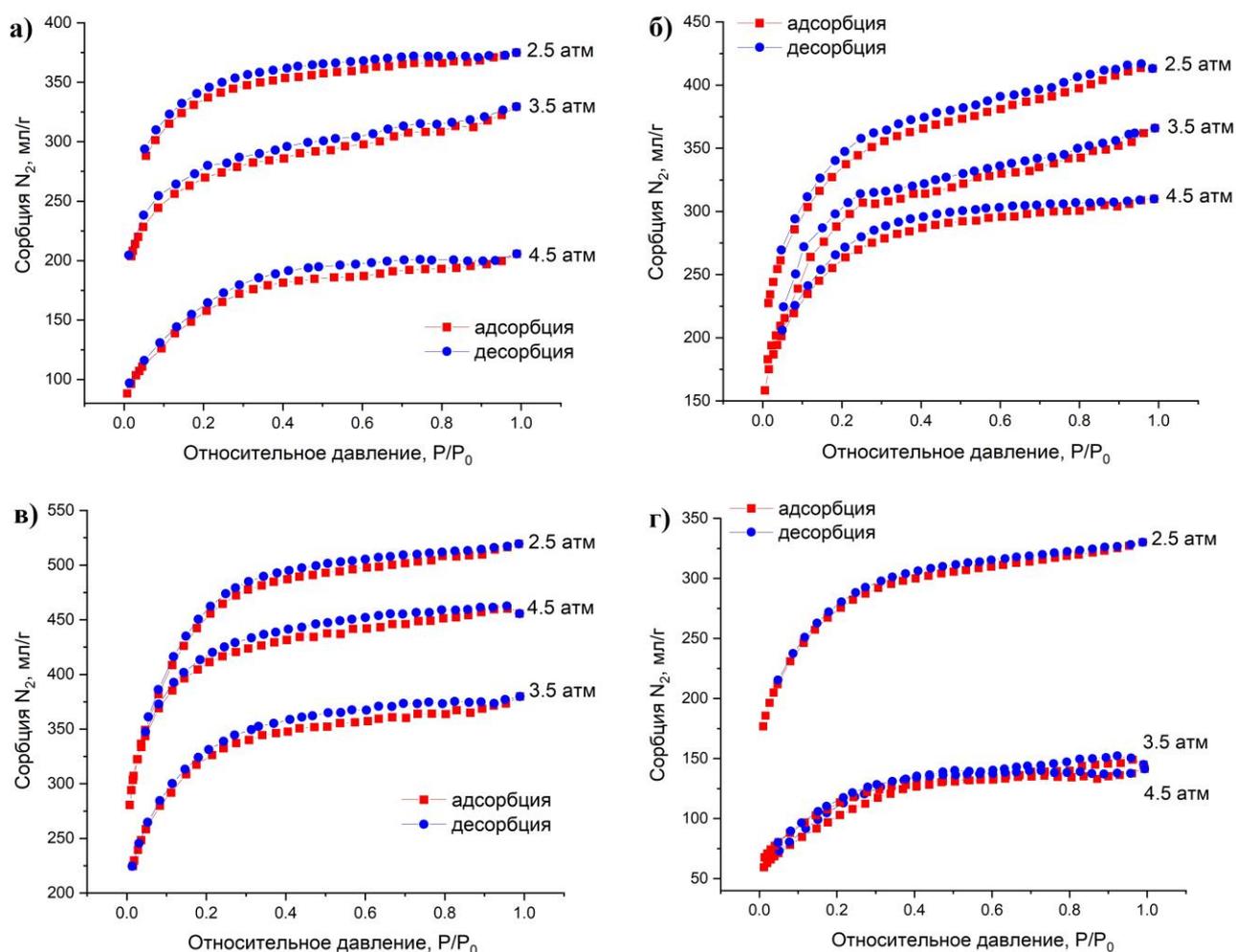


Рисунок 3.13 – Изотермы адсорбции N_2 на активированных нефтяных коксах, полученных из гудрона (а), асфальта (б), ТСС (в) и ТГК (г)

Выход активированного углеродного материала после активации нефтяного кокса КОИ и полученные значения удельной площади поверхности и пористости представлены в таблице 3.5. Удельная площадь поверхности полученных образцов составила 315–1219 m^2/g , а пористость - 73–83 %. Наибольшая площадь поверхности $1219 \pm 122 m^2/g$ и пористость $83 \pm 1 \%$ были получены

при использовании в качестве сырья для процесса активации нефтяного кокса из гудрона, полученного при давлении 2.5 атм.

Таблица 3.5 – Выход и удельная площадь поверхности кокса после активации

Сырье	Давление, атм	Выход активированного кокса, %	$S_{уд}$, м ² /г	Пористость, %
Гудрон	2.5	72.5±0.4	1219±122	83±1
	3.5	73.2±0.4	999±100	79±1
	4.5	78.8±0.4	493±50	73±1
Асфальт	2.5	78.0±0.4	1153±115	82±1
	3.5	79.0±0.4	925±92	81±1
	4.5	79.8±0.4	881±88	80±1
ТСС	2.5	76.8±0.4	1036±104	80±1
	3.5	76.6±0.4	844±84	77±1
	4.5	70.0±0.4	1049±105	78±1
ТГК	2.5	74.4±0.4	928±93	79±1
	3.5	76.0±0.4	356±36	75±1
	4.5	81.6±0.4	315±31	73±1

Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на удельную площадь поверхности и пористость активированного кокса представлено на рисунке 3.14. При увеличении давления замедленного коксования удельная площадь поверхности активированного углеродного материала для всех видов сырья, кроме ТСС, уменьшается, что вызвано уплотнением структуры исходного нефтяного кокса при повышении давления, и затруднением интеркаляции калия в структуру образцов при активации. Степень прироста удельной площади поверхности с понижением давления коксования от 4.5 до 2.5 атм для активированных коксов не одинакова и зависит от используемого вида сырья. При снижении давления коксования от 4.5 до 2.5 атм удельная площадь поверхности активированного кокса из гудрона возрастает в 2.5 раза, а при снижении давления коксования от 4.5 до 3.5 атм – в 2 раза. Аналогичное понижение давления при коксовании асфальта приводит к возрастанию удельной площади поверхности активированного кокса на 23 и 5 % соответственно для снижения давления от 4.5 до 2.5 и от 4.5 до 3.5 атм. Для ТГК понижение давления с 4.5 до 3.5 атм незначительно повлияло на удельную площадь поверхности, увеличение составило лишь 11 %. Однако при переходе от 4.5 до 2.5 атм удельная площадь поверхности возрастает в 3 раза.

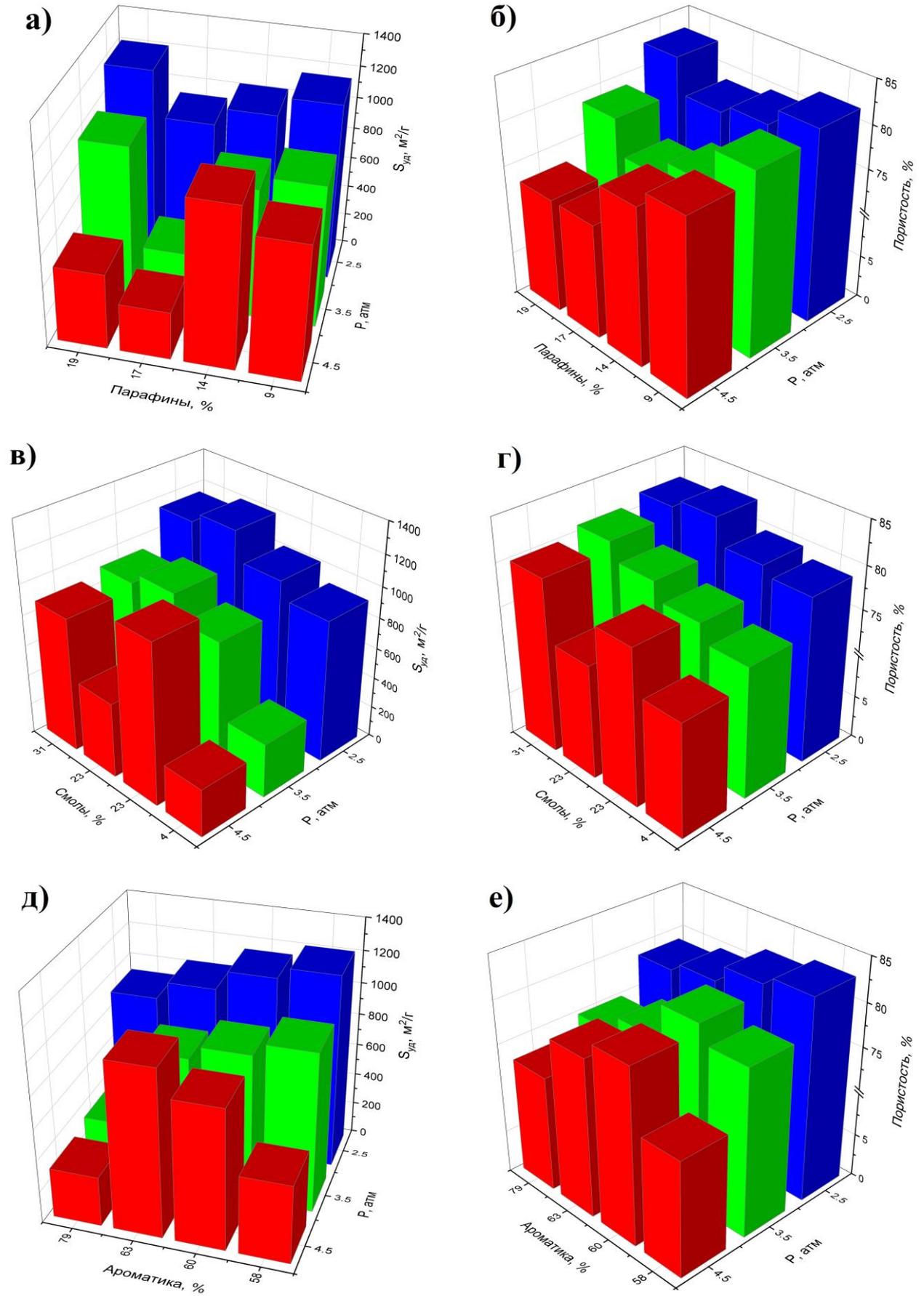


Рисунок 3.14 – Влияние давления и состава сырья замедленного коксования на пористость (б, г, е) и удельную площадь поверхности (а, в, д) активированного кокса

Пористость также уменьшается с ростом давления для всех образцов, кроме ТСС, причем чем сильнее уменьшается удельная площадь поверхности, тем сильнее уменьшается и пористость. Интересно, что не активированные коксы имели противоположную тенденцию – увеличения пористости с увеличением давления коксования. Это может быть связано с увеличением скорости консолидации ароматических соединений при увеличении давления, при этом они быстрее превращаются в кокс и не сорбируются в порах углеродного материала. При низких давлениях устойчивые ароматические соединения могут сорбироваться в порах кокса, что может привести к закупорке пор и уменьшению пористости. При температуре активации 750 °С эти вещества могут покидать поры, что увеличивает пористость.

Пористость активированного продукта меняется антибатно пористости исходного нефтяного кокса: более низкая пористость приводит к более интенсивному её росту при активации. Эта зависимость прослеживается для всех изученных образцов. При активации высокопористого коксового материала из высокоароматизированного сырья (ТГК) получается продукт с достаточно развитой поверхностью, однако рост пористости не превышает 25 %. При коксовании сырья с меньшим количеством ароматических соединений, но содержащих сопоставимые количества смол и предельных углеводородов (гудрон, асфальт) при низком давлении (2.5 атм) получают продукт со сравнительно невысокой пористостью, однако при активации пористость возрастает на 30–35 % и достигает значений 82–83 %.

При низком давлении 2.5 и 3.5 атм пористость и удельная площадь поверхности активированного кокса уменьшается с увеличением доли ароматических веществ и уменьшением доли смол. Это может быть связано с тем, что при низком давлении ароматические соединения могут не полностью превращаться в кокс и конденсироваться в порах углеродного материала, что может затруднять процесс активации, поскольку активирующий агент может проникнуть в структуру кокса только после удаления ароматических соединений. При высоком давлении 4.5 атм не наблюдается четкой корреляции изменения удельной площади поверхности от состава сырья. По-видимому, при повышении давления как доля ароматических соединений, так и содержание смол будут влиять на пористость материала. Например, прослеживается тенденция увеличения удельной площади поверхности и пористости с увеличением доли смол отдельно для высокоароматического (ТСС и ТГК) и низкоароматического сырья (гудрон, асфальт).

Выход кокса после активации с уменьшением удельной площади поверхности возрастает для всех образцов, кроме ТСС, который был получен из сырья с высоким содержанием ненасыщенных и ароматических веществ. Эти соединения легко выгорают при температуре активации, что может снизить выход продукта.

Распределение пор по размерам для всех активированных нефтяных коксов представлено в таблице 3.6. Все образцы являются микропористыми, так как микропоры составляют более

50 % от общего объема пор для всех образцов. Для активированного нефтяного кокса, полученного из гудрона и ТГК с ростом давления количество микропор уменьшается, а мезопор до 5 нм увеличивается. Для асфальта и ТСС эти зависимости проходят через экстремум при 3.5 атм.

Таблица 3.6 – Распределение пор активированных нефтяных коксов по размерам

Сырье	Давление, атм	Микропоры (> 2 нм), %	Мезопоры, %		Макропоры (50–100 нм), %
			2–5 нм	5–50 нм	
Гудрон	2.5	69±7	25±3	5±1	1±1
	3.5	65±6	29±3	4±1	2±1
	4.5	60±6	35±4	2±1	3±1
Асфальт	2.5	59±6	30±3	11±1	-
	3.5	53±5	44±4	3±1	-
	4.5	67±7	30±3	3±1	-
ТСС	2.5	69±7	26±3	4±1	1±1
	3.5	70±7	22±2	6±1	2±1
	4.5	69±7	25±3	5±1	1±1
ТГК	2.5	62±6	30±3	7±1	1±1
	3.5	60±6	32±3	5±1	3±1
	4.5	48±5	45±5	6±1	1±1

СЭМ-изображения нефтяных коксов после активации КОН представлены на рисунке 3.15. После активации в частицах нефтяного кокса наблюдается значительное образование трещин и пор, что связано с протеканием химических реакций на поверхности и внутри нефтяного кокса. За счет образования трещин в частицах нефтяного кокса значительно возрастает удельная площадь поверхности и пористость образцов.

Для образцов ТГК при давлении 2.5 и 3.5 атм количество агломератов на поверхности частиц снижается, по сравнению с коксом до активации, а для ТГК при давлении 4.5 атм наблюдается значительное их содержание. Образование агломератов закупоривает часть пор и уменьшает пористость и удельную площадь поверхности образцов, что согласуется с данными по пористости активированных нефтяных коксов.

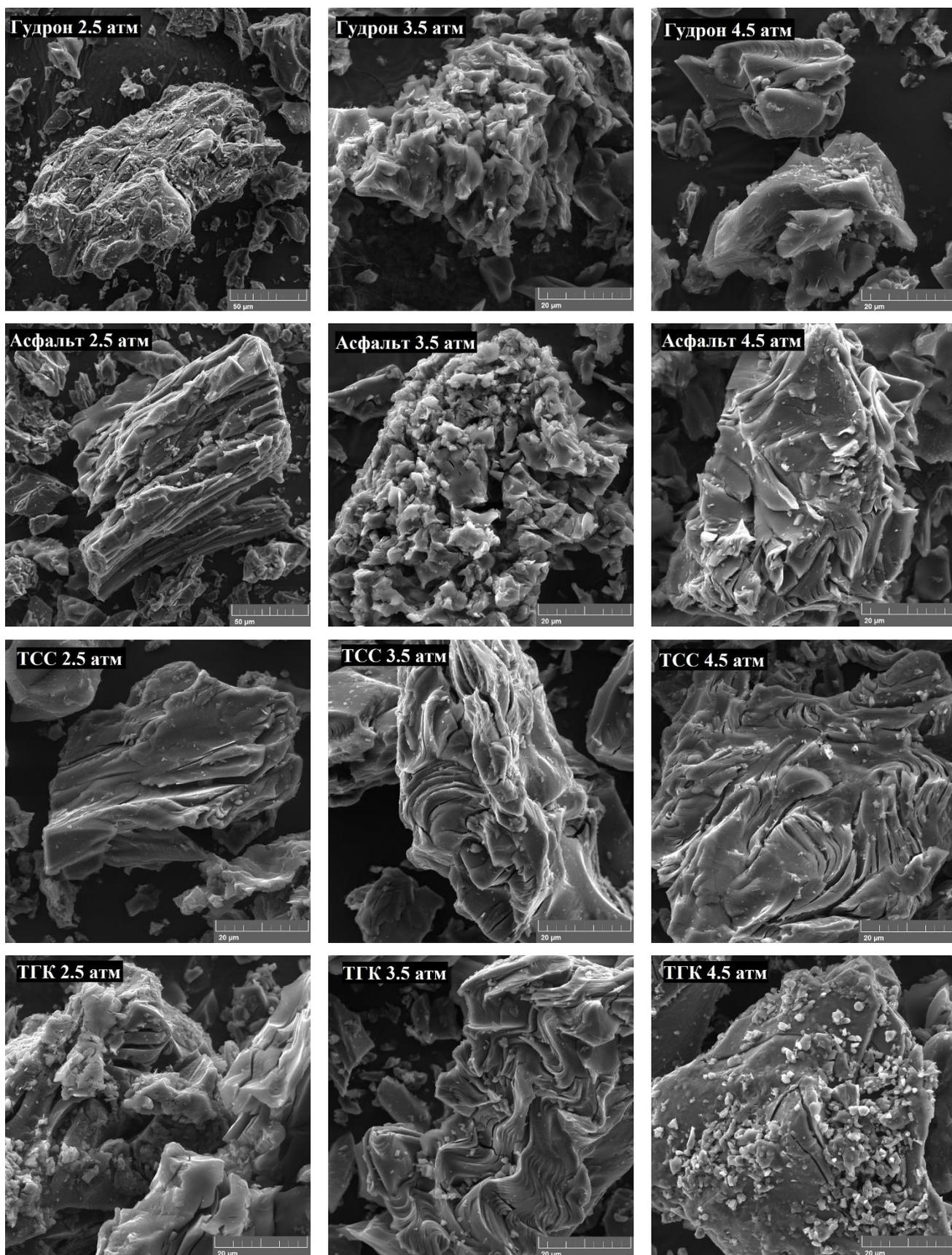


Рисунок 3.15 – СЭМ-изображения нефтяных коксов после активации

3.2.1.2 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на зольность и выход летучих веществ активированного нефтяного кокса

После активации нефтяного кокса увеличивается выход летучих веществ и зольность образцов по сравнению с не активированным коксом (таблица 3.7). Наименьший выход летучих веществ 3.5–4.9 % соответствует образцу, полученному из высокоароматизированного сырья (ТГК), а наибольший 8.3–11.8 % – образцу, полученному из сырья, содержащего сравнимое количество смол и парафино-нафтеновых углеводородов (гудрон). Выход летучих веществ после активации нефтяного кокса изменяется не одинаково и зависит как от вида используемого сырья, так и от давления замедленного коксования. Выход летучих веществ для кокса, полученного из гудрона, после активации возрастает примерно в 2.4–3.0 раза, по сравнению с не активированным, при этом данный показатель для кокса, полученного из асфальта, возрастает только в 1.2–2.2 раза. В последнем случае прослеживается четкая взаимосвязь – с увеличением давления коксования от 2.5 до 4.5 атм снижается прирост выхода летучих веществ у кокса после активации по сравнению с исходным коксом. Для высокоароматизированного сырья (ТГК) выход летучих веществ после активации уменьшается в 1.2–2.3 раза, а в случае использования сырья, содержащего непредельные углеводороды (ТСС), выход летучих веществ незначительно изменяется после активации.

Таблица 3.7 – Свойства активированного нефтяного кокса

Сырье	Давление, атм	Выход летучих веществ, %	Зольность, %
Гудрон	2.5	11.7±0.6	9.7±0.5
	3.5	11.8±0.6	9.7±0.5
	4.5	8.3±0.4	9.8±0.5
Асфальт	2.5	10.7±0.5	10.9±0.5
	3.5	7.6±0.4	9.6±0.5
	4.5	5.1±0.3	10.3±0.5
ТСС	2.5	8.3±0.4	7.7±0.4
	3.5	7.8±0.4	7.6±0.4
	4.5	7.6±0.4	7.7±0.4
ТГК	2.5	3.5±0.2	8.3±0.4
	3.5	3.4±0.2	12.0±0.6
	4.5	4.9±0.2	13.7±0.6

Выход летучих веществ после активации для ТГК уменьшается, так как при температуре активации ароматические углеводороды, сорбированные в порах нефтяного кокса, удаляются из

углеродного материала. Уменьшение количества сорбированных в порах нефтяного кокса ароматических углеводородов приводит к уменьшению выхода летучих веществ. Для кокса, полученного из гудрона и асфальта выход летучих веществ увеличивается, что в первую очередь связано со спецификой активации и наличием в составе активированного продукта соединений калия – оксидов, карбонатов, которые разлагаются и улетучиваются при температуре определения выхода летучих веществ (3.5) (850 °С):



Они же являются причиной повышения зольности кокса после его активации.

Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на выход летучих веществ активированного нефтяного кокса представлено на рисунке 3.16. Давление замедленного коксования оказывает такое же влияние на выход летучих веществ активированного кокса, как и до активации – с увеличением давления выход летучих веществ уменьшается. Однако для коксов после активации этот эффект более характерен асфальту и гудрону, тогда как высокоароматизированное сырье показывает меньшее влияние давления на выход летучих веществ. Это может быть связано с улетучиванием сорбированных ароматических соединений из пор нефтяного кокса при температуре активации, что приводит к уменьшению выхода летучих веществ и как следствие к меньшей его зависимости от давления замедленного коксования.

Состав сырья коксования оказывает противоположное влияние на выход летучих веществ активированного кокса, по сравнению с исходным. Выход летучих веществ увеличивается с уменьшением доли ароматических соединений и увеличением доли смол. Однако при высоком содержании смол 31 % выход летучих веществ уменьшается, что может быть связано с высокой концентрацией нелетучих компонентов в данном сырье. По-видимому, ароматические соединения покидают структуру нефтяного кокса в процессе активации, что уменьшает выход летучих веществ для данного вида сырья по сравнению с исходным. Однако, при большой доле смол в сырье коксования, температура активации не оказывает существенного влияния на состав нефтяного кокса и увеличение выхода летучих веществ связано лишь с протеканием реакций между углеродом и соединениями калия в образцах после активации при температуре 850 °С.

Изменение зольности активированного продукта не связано ни с природой сырьевого источника, ни с условиями процесса коксования, а определяется спецификой процесса активации и долей соединений калия в составе активированного продукта.

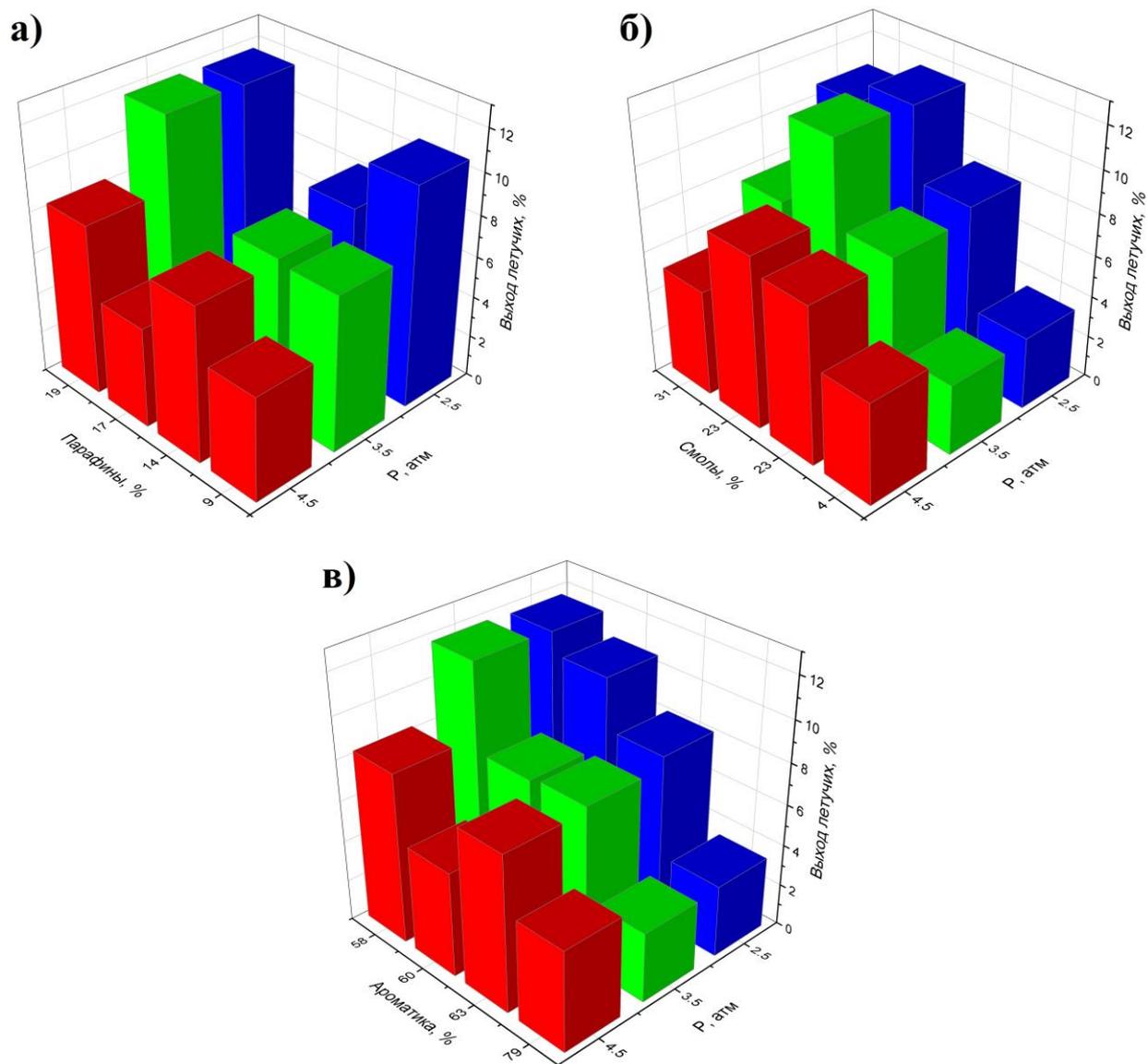


Рисунок 3.16 – Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на выход летучих веществ активированного нефтяного кося

3.2.1.3 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на элементный состав активированного нефтяного кося

После проведения процесса активации в образцах нефтяного кося значительно повышается масса калия 0.7–3.0 г, но уменьшается масса серы 0.02–0.13 г и железа 0.01–0.06 г, а кальций полностью выщелачивается из образцов при взаимодействии CaO с соляной кислотой на стадии промывки (таблица 3.8). Масса железа может уменьшаться как за счет взаимодействия с соляной кислотой на стадии промывки, так и за счет образования феррата калия при температуре активации по реакциям (3.6–3.7):



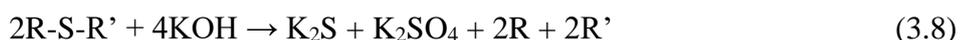
или



Таблица 3.8 – Микроэлементный состав активированного кокса (на 100 г кокса)

Сырье	Давление, атм	Содержание элемента, г		
		K	S	Fe
Гудрон	2.5	1.07±0.05	0.09±0.01	0.03±0.01
	3.5	1.19±0.06	0.08±0.01	0.06±0.01
	4.5	1.01±0.05	0.08±0.01	0.02±0.01
Асфальт	2.5	1.75±0.09	0.12±0.01	0.01±0.01
	3.5	2.04±0.10	0.13±0.01	0.02±0.01
	4.5	2.39±0.11	0.13±0.01	0.02±0.01
ТСС	2.5	0.78±0.04	0.02±0.01	0.04±0.01
	3.5	0.92±0.05	0.02±0.01	0.02±0.01
	4.5	0.79±0.04	0.02±0.01	0.02±0.01
ТГК	2.5	2.34±0.11	0.05±0.01	0.05±0.01
	3.5	2.59±0.12	0.04±0.01	0.01±0.01
	4.5	3.01±0.15	0.05±0.01	0.03±0.01

Масса серы в образцах уменьшается за счет выхода легколетучих сернистых соединений при температуре 750 °С, а также за счет реакций с гидроксидом калия с образованием растворимых сернистых соединений, которые удаляются из углеродного материала на стадии промывки (3.8) [24, 25, 86, 87, 154]:



Содержание серы в образцах уменьшается в 10 раз, что улучшает свойства получаемых углеродных материалов, поскольку сера является нежелательным компонентом нефтяных коксов.

Влияние давления и сырья замедленного коксования на содержание серы и калия в активированном нефтяном коксе представлено на рисунке 3.17. Масса серы в активированных нефтяных коксах практически не изменяется с увеличением давления и зависит лишь от сырья коксования. При использовании сырья с низким содержанием серы, получается нефтяной кокс также с меньшим ее количеством. После активации эта тенденция сохраняется.

Масса калия увеличивается с увеличением давления, кроме коксов, полученных из гудрона и ТСС при увеличении давления с 3.5 до 4.5 атм. Увеличение массы калия в образцах при увеличении давления замедленного коксования может быть связано с трудностями его удаления из более плотной коксовой структуры на стадии промывки. Не было обнаружено корреляции массы калия с долей парафинов, ароматических соединений или смол в составе сырья. Наибольшую массу калия имеют образцы, содержащие максимальное количество смол

(асфальт) или ароматических углеводородов (ТГК), что подтверждается высокой зольностью данных образцов. По-видимому, состав сырья оказывает комплексное влияние на увеличение содержания калия в нефтяном коксе в процессе активации.

