

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЯНОГО КОКСА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Е.А. Фарберова, Е.А. Першин, А.С. Максимов, Н.Б. Ходяшев, С.А. Смирнов, К.Г. Кузьминых

Елена Абрамовна Фарберова (ORCID 0000-0002-9166-7761), Егор Александрович Першин (ORCID 0009-0002-9989-6523)\*, Андрей Сергеевич Максимов (ORCID 0009-0005-4398-5078), Николай Борисович Ходяшев (ORCID 0000-0003-0597-8852)

Кафедра химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990  
E-mail: elenafarb@gmail.com, egorpershin96@gmail.com\*, htb03starosta@gmail.com, nhodyashev@yandex.ru

Сергей Александрович Смирнов (ORCID 0000-0002-3155-6998), Константин Геннадьевич Кузьминых (ORCID 0000-0003-3399-9917)

Кафедра химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990  
E-mail: po4tamoia@mail.ru, kgkuz@mail.ru

*Нефтяные коксы представляют собой продукты глубокой термической переработки тяжелых нефтяных остатков – асфальтенов, смол, мазутов, гудронов и т.д. Высокое содержание углерода в составе нефтяных коксов и способность к термической модификации делает их перспективным сырьем для получения активированных углей. В настоящей работе приведены результаты исследований нефтяного кокса, полученного методом замедленного коксования, с повышенным выходом летучих веществ, как сырья для использования в технологии активированных углей. На основании результатов термогравиметрического анализа и анализа технологических параметров получения нефтяного кокса выбраны режимы термического модифицирования образцов в процессе получения активированного угля. Методом пиролитической газовой хроматографии проведена идентификация продуктов термического разложения образцов нефтяного кокса на разных этапах получения активированного угля. Показано, что основными газообразными продуктами пиролиза является ряд полициклических ароматических углеводородов, выделение которых наблюдается в диапазоне температур от 200 до 600 °С. При пиролизе образцов карбонизованного кокса выделение газообразных продуктов не происходит, а при пиролизе активированного кокса наблюдается выделение фурановых соединений и бензола. Образцы нефтяного кокса, модифицированные раствором азотной кислоты, при пиролитическом анализе показывают полное отсутствие летучих продуктов пиролиза. На основе образцов нефтяного кокса, прошедших предварительную обработку различными методами, получена серия образцов активированных углей и исследована их пористая структура. Применение раствора азотной кислоты для предварительной обработки образца нефтяного кокса привело к увеличению удельной поверхности и объема сорбционных пор на 30-47%.*

**Ключевые слова:** нефтяной кокс, карбонизация, активация, пористая структура, активированный уголь

### Для цитирования:

Фарберова Е.А., Першин Е.А., Максимов А.С., Ходяшев Н.Б., Смирнов С.А., Кузьминых К.Г. Исследование термических свойств нефтяного кокса в процессе получения активированных углей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 102–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6776.

### For citation:

Farberova E.A., Pershin E.A., Maksimov A.S., Khodyashev N.B., Smirnov S.A., Kuz'minykh K.G. Research of the petroleum coke thermal properties in activated carbon production process. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 102–110. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6776.

## RESEARCH OF THE PETROLEUM COKE THERMAL PROPERTIES IN ACTIVATED CARBON PRODUCTION PROCESS

E.A. Farberova, E.A. Pershin, A.S. Maksimov, N.B. Khodyashev, S.A. Smirnov, K.G. Kuz'minykh

Elena A. Farberova (ORCID 0000-0002-9166-7761), Egor A. Pershin (ORCID 0009-0002-9989-6523)\*, Andrey S. Maksimov (ORCID 0009-0005-4398-5078), Nikolay B. Khodyashev (ORCID 0000-0003-0597-8852)

Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolskiy ave., 29, Perm, 614990, Russia

E-mail: elenafarb@gmail.com, egorpershin96@gmail.com\*, htb03starosta@gmail.com, nhodyashev@yandex.ru

Sergey A. Smirnov (ORCID 0000-0002-3155-6998), Konstantin G. Kuz'minykh (ORCID 0000-0003-3399-9917)

Department of Chemical Engineering, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolskiy ave., 29, Perm, 614990, Russia

E-mail: po4tamoia@mail.ru, kgkuz@mail.ru

*Petroleum cokes are the products of deep thermal processing of heavy oil residues – asphaltenes, resins, fuel oil, tar, etc. The high carbon content in petroleum cokes composition and the ability to thermal modification make them a promising raw material to product activated carbons. This paper presents the results of studies of petroleum coke obtained by the method of delayed coking, with an increased yield of volatile substances as raw materials to use in activated carbon technology. Based on the results of thermogravimetric analysis and analysis of technological parameters of obtaining petroleum coke, the modes of thermal modification of samples in the process of obtaining activated carbon were selected. The pyrolytic gas chromatography method was used to identify the products of thermal decomposition of petroleum coke samples at different stages of activated carbon production technology. It is shown that the main gaseous products of pyrolysis are polycyclic aromatic hydrocarbons that release in the temperature range from 200 to 600 °C. During pyrolysis of carbonized coke samples, gaseous products do not release, and during pyrolysis of activated coke, the release of furan compounds and benzene is observed. Samples of petroleum coke modified with a solution of nitric acid, during pyrolytic analysis, show a complete absence of volatile pyrolysis products. Based on samples of petroleum coke that have been pretreated by various methods, series of activated carbon samples were obtained and their porous structure was studied. The use of a nitric acid solution for pretreatment of a sample of petroleum coke led to an increase in specific surface area and volume of sorption pores over 30-47%.*