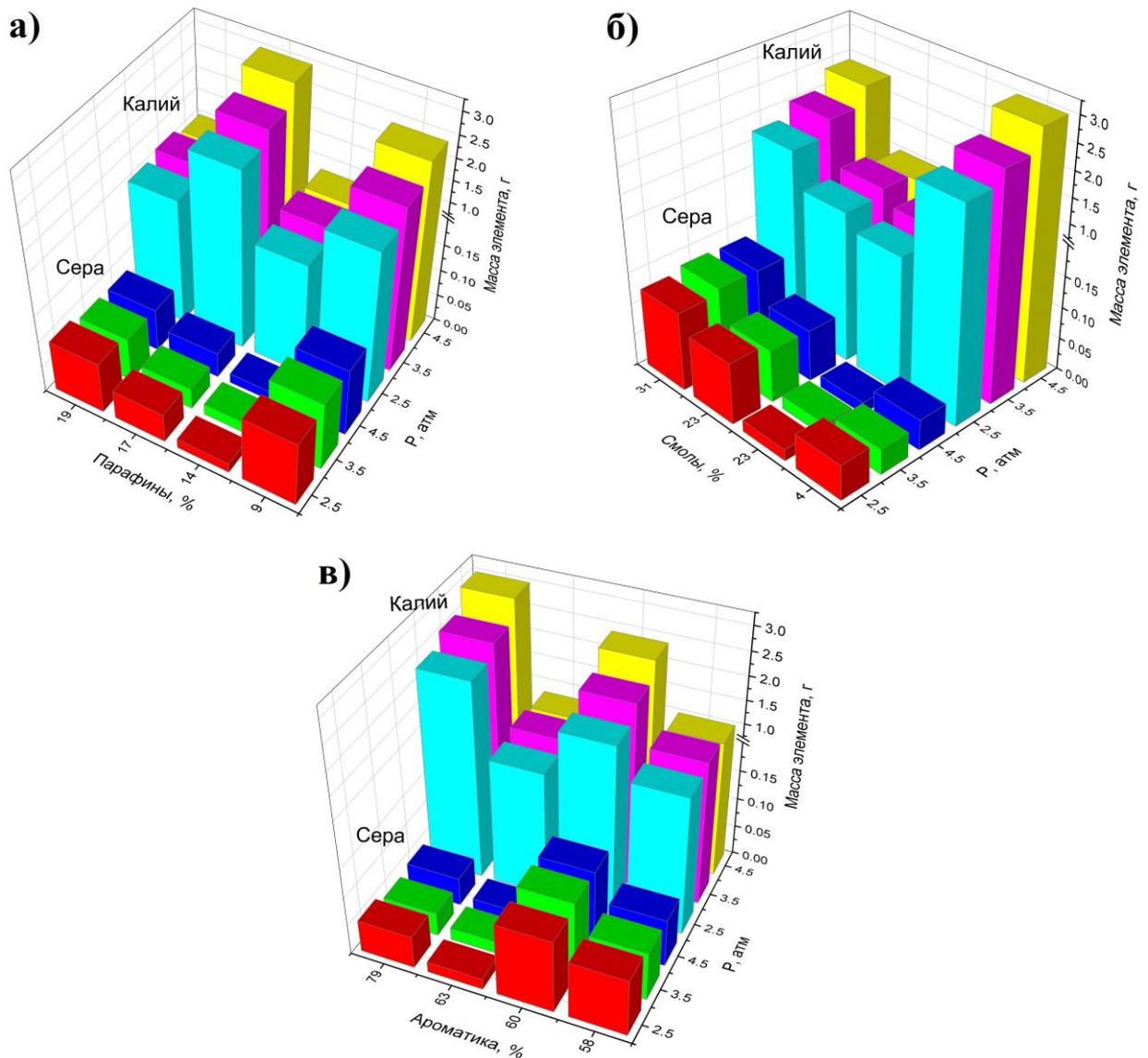


Рисунок 3.17 – Влияние сырья и давления замедленного коксования на содержание калия и серы в активированном нефтяном коксе.

3.2.1.4 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на состав активированного нефтяного кокса

ИК-спектры коксов после активации представлены на рисунке 3.18. После активации в ИК-спектрах коксов наблюдаются те же пики, что и до активации, однако пропадают пики при 3050 и 2910 см^{-1} , отвечающие за колебания С-Н групп в ароматических соединениях, что вероятно связано с удалением ароматических соединений из пор нефтяного кокса во время активации. Это подтверждает предыдущие выводы об удалении органических веществ из пор нефтяного кокса в процессе активации.

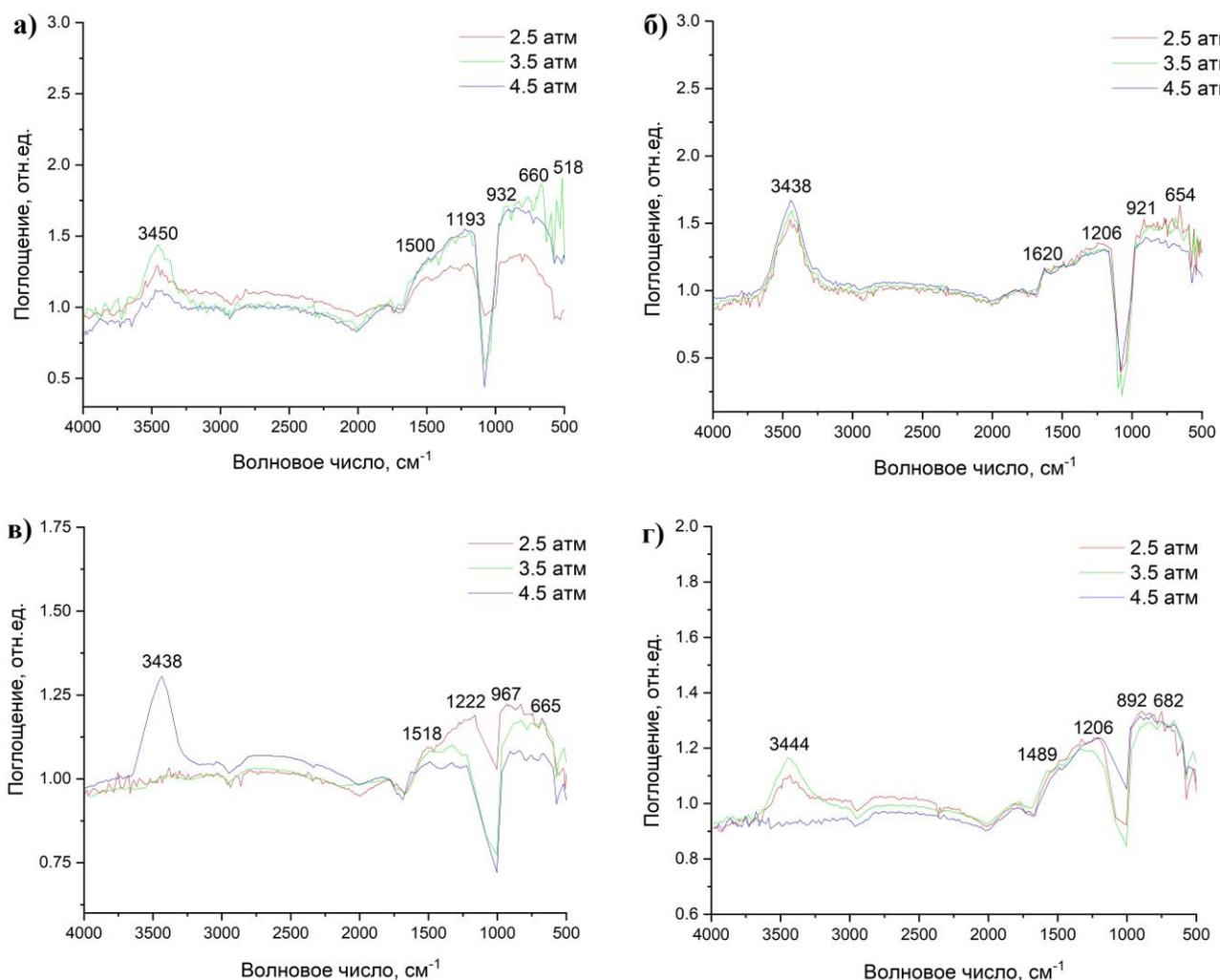


Рисунок 3.18 – ИК-спектры активированного нефтяного кокса из а) гудрона, б) асфальта, в) ТСС и г) ТГК

Также наблюдается широкий пик при 930-520 см⁻¹, который невозможно разложить на составляющие 970, 860 и 740 см⁻¹, полученные в ИК-спектрах коксов до активации. Этот эффект связан с наложением пика валентных колебаний CO₃²⁻, образующегося в результате активации нефтяного кокса, в том же диапазоне длин волн.

ИК-спектры всех активированных нефтяных коксов не имеют существенных различий в зависимости от состава сырья и давления замедленного коксования.

3.2.1.5 Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на структуру активированного нефтяного кокса

Рентгенограммы образцов после активации представлены на рисунке 3.19. Для всех образцов, кроме коксов, полученных из ТГК, наблюдается значительное ухудшение кристалличности, что определяется сильной асимметрией пика с максимумом при 2θ равном 25° [21, 22, 85]. Такое изменение степени кристалличности образцов связано с интеркаляцией калия

в структуру нефтяного кокса в процессе активации, что может привести к разрушению кристаллической структуры последнего.

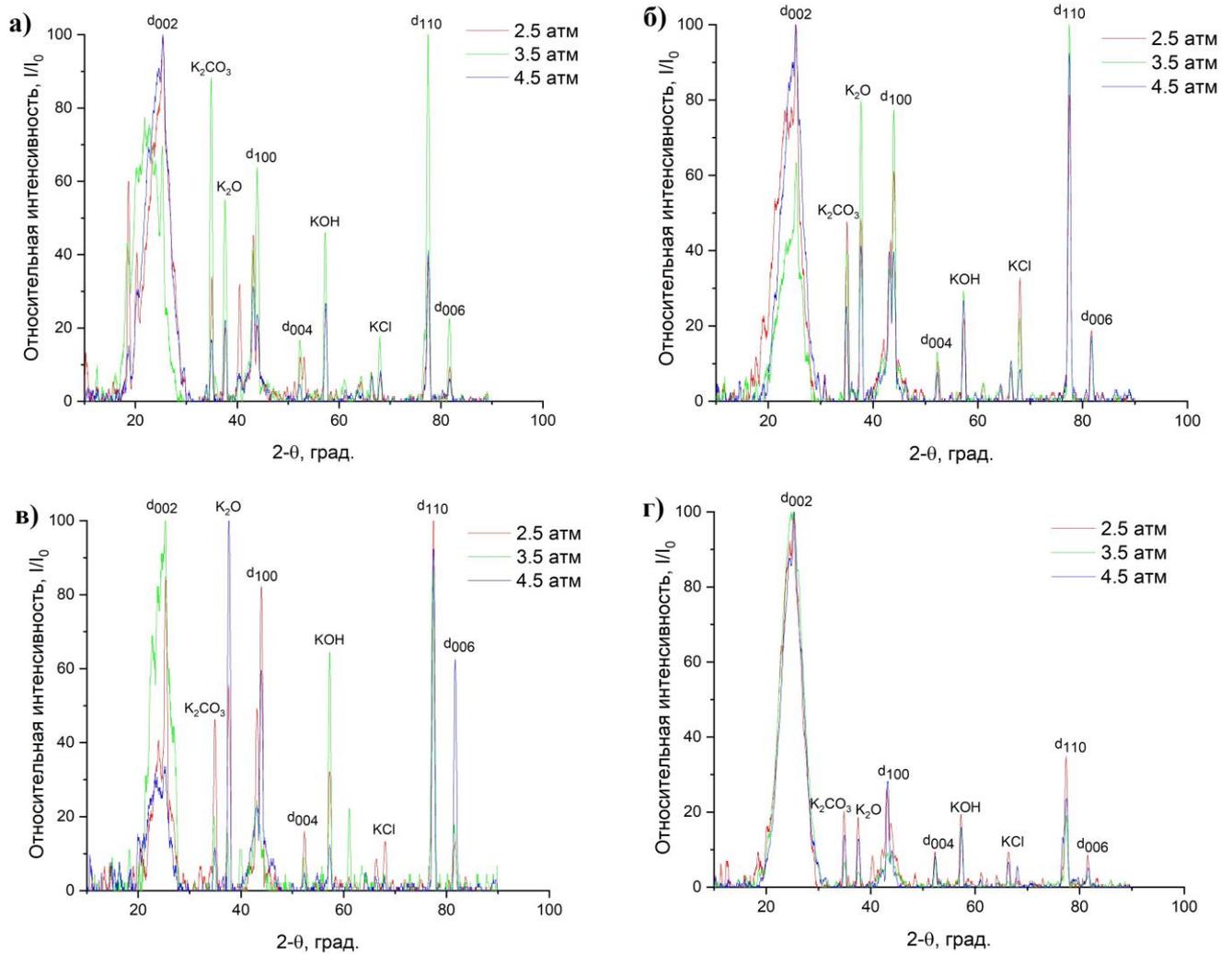


Рисунок 3.19 – Рентгенограммы активированного нефтяного кокса из а) гудрона, б) асфальта, в) ТСС и г) ТГК

Как отмечалось выше, характерными для нефтяного кокса являются пики при 25, 44, 53, 77 и 81°, отвечающие за рефлексы (002), (100), (004), (110) и (006) соответственно. Помимо пиков, характерных для нефтяного кокса, во всех рентгенограммах образцов после активации присутствуют пики, отвечающие различным соединениям калия (K₂CO₃, KCl, KOH, K₂O) [150, 157, 182], которые образовались при химической активации и промывке образцов соляной кислотой.

Относительная интенсивность пиков при 2θ равных 44, 53, 77 и 81°, отвечающих за рефлексы (100), (004), (110) и (006) соответственно, увеличивается после активации для всех образцов кроме тех, которые были получены из ТГК, что связано с интеркаляцией калия в структуру нефтяного кокса и увеличения доли различных кристаллитов в структуре нефтяного кокса.

Наибольшей кристалличностью после активации обладают образцы из ТГК. Однако при этом они также обладают меньшей удельной площадью поверхности, что закономерно, поскольку высокая кристалличность говорит о том, что калий плохо интеркалировал в структуру нефтяного кокса и, следовательно, мало развивал пористость.

Результаты расчетов по рефлексам (002) и (100) представлены в таблице 3.9. Межплоскостные расстояния d_{002} увеличились, по сравнению с исходными образцами нефтяных коксов (3.4636–3.5065 Å), и составили 3.4984–3.5339 Å, что подтверждает вывод о меньшей степени кристалличности нефтяного кокса после активации. Низкая кристалличность улучшает поверхностные свойства нефтяных коксов.

Таблица 3.9 – Результаты дифрактометрического анализа кокса после активации

Сырье	Давление, атм	Рефлекс (002)				Рефлекс (100)				L_c/L_a
		$2\theta, ^\circ$	Полу-ширина, °	$d_{002}, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$2\theta, ^\circ$	Полу-ширина, °	$d_{100}, \text{Å}$	$L_a, \text{Å}$	
Гудрон	2.5	25.40	4.4178	3.5038	18.2287	43.20	0.5628	2.0925	310.3553	0.0587
	3.5	25.28	6.6985	3.5202	12.0193	43.92	0.6450	2.0599	271.5160	0.0443
	4.5	25.42	5.1381	3.5011	15.6738	43.18	0.7266	2.0934	240.3836	0.0652
Асфальт	2.5	25.30	4.8180	3.5174	16.7113	44.00	1.3528	2.0563	129.4908	0.1291
	3.5	25.34	3.5973	3.5120	22.3839	43.96	0.6245	2.0581	280.4600	0.0798
	4.5	25.20	4.2177	3.5312	19.0861	43.96	0.7470	2.0581	234.4694	0.0814
ТСС	2.5	25.30	4.4747	3.5174	17.7848	43.98	0.5834	2.0572	300.2196	0.0590
	3.5	25.30	4.0576	3.5174	19.8430	43.10	1.5939	2.0971	109.5597	0.1811
	4.5	25.30	4.2177	3.5174	19.0898	43.90	0.6450	2.0607	271.4969	0.0703
ТГК	2.5	25.18	4.4978	3.5339	17.8966	43.10	0.7266	2.0971	240.3173	0.0745
	3.5	25.20	4.9580	3.5312	16.2361	43.24	2.0552	2.0907	85.0061	0.1910
	4.5	25.32	4.3978	3.5147	18.3088	43.24	0.5834	2.0907	299.4450	0.0611

Влияние сырья и давления замедленного коксования на среднюю высоту кристаллитов представлено на рисунке 3.20. При высоком и низком давлении состав сырья мало влияет на среднюю высоту кристаллитов, за исключением гудрона, который имеет меньшую среднюю высоту кристаллитов при высоком давлении, и большую – при низком. При давлении 3.5 атм высота кристаллитов увеличивается с уменьшением доли парафино-нафтеновой фракции. Для высокоароматизированного сырья (ТГК, ТСС) средняя высота кристаллитов также увеличивается с увеличением доли смол и уменьшением доли ароматических соединений. Для низкоароматизированного сырья также наблюдается увеличение высоты кристаллитов с увеличением доли смол, однако уменьшение доли аренов приводит к уменьшению высоты кристаллитов. Таким образом, для активированных нефтяных коксов высота кристаллитов

зависит от доли парафино-нафтеновой фракции и смол, тогда как для не активированного кокса высота кристаллитов зависела от доли ароматических соединений в сырье коксования.

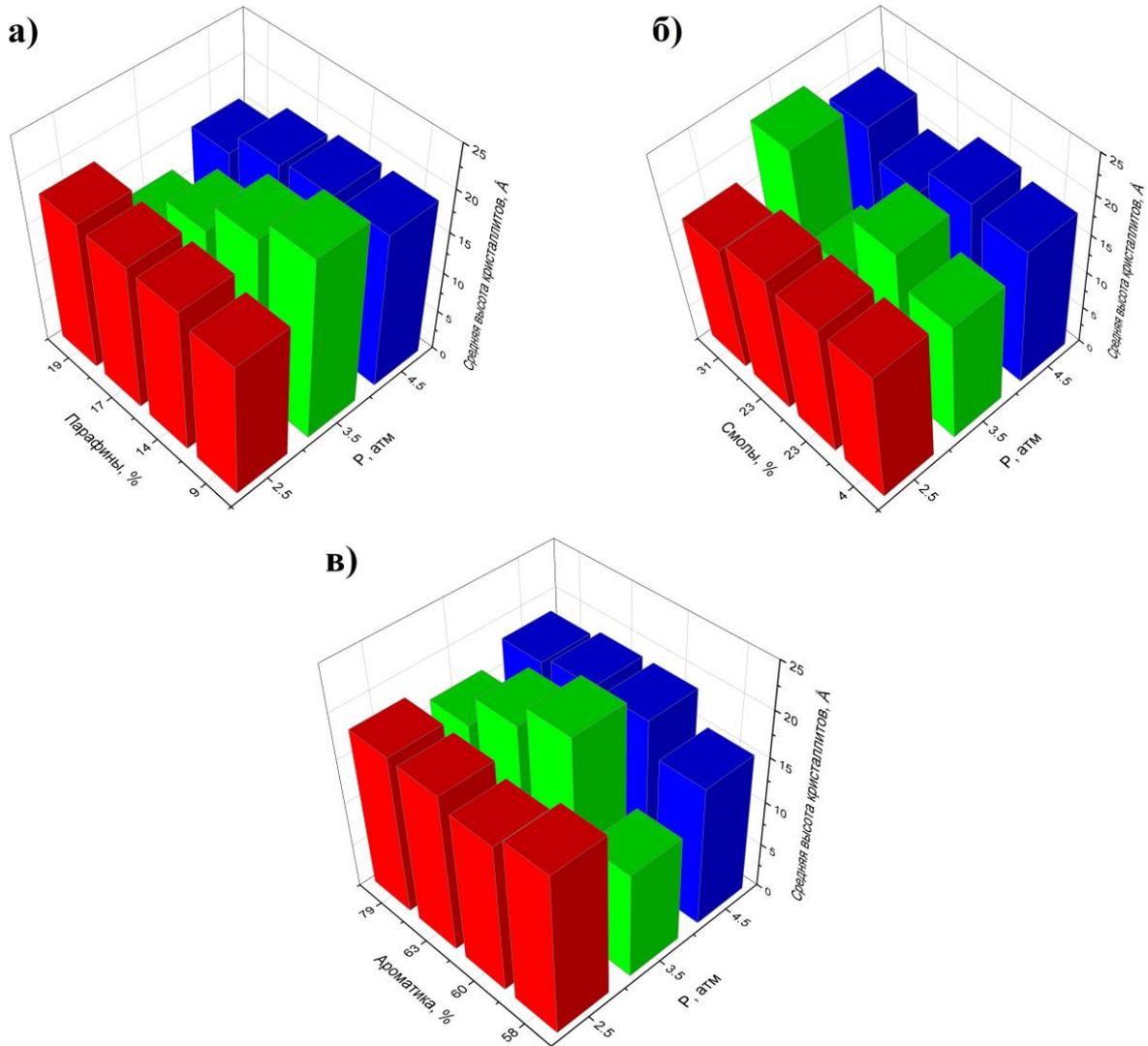


Рисунок 3.20 – Влияние сырья и давления замедленного коксования на среднюю высоту кристаллитов активированных коксов

С увеличением давления коксования средняя высота кристаллитов проходит через экстремум для всех видов сырья. При высоком содержании в сырье смол и низком парафинов, наблюдается максимум высоты кристаллитов при 3.5 атм, и наоборот, при низком содержании смол и высоком парафинов наблюдается минимум высоты кристаллитов. Более сложные зависимости высоты кристаллитов от давления и сырья замедленного коксования объясняются влиянием калия на кристаллическую структуру нефтяного кокса.

3.2.2 Активация нефтяного кокса различными активирующими агентами

3.2.2.1 Влияние активирующего агента на структуру нефтяного кокса

Помимо давления и сырья замедленного коксования на качество получаемого пористого углеродного материала после активации огромное влияние оказывает активирующий агент и

параметры процесса активации, такие как температура и соотношение кокс:активирующий агент. Оптимальная температура и соотношение кокс:активирующий агент были выбраны на основе данных, представленных в отечественной и зарубежной литературе [146, 150, 177]. Однако подбор активирующего агента таким образом является трудоемкой задачей, поскольку влияние активирующего агента на разные углеродные материалы различно. Таким образом, сложно оценить влияние активирующих агентов на процесс активации при сравнении разных работ, как как они используют различное сырье [83, 121, 174]. Ранее уже упоминалось, что активация коксов из разного сырья приводит к получению материалов с различной пористостью и составом, поэтому необходимо исследовать различные активирующие агенты на одном виде сырья, чтобы установить взаимосвязь активирующего агента с пористой структурой и составом активированного материала.

Нефтяной кокс для активации различными активирующими агентами выбирали исходя из свойств, полученных в п. 3.1. Сырье должно иметь наибольшую удельную площадь поверхности и пористость, чтобы облегчить проникновение активирующего агента внутрь нефтяного кокса, при этом иметь низкую зольность и содержание серы, кальция, железа и т.д., чтобы минимизировать протекание побочных реакций во время процесса активации. Наибольшую удельную площадь поверхности имеют образцы, полученные при низком давлении, поэтому сырье коксования выбирали при давлении 2.5 атм. Кокс из ТСС имеет самую высокую зольность, почти в два раза превосходящую зольность остальных образцов, поэтому не может быть использован для исследований. Свойства коксов из асфальта и гудрона близки, что объясняется схожим составом этих нефтяных остатков, однако асфальт имеет несколько меньшую площадь поверхности и пористость, таким образом гудрон является более предпочтительным сырьем для активации. Кокс из ТГК имеет меньшую удельную площадь поверхности, но также и меньшее содержание серы, по сравнению с гудроном, что также делает его перспективным сырьем для активации. Однако выход летучих веществ в ТГК в два раза выше, чем для гудрона, что также может оказать отрицательное влияние на активацию, поскольку летучие вещества могут закупоривать часть пор нефтяного кокса. Таким образом, кокс, полученный из гудрона при давлении 2.5 атм, был выбран для проведения исследований.

Для оценки влияния активирующего агента на процесс активации также был изучен образец, полученный по тому же методу, что и активированные образцы, но без добавления активирующего агента - прокаленный кокс.

Изотермы сорбции азота на прокаленном и активированных образцах представлены на рисунке 3.21 (кроме изотерм исходного кокса и активированного КОН, которые представлены в разделах 3.1.2 и 3.2.1.1 соответственно). При активации NaOH изотерма сорбции азота имеет тип I, как и при активации КОН, однако при активации карбонатами и гидрокарбонатами, изотерма

сорбции азота имеет вид II, характерный непористым материалам, как и до активации нефтяного кокса. По-видимому, карбонаты не приводят к развитию пористой структуры нефтяного кокса и для успешной активации необходимо использовать активирующий агент, содержащий «жесткое» основание по Пирсону.

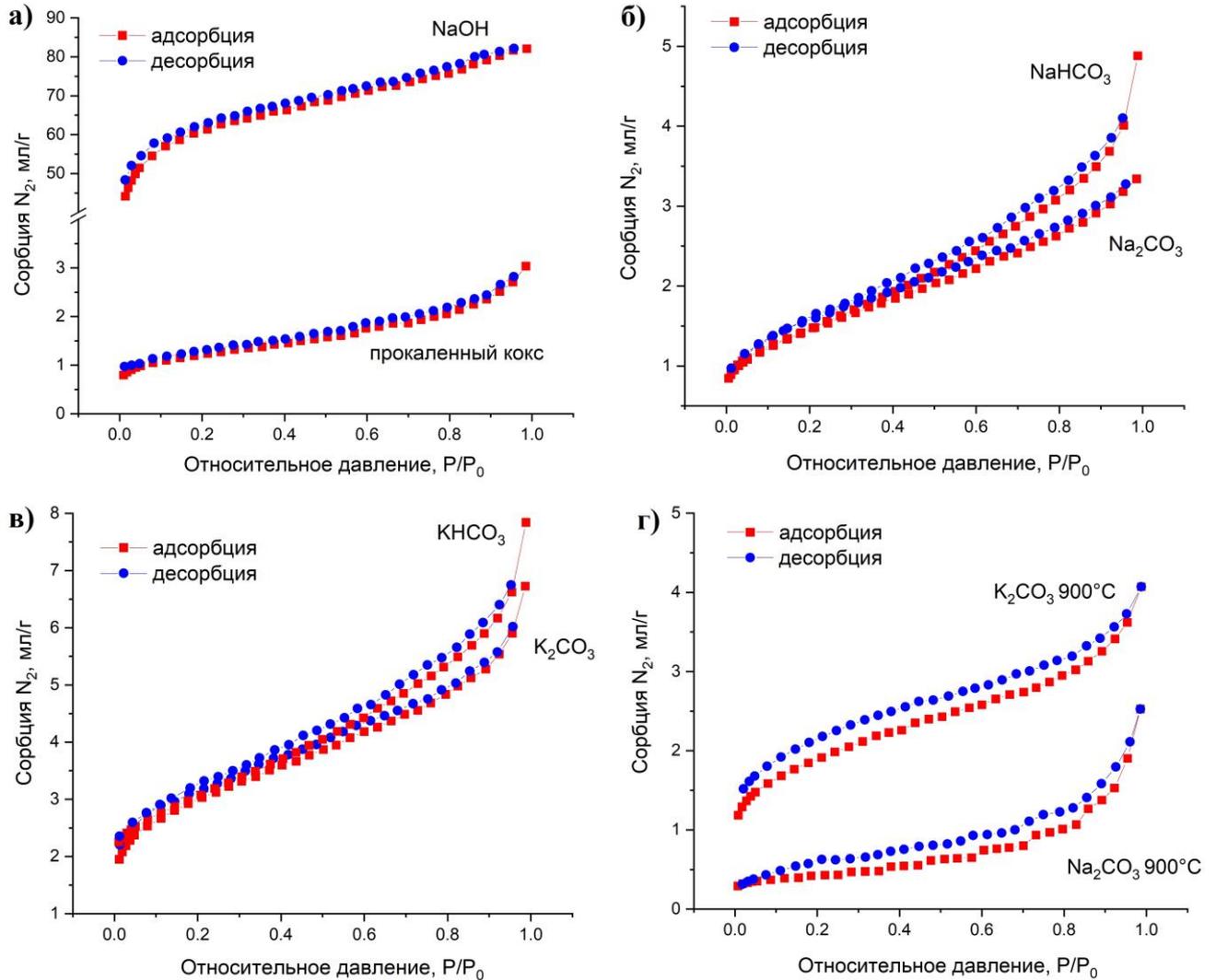


Рисунок 3.21 – Изотермы сорбции N₂ на а) прокаленном и активированном NaOH коксе, б) активированном NaHCO₃ и Na₂CO₃ коксе, в) активированном KHCO₃ и K₂CO₃ коксе и г) активированном при 900 °С K₂CO₃ и Na₂CO₃ коксе

Выход образцов после активации и удельная площадь поверхности, определенная методом БЭТ представлены в таблице 3.10. Значение удельной площади поверхности увеличивается относительно прокаленного кокса только для образцов, полученных активацией КОН и NaOH, причем первый сильнее развивает удельную площадь поверхности. Таким образом, несмотря на несколько исследований, где карбонат калия приводил к развитию пористости углеродного материала [42, 75, 78], они все были сосредоточены на активации биоугля из различного биологического сырья (скорлупа кокоса, листья чая, лигнин и т.д.), тогда как карбонаты и гидрокарбонаты не приводят к развитию пористости нефтяного кокса.

Таблица 3.10 – Выход и удельная площадь поверхности образцов, активированных разными активирующими агентами

Активирующий агент	Выход активированного кокса, %	$S_{уд}$, м ² /г	Пористость, %
Исходный кокс	-	6±1	52±1
Прокаленный кокс	81.4±0.5	8±1	54±1
КОН	72.5±0.5	1219±122	83±1
NaOH	74.5±0.5	226±23	72±1
КНСО ₃	69.4±0.5	7±1	58±1
NaНСО ₃	74.7±0.5	8±1	56±1
К ₂ СО ₃	71.5±0.5	8±1	56±1
Na ₂ СО ₃	69.7±0.5	9±1	54±1
К ₂ СО ₃ 900 °С	60.6±0.5	8±1	57±1
Na ₂ СО ₃ 900 °С	56.6±0.5	7±1	56±1

Возможной причиной низкой эффективности карбонатов в процессе активации может быть низкая температура. При температуре активации 750 °С гидроксиды калия и натрия находятся в расплавленном виде, так как температуры их плавления 405 и 323 °С соответственно, что облегчает их взаимодействие с поверхностью нефтяного кокса. Температуры плавления карбонатов выше температуры активации и равны 891 и 854 °С для калия и натрия соответственно. Таким образом, для карбонатов температура активации дополнительно была поднята до 900 °С, чтобы обеспечить хороший контакт поверхности нефтяного кокса с активирующим агентом. Однако и в этом случае карбонаты не привели к развитию пористости.

Пористость всех образцов после активации, кроме КОН и NaOH, составляет 54–58 %, что незначительно отличается от прокаленного кокса 54 %. Таким образом, активация карбонатами не приводит к желаемому развитию пористости. Однако, для гидроксидов калия и натрия эта величина составляет 83 и 72 % соответственно, что говорит об эффективности процесса активации.

Выход активированного нефтяного кокса составил 69–74 % для всех образцов, кроме полученных при температуре 900 °С, для которых выход уменьшился до 57–61 %. Снижение выхода связано с большим выгоранием кокса при повышении температуры.

Влияние активирующего агента на пористость, удельную площадь поверхности и выход активированного кокса показано на рисунке 3.22. Удельная площадь поверхности и пористость уменьшаются при переходе от «жесткого» основания Пирсона OH⁻ к более «мягкому» HCO₃⁻, а затем изменяется мало. Для кислот Пирсона наблюдается противоположная тенденция: при

переходе от «жесткой» кислоты Na^+ к более «мягкой» K^+ , удельная площадь поверхности и пористость увеличиваются. Таким образом, для получения высокопористого углеродного материала необходимо использовать активирующий агент, состоящий из «жесткого» основания и «мягкой» кислоты. Выход активированного кокса не имеет четкой корреляции от «жесткости» основания Пирсона, однако более «жесткая» кислота позволяет получить более высокий выход продукта.

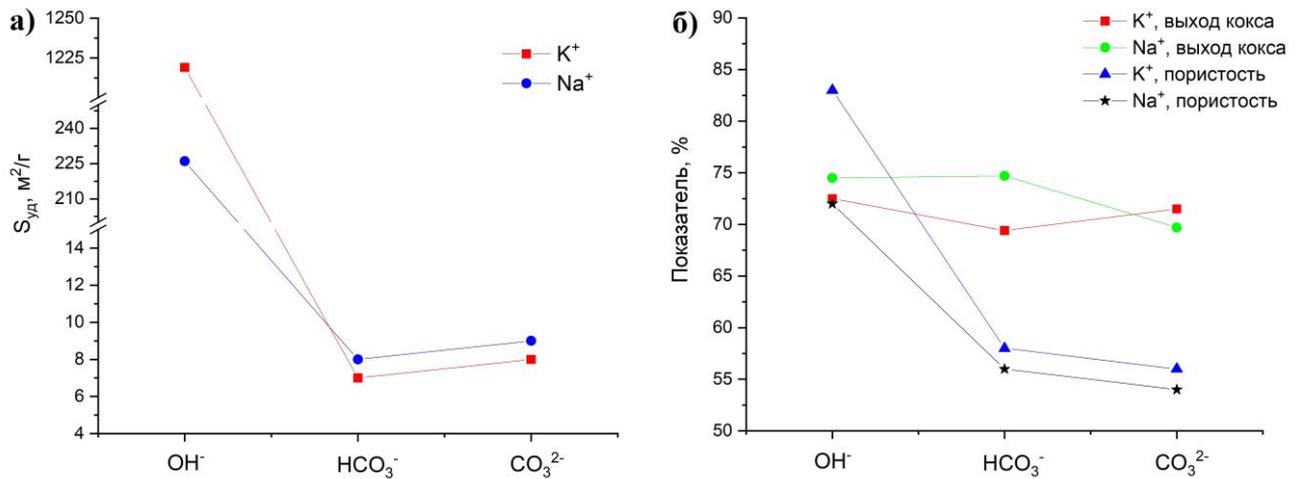


Рисунок 3.22 – Влияние активирующего агента на удельную площадь поверхности (а), пористость и выход активированного нефтяного кокса (б)

СЭМ-изображения образцов нефтяного кокса до и после активации различными активирующими агентами представлены на рисунке 3.23. Исходный и прокаленный нефтяные коксы не имеют значительного количества трещин и пор на поверхности, таким образом их удельная площадь поверхности низкая. При активации гидроксидами натрия и калия наблюдается значительное образование трещин и пор, что связано с протеканием химических реакций на поверхности и внутри нефтяного кокса в процессе активации. За счет образования трещин в частицах нефтяного кокса значительно возрастает удельная площадь поверхности и пористость образцов.

При использовании карбонатов и гидрокарбонатов новых глубоких трещин и пор практически не образуется, что согласуется с данными по удельной площади поверхности и пористости. При повышении температуры активирующий агент лучше взаимодействует с поверхностью нефтяного кокса, что приводит к образованию новых трещин и пор на поверхности частиц, однако этот эффект незначителен.

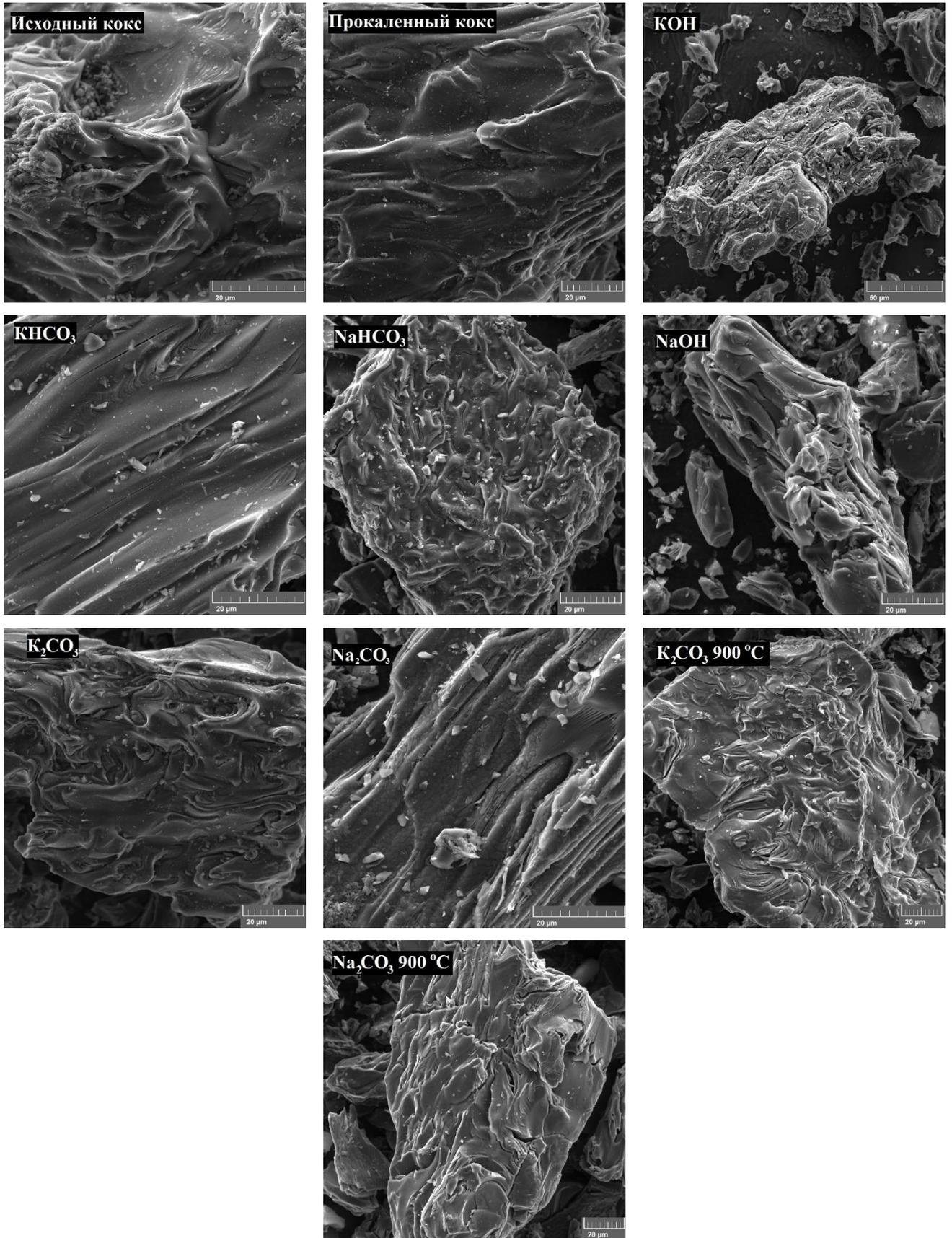


Рисунок 3.23 – СЭМ-изображения нефтяных коксов

Распределение пор по размерам для образцов, полученных активацией KOH и NaOH представлено в таблице 3.11. При активации нефтяного кокса NaOH образуется больше мезопор

и меньше микропор, чем при использовании в качестве активирующего агента КОН. Таким образом, более «мягкая» кислота Пирсона приводит к развитию микропор в структуре нефтяного кокса, тогда как «жесткая» кислота в основном развивает более широкие мезопоры, что согласуется с литературными данными для различных углеродных материалов [116, 122, 174].

Таблица 3.11 – Распределение пор по размерам

Активирующий агент	Микропоры (> 2 нм), %	Мезопоры, %		Макропоры (50–100 нм), %
		2–5 нм	5–50 нм	
КОН	69±6	25±2	5±1	1±0.5
NaOH	55±5	29±3	16±2	-

3.2.2.2 Влияние активирующего агента на зольность и выход летучих веществ нефтяного кокса

Выход летучих веществ увеличивается, по сравнению с прокаленным коксом, при активации нефтяного кокса NaOH, КОН и K₂CO₃ при 900 °С (таблица 3.12), а для остальных образцов уменьшается. Уменьшение выхода летучих веществ связано с выгоранием легколетучих компонентов нефтяного кокса при температуре активации. Увеличение выхода летучих компонентов для трех образцов может быть связано с присутствием большого количества карбонатов натрия или калия в структуре образцов, которые могут взаимодействовать с углеродом при температуре определения выхода летучих веществ 850 °С по уравнению (3.5).

Таблица 3.12 – Свойства нефтяного кокса после активации различными активирующими агентами

Активирующий агент	Выход летучих веществ, %	Зольность, %
Исходный кокс	4.6±0.2	0.41±0.02
Прокаленный кокс	4.6±0.2	0.68±0.03
КОН	11.7±0.6	9.69±0.38
NaOH	7.9±0.4	11.39±0.43
КНСО ₃	3.7±0.2	7.05±0.32
NaНСО ₃	4.2±0.2	7.15±0.32
К ₂ СО ₃	3.6±0.2	6.90±0.30
Na ₂ СО ₃	4.4±0.2	6.62±0.28
К ₂ СО ₃ 900 °С	7.5±0.4	17.23±0.74
Na ₂ СО ₃ 900 °С	4.2±0.2	9.26±0.40

Это также подтверждается высокой зольностью этих образцов.

Для всех видов активирующего агента зольность образцов после активации увеличивается, при этом для карбонатов и гидрокарбонатов она составляет 5–7 %, тогда как для гидроксидов калия и натрия – 9 и 11 % соответственно. По-видимому, при активации щелочами металлы проникают глубже в структуру углеродного материала, что увеличивает пористость, но усложняет процесс промывки, в результате чего повышается зольность образцов. При увеличении температуры активации зольность образцов также увеличивается, что может говорить о лучшем взаимодействии карбонатов с углеродным материалом при высоких температурах.

Влияние активирующего агента на зольность и выход летучих веществ активированного нефтяного кокса представлено на рисунке 3.24. Выход летучих веществ и зольность кокса уменьшается при уменьшении «жесткости» основания Пирсона, однако при переходе от HCO_3^- к CO_3^{2-} этот эффект не так значителен, что может быть связано с близкой «жесткостью» этих анионов [140].

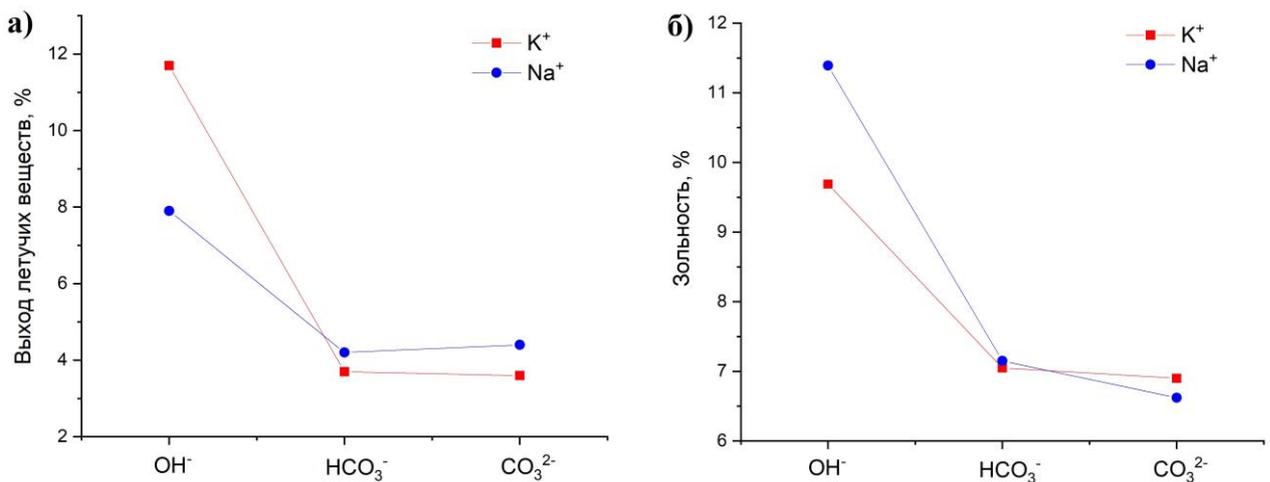


Рисунок 3.24 – Влияние активирующего агента на выход летучих веществ (а) и зольность (б) активированного нефтяного кокса

Выход летучих веществ увеличивается, а зольность уменьшается при переходе к более «мягкой» кислоте, однако этот переход наблюдается только в присутствии «жесткого» основания. Для более «мягких» оснований наблюдается противоположная тенденция, но разница между зольностью и выходом летучих веществ для натрия и калия в этом случае не значительна. Таким образом, образцы с наименьшей зольностью и выходом летучих веществ получают при активации нефтяного кокса «мягкими» основаниями, однако в этом случае активация не приводит к развитию пористости материала.

3.2.2.3 Влияние активирующего агента на элементный состав нефтяного кокса

После прокалики в нефтяном коксе уменьшается содержание серы с 1.63 до 1.36 г, что может быть связано с улетучиванием легколетучих соединений серы при температуре прокалики (таблица 3.13). При активации щелочами содержание серы значительно уменьшается до значений 0.049–0.097 г, тогда как карбонаты и гидрокарбонаты уменьшают содержание серы в нефтяном коксе не так значительно 0.73–0.80 г. Повышение температуры до 900 °С способствует удалению серы. Такая же тенденция наблюдается и для удаления железа из нефтяного кокса.

Таблица 3.13 – Микроэлементный состав активированного кокса (на 100 г кокса)

Активирующий агент	Содержание элемента, г		
	K	S	Fe
Исходный кокс	-	1.63±0.08	0.18±0.01
Прокаленный кокс	-	1.37±0.07	0.15±0.01
KOH	1.07±0.05	0.09±0.01	0.02±0.01
NaOH	-	0.05±0.01	0.04±0.01
KHCO ₃	0.87±0.04	0.80±0.04	0.08±0.01
NaHCO ₃	-	0.78±0.04	0.06±0.01
K ₂ CO ₃	0.98±0.05	0.73±0.04	0.08±0.01
Na ₂ CO ₃	-	0.80±0.04	0.08±0.01
K ₂ CO ₃ 900°C	2.68±0.12	0.18±0.01	0.03±0.01
Na ₂ CO ₃ 900°C	-	0.50±0.03	0.06±0.01

Содержание калия в нефтяном коксе после активации ниже для карбоната и гидрокарбоната калия, по сравнению с гидроксидом калия, что согласуется с данными по зольности этих образцов. Однако повышение температуры увеличивает содержание калия в образце за счет более легкого проникновения калия в поры нефтяного кокса при высоких температурах.

Сера является важным показателем качества нефтяного кокса. Влияние активирующего агента на содержание серы показано на рисунке 3.25. «Жесткость» кислот Пирсона, по-видимому, не влияет на удаление серы в процессе активации, поскольку как натрий, так и калий показывают близкое содержание серы в активированном нефтяном коксе. При увеличении «жесткости» основания содержание серы уменьшается. Таким образом, активирующий агент, содержащий «жесткое» основание позволяет получить активированный кокс с меньшим содержанием серы.

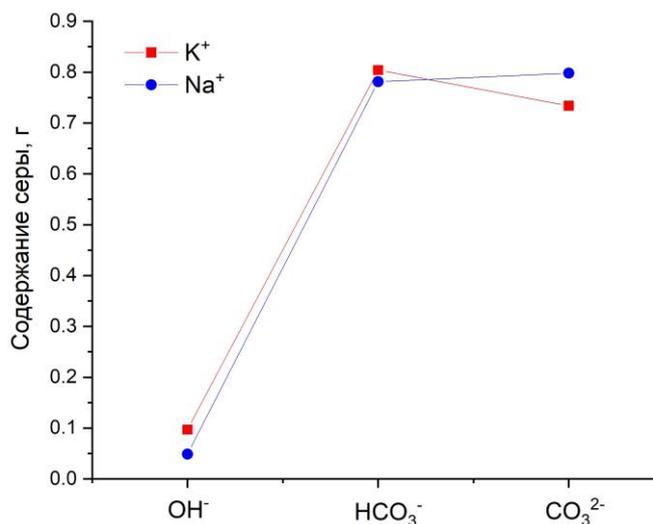


Рисунок 3.25 – Влияние активирующего агента на содержание серы в активированном нефтяном коксе

3.2.2.4 Влияние активирующего агента на состав нефтяного кокса

ИК-спектры образцов представлены на рисунке 3.26. После прокалки в ИК-спектре нефтяного кокса пропадает пик при 3044 см^{-1} , соответствующий колебаниям С–Н в ароматических соединениях. Это связано с улетучиванием ароматических соединений из пор нефтяного кокса при температуре прокалки. Полосы поглощения в интервале $3500\text{--}3340\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями ОН и С–Н-групп. Пики при ~ 2920 и 2820 см^{-1} соответствуют колебаниям С–Н в алифатических соединениях. Пики при ~ 2350 и 1650 см^{-1} отвечают за валентные колебания $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и карбоксилат-аниона соответственно, причем их интенсивность выше при использовании в качестве активирующих агентов карбонатов и гидрокарбонатов. Это также подтверждает тот факт, что активирующий агент полностью не вымывается из пор нефтяного кокса после активации. Пики при $1500\text{--}1112\text{ см}^{-1}$ отвечают за серосодержащие соединения и деформационные колебания С–Н, а пики при $970\text{--}600\text{ см}^{-1}$ – за деформационные колебания С–Н. Пик при $\sim 1060\text{ см}^{-1}$, более характерный для активации в присутствии соединений натрия, отвечает за колебания С–О–С.

При температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ ИК-спектры карбонатов практически идентичны спектру прокаленного кокса, за исключением диапазона $1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, в который попадают серосодержащие соединения и деформационные колебания С–Н. Это может быть связано с лучшим удалением серы при высокой температуре, а также большим выгоранием нефтяного кокса, что может привести к уменьшению содержания водорода в образце.

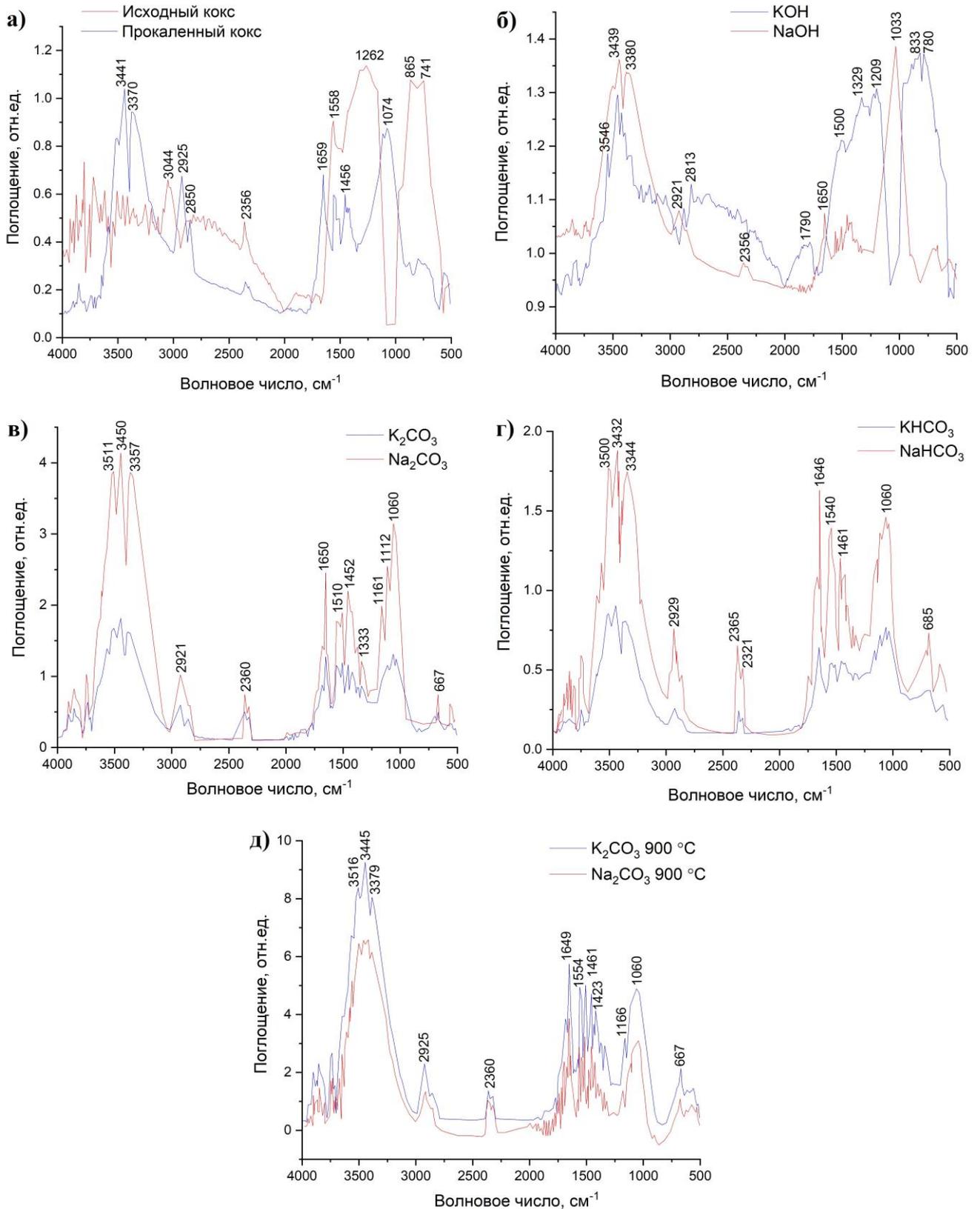


Рисунок 3.26 – ИК-спектры исходного и прокаленного нефтяных коксов (а), а также коксов, активированных NaOH и KOH (б), K_2CO_3 и Na_2CO_3 (в), $KHCO_3$ и $NaHCO_3$ (г), K_2CO_3 и Na_2CO_3 при 900 °C (д)

ИК-спектры карбонатов и гидрокарбонатов идентичны и соответствуют прокаленному коксу, однако в случае активации нефтяного кокса «жестким» основанием ИК-спектры образцов

отличаются от прокаленного. В случае активации «жесткой» кислотой и «жестким» основанием Пирсона значительно возрастает интенсивность пика при $\sim 1030 \text{ см}^{-1}$, отвечающего за колебания С–О–С. По-видимому, «жесткая» кислота способствовала образованию эфирных групп на поверхности нефтяного кокса. Более «мягкая» кислота, напротив, не показывает поглощения в данной области, однако пропадает четкая граница между пиками при ~ 1550 , 1330 и 1209 см^{-1} , что может быть связано с образованием различных соединений калия в процессе активации (карбонат, оксид и т.д.), которые могут повлиять на поглощение ИК-излучения в данном диапазоне. Для карбонатов и гидрокарбонатов натрия дает более выраженные и интенсивные пики, по сравнению с калием. Таким образом «жесткая» кислота Пирсона позволяет получить нефтяной кокс с большим количеством поверхностных функциональных групп, например, групп С–О–С.

3.3 Выводы к главе 3

1. Состав нефтяных остатков существенно влияет на материальный баланс замедленного коксования. С увеличением доли ароматических веществ возрастает выход газа и кокса, но уменьшается выход бензина и газойля коксования. Увеличение доли парафино-нафтеновой фракции приводит к увеличению выхода газойля, а смолы оказывают такое же влияние на выход кокса и газойля. Повышение давления замедленного коксования приводит к увеличению выхода газа и кокса, но уменьшает выход газойля. Выход бензина существенно не зависит от давления коксования.

2. Сырье с высокой долей смол и парафинов позволяет получить кокс с большей удельной площадью поверхности, тогда как ароматические соединения, напротив, не приводят к ее развитию. Давление коксования не оказывает влияния на удельную площадь поверхности нефтяных коксов, полученных из сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов, но в случае сырья с высоким содержанием смол и парафинов увеличение давления приводит к уменьшению удельной площади поверхности. Максимальное значение удельной площади поверхности составило $6 \text{ м}^2/\text{г}$ для кокса, полученного из гудрона при 2.5 атм . Полученные значения являются довольно низкими, таким образом, использование нефтяного кокса в качестве сорбента без дополнительной обработки не представляется возможным. После активации удельная площадь поверхности возрастает до $1219\text{--}315 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная площадь поверхности активированного кокса уменьшается с увеличением доли ароматических соединений и уменьшением доли смол, а также при увеличении давления замедленного коксования.

3. Пористость нефтяного кокса возрастает с уменьшением количества смол и увеличением ароматичности сырья и составляет $46\text{--}55 \%$. Давление не оказывает заметного воздействия на пористость нефтяного кокса. После активации пористость увеличивается до $73\text{--}83 \%$, при этом

она уменьшается с ростом давления, увеличением доли ароматических веществ и уменьшением доли смол в сырье коксования. Пористость активированного продукта меняется антибатно пористости исходного нефтяного кокса: более низкая пористость приводит к более интенсивному её росту при активации.

4. С увеличением доли аренов, уменьшением доли смол и давления коксования выход летучих веществ нефтяного кокса увеличивается. После активации выход летучих веществ активированного нефтяного кокса увеличивается по сравнению с не активированным, при этом с увеличением давления коксования, доли ароматических веществ и уменьшением доли смол выход летучих веществ активированного кокса уменьшается.

5. Коксы из гудрона и асфальта содержат значительно большее количество серы, что связано с ее концентрацией в тяжелых нефтяных остатках в процессе переработки нефти. При повышении давления замедленного коксования содержание серы возрастает. После активации в образцах нефтяного кокса значительно повышается содержание калия, но уменьшается концентрация серы. Содержание серы в образцах уменьшается в 10 раз, что улучшает свойства получаемых углеродных материалов, поскольку сера является нежелательным компонентом нефтяных коксов.

6. Наиболее термически устойчивые ароматические соединения в процессе коксования не уплотняются, а сорбируются в порах и на поверхности нефтяного кокса. В процессе активации эти соединения удаляются из пор углеродного материала.

7. Средняя высота кристаллитов нефтяных коксов увеличивается с ростом доли ароматических веществ и уменьшением доли смол. С увеличением давления коксования средняя высота кристаллитов увеличивается для высокоароматизированного сырья. Для сырья с низким содержанием аренов и высоким содержанием смол высота кристаллитов немного уменьшается с ростом давления. Для всех образцов, кроме коксов, полученных из ТГК, наблюдается значительное ухудшение кристалличности после активации. Наибольшей кристалличностью после активации обладают образцы из ТГК, однако при этом они также обладают меньшей удельной площадью поверхности, что закономерно, поскольку высокая кристалличность говорит о том, что калий плохо интеркалировал в структуру нефтяного кокса и, следовательно, мало развивал пористость. Для активированных нефтяных коксов высота кристаллитов зависит от доли парафино-нафтеновой фракции и смол в сырье коксования.

8. Удельная площадь поверхности и пористость нефтяного кокса зависят от природы активирующего агента. Они уменьшаются при переходе от «жесткого» основания Пирсона OH^- к более «мягкому» HCO_3^- . Для кислот Пирсона наблюдается противоположная тенденция: при переходе от «жесткой» кислоты Na^+ к более «мягкой» K^+ , удельная площадь поверхности и пористость увеличиваются. Таким образом, для получения высокопористого углеродного

материала необходимо использовать активирующий агент, состоящий из «жесткого» основания и «мягкой» кислоты.

9. При активации нефтяного кокса NaOH образуется больше мезопор и меньше микропор, чем при использовании в качестве активирующего агента KOH. Более «мягкая» кислота Пирсона приводит к развитию микропор в структуре нефтяного кокса, тогда как «жесткая» кислота в основном развивает более широкие мезопоры.

10. Выход летучих веществ и зольность активированного кокса уменьшаются при уменьшении «жесткости» основания Пирсона, однако при переходе от HCO_3^- к CO_3^{2-} этот эффект не так значителен, что может быть связано с близкой «жесткостью» этих анионов. Выход летучих веществ увеличивается, а зольность уменьшается при переходе к более «мягкой» кислоте, однако этот переход наблюдается только в присутствии «жесткого» основания. Для более «мягких» оснований наблюдается противоположная тенденция, но разница между зольностью и выходом летучих веществ для натрия и калия в этом случае не значительна.

11. «Жесткость» кислот Пирсона не влияет на удаление серы в процессе активации, поскольку как натрий, так и калий показывают близкое содержание серы в активированном нефтяном коксе. При увеличении «жесткости» основания содержание серы уменьшается. Таким образом, активирующий агент, содержащий «жесткое» основание позволяет получить активированный кокс с меньшим содержанием серы.

12. Более «жесткая» кислота Пирсона позволяет получить нефтяной кокс с большим количеством поверхностных функциональных групп, таких как группа R–O–R.

ГЛАВА 4 КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ НА АКТИВИРОВАННОМ НЕФТЯНОМ КОКСЕ

4.1 Сорбция этилового спирта на активированном нефтяном коксе

4.1.1 Термодинамические характеристики сорбции спирта

Изотермы сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе из гудрона, полученном при давлении 2.5 атм и активированном KOH, при трех температурах (285, 293, 300 К) представлены на рисунке 4.1.

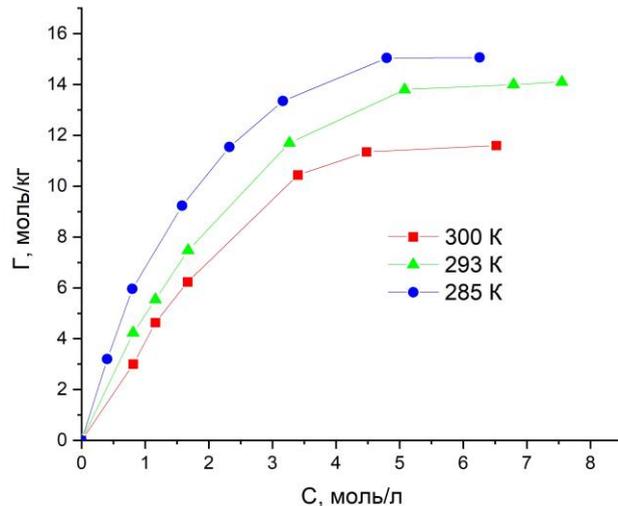


Рисунок 4.1 – Изотермы сорбции этанола на активированном нефтяном коксе при различных температурах

В изученном интервале концентраций этилового спирта для всех трех температур вид изотермы соответствует мономолекулярной сорбции. Предельная сорбционная емкость активированного нефтяного кокса уменьшается с ростом температуры и составляет 15.0 ± 0.4 , 14.1 ± 0.4 и 11.6 ± 0.4 моль/кг для температур 285, 293 и 300 К соответственно. Такой характер зависимости сорбционной емкости от температуры указывает на экзотермический характер процесса, характерный для физической сорбции.

На изотермах можно выделить два участка, соответствующих линейной и нелинейной зависимости сорбции от концентрации спирта. Отклонение от линейности может быть связано с уменьшением доли свободной поверхности, а также протеканием сорбции в поровом пространстве.

Для установления характера сорбции использовали модель Фрейндлиха (рисунок 4.2).

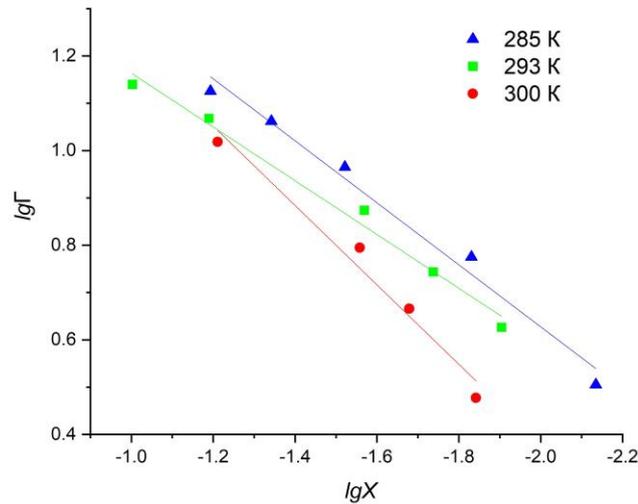


Рисунок 4.2 – Линейная форма изотермы сорбции Фрейндлиха

Модель Фрейндлиха достаточно хорошо описывает данные эксперимента. Уравнения линейной аппроксимации представлены в таблице 4.1. Величина коэффициента $n > 1$ свидетельствует о физическом характере сорбции. Константа Фрейндлиха с ростом температуры снижается, что характерно для молекулярной сорбции.

Таблица 4.1 – Уравнения Фрейндлиха для температур 285, 293 и 300 К

$T, \text{ K}$	Уравнение аппроксимации	R^2	K_F	n
285	$lg\Gamma = 1.938 + 0.655 \cdot lgX$	0.98	86 ± 17	1.53 ± 0.10
293	$lg\Gamma = 1.732 + 0.568 \cdot lgX$	0.99	54 ± 7	1.76 ± 0.11
300	$Lg\Gamma = 1.694 + 0.593 \cdot lgX$	0.95	49 ± 21	1.69 ± 0.24

Для микропористого материала большую роль в сорбционном процессе может играть сорбция в поровом пространстве. Для оценки влияния пористой структуры на сорбцию этилового спирта на активированном нефтяном коксе использовали модель объемного заполнения микропор Дубинина-Радушкевича. Уравнения линейной аппроксимации и константы Дубинина-Радушкевича представлены в таблице 4.2. Модель хорошо описывает экспериментальные данные с коэффициентами корреляции R^2 0.98–0.99, что может указывать на участие микропор в сорбционном процессе (рисунок 4.3а). Однако, предельная сорбционная емкость, рассчитанная по модели Дубинина-Радушкевича, равна 21.3–25.0 моль/кг и значительно превышает полученную экспериментально 11.6–15.0 моль/кг. Это может указывать на незначительный вклад микропор в сорбционный процесс, что может быть связано с недоступностью узких микропор для сорбции молекул этилового спирта. Величина эффективного потенциала сорбции ε не зависит от температуры и определяется только равновесной концентрацией сорбтива (рисунок 4.3б).

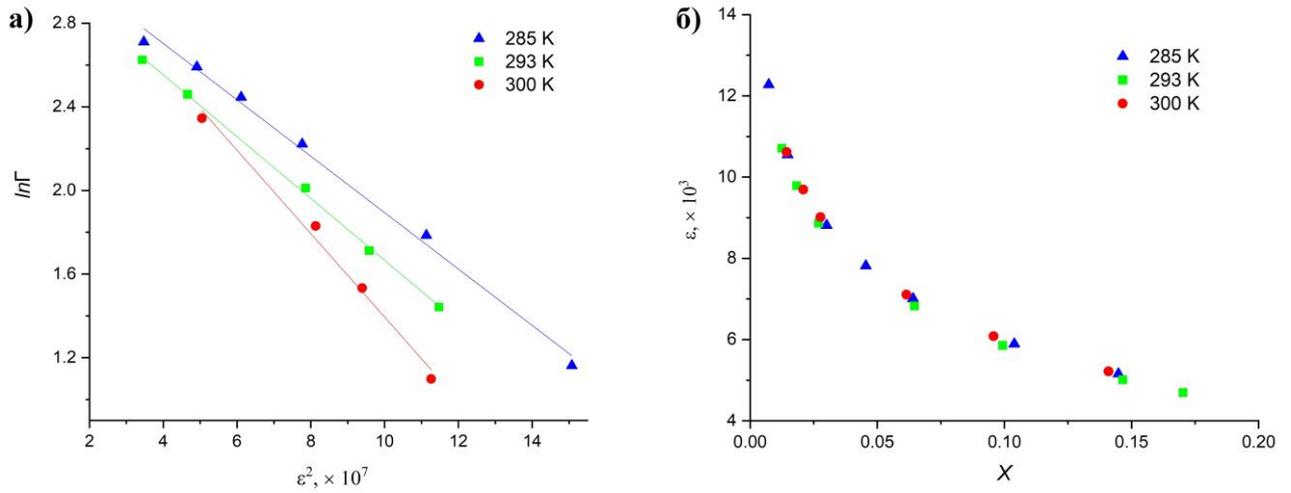


Рисунок 4.3 – Линейная форма изотермы сорбции Дубинина-Радушкевича (а) и зависимость коэффициента ε от температуры (б)

Предельная сорбционная емкость снижается с ростом температуры. Это, а также характеристическая энергия сорбции E равная 5.6–6.1 кДж/моль, что менее 8 кДж/моль, свидетельствует о протекании физической, а не химической сорбции. Характеристическая энергия сорбции E рассчитывается по формуле (4.1):

$$E = \sqrt{2 \cdot K_{DR}} \quad (4.1)$$

Таблица 4.2 – Уравнения Дубинина-Радушкевича для температур 285, 293 и 300 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	$K_{DR} \cdot 10^8$	$E, \text{кДж/моль}$	$\Gamma_{\infty}, \text{моль/кг}$
285	$\ln \Gamma = 3.242 - 0.135 \cdot \varepsilon^2$	0.99	1.35 ± 0.05	6.08 ± 0.11	25.0 ± 1.2
293	$\ln \Gamma = 3.145 - 0.148 \cdot \varepsilon^2$	0.99	1.48 ± 0.03	5.81 ± 0.09	22.7 ± 0.9
300	$\ln \Gamma = 3.080 - 0.159 \cdot \varepsilon^2$	0.98	1.59 ± 0.13	5.61 ± 0.22	21.3 ± 1.3

Для установления термодинамических характеристик сорбции модели Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича мало информативны. Константу равновесия, тепловой эффект и энергию Гиббса предпочтительно рассчитывать, используя модель Ленгмюра в случае мономолекулярной сорбции на поверхности или модель Тёмкина, если предполагается сорбция в порах сорбента [23, 29].

При низких концентрациях сорбтива, отвечающих линейному участку изотермы, сорбцию спирта на поверхности активированного нефтяного кокса при малых степенях заполнения поверхности можно описать квазихимическим уравнением (4.2):



где A и \bar{A} – этиловый спирт в водном растворе и на поверхности сорбента, соответственно.

Тогда эффективная константа равновесия может быть записана следующим образом (4.3):

$$K_{eff} = \frac{[\bar{A}]}{a_A}, \quad (4.3)$$

где $[\bar{A}]$ - мольная доля спирта в фазе «сорбент», a_A – активность спирта в равновесном водном растворе.

Расчет мольной доли спирта в фазе «сорбент» проводили по формуле (4.4):

$$[\bar{A}] = \Gamma_{\infty} \cdot M_{\text{кокс}}, \quad (4.4)$$

где $M_{\text{кокс}}$ – молярная масса кокса, кг/моль.

Молярную массу кокса рассчитывали согласно свойству аддитивности (4.5):

$$M_{\text{кокс}} = \sum x_i \cdot A_i, \quad (4.5)$$

где x_i – мольная доля элемента в составе нефтяного кокса; A_i – атомная масса элемента, кг/моль.

Мольные доли элементов в нефтяном коксе были определены методами РФА и СНИ-анализа и представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – состав активированного нефтяного кокса

Элемент	Мольные доли, %
С	70.98
О	8.68
Н	19.18
N	0.45
S	0.16
К	0.54
Fe	0.01

Уравнение (4.3) позволяет рассчитать константу равновесия на первом линейном участке изотермы сорбции, где выполняется закон Генри [163]. Рассчитанные по уравнению (4.3) константы равновесия сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе при температурах 285, 293 и 300 К представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Константы равновесия сорбции, рассчитанные по закону действующих масс

T, K	$[\bar{A}]$	a_A	K_{eff}	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
285	0.040±0.001	0.032±0.001	1.27±0.01	-0.56±0.02
293	0.052±0.001	0.055±0.001	0.96±0.01	0.11±0.02
300	0.038±0.001	0.065±0.001	0.58±0.01	1.35±0.03

Константа равновесия, рассчитанная по закону действующих масс, уменьшается с ростом температуры, что говорит об экзотермичности процесса. Невысокие значения констант равновесия, а также значения энергии Гиббса близкие к нулю (от -0.56 до 1.35 кДж/моль) свидетельствуют об обратимости процесса.

Значения констант равновесия из таблицы 4.4 были использованы для расчета энтальпии сорбции по формуле (2.8). График зависимости $\ln K_{eff}$ от $1/T$ представлен на рисунке 4.4. Коэффициент корреляции равен 0.986 для уравнения аппроксимации $\ln K_{eff} = \frac{3.78}{T} - 13.00$. Рассчитанное по угловому коэффициенту значение энтальпии равно -31.42 ± 3.69 кДж/моль.

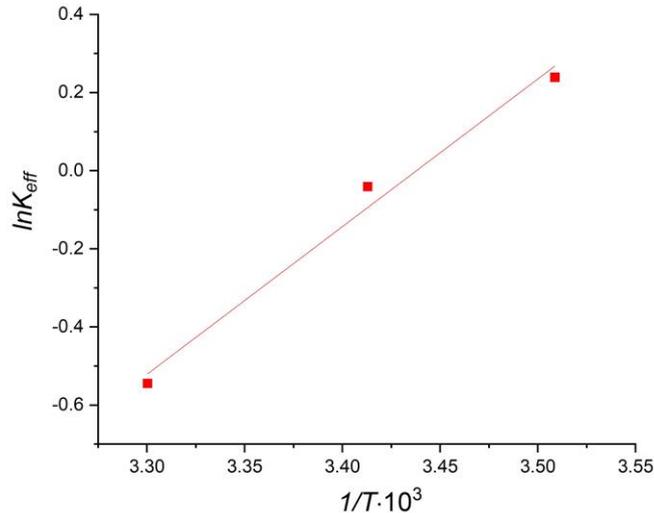


Рисунок 4.4 – Зависимость $\ln K_{eff}$ от обратной температуры

Изотермы Ленгмюра, построенные в приближении идеального раствора и с учетом его неидеальности представлены на рисунке 4.5. Учет неидеальности раствора важен для расчета константы равновесия и энергии Гиббса сорбционного процесса (таблица 4.5).

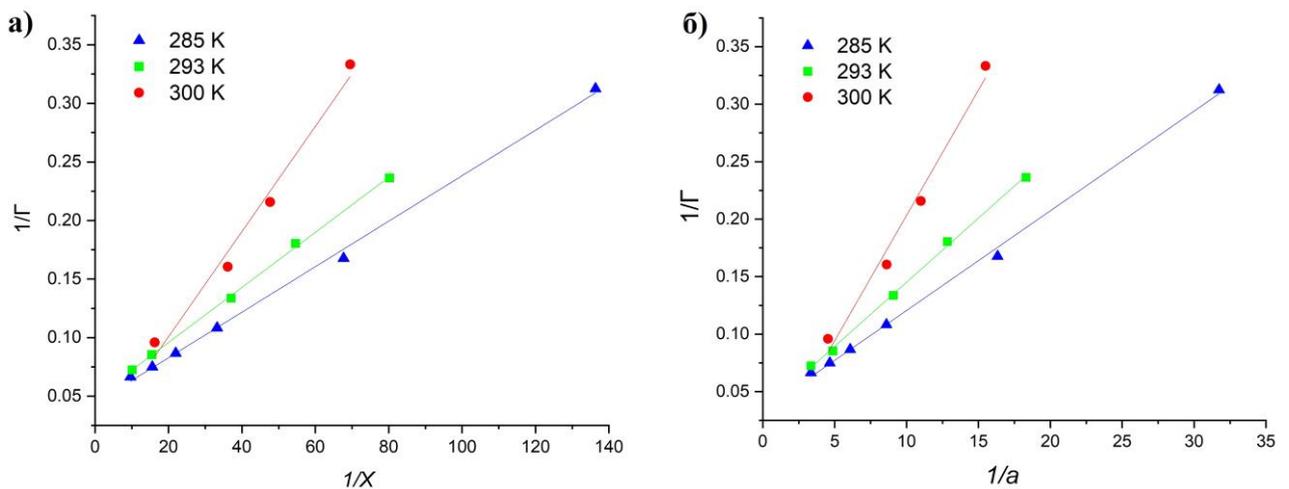


Рисунок 4.5 – Изотермы Ленгмюра, построенные в приближении идеального раствора (а) и с учетом неидеальности раствора (б)

Модель Ленгмюра хорошо описывает экспериментальные данные, однако предельная сорбционная емкость по модели Ленгмюра увеличивается с 29.60 до 67.43 моль/кг с ростом температуры с 285 до 300 К для расчета с учетом неидеальности раствора, и проходит через минимум при температуре 293 К при расчете в приближении идеального раствора. Полученные значения противоречат полученной экспериментально зависимости. Экспериментально

полученная предельная сорбционная емкость с ростом температуры уменьшается и равна 15.0, 14.1 и 11.5 моль/кг для 285, 293 и 300 К соответственно. Это может быть связано с тем, что модель Ленгмюра не учитывает объемную сорбцию в микропорах активированного кокса, а рассматривает лишь монослой сорбата на поверхности сорбента.

Таблица 4.5 – Уравнения Ленгмюра для температур 285, 293 и 300 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	K_L	$\Gamma_{\infty}, \text{моль/кг}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
Модель идеальной системы					
285	$1/\Gamma = 0.044 + 0.002/X$	0.99	22.66 ± 0.50	22.74 ± 1.37	-7.39 ± 0.15
293	$1/\Gamma = 0.049 + 0.002/X$	0.99	20.77 ± 0.36	20.49 ± 0.79	-7.38 ± 0.04
300	$1/\Gamma = 0.045 + 0.003/X$	0.98	13.29 ± 1.43	22.12 ± 6.57	-6.45 ± 0.43
Модель с учетом неидеальности раствора					
285	$1/\Gamma = 0.034 + 0.009/a$	0.99	3.90 ± 0.81	29.60 ± 2.55	-3.22 ± 0.51
293	$1/\Gamma = 0.033 + 0.011/a$	0.99	3.00 ± 0.53	29.85 ± 2.36	-2.68 ± 0.40
300	$1/\Gamma = 0.015 + 0.022/a$	0.98	0.68 ± 0.07	67.43 ± 11.01	0.96 ± 0.23

Константа Ленгмюра K_L уменьшается с ростом температуры, что говорит о благоприятности сорбции при низкой температуре. При этом она уменьшается не пропорционально температуре и наблюдается резкое снижение значения константы Ленгмюра при переходе от 293 к 300 К. Это делает невозможным расчет энтальпии процесса по константам Ленгмюра, так как коэффициент корреляции зависимости $\ln K_L$ от $1/T$ составляет лишь 0.82, что вносит значительную погрешность в расчет энтальпии. Отрицательные значения энергии Гиббса говорят о самопроизвольности сорбции спирта на активированном нефтяном коксе.

Изотермы Темкина, построенные в приближении идеального раствора и с учетом его неидеальности представлены на рисунке 4.6. Модель также хорошо описывает экспериментальные данные с коэффициентом корреляции 0.99 для всех температур.

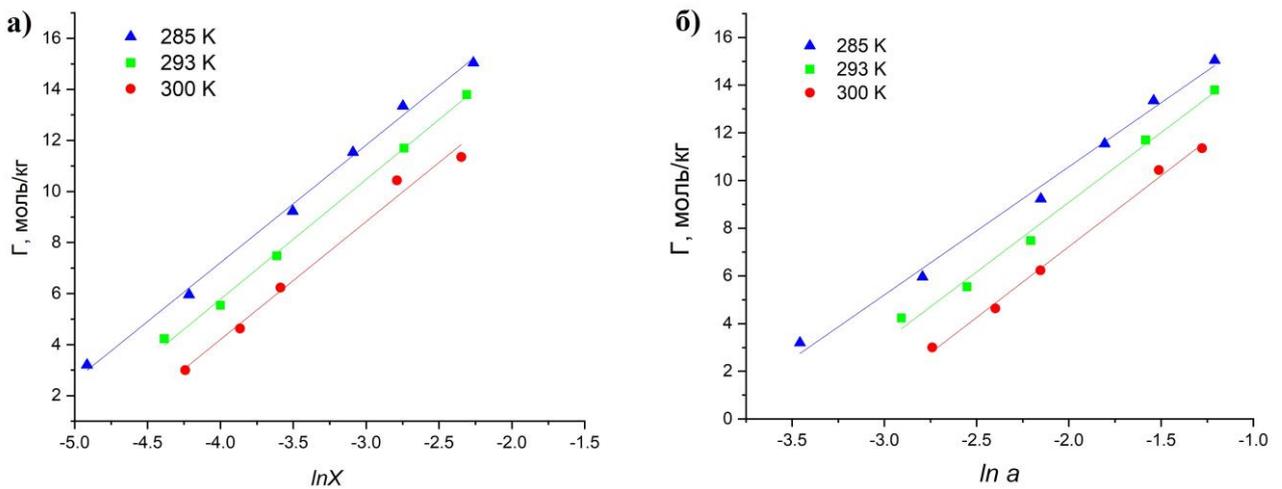


Рисунок 4.6 – Изотермы Темкина, построенные в приближении идеального раствора (а) и с учетом неидеальности раствора (б)

Значения констант равновесия K_T и энергий Гиббса, рассчитанных по модели Темкина, представлены в таблице 4.6. Константа Темкина уменьшается с ростом температуры, а значение энергии Гиббса увеличивается, что говорит об уменьшении сорбции с ростом температуры. Отрицательные значения энергии Гиббса говорят о самопроизвольности процесса.

Таблица 4.6 – Уравнения Темкина для температур 285, 293 и 300 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	K_T	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
Модель идеальной системы				
285	$\Gamma = 25.657 + 4.611 \cdot \ln X$	0.99	260 ± 12	-13.18 ± 0.11
293	$\Gamma = 24.561 + 4.696 \cdot \ln X$	0.99	187 ± 18	-12.74 ± 0.13
300	$\Gamma = 22.693 + 4.624 \cdot \ln X$	0.99	135 ± 58	-12.24 ± 0.23
Модель с учетом неидеальности раствора				
285	$\Gamma = 21.320 + 5.372 \cdot \ln a$	0.99	53 ± 5	-9.40 ± 0.24
293	$\Gamma = 20.775 + 5.843 \cdot \ln a$	0.99	35 ± 1	-8.66 ± 0.08
300	$\Gamma = 19.118 + 5.944 \cdot \ln a$	0.99	25 ± 1	-7.83 ± 0.08

Константы Ленгмюра и Темкина значительно уменьшаются, при переходе от концентраций к активностям, что связано с ошибкой расчета константы равновесия в модели идеального раствора. Константы равновесия, рассчитанные по закону действующих масс примерно в два раза ниже, чем полученные по модели Ленгмюра с учетом неидеальности раствора, а константы Темкина отличаются от них на порядок. Это может быть связано, во-первых, с трудностью расчёта константы равновесия по закону действующих масс, поскольку определение активности спирта в фазе «сорбент» представляет собой сложную задачу. Во-вторых, модель Темкина учитывает влияние неоднородности поверхности сорбента на сорбцию, что может вносить существенный вклад в расчет константы равновесия, по сравнению с однородной мономолекулярной сорбцией по Ленгмюру.

Энергия Гиббса изменяется в диапазоне от 1.35 до -13.18 кДж/моль, в зависимости от условий сорбции и модели расчета. Близкие к нулю значения говорят о протекании процесса вблизи равновесного состояния.

Значения констант равновесия из таблицы 4.6, рассчитанные с учетом неидеальности раствора, были использованы для расчета энтальпии процесса сорбции по формуле (2.8). График зависимости $\ln K_T$ от $1/T$ представлен на рисунке 4.7. Коэффициент корреляции равен 0.99 для уравнения аппроксимации $\ln K_T = \frac{3.587}{T} - 8.64$. Рассчитанное по угловому коэффициенту значение энтальпии сорбции составило -29.81 ± 3.20 кДж/моль. Отрицательное значение энтальпии сорбции говорит об экзотермичности процесса.

Энтальпии сорбции, рассчитанные по закону действующих масс и модели Темкина в рамках погрешности эксперимента равны. Полученные значения составили -31.42 ± 3.69 и

-29.81 ± 3.20 кДж/моль соответственно, что может говорить о незначительном влиянии неоднородности сорбционных центров по энергии на энтальпию процесса.

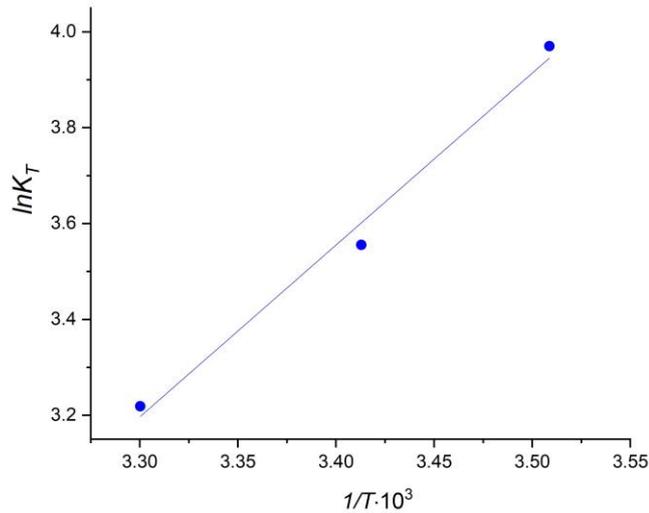


Рисунок 4.7 – Зависимость $\ln K_T$ от обратной температуры

Закон действующих масс описывает лишь начальный участок сорбции, где соблюдается закон Генри. Модель Ленгмюра плохо соответствует экспериментальным данным, таким образом для описания процесса сорбции в целом лучше использовать значения термодинамических величин, полученные по модели Темкина.

4.1.2 Кинетические характеристики сорбции спирта

Изотермы сорбции спирта на активированном нефтяном коксе при различной температуре и скорости перемешивания представлены на рисунке 4.8. Состояние, близкое к равновесию, устанавливается за 40, 60 и 120 мин при температурах сорбции 300, 293 и 285 К (рисунок 4.8б). Предельная сорбционная емкость при росте температуры снижается, что характерно для процессов молекулярной сорбции [123].

Влияние скорости перемешивания на процесс сорбции незначительно. Скорость сорбции не зависит от скорости перемешивания после 5 мин и до окончания процесса (рисунок 4.8а). Для первой точки изотермы сорбции, соответствующей 2 мин с начала процесса (рисунок 4.8а), наблюдается увеличение скорости процесса с увеличением скорости перемешивания. Это связано со значительным влиянием внешнего массопереноса на скорость процесса в первые минуты сорбции. Однако после 5 мин лимитирующая стадия процесса меняется, и скорость сорбции перестает зависеть от скорости перемешивания.

Отсутствие зависимости сорбции этилового спирта от скорости перемешивания свидетельствует о преимущественном протекании сорбции на внутренней поверхности или в порах активированного кокса. Этому способствует развитая поверхность материала в целом и большое количество микропор, размером более 0.4 нм, в которых может сорбироваться молекула этанола ($d=0.4$ нм).

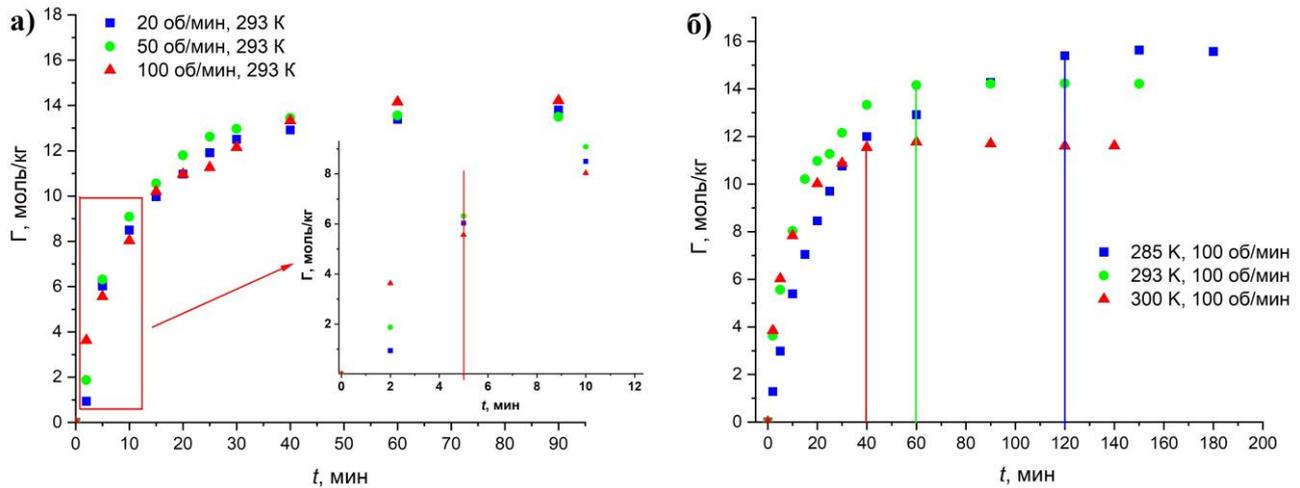


Рисунок 4.8 – Изотермы сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе при разной скорости перемешивания (а) и температуре (в)

Увеличение температуры сорбции увеличивает скорость процесса. Состояние, близкое к равновесию, устанавливается за меньшее время (рисунок 4.9) при переходе от 285 к 293 К. Однако затем влияние температуры на скорость процесса становится незначительным. Это может быть связано с развитием обратного процесса – десорбции – при увеличении температуры более 293 К.

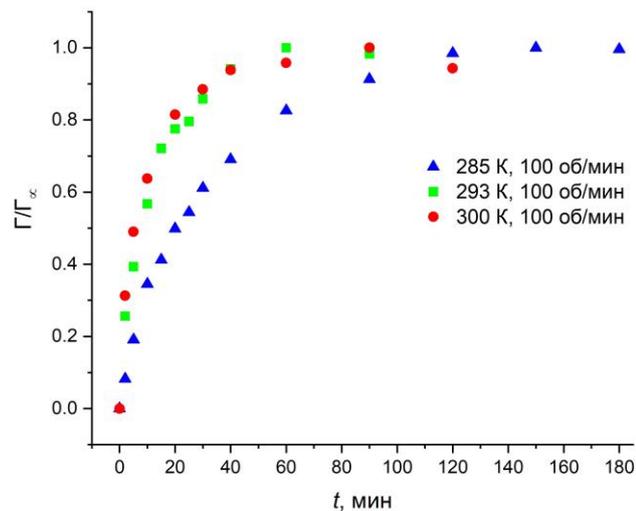


Рисунок 4.9 – Изотермы сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе при разной температуре

Для определения лимитирующей стадии, константы скорости, эффективного коэффициента диффузии использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, Вебера-Мориса, Бойда и Вермюлена. Линейная форма моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлена на рисунке 4.10. Расчеты проводились для сорбционного процесса при 293 К и скорости перемешивания 100 об/мин.

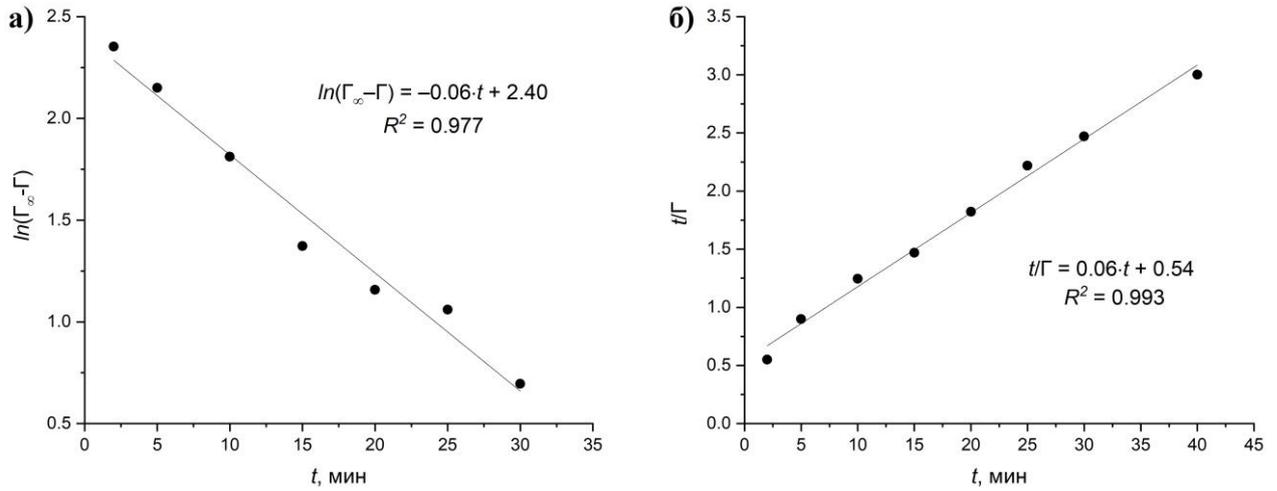


Рисунок 4.10 – Линейные формы изотерм сорбции псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядков

Коэффициенты корреляции равны 0.977 и 0.993 для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков (рисунок 4.10), а рассчитанная по моделям предельная сорбционная емкость равна 11.0 и 15.7 моль/кг соответственно (таблица 4.7). Модель псевдо-второго порядка имеет более высокий коэффициент корреляции и близкую к экспериментальной 14.1 моль/кг предельную сорбционную емкость, таким образом она лучше описывает сорбционный процесс для активированного кокса. Можно сделать вывод о значительном вкладе в кинетику процесса не только концентрации сорбтива, но и количества доступных сорбционных центров.

Таблица 4.7 – Модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков

Модель	Γ_{∞} , моль/кг	k , мин ⁻¹ или кг/(моль·мин)
Псевдо-первого порядка	11.0±0.8	$(5.81 \pm 0.40) \cdot 10^{-2}$
Псевдо-второго порядка	15.7±0.5	$(7.45 \pm 0.62) \cdot 10^{-3}$

Для определения лимитирующей стадии процесса применяли модели Вебера-Морриса и Вермюлена для внутренней диффузии и Бойда для внешней диффузии. Линейные зависимости трех моделей представлены на рисунке 4.11. Для активированного нефтяного кокса все три модели хорошо описывают процесс сорбции с коэффициентом корреляции 0.97–0.99, однако на графике модели Вебера-Морриса наблюдаются два участка, что может говорить о влиянии как внешней, так и внутренней диффузии на скорость процесса [166, 169].

В первые 5 мин скорость сорбции определяется внешним массопереносом, на что указывает наличие зависимости скорости процесса от скорости перемешивания. В случае внутренней диффузии обычно не наблюдается увеличение скорости процесса с увеличением скорости перемешивания. Затем на участке от 5 до 15 мин основной вклад в скорость процесса

вносит внутренняя диффузия, о чем свидетельствует уравнение прямой, полученное по модели Вебера-Морриса для этого участка. Прямая линия проходит через начало координат, что указывает на то, что внутренняя диффузия вносит основной вклад в скорость процесса на этом участке. После 15 мин наклон кривой изменяется, и она уже не проходит через начало координат. Это связано с увеличением влияния внешней диффузии на скорость процесса при приближении к равновесному состоянию [147]. Этот вывод также подтверждается хорошим соответствием экспериментальных данных как модели Вермюлена для внутренней диффузии, так и модели Бойда для внешней диффузии. Более того, прямые линии обеих моделей не проходят через начало координат, что также говорит о вкладе как внутренней, так и внешней диффузии в скорость сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе.

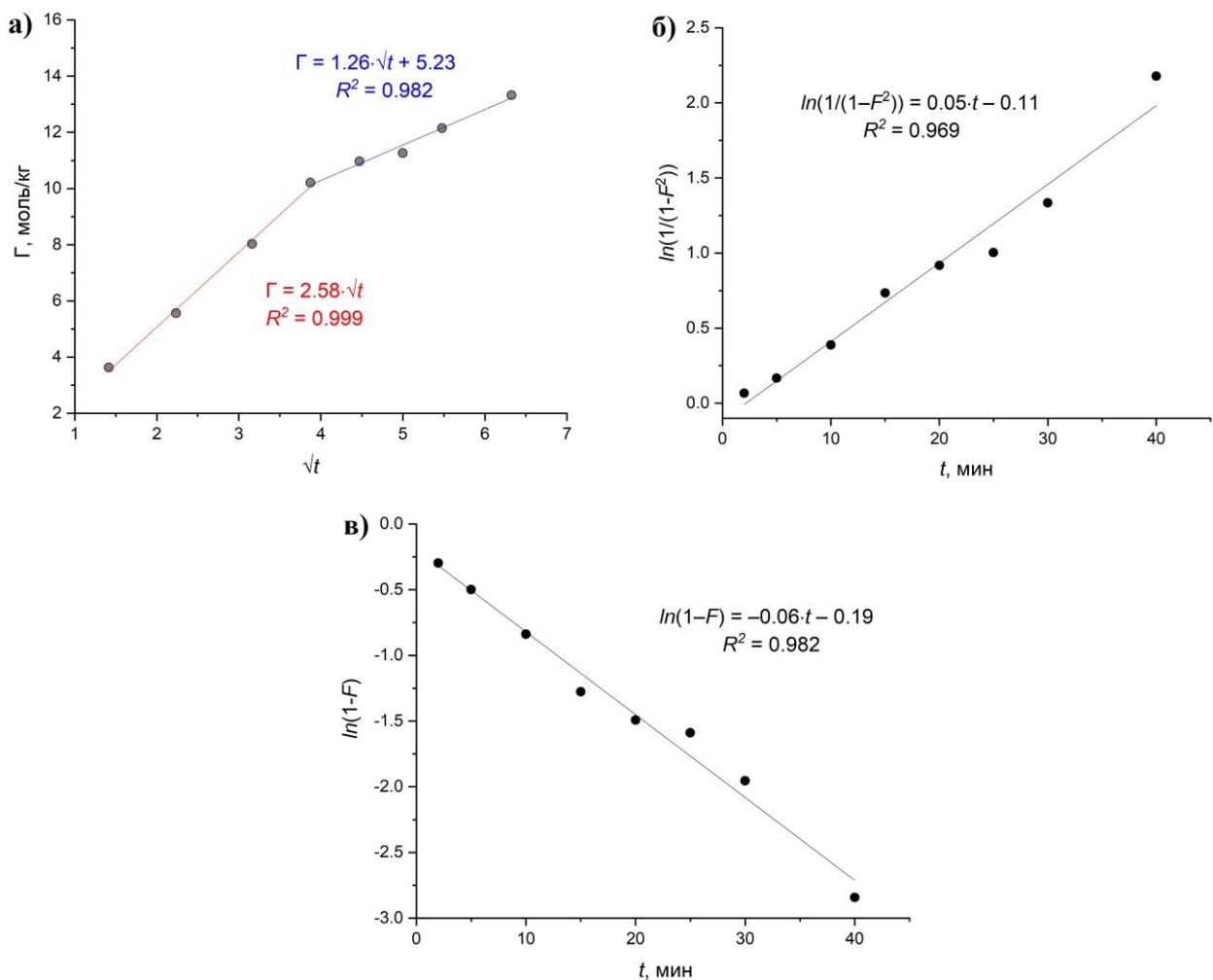


Рисунок 4.11 – Модели Вебера-Морриса (а), Вермюлена (б) и Бойда (в)

По модели Бойда был рассчитан коэффициент массопередачи внешней диффузии $\beta = \frac{D}{\delta}$, по модели Вебера-Морриса – коэффициент массопереноса внутренней диффузии β_{int} , а по модели Вермюлена – коэффициент внутренней диффузии D_{int} . Полученные значения представлены в таблице 4.8. Константа равновесия при 293 К, необходимая для расчетов по модели Бойда, взята по результатам термодинамических расчетов по модели Темкина в главе 4.1.1 и равна 35. Из

коэффициента массопередачи β была рассчитана толщина диффузионного слоя $\delta = \frac{D}{\beta}$, для чего по уравнению (2.20) был рассчитан коэффициент диффузии D .

Таблица 4.8 – Результаты расчетов кинетических параметров системы

Участок прямой	$\beta \cdot 10^7$, м/с	$D \cdot 10^{10}$, м ² /с	δ , мкм	β_{int} , моль/(кг·мин ^{1/2})	$D_{int} \cdot 10^{13}$, м ² /с
I	7.35 ± 1.08	5.87 ± 0.02	839 ± 102	2.58 ± 0.10	3.04 ± 0.06
II				1.26 ± 0.10	

Коэффициент массопереноса внутренней диффузии для активированного кокса уменьшается при переходе с участка I на участок II, что может быть связано с уменьшением массопереноса при приближении к сорбционному равновесию. Коэффициент внешней диффузии на порядок выше коэффициента внутренней диффузии, что подтверждает, что внутренняя диффузия в основном является лимитирующей стадией процесса.

Для подтверждения лимитирующей стадии процесса была рассчитана энергия активации по уравнению (2.24). Коэффициенты внутренней и внешней диффузии при трех температурах 285, 293 и 300 К были рассчитаны по модели Вермюлена и уравнению (2.20) соответственно. Полученные зависимости $\ln D$ от обратной температуры представлены на рисунке 4.12.

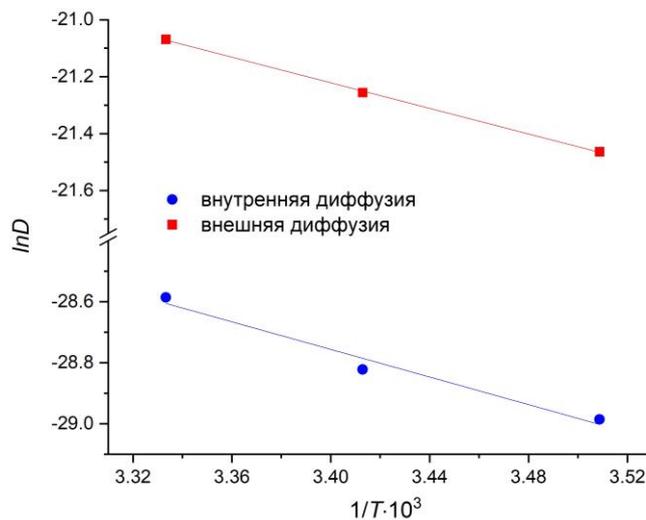


Рисунок 4.12 – Зависимость $\ln D$ от обратной температуры

Для активированного нефтяного кокса энергии активации при расчете по коэффициентам внешней и внутренней диффузии равны 18.69 и 18.78 кДж/моль соответственно (таблица 4.9), что ниже 40 кДж/моль. Низкие значения энергии активации подтверждают, что диффузия является лимитирующей стадией процесса сорбции этилового спирта. Близкие значения энергии активации для внешней и внутренней диффузии говорят о том, что обе стадии могут вносить вклад в общую скорость процесса.

Таблица 4.9 – Расчет энергии активации для внешней и внутренней диффузии

Модель расчета	T , К	D , м ² /с	Уравнение аппроксимации	R^2	E_a , кДж/моль
Внешняя диффузия	285	$4.77 \cdot 10^{-10}$	$\ln D = -2.25/T - 13.58$	0.999	18.69 ± 3.25
	293	$5.87 \cdot 10^{-10}$			
	300	$7.08 \cdot 10^{-10}$			
Внутренняя диффузия	285	$2.58 \cdot 10^{-13}$	$\ln D = -2.26/T - 21.06$	0.976	18.78 ± 5.97
	293	$3.04 \cdot 10^{-13}$			
	300	$3.85 \cdot 10^{-13}$			

4.2 Сорбция углекислого газа на активированном нефтяном коксе

4.2.1 Термодинамические характеристики сорбции CO₂

Изотермы сорбции углекислого газа на активированном нефтяном коксе представлены на рисунке 4.13. Предельная сорбционная емкость увеличивается с понижением температуры и равна 0.96 ± 0.02 , 0.74 ± 0.02 и 0.61 ± 0.02 моль/кг для температур 262, 285 и 296 К. Такая зависимость характерна для молекулярной сорбции. Повышение концентрации углекислого газа выше 0.015 моль/л не приводит к повышению сорбционной емкости для всех трех температур.

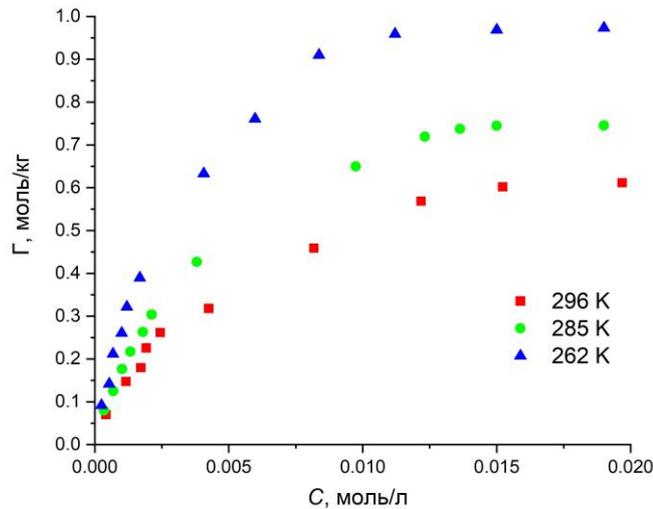


Рисунок 4.13 – Изотермы сорбции углекислого газа на активированном нефтяном коксе при различных температурах

Для установления характера сорбции использовали модель Фрейндлиха (рисунок 4.14).

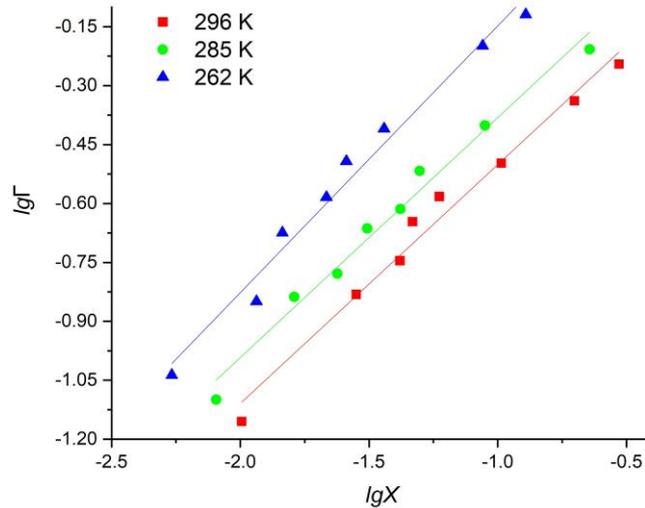


Рисунок 4.14 – Линейная форма изотермы сорбции Фрейндлиха

Модель Фрейндлиха достаточно хорошо описывает экспериментальные данные, о чем говорит высокий коэффициент корреляции 0.98 для всех трех температур (таблица 4.10). Величина коэффициента $n > 1$ свидетельствует о физическом характере сорбции. Константа Фрейндлиха с ростом температуры снижается, что характерно для физической адсорбции.

Таблица 4.10 – Уравнения Фрейндлиха для температур 262, 285 и 296 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	K_F	n
262	$lg\Gamma = 0.531 + 0.679 \cdot lgX$	0.98	3.39 ± 0.55	1.47 ± 0.08
285	$lg\Gamma = 0.229 + 0.611 \cdot lgX$	0.98	1.70 ± 0.20	1.64 ± 0.08
296	$lg\Gamma = 0.107 + 0.608 \cdot lgX$	0.98	1.28 ± 0.13	1.64 ± 0.09

Для оценки влияния пористой структуры на сорбцию углекислого газа на активированном нефтяном коксе использовали модель объемного заполнения микропор Дубинина-Радушкевича (рисунок 4.15). Уравнения линейной аппроксимации и константы Дубинина-Радушкевича представлены в таблице 4.11. Модель хорошо описывает экспериментальные данные, что подтверждается высокими коэффициентами корреляции 0.98–0.99. Предельная сорбционная емкость, рассчитанная по модели Дубинина-Радушкевича, равна 1.2–0.64 моль/кг и хорошо согласуется с полученной экспериментально 0.96–0.61 моль/кг. Это может указывать на значительный вклад микропор в сорбционный процесс, что согласуется с данными, представленными в литературе [73, 89, 158, 170, 188].

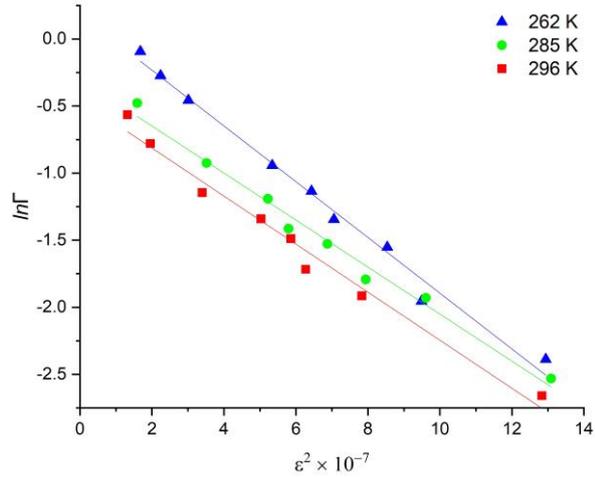


Рисунок 4.15 – Линейная форма изотермы сорбции Дубинина-Радушкевича

Предельная сорбционная емкость снижается с ростом температуры. Это, а также характеристическая энергия адсорбции равная 4.90–5.35 кДж/моль, что меньше 8 кДж/моль, свидетельствует о протекании физической, а не химической сорбции.

Таблица 4.11 – Уравнения Дубинина-Радушкевича для температур 262, 285 и 296 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	$K_{DR} \cdot 10^8$	E , кДж/моль	Γ_∞
262	$\ln\Gamma = 0.183 - 0.208 \cdot \varepsilon^2$	0.99	2.08 ± 0.08	4.90 ± 0.09	1.20 ± 0.07
285	$\ln\Gamma = -0.298 - 0.175 \cdot \varepsilon^2$	0.99	1.75 ± 0.08	5.35 ± 0.12	0.74 ± 0.05
296	$\ln\Gamma = -0.455 - 0.179 \cdot \varepsilon^2$	0.98	1.79 ± 0.10	5.28 ± 0.14	0.64 ± 0.04

Для установления термодинамических характеристик сорбции модели Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича мало информативны. Константу равновесия, тепловой эффект и энергию Гиббса предпочтительно рассчитывать, используя модель Ленгмюра или Тёмкина. Изотермы Ленгмюра и Темкина представлены на рисунке 4.16. Обе модели хорошо согласуются с экспериментальными данными с коэффициентами корреляции 0.98–0.99.

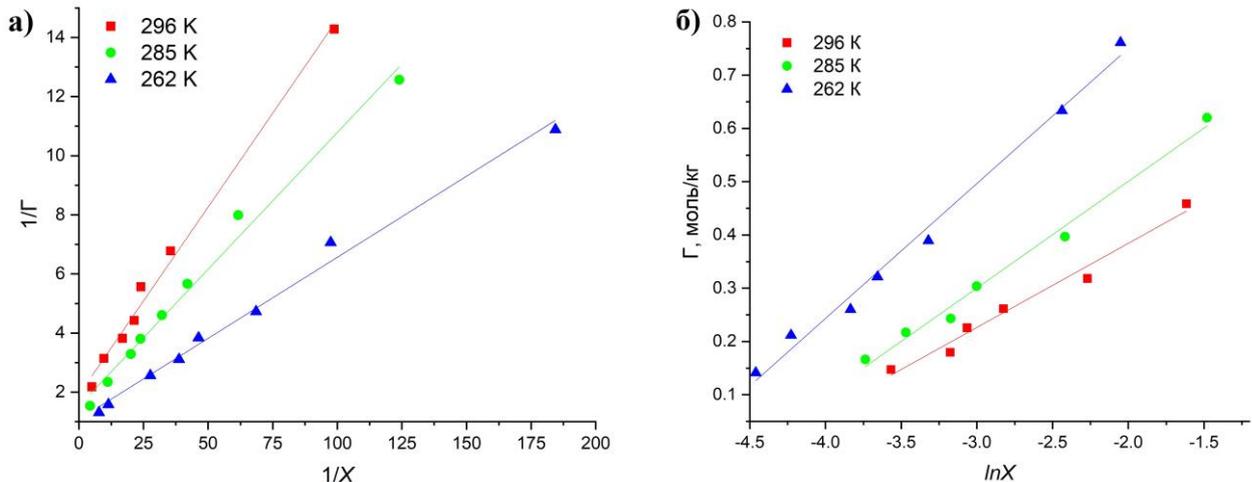


Рисунок 4.16 – Линейная форма изотерм сорбции а) Ленгмюра и б) Темкина

Термодинамические параметры, рассчитанные по модели Ленгмюра, представлены в таблице 4.12. Предельная сорбционная емкость 0.93–0.52 моль/кг немного занижена, по сравнению с экспериментально полученной 0.96–0.61 моль/кг. Это может быть связано с тем, что модель Ленгмюра не учитывает сорбцию в микропорах сорбента. Константа Ленгмюра и предельная сорбционная емкость уменьшаются с ростом температуры, что характерно для молекулярной сорбции. Значения энергии Гиббса находятся в интервале от -6.48 до -6.66 кДж/моль, что говорит о протекании процесса вблизи равновесного состояния, что может упростить регенерацию сорбента.

Таблица 4.12 – Уравнения Ленгмюра для температур 262, 285 и 296 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	K_L	Γ_{∞} , моль/кг	ΔG , кДж/моль
262	$1/\Gamma = 1.077 + 0.055/X$	0.99	19.62 ± 0.73	0.93 ± 0.13	-6.48 ± 0.08
285	$1/\Gamma = 1.529 + 0.093/X$	0.99	16.51 ± 0.70	0.65 ± 0.08	-6.64 ± 0.10
296	$1/\Gamma = 1.909 + 0.127/X$	0.99	15.03 ± 0.57	0.52 ± 0.05	-6.66 ± 0.10

Термодинамические параметры, рассчитанные по модели Темкина, представлены в таблице 4.13. Константа Темкина уменьшается с ростом температуры, что согласуется с экспериментальными данными – уменьшением сорбционной емкости при повышении температуры. Однако, модель Темкина работает на более узком участке концентраций углекислого газа, чем модель Ленгмюра (рисунок 4.16).

Таблица 4.13 – Уравнения Темкина для температур 262, 285 и 296 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	K_T	ΔG , кДж/моль
262	$\Gamma = 1.198 + 0.239 \cdot \ln X$	0.99	147 ± 21	-10.86 ± 0.30
285	$\Gamma = 0.901 + 0.200 \cdot \ln X$	0.99	90 ± 15	-10.66 ± 0.37
296	$\Gamma = 0.700 + 0.158 \cdot \ln X$	0.98	84 ± 20	-10.90 ± 0.52

Константы Ленгмюра в 5.6–7.4 раза меньше констант Темкина, что может быть связано с учетом влияния неоднородности поверхности сорбента на сорбцию в модели Темкина, что может вносить существенный вклад в расчет константы равновесия, по сравнению с однородной мономолекулярной сорбцией по Ленгмюру.

Энергия Гиббса изменяется в диапазоне от -6.66 до -10.90 кДж/моль, в зависимости от условий сорбции и модели расчета. Близкие к нулю значения говорят о протекании процесса вблизи равновесного состояния. Более того, значения энергии Гиббса двух моделей близки, что может указывать на возможность применения обеих моделей для расчета термодинамических характеристик сорбции.

Для расчета энтальпии процесса использовали значения констант Ленгмюра и Темкина, представленные в таблицах 4.12 и 4.13. Расчет проводили графическим методом по формуле (2.8). График зависимости $\ln K$ от $1/T$ представлен на рисунке 4.17. Обе модели дают высокие

коэффициенты корреляции 0.97–0.99, а рассчитанные по угловому коэффициенту значения энтальпии сорбции равны -4.98 ± 1.30 и -11.08 ± 3.97 кДж/моль для моделей Ленгмюра и Темкина соответственно. Отрицательное значение энтальпии говорит об экзотермичности процесса, а близкие ее значения для двух моделей сорбции говорит о незначительном влиянии неоднородности поверхности активированного кокса на сорбцию углекислого газа.

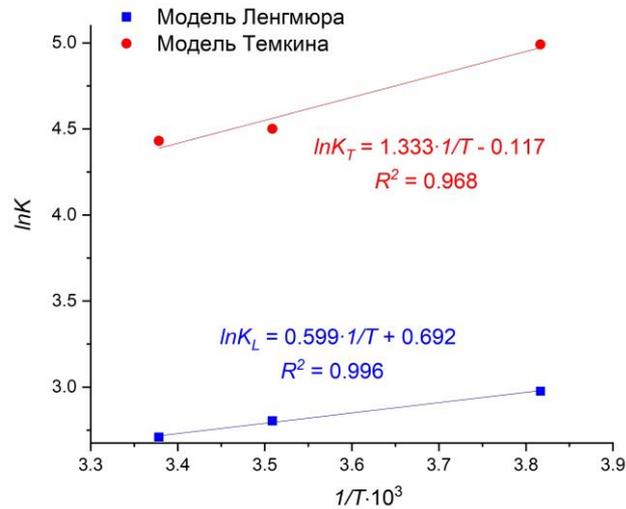


Рисунок 4.17 – Зависимость $\ln K$ от обратной температуры

4.2.2 Кинетические характеристики сорбции CO_2

Изотермы сорбции углекислого газа на активированном нефтяном коксе при различной температуре и скорости перемешивания представлены на рисунке 4.18. Состояние, близкое к равновесию, устанавливается за 10, 20 и 25 мин при температурах сорбции 293, 285 и 262 К при концентрации CO_2 0.005 моль/л. Предельная сорбционная емкость при росте температуры снижается, что характерно для процессов молекулярной сорбции [123].

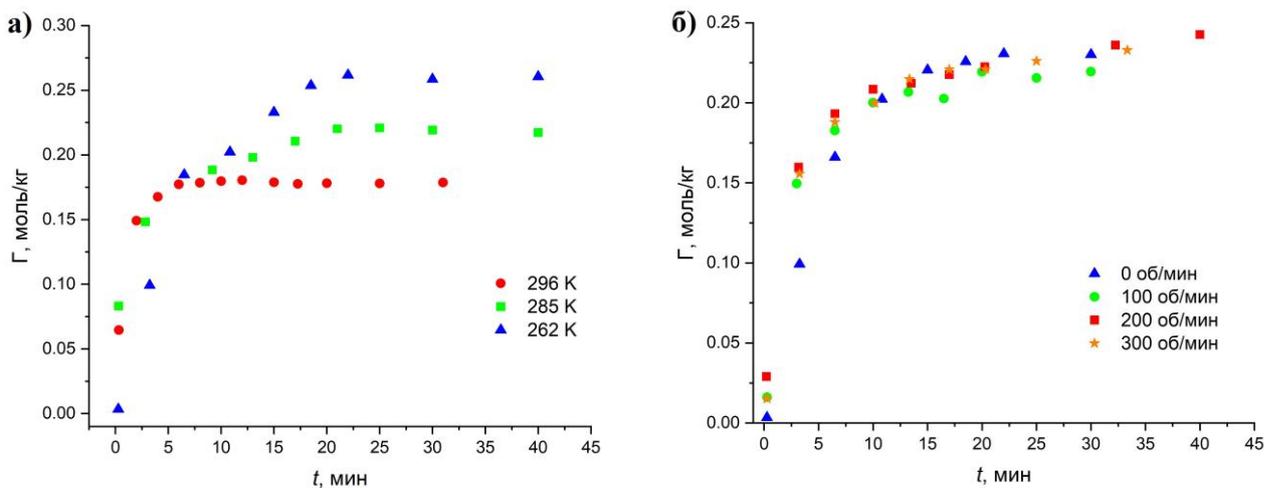


Рисунок 4.18 – Изотермы сорбции углекислого газа на активированном нефтяном коксе при различной температуре (а) и скорости перемешивания (б)

Скорость перемешивания оказывает влияние на процесс сорбции до 100 об/мин. При переходе от 0 до 100 об/мин скорость процесса увеличивается, однако при дальнейшем увеличении скорости перемешивания, скорость процесса существенно не изменяется (рисунок 4.18б). Это может быть связано с изменением лимитирующей стадии процесса при переходе от 0 до 100 об/мин. После 10 мин скорость перемешивания не оказывает влияния на скорость процесса.

Зависимость скорости сорбции от скорости перемешивания может говорить о внешней диффузии в качестве лимитирующей стадии процесса. Однако после 10 мин скорость процесса, по-видимому, уже не определяется внешним массопереносом, а ограничивается диффузией углекислого газа в микропорах сорбента, на что указывает отсутствие зависимости скорости процесса от скорости перемешивания. Этому способствует развитая поверхность материала и большое количество микропор.

Температура также оказывает влияние на скорость процесса (рисунок 4.19). При повышении температуры с 262 до 296 К скорость реакции возрастает, и предельная сорбционная емкость достигается за меньшее время. Особенно значительно скорость процесса возрастает при переходе от 285 к 296 К.

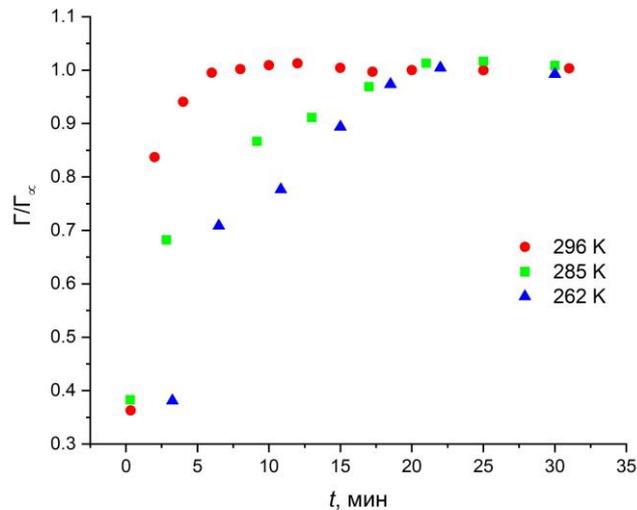


Рисунок 4.19 – Изотермы сорбции углекислого газа на активированном нефтяном коксе

Для описания кинетических закономерностей протекания процесса сорбции были использованы модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Линейные формы изотерм представлены на рисунке 4.20. Поскольку при переходе от скорости перемешивания 0 до 100 об/мин лимитирующая стадия процесса, по-видимому, меняется, то кинетика процесса изучалась при обеих скоростях перемешивания и температуре 262 К.

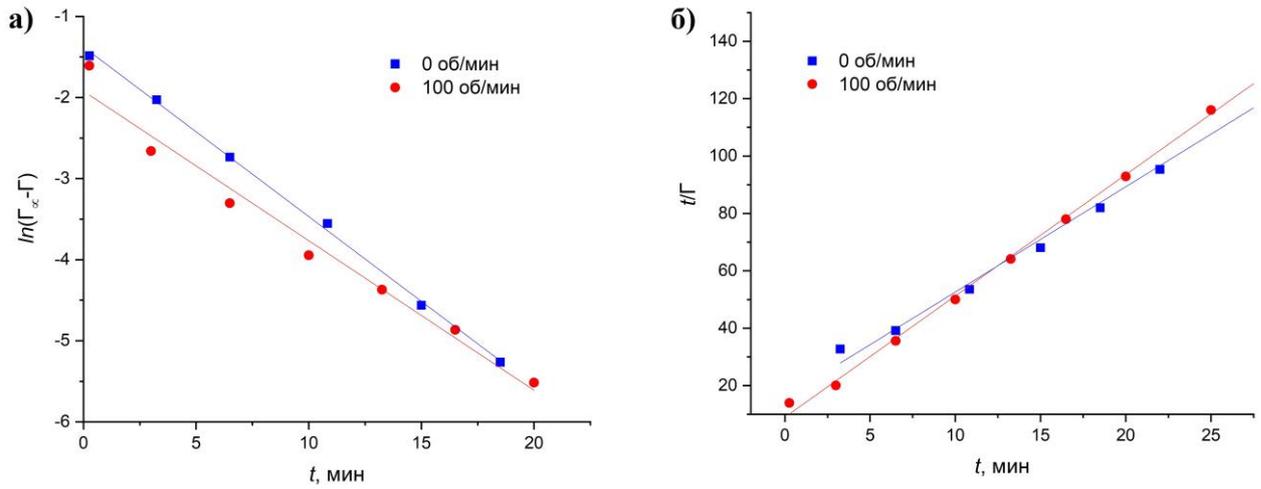


Рисунок 4.20 – Линейные формы изотерм сорбции псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядков

В отсутствии перемешивания кинетика процесса лучше описывается моделью псевдо-первого порядка (таблица 4.14), что характерно для внешней диффузии в качестве лимитирующей стадии процесса. При переходе к скорости перемешивания 100 об/мин процесс сорбции лучше описывается моделью псевдо-второго порядка, что говорит о значительном вкладе в кинетику процесса не только концентрации сорбтива, но и количества доступных сорбционных центров. Однако обе модели занижают значения предельной сорбционной емкости, которое при расчетах не превышает 0.27 моль/кг, тогда как экспериментально полученное значение составило 0.96 моль/кг. Это может быть связано со сложным механизмом процесса сорбции, который не учитывают данные модели.

Таблица 4.14 – Уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков

Модель	Скорость, об/мин	Уравнение аппроксимации	R^2	Γ_{∞} , моль/кг	k , мин ⁻¹ или кг/(моль·мин)
Псевдо-первого порядка	0	$\ln(\Gamma_{\infty} - \Gamma) = -0.21 \cdot t - 1.38$	0.999	0.25 ± 0.01	0.21 ± 0.01
	100	$\ln(\Gamma_{\infty} - \Gamma) = -0.18 \cdot t - 1.92$	0.977	0.15 ± 0.02	0.18 ± 0.01
Псевдо-второго порядка	0	$\frac{t}{\Gamma} = 3.67 \cdot t + 15.93$	0.984	0.27 ± 0.01	0.85 ± 0.16
	100	$\frac{t}{\Gamma} = 4.23 \cdot t + 8.97$	0.998	0.24 ± 0.01	1.99 ± 0.28

Для определения лимитирующей стадии процесса использовали модели Вебера-Морриса и Вермюлена для внутренней диффузии и Бойда для внешней диффузии. Линейные зависимости представлены на рисунке 4.21.

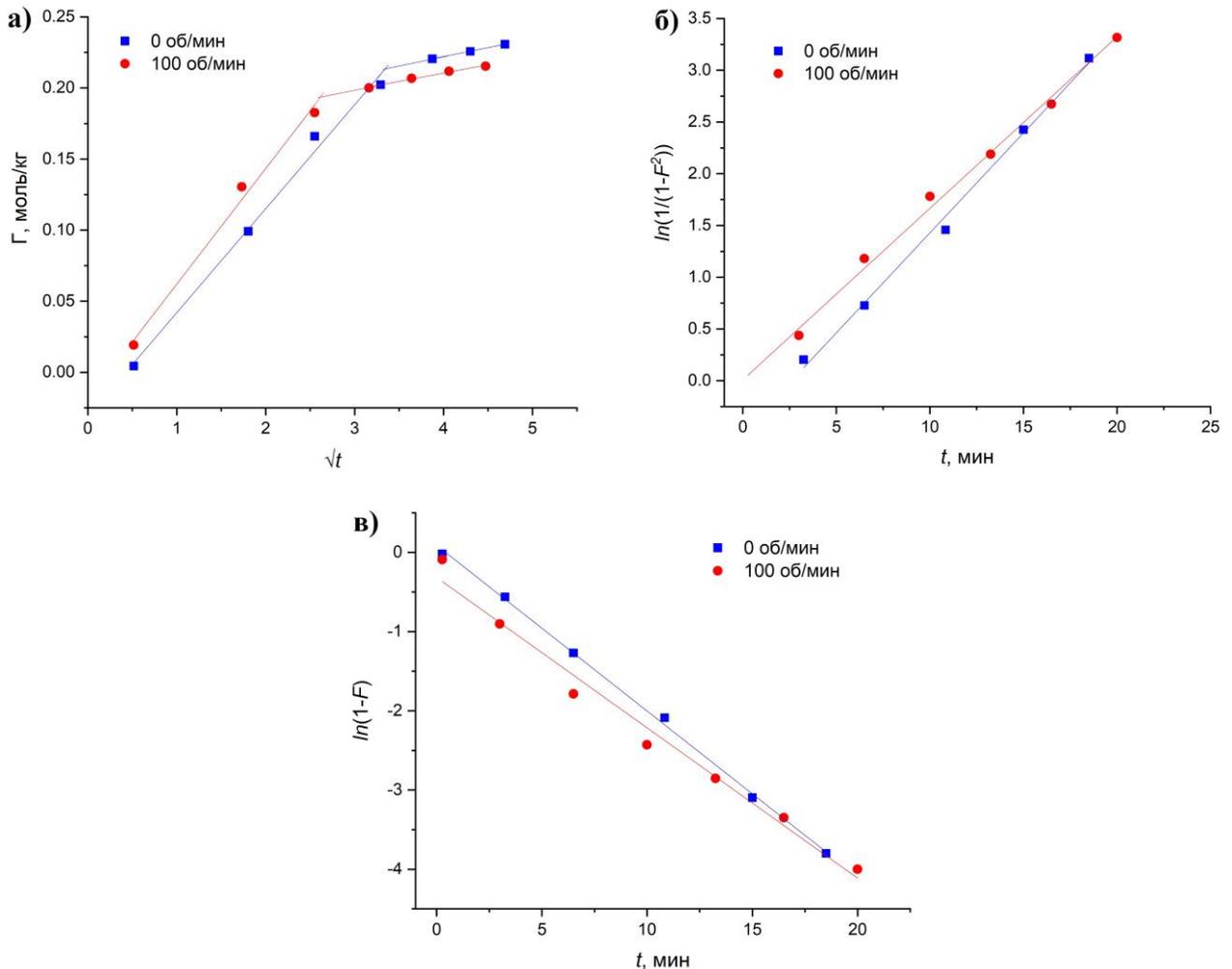


Рисунок 4.21 – Модели Вебера-Морриса (а), Вермюлена (б) и Бойда (в)

Модель Вебера-Морриса дает две линейные зависимости, что говорит о влиянии как внешней, так и внутренней диффузии на скорость процесса (рисунок 4.21а). На первом участке до 10 мин коэффициент A в уравнении прямой практически равен нулю 0.02–0.03 для обеих скоростей перемешивания, что указывает на внутреннюю диффузию в качестве основной лимитирующей стадии (таблица 4.15). На участке после 10 мин коэффициент A увеличивается, что связано с увеличением влияния внешней диффузии на общую скорость процесса [147]. Для более точного определения лимитирующей стадии были использованы модели Бойда для внешней диффузии и Вермюлена для внутренней диффузии. Обе модели хорошо описывают экспериментальные данные, однако через начало координат проходят только прямые, построенные по модели Вермюлена для скорости перемешивания 100 об/мин и по модели Бойда в отсутствие перемешивания. Это указывает на то, что внешняя диффузия в основном была лимитирующей стадией процесса в случае сорбции углекислого газа на активированном нефтяном коксе без перемешивания. При увеличении скорости перемешивания до 100 об/мин лимитирующая стадия изменяется на внутреннюю диффузию. Данный вывод также подтверждается зависимостью скорости сорбции от скорости перемешивания (рисунок 4.18б).

Таблица 4.15 – Уравнения аппроксимации экспериментальных точек по различным моделям

Модель		Скорость перемешивания, об/мин	Уравнение аппроксимации	R^2
Вебер-Моррис	До 10 мин	0	$\Gamma = 0.07 \cdot \sqrt{t} - 0.03$	0.992
	После 10 мин		$\Gamma = 0.01 \cdot \sqrt{t} + 0.17$	0.999
	До 10 мин	100	$\Gamma = 0.08 \cdot \sqrt{t} - 0.02$	0.991
	После 10 мин		$\Gamma = 0.01 \cdot \sqrt{t} + 0.16$	0.991
Вермюлен		0	$\ln(1/(1-F^2)) = 0.19 \cdot t - 0.50$	0.995
		100	$\ln(1/(1-F^2)) = 0.17 \cdot t + 0.01$	0.996
Бойд		0	$\ln(1-F) = -0.21 \cdot t + 0.08$	0.998
		100	$\ln(1-F) = -0.19 \cdot t - 0.31$	0.982

По модели Бойда был рассчитан коэффициент массопередачи внешней диффузии $\beta = \frac{D}{\delta}$, по модели Вебера-Морриса – коэффициент массопереноса внутренней диффузии β_{int} , а по модели Вермюлена – коэффициент внутренней диффузии D_{int} . Полученные значения представлены в таблице 4.16. Константа равновесия при 262 К, необходимая для расчетов по модели Бойда, была рассчитана по модели Ленгмюра в главе 4.2.1 и равна 19.62 ± 0.73 . Из коэффициента массопередачи была рассчитана толщина диффузионного слоя $\delta = \frac{D}{\beta}$, для чего по уравнению (2.23) был рассчитан коэффициент диффузии $D = 1.25 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ при температуре 262 К.

Таблица 4.16 – Результаты расчетов кинетических параметров системы

Скорость перемешивания, об/мин	Участок прямой	$\beta \cdot 10^6$, м/с	δ , см	β_{int} , моль/(кг·мин ^{1/2})	$D_{int} \cdot 10^{12}$, м ² /с
0	До 10 мин	1.37 ± 0.03	917 ± 16	0.073 ± 0.004	1.17 ± 0.05
	После 10 мин			0.013 ± 0.001	
100	До 10 мин	1.24 ± 0.08	1010 ± 57	0.081 ± 0.008	1.01 ± 0.03
	После 10 мин			0.012 ± 0.001	

Коэффициент массопереноса внутренней диффузии для активированного кокса уменьшается при переходе с первого участка (до 10 мин) на второй (после 10 мин), что может быть связано с уменьшением массопереноса при приближении к сорбционному равновесию. Коэффициент внешней диффузии выше коэффициента внутренней диффузии, что подтверждает, что внутренняя диффузия в основном является лимитирующей стадией процесса. Значения

толщин диффузионного слоя, рассчитанные по модели Бойда, имеют сильно завышенные значения. Это также может указывать на значительный вклад в сорбционный процесс внутренней диффузии, которая вносит значительную погрешность в расчеты кинетических параметров методом Бойда.

Для подтверждения лимитирующей стадии процесса была рассчитана энергия активации по уравнению (2.24). Коэффициенты диффузии при трех температурах 262, 285 и 296 К были рассчитаны по уравнению (2.23) для внешней диффузии и по модели Вермюлена для внутренней диффузии. Расчет проводили для скорости перемешивания 0 об/мин. Полученные зависимости $\ln D$ от обратной температуры представлены на рисунке 4.22.

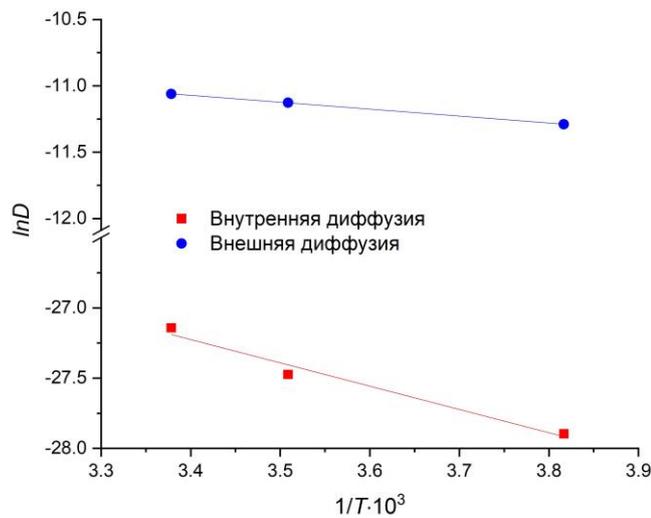


Рисунок 4.22 – Зависимость $\ln D$ от обратной температуры

Для активированного нефтяного кокса энергии активации, рассчитанные через коэффициенты внешней и внутренней диффузии, равны 4.33 ± 0.23 и 13.78 ± 3.23 кДж/моль соответственно (таблица 4.17), что ниже 40 кДж/моль. Такое низкое значение энергии активации говорит о том, что диффузия является лимитирующей стадией процесса сорбции. Энергия активации внутренней диффузии выше, чем внешней, что может указывать на более высокую скорость внешней диффузии, так как в этом случае проще преодолеть энергетический барьер.

Таблица 4.17 – Расчет энергии активации для внешней и внутренней диффузии

Модель расчета	T , К	D , м ² /с	Уравнение аппроксимации	R^2	E_a , кДж/моль
Внешняя диффузия	262	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$\ln D = -0.52/T - 9.30$	0.999	4.33 ± 0.23
	285	$1.47 \cdot 10^{-5}$			
	296	$1.57 \cdot 10^{-5}$			
Внутренняя диффузия	262	$7.67 \cdot 10^{-13}$	$\ln D = -1.66/T - 21.59$	0.974	13.78 ± 3.23
	285	$1.17 \cdot 10^{-12}$			
	296	$1.63 \cdot 10^{-12}$			

4.3 Выводы к главе 4

1. Предельная сорбционная емкость активированного нефтяного кокса по спирту уменьшается с ростом температуры и составляет 15,0, 14,1 и 11,6 моль/кг для температур 285, 293 и 300 К соответственно. Полученные значения совпадают с представленными в литературе 11–17 моль/кг при 293 К для различных углеродных материалов [23, 134].

2. Предельная сорбционная емкость активированного нефтяного кокса по CO_2 увеличивается с уменьшением температуры и равна 0,96, 0,74 и 0,61 моль/кг для температур 262, 285 и 296 К. Предельная сорбционная емкость по углекислому газу для углеродных материалов изменяется в широких пределах 0,08–4,5 моль/кг [41, 79, 88, 181], однако высокие значения получены для аминированных образцов. Дополнительная обработка увеличивает стоимость сорбента, что затрудняет его промышленное применение. Таким образом полученный в работе сорбент может быть использован для газоочистки, поскольку имеет меньшую стоимость и относительно высокую сорбционную емкость.

3. Значительный вклад в сорбцию этанола на активированном нефтяном коксе вносит неоднородность поверхности углеродного материала, тогда как вклад микропор незначителен, что может быть связано с недоступностью узких микропор для сорбции молекул этилового спирта.

4. Существенный вклад в сорбцию углекислого газа на активированном нефтяном коксе вносят микропоры сорбента.

5. Характеристическая энергия сорбции этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе составила 5,6–6,1 и 4,9–5,4 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о протекании физической сорбции.

6. Энергия Гиббса для сорбции этанола на активированном нефтяном коксе составила от 1,35 до -13,18 кДж/моль. Для сорбции CO_2 эти значения находились в диапазоне от -6,66 до -10,90 кДж/моль. Отрицательные значения энергии Гиббса говорят о самопроизвольности процесса, а близкие к нулю значения – о протекании процесса вблизи равновесного состояния.

7. Энтальпия сорбции этанола на активированном нефтяном коксе составила от -29,81 до -31,42 кДж/моль. Для сорбции CO_2 эти значения находились в диапазоне от -4,98 до -11,08 кДж/моль.

8. Модель псевдо-второго порядка лучше описывала кинетику сорбции этанола на активированном нефтяном коксе. Это связано со значительным вкладом в скорость процесса не только концентрации сорбтива, но и количества доступных адсорбционных центров. Для сорбции CO_2 модель псевдо-второго порядка также хорошо описывала экспериментальные данные, однако только при скорости перемешивания больше 100 об/мин. В отсутствии

перемешивания кинетика процесса лучше описывалась моделью псевдо-первого порядка, что характерно для внешней диффузии в качестве лимитирующей стадии процесса.

9. Лимитирующая стадия изменяется в ходе сорбции этанола на активированном нефтяном коксе. В первые 5 мин скорость сорбции определяется внешним массопереносом. Затем на участке от 5 до 15 мин основной вклад в скорость процесса вносит внутренняя диффузия, однако после 15 мин на скорость влияет не только внутренняя, но и внешняя диффузия.

10. Лимитирующая стадия процесса сорбции CO_2 на активированном нефтяном коксе изменяется при увеличении скорости перемешивания. Внешняя диффузия в основном была лимитирующей стадией в случае сорбции углекислого газа на активированном нефтяном коксе без перемешивания. При увеличении скорости перемешивания до 100 об/мин лимитирующая стадия изменилась на внутреннюю диффузию.

11. Лимитирующая стадия изменяется в ходе сорбции CO_2 на активированном нефтяном коксе при скорости перемешивания 100 об/мин. В первые 10 мин скорость сорбции определяется внутренней диффузией, однако затем возрастает влияние внешней диффузии на скорость процесса.

12. Энергия активации сорбции этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе равна 18.69–18.78 и 4.33–13.78 кДж/моль соответственно. Полученные значения ниже 40 кДж/моль, что говорит о том, что диффузия является лимитирующей стадией процесса сорбции.

ГЛАВА 5 ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ НЕФТЯНОГО КОКСА

5.1 Замедленное коксование нефтяного сырья

Для получения высокопористого углеродного материала из нефтяного кокса необходимо использовать сырье подходящего состава. Состав сырья необходимо подобрать таким образом, чтобы полученный нефтяной кокс имел высокую удельную площадь поверхности и пористость, чтобы облегчить проникновение активирующего агента внутрь нефтяного кокса. При этом он также должен иметь низкую зольность и содержание серы, кальция, железа и т.д., чтобы минимизировать протекание побочных реакций во время процесса активации, что в свою очередь вызовет перерасход активирующего агента.

Замедленное коксование необходимо проводить при низком давлении, так как повышение давления приводит к уменьшению удельной площади поверхности нефтяного кокса, а следовательно, и к затруднению проникновения активирующего агента в структуру нефтяного кокса.

Для получения кокса необходимого качества лучше использовать сырье с высокой долей смол и парафинов и низкой долей ароматических соединений. Такой состав позволит получить кокс с большей удельной площадью поверхности и более низким выходом летучих веществ. Учитывая нефтяные остатки, которые обычно используют на НПЗ как сырье замедленного коксования, лучше всего по составу подойдут гудрон и асфальт. Однако эти остатки могут содержать высокую концентрацию серы, если были получены из высокосернистой нефти.

В настоящее время общей тенденцией нефтяной отрасли является увеличение объемов переработки тяжелой вязкой сернистой нефти. При использовании данного сырья для процесса коксования получают низкокачественный высокосернистый нефтяной кокс, который имеет низкую стоимость и практически не используется в промышленности из-за его низкого качества и ужесточения требований к сырию. Такой кокс складывается на НПЗ в качестве отхода производства, что приводит к выводу большого количества земель из хозяйственного оборота, загрязнению атмосферного воздуха коксовой пылью, а также выщелачиванию компонентов нефтяного кокса за счёт воздействия атмосферных осадков и последующей миграции поллютантов. Если же высокосернистый нефтяной кокс используется в качестве твердого топлива, в атмосферу выделяется большое количество сернистых соединений, что отрицательно сказывается на экологии региона. Однако такой кокс может быть использован для активации, при этом в нем снижается содержание серы в 10 раз, что повышает его качество.

Таким образом, для активации можно использовать нефтяной кокс, полученный на НПЗ из гудрона или асфальта при низком давлении коксования.

5.2 Активация нефтяного кокса

Удельная площадь поверхности и пористость нефтяного кокса зависят от природы активирующего агента. Они уменьшаются при переходе от «жесткого» основания Пирсона OH^- к более «мягкому» HCO_3^- . Для кислот Пирсона наблюдается противоположная тенденция: при переходе от «жесткой» кислоты Na^+ к более «мягкой» K^+ , удельная площадь поверхности и пористость увеличиваются. Таким образом, для получения высокопористого углеродного материала необходимо использовать активирующий агент, состоящий из «жесткого» основания и «мягкой» кислоты. Этому требованию удовлетворяет KOH .

На данный момент на территории РФ гидроксид калия можно купить у следующих компаний ООО «Сода-хлорат», «ВитаХим», «Компонент реактив» и др., фасованным в мешках по 25 кг. Однако завод по производству KOH в России один - ООО «Сода-хлорат».

Активацию проводят при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в массовом соотношении кокс:активирующий агент = 1:3 в течение 1 ч. После активации нефтяной кокс промывают водой и сушат. Высокое соотношение реагентов требует рассмотрения возможности возвращения непрореагировавшего гидроксида калия в производственный цикл. KOH вымывается из углеродного материала на стадии промывки и затем, путем выпаривания, он может быть возвращен на стадию активации нефтяного кокса.

Для оценки возможности повторного использования активирующего агента стадию промывки образцов после активации проводили тремя способами: в статических условиях дистиллированной водой, в динамических условиях дистиллированной водой и поочередной промывкой водой и соляной кислотой. Полученные результаты, в расчете на 5 грамм активированного материала, представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Результаты промывки образцов активированного нефтяного кокса

Метод промывки	Расход воды, мл	Расход HCl , мл
Промывка H_2O в статических условиях	526	-
Промывка H_2O в динамических условиях	824	-
Промывка $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	510	90

Наименьший расход воды наблюдается при использовании промывки с водой и соляной кислотой, однако, данный метод требует также использования раствора HCl , что не только увеличивает затраты на производство пористого материала, но также затрудняет регенерацию активирующего агента за счет протекания реакции нейтрализации (5.1):



Промывка в динамических условиях требует большего расхода воды, чем в статических, таким образом, наиболее целесообразно проводить промывку в статических условиях.

В процессе активации нефтяного кокса из образца могут быть извлечены различные металлы, которые находятся в нефтяном коксе, такие как ванадий, никель, железо и др. Взаимодействуя с гидроксидом калия эти металлы образуют различные соединения, что увеличивает содержание примесей в активирующем агенте и уменьшает его эффективность.

Анализ чистоты активирующего агента после регенерации проводили методом РФА. После 4 кругов активации содержание калия в системе превышает 90 % (таблица 5.2), что говорит о возможности многократного использования гидроксида калия в процессе активации.

Таблица 5.2 – Результаты регенерации активирующего агента

Цикл работы активирующего агента	Содержание К в смеси, %
1	98
2	96
3	95
4	94

5.3 Принципиальная технологическая схема получения пористого углеродного материала

Принципиальная схема процесса активации нефтяного кокса представлена на рисунке 5.1.

Нефтяной кокс и КОН в соотношении 1:3 смешивают и подают в печь 1, где проводят процесс активации в атмосфере азота. После завершения процесса кокс выгружают в блок охлаждения, избыточное тепло направляют на нагрев П2, активированный кокс направляют в блок промывки, где в статических условиях тремя порциями воды отмывают кокс от КОН. На первом этапе промывку осуществляют водой из отстойника 1, с наибольшей концентрацией КОН. Полученная после процесса вода поступает в регенератор Р, где методом выпаривания отделяют воду от соединений калия, далее воду направляют в ОЗ и, в дальнейшем, используют для блока промывки. Сухой остаток после регенератора направляют в блок активации. На втором этапе промывку осуществляют водой с небольшим содержанием КОН из отстойника 2. Воду после второй стадии промывки отправляют в отстойник 1. На последней стадии промывку осуществляют чистой водой из отстойника 3, а промывную воду сливают в отстойник 2. Промытый кокс отправляют в печь П2, где его сушат при 120 °С в течение 3 ч.

Предлагаемая технология представляет собой замкнутый цикл, где в качестве отходов образуются только отходящие газы на стадии активации продукта.

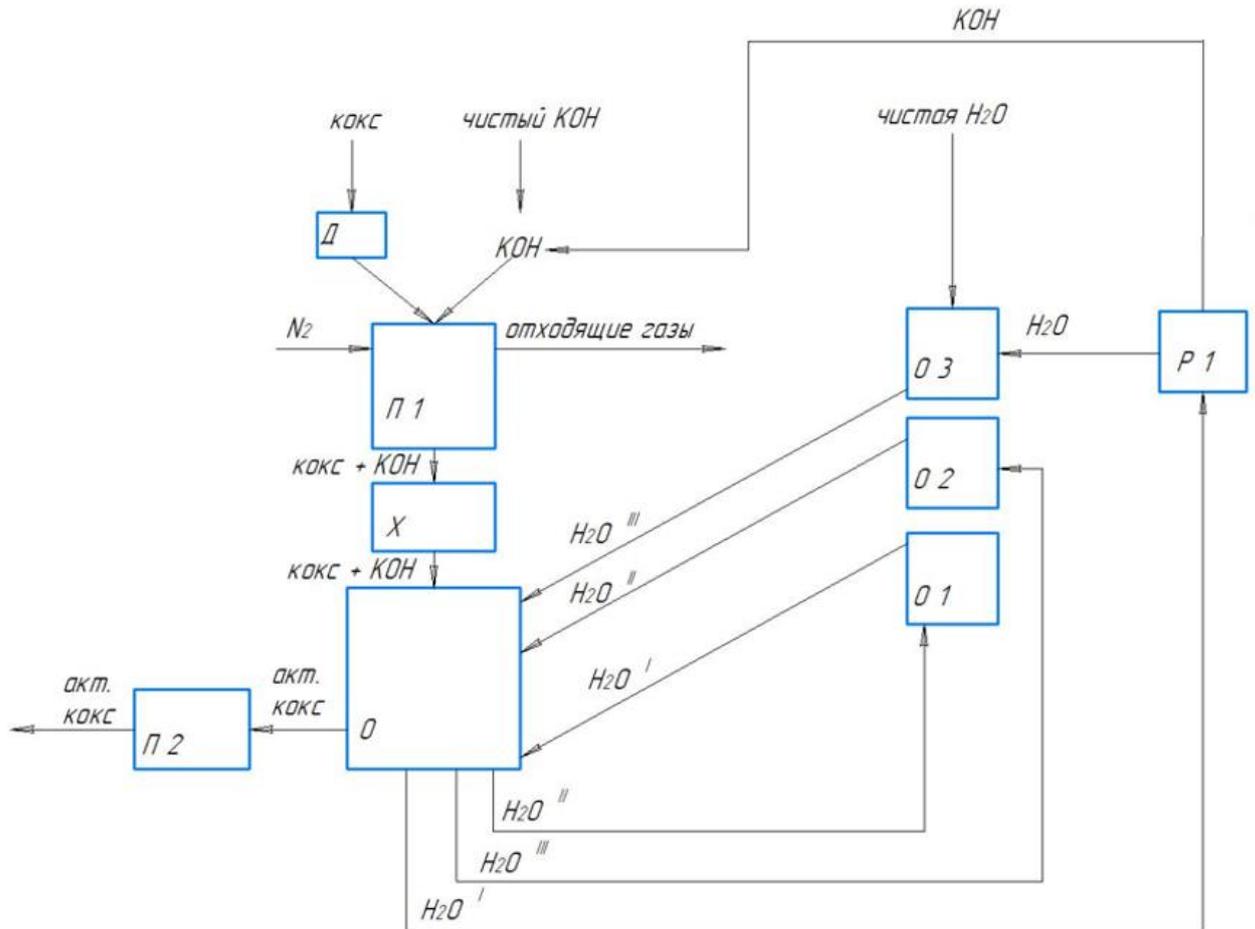


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема процесса получения активированного нефтяного кокса, где П1, П2 – печи, О1, О2, О3 – отстойники, О – блок промывки, - Р1 – регенератор, Х – блок охлаждения, Д – дробилка.

Сократить тепловые затраты производства может частичное охлаждение печи до 500 °С. По данным термогравиметрического анализа основная потеря массы у кокса при нагреве наблюдается при температуре выше 500 °С [57, 70, 80]. После выгрузки кокса процесс активации можно проводить сразу же в горячей печи. При проведении активации без стадии постепенного нагрева сырья показатели качества продукта не ухудшаются, однако уменьшается выход продукта. Исследование по влиянию предварительного нагрева на качество активированного материала проводили при использовании кокса из гудрона, полученного при 2.5 атм. Кокс активировали гидроксидом калия при 750 °С (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Сравнение показателей качества активированного кокса, полученного с предварительным нагревом и без него

Образец	Зольность, %	Выход летучих веществ, %	Пористость, %	Суд, м ² /г	Выход, %
С постепенным нагревом	11.7	9.69	82.9	1200	85
В горячей печи	5.2	14.5	82.5	1280	67

5.4 Технико-экономический анализ эффективности разработки

Пористый углеродный материал из нефтяного кокса для внедрения данной технологии на производство должен стоить дешевле существующего сейчас активированного угля. Поэтому в данном разделе себестоимость получаемого материала будет сравниваться со средней ценой на активированный уголь в РФ – 250–300 тыс. руб./т.

Затраты на производство продукции включают в себя:

1. Материальные затраты (стоимость сырья, материалов, энергии и т.д.);
2. Затраты на оплату труда;
3. Страховые взносы;
4. Амортизационные отчисления;
5. Прочие затраты.

5.4.1 Материальные затраты

Для работы установки по получению пористого углеродного материала необходимо использовать нефтяной кокс, КОН, азот и воду для промывки.

Стоимость КОН - 277 000 р/т,

кокса – 3500 р/т,

стоимость дистиллированной воды – 1900 руб./м³,

азота–6.25 руб./л.

Расчет будем вести на печь с размерами рабочей камеры 800x1000x1250, таким образом полезный объем печи составляет 1000 л. Печь заполняется не более чем на 2/3 объема, получаем, что необходимо смешать 307 кг кокса и 921 кг КОН.

В среднем расход КОН в ходе активации коксов различного происхождения составлял 25 % от исходного. Таким образом, из 921 кг щелочи на активацию и потери приходится 230 кг.

Вода для промывки образца после активации замкнута в цикл и в материальных затратах следует учесть лишь потери воды при проведении процесса 5 %. Стоимость производства 205 кг

пористого материала в первом цикле составит 320 343 руб. Стоимость производства всех последующих циклов – 70 646 руб. (таблица 5.4).

Таблица 5.4 – Материальные затраты на производство пористого углеродного материала

Вещество	Масса (объем), кг (л)	Цена за ед., руб.	Стоимость, руб.
КОН	230	277	63710
КОН (учитывается только в 1 цикле)	921	277	255117
кокс	307	3.5	1075
вода (учитывается только в 1 цикле)	32300	1.9	61370
вода	1621	1.9	3080
азот	445	6.25	2781

В материальные затраты производства также входят затраты на электроэнергию, обеспечивающую работу установок (таблица 5.5). За год работы производства расход электроэнергии составит 1 935 960 кВт·ч.

Таблица 5.5 – Расчет затрат производства на электроэнергию за 1 час работы

Оборудование	Количество	Мощность ед., кВт	Всего, кВт
Печь	2	50	100
Регенератор	1	10	10
Сушильный шкаф	1	5	5
Насосы	10	10	100
Циклонный теплообменник	1	6	6
Итого			221

5.4.2 Затраты на оплату труда

Установка по получению пористого углеродного материала организована как периодический процесс, однако при наличие нескольких печей для проведения процесса активации, установка может работать непрерывно 345 дней в году. 20 дней закладывается на капитальный ремонт установки. На предприятии устанавливается четырехбригадный трехсменный режим работы. При этом устанавливается график работы 3 через 1.

Для рабочих на предприятии установлена 40 часовая рабочая неделя, 8 часовой рабочий день. Так как завод по получению пористого углеродного материала из нефтяного кокса

относится к предприятиям с вредными условиями труда, работникам предоставляется стандартный отпуск 28 дней и дополнительный – 14 дней. Количество отработанных смен для одного работника представлено в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Количество отработанных смен для одного работника

Календарный фонд времени в году, дни	345
Количество выходных в году, дни	104 (согласно законодательству)
Отпуск, дни	42
Не выходы на работу из-за болезни, дни	14
Номинальный фонд рабочего времени	$345 - 104 = 241$
Используемый фонд рабочего времени	$241 - 42 - 14 = 185$

Коэффициент перехода от явочного количества работников к списочному рассчитывается как отношение номинального фонда рабочего времени к используемому: $241/185 = 1.3$. При количестве работников в одной смене 2 человека для работы 4 бригад потребуется 8 человек. Тогда списочное количество работников: $8 \cdot 1.3 = 10$ человек.

Для одного работника предприятия необходимо оплатить 205 рабочих дней, из которых 14 праздничных дней (согласно законодательству) и 86 дней приходится на ночную смену, 42 дня отпуска и 14 больничных дней за год.

Ставка за работу в дневное время составляет 1500 руб./смена. Праздничные дни оплачиваются работнику в двойном размере. За работу в ночное время при 40 часовой рабочей неделе и 8 часовом рабочем дне устанавливается 30 % доплата: $1500 \cdot 1.3 = 1950$ руб./смена. Зарплата работника за 1 год составит: $105 \cdot 1500 + 14 \cdot 3000 + 86 \cdot 1950 = 367\,200$. Для оплаты труда 10 рабочих предприятию понадобится 3 672 000 руб./год.

Премияльные для работников составляют 50 % от фонда заработной платы, то есть 1 836 000 руб./год. Итого фонд оплаты труда рабочих составляет 4 908 000 руб./год.

Согласно законодательству РФ работодатель должен платить за сотрудника страховые взносы в размере 30 % от заработной платы, таким образом, страховые выплаты предприятия составят: $4\,908\,000 \cdot 0.3 = 1\,472\,400$ руб./год.

5.4.3 Амортизационные отчисления

Сумму амортизационных отчислений рассчитывают как 10 % от стоимости установки по получению пористого материала из нефтяного кокса, при ее эксплуатации в течение 10 лет.

Расчет стоимости установки представлен в таблице 5.7. При стоимости установки 5 609 000 руб. сумма амортизационных отчислений составит 560 900 руб./год.

Таблица 5.7 – Расчет стоимости установки получения пористого углеродного материала

Оборудование	Количество	Цена за ед, руб	Стоимость, руб
Печь (с учетом двух дополнительных для организации непрерывного процесса)	4	830 000	3 320 000
Регенератор	1	400 000	400 000
Резервуар для воды	3	203 000	609 000
Емкость для промывки	1	50 000	50 000
Сушильный шкаф	1	180 000	180 000
Насосы	10	90 000	900 000
Циклонный теплообменник	1	150 000	150 000
Итого			5 609 000

5.4.4 Себестоимость продукции

За один день предприятие по получению пористого углеродного материала может запустить 8 циклов производства и выпустить 1965 кг продукта. За год предприятие запустит 2760 циклов активации и выпустит 677 856 кг продукта.

С учетом стоимости реагентов, оплаты труда работников предприятия и амортизационных отчислений стоимость 1 кг пористого углеродного материала составит 314 руб./кг (таблица 5.8), что соответствует средней цене на активированный уголь 250–300 руб./кг. Однако при внедрении данной технологии НПЗ также может избавиться от штрафов и налогов за экологический вред окружающей среде при складировании неиспользуемого нефтяного кокса.

Таблица 5.8 – Стоимость получения пористого углеродного материала из нефтяного кокса

Вещество	Расход	Стоимость руб./т	Итоговая стоимость за год, руб.
Сырье производства			
Нефтяной кокс	847.3 т/год	3500	2 965 620
Гидроксид калия	635 т/год	277 000	175 895 000
Азот	1 228 200 л/год	6.25 руб./л	7 676 250
Вода	4 504 750 л/год	1,9 руб./л	8 559 025
Энергия	1 935 960 кВт/год	5 руб./кВт·ч	9 679 800
<i>Итого:</i>			<i>204 775 695</i>

Продолжение таблицы 5.8

Вещество	Расход	Стоимость руб./т	Итоговая стоимость за год, руб.
Прочие затраты			
Расходы на оплату труда			4 900 800
Страховые взносы			1 470 240
Амортизационные отчисления			560 900
Прочие (15% от всех перечисленных затрат)			1 039 791
Полная себестоимость			212 747 426

5.5 Выводы к главе 5

1. Для получения пористого углеродного материала из нефтяного кокса предложено использовать кокс из гудрона или асфальта, полученный при низком давлении коксования. В качестве активирующего агента необходимо использовать КОН.

2. Предложена технологическая схема получения пористого углеродного материала из нефтяного кокса с минимизацией отходов производства.

3. Показана экономическая эффективность использования данной технологии, так как она позволяет получать активированный уголь из отходов производства по цене равной средней стоимости активированного угля на рынке. Стоимость 1 кг пористого углеродного материала составит 314 руб./кг, тогда как стоимость активированного угля на рынке составляет в среднем 250–300 руб./кг. При этом НПЗ не придется платить штрафов и налогов за складирование на территории предприятия неиспользуемого нефтяного кокса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предлагается новое решение для утилизации низкокачественного нефтяного кокса – его активация с получением высокопористого сорбента, который может быть использован для газо- и водоочистки.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Сырье с высоким содержанием ароматических соединений приводит к меньшему развитию пористости и удельной площади поверхности материалов в процессе активации КОН.

2. С повышением давления замедленного коксования от 2.5 до 4.5 атм уменьшается пористость образцов, удельная площадь поверхности и выход летучих веществ после активации КОН.

3. Активация коксового продукта гидроксидом калия приводит к росту пористости и снижению доли сернистых веществ. Изменение пористости при активации антибатно: при активации кокса с меньшей пористостью увеличение этого показателя больше на 10 %, чем при активации высокопористого сырья, которое получают из высокоароматизированных источников или при большем давлении коксования. Содержание серы в образцах после активации уменьшается в 10 раз, что улучшает свойства получаемых углеродных материалов, поскольку сера является нежелательным компонентом нефтяных коксов.

4. Удельная площадь поверхности и пористость нефтяного кокса зависят от природы активирующего агента. Они уменьшаются при переходе от «жесткого» основания Пирсона OH^- к более «мягкому» HCO_3^- . Для кислот Пирсона наблюдается противоположная тенденция: при переходе от «жесткой» кислоты Na^+ к более «мягкой» K^+ , удельная площадь поверхности и пористость увеличиваются.

5. При активации нефтяного кокса NaOH образуется больше мезопор и меньше микропор, чем при использовании в качестве активирующего агента КОН. Более «мягкая» кислота Пирсона приводит к развитию микропор в структуре нефтяного кокса, тогда как «жесткая» кислота в основном развивает более широкие мезопоры.

6. «Жесткость» кислот Пирсона не влияет на удаление серы в процессе активации, поскольку как натрий, так и калий показывают близкое содержание серы в активированном нефтяном коксе. При увеличении «жесткости» основания содержание серы в коксе уменьшается.

7. Сорбция этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе является физической. Энергия Гиббса для сорбции этанола на активированном нефтяном коксе составила от 1.35 до -13.18 кДж/моль. Для сорбции CO_2 эти значения находились в диапазоне от -6.66 до -10.90 кДж/моль. Отрицательные значения энергии Гиббса говорят о самопроизвольности процесса, а низкие ее значения – о протекании процесса вблизи равновесного состояния.

8. Лимитирующая стадия изменяется в ходе сорбции этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе. В первые минуты скорость сорбции определяется внешним массопереносом, на что указывает наличие зависимости скорости процесса от скорости перемешивания. Затем основной вклад в скорость процесса вносит внутренняя диффузия.

9. Лимитирующая стадия процесса сорбции CO_2 на активированном нефтяном коксе изменяется при увеличении скорости перемешивания. Внешняя диффузия в основном была лимитирующей стадией в случае сорбции углекислого газа на активированном нефтяном коксе без перемешивания. При увеличении скорости перемешивания до 100 об/мин лимитирующая стадия изменилась на внутреннюю диффузию.

10. Энергия активации сорбции этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе равна 18.69–18.78 и 4.33–13.78 кДж/моль соответственно. Полученные значения ниже 40 кДж/моль, что говорит о том, что диффузия является лимитирующей стадией процесса сорбции.

11. Предельная сорбционная емкость активированного нефтяного кокса по спирту уменьшается с ростом температуры и составляет 15.0, 14.1 и 11.6 моль/кг для температур 285, 293 и 300 К соответственно. Полученные значения совпадают с представленными в литературе 11–17 моль/кг при 293 К для различных углеродных материалов [23, 134].

12. Предельная сорбционная емкость активированного нефтяного кокса по CO_2 увеличивается с уменьшением температуры и равна 0.96, 0.74 и 0.61 моль/кг для температур 262, 285 и 296 К. Предельная сорбционная емкость по углекислому газу для активированного нефтяного кокса сопоставима с сорбентами, имеющими практическое применение. Полученный в работе сорбент может быть использован для газоочистки, поскольку имеет меньшую стоимость и относительно высокую сорбционную емкость.

13. Предложена технологическая схема получения пористого углеродного материала из нефтяного кокса с минимизацией отходов производства. Показана экономическая эффективность использования данной технологии.

В дальнейшем результаты диссертации могут быть использованы для проектирования и внедрения на НПЗ установок по активации низкокачественного нефтяного кокса с получением пористых углеродных материалов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки;

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;

ОУНТ – однослойные углеродные нанотрубки;

ПВС – поливинилловый спирт;

ПУМ – пористый углеродный материал;

ТГК – тяжелый газойль каталитического крекинга;

ТСС – тяжелая сланцевая смола;

УЗК – установка замедленного коксования;

УМС – углеродные молекулярные сита;

УНВ – углеродные нановолокна;

УНТ – углеродные нанотрубки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аль-Вадхав, Х.А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе / Х.А. Аль-Вадхав // Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7. – № 1. – С. 3-18.
2. Атакузиева, Д.Р. Коксование гудронов / Д.Р. Атакузиева, А.Х. Абдукаххаров // Журнал инноваций нового века. – 2023. – Т. 37. – № 2. – С. 94-96.
3. Ахметов, А.А. Закономерности перехода серы из смесей нефтей Западно-Казахстанского региона в сырье установки коксования и в нефтяные коксы / А.А. Ахметов, Ф.Б. Кайрлиева, А.С. Буканова [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 119-122.
4. Баширов, И.И. Получение формованного углеродного адсорбента из нефтяного сырья методами паровой и щелочной активации: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.17.07 / Баширов Ильгиз Ильдусович. – Уфа, 2016. – 121 с.
5. Бейлина, Н.Ю. Патент № 2467793 С2 Российская Федерация, МПК В01J 20/20. Углеродное молекулярное сито: № 2011103866/05: заявл. 03.02.2011: опубл. 10.08.2012 / Н.Ю. Бейлина, Н.В. Липкина, А.В. Петров [и др.]; заявитель Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит".
6. Васильева, И.Л. Перспективы применения аэрогелей в строительстве / И.Л. Васильева, Д.В. Немова// Alfabuild. – 2018. – Т. 4. – № 6. – С. 135-145.
7. Веденяпина, М.Д. Адсорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты на активированном угле / М.Д. Веденяпина, Л.Р. Шарифуллина, С.А. Кулайшин [и др.] // Химия Твердого Топлива. – 2017. – № 2. – С. 51-57. – DOI: 10.7868/S0023117717020104.
8. ГОСТ 10220-82 Государственный стандарт союза ССР. Кокс. Методы определения действительной относительной и кажущейся относительной плотности и пористости. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1982. – 36 с.
9. ГОСТ 11022-95 Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1995. – 8 с.
10. ГОСТ 22898-78 Межгосударственный стандарт. Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. - 14 с.
11. ГОСТ 25927-95 Межгосударственный стандарт. Кокс. Метод определения насыпной плотности в малом контейнере. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1995. – 8 с.

12. ГОСТ 27589-91 Государственный стандарт союза ССР. Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе. М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1992. – 7 с.

13. ГОСТ Р 55660-2013 Национальный стандарт российской федерации. Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ. М.: Стандартинформ, 2014. – 14 с.

14. Грудцин, С.М. Комплексный анализ формовочных свойств носителей катализаторов на основе глинозема / С.М. Грудцин, В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – № 9. – С. 82-85.

15. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 945-972.

16. Исмаилова, М.Г. Влияние условий карбонизации на формирование пористой структуры активированного угля из хлопкового лигнина / М.Г. Исмаилова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – № 2. – С. 228-231.

17. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

18. Кондрашева, Н.К. Влияние давления процесса коксования гудрона и асфальта на физико-химические свойства и структуру нефтяных коксов / Н.К. Кондрашева, В.А. Рудко, М.Ю. Назаренко // Кокс и химия. – 2018. – Т. 12. – С. 26-31.

19. Корчагин, В.И. Очистка высококонцентрированных сточных вод с использованием отработанного активированного угля / В.И. Корчагин, Е.В. Складнев // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 9. – С. 1479-1481.

20. 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.

21. **Кудинова, А.А.** Активация нефтяного кокса КОН с целью получения высокопористого углеродного материала / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая // Сборник тезисов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования». – Санкт-Петербург. – 2022. – Том 1. – С. 248-250.

22. **Кудинова, А.А.** Влияние параметров процесса замедленного коксования на качество получаемого после активации нефтяного кокса высокопористого углеродного материала / **А.А. Кудинова**, В.А. Рудко // Материалы Международной научно-практической конференции им. Д. И. Менделеева, посвященной 90-летию профессора Р.З. Магарила. Том 1. Химия и химические технологии. Биотехнология и продовольственная безопасность. Энергетика, электротехника и приборостроение. – Тюмень: ТИУ. – 2022. – С. 142-143.

23. **Кудинова, А.А.** Влияние пористой структуры углеродного сорбента на сорбцию этилового спирта из водного раствора / **А.А. Кудинова**, Д.И. Гапанюк, Л.С. Роде [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2023. – № 2. – С. 99-105.

24. **Кудинова, А.А.** Влияние сырья и давления замедленного коксования на активацию нефтяного кокса КОН / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая // Материалы XV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы науки и техники – 2022». – Уфа: Изд-во УГНТУ. – 2022. – С. 132-133.

25. **Кудинова, А.А.** Патент № 2774997 С1 Российская Федерация, МПК С01В 32/33. Способ получения активных углеродных материалов: № 2021130318: заявл. 19.10.2021: опубл. 27.06.2022 / **А.А. Кудинова**, Т.Е. Литвинова, В.А. Рудко, И.Н. Пягай; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

26. **Кудинова, А.А.** Переработка низкокачественного сернистого нефтяного кокса с получением углеродного сорбента / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая // Сборник докладов международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология». – Белгород: Изд-во БГТУ. – 2022. – С. 347-352.

27. **Кудинова, А.А.** Получение высокопористого углеродного материала из высокосернистого нефтяного кокса / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Киров: Вятский государственный университет. – 2022. – С. 110-113.

28. Кулагин, К.М. Патент № 2030358 С1 Российская Федерация, МПК С01В 31/08. Установка для производства активированного угля: № 4863514/26: заявл. 09.07.1990: опубл. 10.03.1995 / К.М. Кулагин, В.Г. Левинсон, С.Л. Глушанков, В.Ф. Олонцев; заявитель Центральное проектно-конструкторское и технологическое бюро химического машиностроения.

29. Литвинова, Т.Е. Механизм и термодинамика процесса сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе / Т.Е. Литвинова, **А.А. Царева**, М.Е. Полторацкая, В.А. Рудко // Записки Горного института. – 2024.

30. Лихолобов, В.А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе / В.А. Лихолобов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 5. – С. 35-42.

31. Манапов, Э.М. Получение малосернистого нефтяного кокса в процессе коксования сернистого сырья / Э.М. Манапов, Г.Г. Валявин, А.Ф. Ишкильдин, Р.Н. Гимаев // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 1997. – Т. 2. – С. 104-108.

32. Морозова, Л.В. Патент № 2665038 С1 Российская Федерация, МПК В01J 32/00, В82У 40/00, В01J 21/04, В01J 21/06, В01J 23/10. Способ получения дисперсных мезопористых порошков на основе оксида алюминия для носителей катализаторов: № 2018107498: заявл. 28.02.2018: опубл. 27.08.2018 / Л.В. Морозова; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

33. Пименов, А.В. Патент № 2575654 С1 Российская Федерация, МПК С01В 31/08, С01В 31/14. Способ получения активированного угля: № 2014143948/05: заявл. 30.10.2014: опубл. 20.02.2016 / А.В. Пименов, Д.Н. Кузьмин; заявитель А.В. Пименов, Д.Н. Кузьмин.

34. Рюмин, А.А. Патент № 2034782 С1 Российская Федерация, МПК С01В 31/08. Способ получения активированного угля: № 5047137/26: заявл. 28.05.1992: опубл. 10.05.1995 / А.А. Рюмин, К.К. Белоглазов, М.Д. Белонин, В.В. Грибков; заявитель Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт.

35. Стрелко, В.В. Синтез и исследование свойств кислотных катализаторов на основе активных углей в реакции переэтерификации растительных жиров / В.В. Стрелко, А.С. Федоришин, С.С. Ставицкая, В.А. Денисович // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 137-142.

36. Суровикин, В.Ф. Патент № 2331581 С1 Российская Федерация, МПК С01В 31/08, А61К 33/44, А61Р 39/00. Углеродный мезопористый гемосорбент: № 2007116375/15: заявл. 02.05.2007: опубл. 20.08.2008 / В.Ф. Суровикин, Л.Г. Пьянова, Л.С. Лузянина, Ю.В. Суровикин; заявитель Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской Академии Наук.

37. Сухно, И.В. Углеродные нанотрубки. Часть 1. Высокотехнологичные приложения / И.В. Сухно, В.Ю. Бузько. – Краснодар: КубГУ, 2008. – 55 с.

38. Фарберова, Е.А. Применение микробиологической активации при получении углеродных молекулярных сит / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Н. Цуканова // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2017. – № 3. – С. 32-44. – DOI: 10.15593/2224-9400/2017.3.03.

39. Юхно, Д.С. Способы обессеривания нефтяного кокса (обзор) / Д.С. Юхно, А.А. Ермак // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. – 2022. – Т. 10. – С. 121-127.

40. Abdehagh, N. Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption: Kinetics, isotherms and competitive effect of other compounds / N. Abdehagh, F.H. Tezel, J. Thibault // Adsorption. – 2013. – V. 19. – № 6. – P. 1263-1272. – DOI: 10.1007/s10450-013-9566-8.

41. Adelodun, A.A. Isotherm, thermodynamic and kinetic studies of selective CO₂ adsorption on chemically modified carbon surfaces / A.A. Adelodun, J.C. Ngila, D.G. Kim, Y.M. Jo // *Aerosol Air Quality Research*. – 2016. – V. 16. – № 12. – P. 3312-3329. – DOI: 10.4209/aaqr.2016.01.0014.
42. Adinata, D. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃ / D. Adinata, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua // *Bioresource Technology*. – 2007. – V. 98. – № 1. – P. 145-149. – DOI: 10.1016/j.biortech.2005.11.006.
43. Aiello, A. Mesoporous xerogel cellulose composites from biorenewable natural cotton fibers / A. Aiello, T. Cosby, J. McFarland et al. // *Carbohydrate Polymers*. – 2022. – V. 282. – № 119040. – DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.119040.
44. Allen, S.J. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu / S.J. Allen, Q. Gan, R. Matthews, P.A. Johnson // *Bioresource Technology*. – 2003. – V. 88. – P. 143-152. – DOI: 10.1016/S0960-8524(02)00281-X.
45. Ammendola, P. CO₂ adsorption on a fine activated carbon in a sound assisted fluidized bed: Thermodynamics and kinetics / P. Ammendola, F. Raganati, R. Chirone // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 322. – P. 302–313. – DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.037.
46. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts / E. Antolini // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 88. – № 1-2. – P. 1-24. – DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.030.
47. Atkins, J.H. Porosity and surface area of carbon black / J.H. Atkins // *Carbon*. – 1965. – V. 3. – № 3. – P. 299-303. – DOI: 10.1016/0008-6223(65)90064-3.
48. Auer, E. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts / E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – V. 173. – № 2. – P. 259-271. – DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00184-7.
49. Bai, R. A new nanoporous nitrogen-doped highly-efficient carbonaceous CO₂ sorbent synthesized with inexpensive urea and petroleum coke / R. Bai, M. Yang, G. Hu et al. // *Carbon*. – 2015. – V. 81. – № 1. – P. 465-473. – DOI: 10.1016/j.carbon.2014.09.079.
50. Badosz, T.J. Effect of Surface Chemistry on Sorption of Water and Methanol on Activated Carbons / T.J. Badosz, J. Jagiełło, J.A. Schwarz, A. Krzyżanowski // *langmuir*. – 1996. – V. 12. – P. 6480-6486. – DOI: 10.1021/la960340r.
51. Baran, P. Experimental testing of methanol sorption on selected coal samples from Upper Silesian Basin / P. Baran, G. Jodłowski, A. Krzyżanowski, K. Zarębska // *Geology, Geophysics and Environment*. – 2014. – V. 40. – № 3. – P. 261-269. – DOI: 10.7494/geol.2014.40.3.261.
52. Behera, S.K. Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon / S.K. Behera, J.H. Kim, X. Guo, H.S. Park // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 153. – № 3. – P. 1207-1214. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.117.

53. Borisova, V.A. Effect of Sibunit Graphitization on the Stability of Ru (Pt, Pd)/Sibunit Catalysts in an Oxidizing Atmosphere at Elevated Temperatures / V.A. Borisova, K.N. Iosta, V.L. Temereva et al. // *Catalysis in Chemical and Petrochemical Industry*. – 2021. – V. 13. – № 3. – P. 252-257. – DOI: 10.1134/S207005042103003X.
54. Boytsova, A. Pyrolysis Kinetics of Heavy Oil Asphaltenes under Steam Atmosphere at Different Pressures / A. Boytsova, N. Kondrasheva, J. Ancheyta // *Energy and Fuels*. – 2018. – V. 32. – № 2. – P. 1132-1138. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02716.
55. Bozova, N. Highly Elastic Super-Macroporous Cryogels Fabricated by Thermally Induced Crosslinking of 2-Hydroxyethylcellulose with Citric Acid in Solid State / N. Bozova, P.D. Petrov // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – № 6370. – DOI: 10.3390/molecules26216370.
56. Bragg, W.L. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays / W.L. Bragg // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1913. – V. 89. – № 610. – P. 248-277. – DOI: 10.1098/rspa.1913.0083.
57. Caruso, J.A. Petroleum coke in the urban environment: A review of potential health effects / J.A. Caruso, K. Zhang, N.J. Schroeck et al. // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2015. – V. 12. – № 6. – P. 6218-6231. – DOI: 10.3390/ijerph120606218.
58. Caturla, F. Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂ / F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso // *Carbon*. – 1991. – V. 29. – № 7. – P. 999-1007. – DOI: 10.1016/0008-6223(91)90179-M.
59. Cheremisina, O.V. Thermodynamic Characteristics of the Hydrogen Sulfide Sorption Process by Ferromanganese Materials / O.V. Cheremisina, M.A. Ponomareva, V.A. Bolotov et al. // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7. – № 3. – P. 3007-3015. – DOI: 10.1021/acsomega.1c06037.
60. Cheremisina, O.V. Thermodynamic model of ion-exchange process as exemplified by cerium sorption from multisalt solutions / O.V. Cheremisina, J. Schenk, E.A. Cheremisina, M.A. Ponomareva // *Journal of Mining Institute*. – 2019. – V. 237. – P. 307-316. – DOI: 10.31897/PMI.2019.3.307.
61. Chunlan, L. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH / L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong et al. // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – № 11. – P. 2295-2301. – DOI: 10.1016/j.carbon.2005.04.009.
62. Delgado, J.A. Separation of ethanol-water liquid mixtures by adsorption on BPL activated carbon with air regeneration / J.A. Delgado, V.I. Águeda, M.A. Uguina et al. // *Separation and Purification Technology*. – 2015. – V. 149. – P. 370-380. – DOI: 10.1016/j.seppur.2015.06.011.
63. Ding, S. Regeneration performance and carbon consumption of semi-coke and activated coke for SO₂ and NO removal / S. Ding, Yu. Li, T. Zhu, Ya. Guo // *Journal of Environmental Sciences*. – 2015. – V. 34. – P. 37-43. – DOI: 10.1016/j.jes.2015.02.004.

64. Efimov I. Pytherm: An open-source scientific tool for thermodynamic modeling / I. Efimov // 2023. – DOI: 10.5281/ZENODO.7883041.
65. El-Sharkawy, I.I. Adsorption of ethanol onto parent and surface treated activated carbon powders / I.I. El-Sharkawy, K. Uddin, T. Miyazaki et al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2014. – V. 73. – P. 445-455. – DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.02.046.
66. Feret, F.R. Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction / F.R. Feret // Analyst. – 1998. – V. 123. – № 4. – P. 595-600. – DOI: 10.1039/a707845e.
67. Fisher, K.S. Adsorption of Chromium (VI) Using an Activated Carbon Derived from Petroleum Coke Feedstock / K.S. Fisher, A.J. Vreugdenhil // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – V. 23. – № 16172. – DOI: 10.3390/ijms232416172.
68. Foo, K.Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K.Y. Foo, B.H. Hameed // Chemical Engineering Journal. – 2010. – V. 156. – P. 2-10. – DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
69. Gabdulkhakov, R.R. Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin (review) / R.R. Gabdulkhakov, V.A. Rudko, I.N. Pygay // Fuel. – 2022. – V. 310. – №. 122265. – DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122265.
70. Gabdulkhakov, R.R. Technology of Petroleum Needle Coke Production in Processing of Decantoil with the Use of Polystyrene as a Polymeric Mesogen Additive / R.R. Gabdulkhakov, V.A. Rudko, V.G. Povarov et al. // ACS Omega. – 2021. – V. 6. – № 30. – P. 19995-20005. – DOI: 10.1021/acsomega.1c02985.
71. Gálvez, M.E. Novel activated carbon-based catalyst for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide / M.E. Gálvez, M.J. Lázaro, R. Moliner // Catalysis Today. – 2005. – V. 102-103. – P. 142-147. – DOI: 10.1016/j.cattod.2005.02.020.
72. Gmehling, J. Chemical thermodynamics for process simulation / J. Gmehling, M. Kleiber, B. Kolbe, J. Rarey. – Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2019. – 770 p.
73. Goel, C. Resorcinol-formaldehyde based nanostructured carbons for CO₂ adsorption: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies / C. Goel, H. Bhunia, P.K. Bajpai // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – № 113. – P. 93563-93578. – DOI: 10.1039/c5ra16255f.
74. Grishin, I.S. Mechanochemical modification of activated carbon in air / I.S. Grishin, N.N. Smirnov, D.N. Smirnova // Russian journal of applied chemistry. – 2020. – V. 93. – № 11. – P. 1661-1666. – DOI: 10.31857/s0044461820110055.
75. Gurten, I.I. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K₂CO₃ / I.I. Gurten, M. Ozmak, E. Yagmur, Z. Aktas // Biomass and Bioenergy. – 2012. – V. 37. – P. 73-81. – DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.12.030.

76. Hajilari, M. Mass transfer determination of ethanol adsorption on activated carbon: kinetic adsorption modeling / M. Hajilari, A. Shariati, M. Khosravi-Nikou // *Heat and Mass Transfer*. – 2019. – V. 55. – № 8. – P. 2165-2171. – DOI: 10.1007/s00231-019-02575-4.
77. Hameed, B.H. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon / B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – V. 144. – № 2. – P. 235-244. – DOI: 10.1016/j.cej.2008.01.028.
78. Hayashi, J. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 / J. Hayashi, T. Horikawa, I. Takeda et al. // *Carbon*. – 2002. – V. 40. – № 13. – P. 2381-2386. – DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00118-5.
79. Heidari, A. Evaluation of CO_2 adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment / A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, A.A. Ghoreyshi // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – V. 254. – P. 503-513. – DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.004.
80. Hill, J.M. Characterization, gasification, activation, and potential uses for the millions of tonnes of petroleum coke produced in Canada each year / J.M. Hill, A. Karimi, M. Malekshahian // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – V. 92. – № 9. – P. 1618-1626. – DOI: 10.1002/cjce.22020.
81. Hu, C. Effect of chemical activation of an activated carbon using zinc chloride on elemental mercury adsorption / C. Hu, J. Zhou, S. He et al. // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – V. 90. – P. 812-817. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.03.020.
82. Hu, Q. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis / Q. Hu, Z. Zhang // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 277. – P. 646-648. – DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.005.
83. Hussaro, K. Preparation of activated carbon from palm oil shell by chemical activation with Na_2CO_3 and $ZnCl_2$ as impregnated agents for H_2S adsorption / K. Hussaro // *American Journal of Environmental Sciences*. – 2014. – V. 10. – № 4. – P. 336-346. – DOI: 10.3844/ajessp.2014.336.346.
84. Inglezakis, V.J. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems / V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas // *Desalination and Water Treatment*. – 2012. – V. 39. – P. 149-157. – DOI: 10.1080/19443994.2012.669169.
85. Ismagilov, Z.R. Structural Analysis of Needle Coke / Z.R. Ismagilov, S.A. Sozinov, A.N. Popova, V.P. Zaporin // *Coke and Chemistry*. – 2019. – V. 62. – № 4. – P. 135-142. – DOI: 10.3103/S1068364X19040021.
86. Issa, B. Assessment of possibility of obtaining alloying components in the process of desalting of heavy hydrocarbon raw materials. Part 1 / B. Issa, V.Yu. Bazhin, T.A. Aleksandrova,

V.G. Povarov // CIS Iron and Steel Review. – 2020. – V. 19. – P. 8-12. – DOI: 10.17580/cisistr.2020.01.02.

87. Issa, B. Assessment of possibility of obtaining alloying components in the process of desalting of heavy hydrocarbon raw materials. Part 2 / B. Issa, V.Yu. Bazhin // CIS Iron and Steel Review. – 2021. – V. 21. – P. 9-15. – DOI: 10.17580/cisistr.2021.01.02.

88. Jacobs, J.H. Screening activated carbons produced from recycled petroleum coke for acid gas separation / J.H. Jacobs, N. Chou, K.H. McKelvie et al. // Carbon Trends. – 2023. – V. 10. – № 100243. – DOI: 10.1016/j.cartre.2022.100243.

89. Jang E. Development of a cost-effective CO₂ adsorbent from petroleum coke via KOH activation / E. Jang, S.W. Choi, S.M. Hong et al. // Applied Surface Science. – 2018. – V. 429. – P. 62-71. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.08.075.

90. Jang, E. Effect of carbonization temperature on the physical properties and CO₂ adsorption behavior of petroleum coke-derived porous carbon / E. Jang, S.W. Choi, K.B. Lee // Fuel. – 2019. – V. 248. – P. 85-92. – DOI: 10.1016/j.fuel.2019.03.051.

91. Jiang, J.Q. Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part I: Preparation, characterization and phenol adsorption / J.Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki // Chemosphere. – 2002. – V. 47. – № 7. – P. 711-716. – DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00011-5.

92. Jong, K.P. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications / K.P. Jong, J.W. Geus // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 2000. – V. 42. – № 4. – P. 481-510. – DOI: 10.1081/CR-100101954.

93. Kabataş, M.B. Petroleum asphaltene-derived highly porous carbon for the efficient removal of pharmaceutical compounds in water / M.B. Kabataş, S. Çetinkaya // Journal of Porous Materials. – 2022. – V. 29. – № 4. – P. 1211-1224. – DOI: 10.1007/s10934-022-01249-7.

94. Kapustin, V.M. Physicochemical aspects of petroleum coke formation (review) / V.M. Kapustin, V.F. Glagoleva // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. – № 1. – P. 1-9. – DOI: 10.7868/s0028242116010032.

95. Kawano, T. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump / T. Kawano, M. Kubota, M.S. Onyango et al. // Applied Thermal Engineering. – 2008. – V. 28. – № 8-9. – P. 865-871. – DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2007.07.009.

96. Kołodyńska, D. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon / D. Kołodyńska, J. Krukowska, P. Thomas // Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 307. – P. 353-363. – DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.088.

97. Kongsuwan, A. Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark / A. Kongsuwan, P. Patnukao, P. Pavasant // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2009. – V. 15. – P. 465-470. – DOI: 10.1016/j.jiec.2009.02.002.

98. Korobochkin, V.V. Production of activated carbon by pyrolysis from rice husk of Vietnam / V.V. Korobochkin, N.M. Hieu, N.V. Usoltseva, N.W. Tu // *Bulletin of the Tomsk polytechnic university-geo assets engineering*. – 2017. – V. 328. – № 5. – P. 6-15. – DOI: 10.1088/1755-1315/43/1/012066.

99. Krishnankutty, N. Effect of Pretreatment on Surface Area, Porosity, and Adsorption Properties of a Carbon Black / N. Krishnankutty, M.A. Vannice // *Chemistry of Materials*. – 1995. – V. 7. – № 4. – P. 754-763. – DOI: 10.1021/cm00052a022.

100. **Kudinova A.A.** Parameters influence establishment of the petroleum coke genesis on the structure and properties of a highly porous carbon material obtained by activation of KOH / **A.A. Kudinova**, M.E. Poltoratckaya, R.R. Gabdulkhakov et al. // *Journal of Porous Materials*. – 2022. – № 0123456789. – DOI: 10.1007/s10934-022-01287-1.

101. 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 et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2016. – V. 89. – № 6. – P. 886-890. – DOI: 10.1134/S1070427216060069.

102. Kumar, A. A green approach towards sorption of CO₂ on waste derived biochar / A. Kumar, E. Singh, R. Mishra et al. // *Environmental Research*. – 2022. – V. 214. – № 113954. – DOI: 10.1016/j.envres.2022.113954.

103. Kurdiumov, V.R. Sorption of nickel (II) and manganese (II) ions from aqueous solutions / V.R. Kurdiumov, K.L. Timofeev, G.I. Maltsev, A.B. Lebed // *Journal of Mining Institute*. – 2020. – V. 242. – № 2. – P. 209-217. – DOI: 10.31897/PMI.2020.2.209.

104. Lan, X. The effect of activation temperature on structure and properties of blue coke-based activated carbon by CO₂ activation / X. Lan, X. Jiang, Yo. Song et al. // *Green Processing and Synthesis*. – 2019. – V. 8. – № 1. – P. 837-845. – DOI: 10.1515/gps-2019-0054.

105. Largitte, L. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon / L. Largitte, R. Pasquier // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2016. – V. 109. – P. 495-504. – DOI: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.

106. Lázaro, M.J. Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports / M.J. Lázaro, M.E. Gálvez, S. Artal et al. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. – V. 78. – № 2. – P. 301-315. – DOI: 10.1016/j.jaap.2006.08.007.

107. Lázaro, M.J. Vanadium loaded carbon-based catalysts for the reduction of nitric oxide / M.J. Lázaro, M.E. Gálvez, C. Ruiz et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2006. – V. 68. – № 3-4. – P. 130-138. – DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.07.025.

108. Lee, H.M. The effect of CO₂ activation on the electrochemical performance of coke-based activated carbons for supercapacitors / H.M. Lee, H.G. Kim, K.H. An, B.J. Kim // *Journal of*

Nanoscience and Nanotechnology. – 2015. – V. 15. – № 11. – P. 8797-8802. – DOI: 10.1166/jnn.2015.11524.

109. Lee, S.H. Chemical activation of high sulfur petroleum cokes by alkali metal compounds / S.H. Lee, C.S. Choi // Fuel processing technology. – 2000. – V. 64. – № 1. – P. 141-153. – DOI: 10.1016/S0378-3820(00)00070-9.

110. Lei, G. Adsorption of phenylethyl alcohol onto granular activated carbon from aqueous solution: Kinetics, equilibrium, thermodynamics, and dynamic studies / G. Lei, L. Wang, X. Liu, A. Zhang // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2016. – V. 61. – № 7. – P. 2499-2509. – DOI: 10.1021/acs.jced.6b00205

111. Lermontov, S.A. Effect of synthetic conditions on the properties of methyltrimethoxysilane-based aerogels / S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova et al. // Russian journal of inorganic chemistry. – 2014. – V. 59. – № 12. – P. 1392-1395. – DOI: 10.7868/s0044457x14120137.

112. Lermontov, S.A. Methyltrimethoxysilane-based elastic aerogels: effects of the supercritical medium on structure-sensitive properties / S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova et al. // Russian journal of inorganic chemistry. – 2015. – V. 60. – № 4. – P. 488-492. – DOI: 10.7868/s0044457x1504011x.

113. Li, X. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke / X. Li, Q. Zhang, L. Tang et al. // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 163. – № 1. – P. 115-120. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.068.

114. Li, Yu. Activated coke preparation by physical activation of coal and biomass co-carbonized chars / Yu. Li, L. Lu, S. Lyu et al. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – V. 156. – № 105137. – DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105137.

115. Li, Z. Improvement of aqueous mercury adsorption on activated coke by thiol-functionalization / Z. Li, L. Wu, H. Liu et al. // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V. 228. – P. 925-934. – DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.063.

116. Lillo-Rodenas, M. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism / M. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solanó // Carbon. – 2003. – V. 41. – P. 267-275. – DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00279-8.

117. Liu, H. Preparation of activated carbon from lotus stalks with the mixture of phosphoric acid and pentaerythritol impregnation and its application for Ni(II) sorption / H. Liu, X. Wang, G. Zhai et al. // Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 209. – P. 155-162. – DOI: 10.1016/j.cej.2012.07.132.

118. Liu, L. High-temperature hydrogen/propane separations in asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes / L. Liu, D. Liu, C. Zhang // Journal of Membrane Science. – 2022. – V. 642. – № 119978. – DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119978.

119. Liu, S. Esterification over acid-treated mesoporous carbon derived from petroleum coke / S. Liu, H. Wang, P. Neumann et al. // *ACS Omega*. – 2019. – V. 4. – № 3. – P. 6050-6058. – DOI: 10.1021/acsomega.8b03472.
120. Lu, C. Removal of nickel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes / C. Lu, C. Liu // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2006. – V. 81. – P. 1932-1940. – DOI: 10.1002/jctb.1626.
121. Lu, C. The role of K_2CO_3 during the chemical activation of petroleum coke with KOH / C. Lu, S. Xu, C. Liu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2010. – V. 87. – № 2. – P. 282-287. – DOI: 10.1016/j.jaap.2010.02.001.
122. Maciá-Agulló, J.A. Influence of carbon fibres crystallinities on their chemical activation by KOH and NaOH / J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2007. – V. 101. – № 3. – P. 397-405. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.12.002.
123. Madero-Castro, R.M. Adsorption of Linear Alcohols in Amorphous Activated Carbons: Implications for Energy Storage Applications / R.M. Madero-Castro, J.M. Vicent-Luna, X. Peng, S. Calero // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2022. – V. 10. – P. 6509-6520. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c06315.
124. Marczewski, A.W. Analysis of kinetic langmuir model. Part I: Integrated kinetic langmuir equation (IKL): A new complete analytical solution of the langmuir rate equation / A.W. Marczewski // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – № 19. – P. 15229-15238. – DOI: 10.1021/la1010049.
125. Martynenko, E.A. Influence of the morphology of mesoporous carbon on the electrocatalytic activity of pt in oxygen reduction / E.A. Martynenko, S.V. Vostrikov, A.A. Pimerzin et al. // *Russian journal of applied chemistry*. – 2021. – V. 94. – № 3. – P. 362-369. – DOI: 10.31857/s0044461821030130.
126. Maulina, S. Quality comparison of activated carbon produced from oil palm fronds by chemical activation using sodium carbonate versus sodium chloride / S. Maulina, G. Handika, Irvan, A.H. Iswanto // *Journal of the Korean Wood Science and Technology*. – 2020. – V. 48. – № 4. – P. 503-512. – DOI: 10.5658/WOOD.2020.48.4.503.
127. Mikova, N.M. Synthesis and study of the properties of xerogels derived from sulfated pine ethanol lignin / N.M. Mikova, V.A. Levdanskiy, Y.V. Mazurova, B.N. Kuznetsov // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. – 2021. – V. 1. – P. 45-54. – DOI: 10.14258/JCPRM.2021018242.
128. Mikova, N.M. Synthesis, structure and properties of organic gels based on larch bark tannins and hydrolysis lignin / N.M. Mikova, E.V. Mazurova, I.P. Ivanov, B.N. Kuznetsov // *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. – 2021. – № 2. – P. 109-122. – DOI: 10.14258/JCPRM.2021029635.

129. Montes, V. Distribution of potassium during chemical activation of petroleum coke: Electron microscopy evidence and links to phase behaviour / V. Montes, Ye Xiao, J. Wu, J.M. Hill // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2023. – V. 101. – № 5. – P. 2621-2632. – DOI: 10.1002/cjce.24677.
130. Musah, M. Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review / M. Musah, Y. Azeh, J. Mathew et al. // *Caliphate Journal of Science and Technology*. – 2022. – V. 4. – № 1. – P. 20-26. – DOI: 10.4314/cajost.v4i1.3.
131. Nazarenko, M.Y. Production of Isotropic Coke from Shale Tar at Various Parameters of the Delayed Coking Process / M.Y. Nazarenko, S.N. Saltykova, V.A. Rudko, O. Pihl // *ACS Omega*. – 2021. – V. 6. – № 34. – P. 22173-22179. – DOI: 10.1021/acsomega.1c02842.
132. Oginni, O. Effect of one-step and two-step H₃PO₄ activation on activated carbon characteristics / O. Oginni, K. Singh, G. Oporto et al. // *Bioresource Technology Reports*. – 2019. – V. 8. – № 100307. – DOI: 10.1016/j.biteb.2019.100307.
133. Oguz, E.F. Characterization of the Activated Carbon Surface of Cherry Stones Prepared by Sodium and Potassium Hydroxide / E.F. Oguz // *Analytical Letters*. – 2016. – V. 49. – № 7. – P. 1079-1090. – DOI: 10.1080/00032719.2015.1065879.
134. Oguz, E.F. Highly effective activated carbons from Turkish-kozlu bituminous coal by physical and KOH activation and sorption studies with organic vapors / E.F. Oguz, T. Kopac // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2019. – V. 17. – № 5. – P. 20180071. – DOI: 10.1515/ijcre-2018-0071.
135. Olivares-Marín, M. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂ / M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 252. – № 17. – P. 5967-5971. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.11.008.
136. Pal, A. Ethanol adsorption uptake and kinetics onto waste palm trunk and mangrove based activated carbons / A. Pal, H.S. Kil, S. Mitra et al. // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – V. 122. – P. 389-397. – DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.04.099.
137. Pantea, D. Heat-treatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires. Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity / D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2003. – V. 67. – № 1. – P. 55-76. – DOI: 10.1016/S0165-2370(02)00017-7.
138. Pearson, R.G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry / R.G. Pearson // *Inorganic Chemistry*. – 1988. – V. 27. – P. 734-740. – DOI: 10.1021/ic00277a030.
139. Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases / R.G. Pearson // *Journal of the American chemical society*. – 1963. – V. 85. – № 22. – P. 3533-3539. – DOI: 10.1021/ja00905a001.

140. Pearson, R.G. Hard and soft acids and bases, HSAB, Part I / R.G. Pearson // *Journal of Chemical Education*. – 1968. – V. 45. – № 9. – P. 581-587. – DOI: 10.1021/ed045p581.
141. Plaksin, G.V. Carbon materials from the Sibunit family and methods for controlling their properties / G.V. Plaksin, O.N. Baklanova, A.V. Lavrenov, V.A. Likholobov // *Solid Fuel Chemistry*. – 2014. – V. 48. – № 6. – P. 349-355. – DOI: 10.7868/s0023117714060036.
142. Plazinski, W. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review / W. Plazinski, W. Rudzinski, A. Plazinska // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 152. – P. 2-13. – DOI: 10.1016/j.cis.2009.07.009.
143. Popova, A.N. Crystallographic analysis of graphite by X-Ray diffraction / A.N. Popova // *Coke and Chemistry*. – 2017. – V. 60. – № 9. – P. 361-365. – DOI: 10.3103/S1068364X17090058.
144. Povarov, V.G. Quantitative Determination of Trace Heavy Metals and Selected Rock-Forming Elements in Porous Carbon Materials by the X-ray Fluorescence Method / V.G. Povarov, T.N. Kopylova, M.A. Sinyakova, V.A. Rudko // *ACS Omega*. – 2021. – V. 6. – № 38. – P. 24595-24601. – DOI: 10.1021/acsomega.1c03217.
145. Pyrzyńska, K. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles / K. Pyrzyńska, M. Bystrzejewski // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – V. 362. – P. 102-109. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.047.
146. Qiao, W. KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC / W. Qiao, S.H. Yoon, I. Mochida // *Energy and Fuels*. – 2006. – V. 20. – № 4. – P. 1680-1684. – DOI: 10.1021/ef050313l.
147. Qiu, H. Critical review in adsorption kinetic models / H. Qiu, Lu Lv, B.C. Pan et al. // *Journal of Zhejiang University: Science A*. – 2009. – V. 10. – № 5. – P. 716-724. – DOI: 10.1631/jzus.A0820524.
148. 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, A.K. Dalai, J. Adjaye // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – V. 106. – № 2013. – P. 501-510. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.019.
149. Rashidi, N.A. Isotherm and Thermodynamic Analysis of Carbon Dioxide on Activated Carbon / N.A. Rashidi, S. Yusup, A. Borhan // *Procedia Engineering*. – 2016. – V. 148. – P. 630-637. – DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.527.
150. Raymundo-Piñero, E. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organisation / E. Raymundo-Piñero, P. Azaïs, T. Cacciaguerra et al. // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – № 4. – P. 786-795. – DOI: 10.1016/j.carbon.2004.11.005.

151. Sarkar, M. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters / M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhattacharya // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 266. – № 1. – P. 28-32. – DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00551-4.

152. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen / P. Scherrer // *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. – 1912. – P. 387-409. – DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.

153. Schwarz, J. A. Methods for Preparation of Catalytic Materials / J. Schwarz // *Chemical Reviews*. – 1995. – V. 95. – № 3. – P. 477-510. – DOI: 10.1021/cr00035a002.

154. Shan, J. Insight into transformation of sulfur species during KOH activation of high sulfur petroleum coke / J. Shan, J. Huang, J. Li et al. // *Fuel*. – 2018. – V. 215. – P. 258-265. – DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.117.

155. Shawwa, A.R. Color and chlorinated organics removal from pulp mills wastewater using activated petroleum coke / A.R. Shawwa, D.W. Smith, D.C. Seago // *Water Research*. – 2001. – V. 35. – № 3. – P. 745-749. – DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00322-5.

156. Shi, Y. Preparation and evaluation of hydrotreating catalysts based on activated carbon derived from oil sand petroleum coke / Y. Shi, J. Chen, J. Chen et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 441-442. – P. 99-107. – DOI: 10.1016/j.apcata.2012.07.014.

157. Shkatulov, A.I. Stabilization of K_2CO_3 in vermiculite for thermochemical energy storage / A.I. Shkatulov, J. Houben, H. Fischer, H.P. Huinink // *Renewable Energy*. – 2020. – V. 150. – P. 990-1000. – DOI: 10.1016/j.renene.2019.11.119.

158. Singh, V.K. Measurement and analysis of adsorption isotherms of CO_2 on activated carbon / V.K. Singh, E. Anil Kumar // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – V. 97. – P. 77-86. – DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.10.052.

159. Song, F. Room Temperature Assembled MXene Based Aerogels for High Mass Loading Sodium Ion Storage / F. Song, J. Hu, G. Li et al. // *Nano-micro letters*. – 2022. – V. 14. – № 37. – DOI: 10.1007/s40820-021-00781-6.

160. Srivastava, V.C. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics / V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra // *Chemical Engineering and Processing*. – 2008. – V. 47. – P. 1269-1280. – DOI: 10.1016/j.cep.2007.04.006.

161. Tagirov, M.A. Activation of petroleum coke to obtain catalyst substrates / M.A. Tagirov, B.S. Zhirnov, E.V. Gost'kov et al. // *Coke and Chemistry*. – 2011. – V. 54. – № 10. – P. 379-382. – DOI: 10.3103/S1068364X11100103.

162. Takanohashi, T. Adsorption and diffusion of alcohol vapors for argonne premium coals / T. Takanohashi, Y. Terao, M. Iino // *Energy and Fuels*. – 2000. – V. 14. – № 4. – P. 915-919. – DOI: 10.1016/s0140-6701(02)80004-2.
163. Takanohashi, T. Sorption behaviors of methanol vapor by coal extracts and residues / T. Takanohashi, Y. Terao, M. Iino // *Fuel*. – 2000. – V. 79. – № 3-4. – P. 349-353. – DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00169-6.
164. Toebes, M.L. Synthesis of supported palladium catalysts / M.L. Toebes, J.A. Van Dillen, K.P. De Jong // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – V. 173. – № 1-2. – P. 75-98. – DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00146-7.
165. Trogadas, P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion / P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser // *Carbon*. – 2014. – V. 75. – P. 5-42. – DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.005.
166. **Tsareva, A.A.** Kinetic Calculation of Sorption of Ethyl Alcohol on Carbon Materials / **A.A. Tsareva**, T.E. Litvinova, D.I. Gapanyuk, L.S. Rode, M.E. Poltoratskaya // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2024. – DOI: 10.1134/S0036024424030312.
167. Ustürk, S. Pullulan/polyHEMA cryogels: Synthesis, physicochemical properties, and cell viability / S. Ustürk, E.M. Altundag, E. Yilmaz // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – V. 139. – № 51822. – DOI: 10.1002/app.51822.
168. 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 et al. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – V. 234. – P. 239-247. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.07.022.
169. Wang, S. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon / S. Wang, H. Li // *Dyes and Pigments*. – 2007. – V. 72. – № 3. – P. 308-314. – DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.09.005.
170. Wei, M. Equilibrium and Kinetics Analysis of CO₂ Adsorption on Waste Ion-exchange Resin-based Activated Carbon / M. Wei, Q. Yu, W. Duan et al. // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2017. – V. 77. – P. 161-167. – DOI: 10.1016/j.jtice.2017.04.040.
171. Weidlich, U. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and y^∞ / U. Weidlich, J. Gmehling // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1987. – V. 26. – № 7. – P. 1372-1381. – DOI: 10.1021/ie00067a018.
172. Wendels, S. Synthesis of Biobased and Hybrid Polyurethane Xerogels from Bacterial Polyester for Potential Biomedical Applications / S. Wendels, D. de S. Porto, L. Avérous // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – № 4256. – DOI: 10.17516/1998-2836-0173.

173. Wu, F.C. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution / F.C. Wu, R.L. Tseng // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 152. – № 3. – P. 1256-1267. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.109.
174. Wu, J. Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH / J. Wu, V. Montes, L.D. Virla, J.M. Hill // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – V. 181. – P. 53-60. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.09.018.
175. Wu, M. Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods / M. Wu, Q. Zha, J. Qiu et al. // *Fuel*. – 2005. – V. 84. – № 14-15. – P. 1992-1997. – DOI: 10.1016/j.fuel.2005.03.008.
176. Wulff, G. Über die Kristallröntgenogramme / G. Wulff // *Physikalische Zeitschrift*. – 1913. – V. 14. – P. 217-220.
177. Xiao, R. The effects of hydrogen on KOH activation of petroleum coke / R. Xiao, S. Xu, Q. Li, Y. Su // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2012. – V. 96. – P. 120-125. – DOI: 10.1016/j.jaap.2012.03.013.
178. Xiao, Y. Sulphur retention and in-situ preparation of metal sulphide catalysts during activation of petroleum coke / Y. Xiao, V. Montes, J.M. Hill // *Chemosphere*. – 2022. – V. 308. – № 136340. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136340.
179. Xu, J. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄ / J. Xu, L. Chen, H. Qu et al. // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 320. – P. 674-680. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.178.
180. Yamanovskaya, I. A. Using polymer-colloid complexes for obtaining mesoporous aluminium oxide by the template sol-gel method / I.A. Yamanovskaya, T.V. Gerasimova, A.V. Agafonov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 63. – № 9. – P. 1125-1130. – DOI: 10.1134/s0044457x18090210.
181. Yang, M. Adsorption of CO₂ by Petroleum Coke Nitrogen-Doped Porous Carbons Synthesized by Combining Ammoxidation with KOH Activation / M. Yang, L. Guo, G. Hu et al. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55. – № 3. – P. 757-765. – DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04038.
182. Yao, X. Evaluation of the fusion and agglomeration properties of ashes from combustion of biomass, coal and their mixtures and the effects of K₂CO₃ additives / X. Yao, H. Zhou, K. Xu et al. // *Fuel*. – 2019. – V. 255. – № 115829. – DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115829.
183. 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.I. Im, S.W. Choi, K.B. Lee // *Adsorption*. – 2019. – V. 25. – № 6. – P. 1205-1218. – DOI: 10.1007/s10450-019-00059-9.

184. Zamora, R.M.R. Production of activated carbon from petroleum coke and its application in water treatment for the removal of metals and phenol / R.M.R. Zamora, R. Schouwenaars, A. Durán Moreno, G. Buitrón // *Water Science and Technology*. – 2000. – V. 42. – № 5-6. – P. 119-126. – DOI: 10.2166/wst.2000.0505.

185. Zhang, D. Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon / D. Zhang, J. Yin, J. Zhao et al. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2015. – V. 3. – № 3. – P. 1504-1512. – DOI: 10.1016/j.jece.2015.05.014

186. Zhang, H. Characterization of coke deposition in the catalytic fast pyrolysis of biomass derivatives / H. Zhang, S. Shao, R. Xiao et al. // *Energy and Fuels*. – 2014. – V. 28. – № 1. – P. 52-57. – DOI: 10.1021/ef401458y.

187. Zheng, H. A Comprehensive Review of Characterization Methods for Metallurgical Coke Structures / H. Zheng, R. Xu, J. Zhang et al. // *Materials*. – 2021. – V. 15. – № 174. – DOI: 10.3390/ma15010174.

188. Zhu, X. CO₂ Capture with activated carbons prepared by petroleum coke and KOH at low pressure / X. Zhu, Yi Fu, G. Hu et al. // *Water, Air and Soil Pollution*. – 2013. – V. 224. – № 1. – P. 1-12. – DOI: 10.1007/s11270-012-1387-y.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт внедрения результатов диссертационного исследования

Утверждаю

Генеральный директор

АО «Омский каучук»

И.В. Иваннилов
 « 10 » *июня* 2022 г.



АКТ

о внедрении (использовании) результатов
 кандидатской диссертации
 Кудиновой Анны Андреевны
 по научной специальности (1.4.4. Физическая химия)

Комиссия (специальная) в составе:

Председатель: С.В. Сергеев, главный инженер АО «Омский каучук»;

Члены комиссии: В.А. Лозанов, главный технолог АО «Омский каучук»;

А.А. Душин, к.т.н., заместитель директора производственно-технического департамента АО «ГК «Титан».

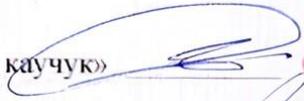
составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему **«Физико-химические особенности пористых углеродных материалов, получаемых из остатков нефтепереработки»**, представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в инновационной деятельности АО «Омский каучук» (АО «ГК «Титан») при разработке темы «Разработка оптимального способа переработки смолы фенольной» в виде экспериментальных данных по исследованию возможности получения пористых углеродных материалов в процессе переработки техногенных углеводородных ресурсов.

Использование указанных результатов позволит, ориентируясь на полученные результаты экспериментальных исследований, выпускать пористые углеродные материалы с заданными свойствами.

Результаты использовались при выполнении НИР:

Договор о выполнении НИР № 21039хд от 05.04.2021 «Научное сопровождение комплекса перспективных работ по переработке углеводородных и техногенных ресурсов АО «ГК «ТИТАН».

Председатель комиссии

Главный инженер АО «Омский каучук»  С.В. Сергеев

Члены комиссии:

Главный технолог АО «Омский каучук»  В.А. Лозанов

Заместитель директора
производственно-технического
департамента АО «ГК «Титан», к.т.в.  А.А. Душин

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2774997

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Кудинова Анна Андреевна (RU), Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU), Рудко Вячеслав Алексеевич (RU), Пягай Игорь Николаевич (RU)*

Заявка № 2021130318

Приоритет изобретения 19 октября 2021 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 27 июня 2022 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 19 октября 2041 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