**Key words:** petroleum coke, carbonization, activation, porous structure, activated carbon

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефтеперерабатывающая отрасль промышленности ориентирована на повышение глубины переработки нефти. При этом конечными продуктами глубокой термической переработки являются нефтяные коксы [1]. Их получают из отбензиненных нефтей, мазутов, гудронов, полугудронов, крекинг-остатков, тяжелых газойлей, смол пиролиза, асфальтов, гильсонитов и т.д. С химической точки зрения указанное сырье представляет собой смесь высокомолекулярных углеводородов, смол, асфальтенов, карбенов, карбоидов. В качестве центров коксообразования в нем выступают асфальто-смолистые вещества, структурные звенья которых состоят из малореакционных конденсированных ароматических ядер и реакционно-

способных алифатических цепей. В составе ароматических ядер возможно наличие различных гетероэлементов, которые в меньшем количестве могут быть и в составе алифатических цепей [2].

Общий механизм процесса коксования, протекающего при температурах 500-600 °C, можно условно разделить на несколько этапов. На первом этапе углеводороды, входящие в состав сырья, распадаются с образованием жидких фракций. На втором этапе наряду с реакциями распада происходит конденсация высокомолекулярных углеводородов с последующим газообразованием и образованием коксового пирога. Процесс можно представить в виде следующей схемы [3]:

Схема процесса превращения высокомолекулярных углеводородов при термическом крекинге и коксовании:



Структура получаемого нефтяного кокса состоит из упорядоченных конденсированных ароматических колец, плоскости которых связаны между собой неупорядоченными углеводородными цепочками. При повышении температуры структура нефтяного кокса переходит из двумерной в трехмерную упорядоченность, что можно представить в виде следующей схемы [3]:

Нефтяной кокс (кристаллиты) → Карбонизация (500-1000 °С) → Двумерное упорядочивание (1100-1300 °С) → Предкристаллизационная стадия (1400-1500 °С) → Трехмерное упорядочивание (кристаллизация, графитизация) (2200-2800 °С).

Высокое содержание углерода в составе нефтяных коксов и способность к термической модификации делает их перспективным сырьем для получения активированных углей. Известен ряд работ [4-17], в которых описаны технологии получения сорбентов на основе нефтяных коксов. Традиционная технология получения активированных углей включает двухступенчатую высокотемпературную обработку углеродсодержащего сырья в инертной (карбонизация) и окислительной (активация) атмосферах. Карбонизация, протекающая при температурах 500-800 °С, приводит к удалению летучих веществ, формированию углеродного скелета, прочностных свойств и основы пористой структуры углеродного материала. При активации в окислительной атмосфере (перегретый водяной пар, диоксид углерода) развивается микропористая структура, включающая систему каналов, трещин, щелей и пор [18, 19].

Сложность состава нефтяных коксов не позволяет получать активированные угли по традиционной технологии. Исходя из этого, целью данной работы является исследование термического поведения нефтяного кокса и поиск путей получения на его основе активированных углей.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исследуемого образца был выбран нефтяной кокс, полученный по технологии за-

медленного коксования, с повышенным содержанием летучих веществ (12-14% масс.) и его модификации.

При проведении исследований в работе применялись следующие инструментальные методы:

- термический анализ выполнялся на приборе для синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter в интервале температур 40-1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в инертной среде (аргон);
- определение параметров пористой структуры образцов нефтяных коксов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Quantachrome Nova 1200e;
- анализ структуры поверхности образцов нефтяных коксов проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N и рентгеновского дифрактометра XRD-7000 японской фирмы «Shimadzu» (программное обеспечение «XRD 6000/7000 Ver. 5.21»). По результатам исследования фазового состава образцов определяли степень их кристалличности с помощью программы «Crystallinity Calculation, Shimadzu Corporation». Средний размер кристаллитов (в ангстремах) определяли при помощи уравнения Шеррера:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

где  $K$  - постоянная (равна 0,9),  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения (равна 1,5406 Å),  $\beta$  - ширина пика на половине высоты (в радианах),  $\theta$  - угол дифракции рентгеновского излучения (в радианах);

- определение функциональных групп в структуре нефтяного кокса проводилось методом качественной ИК-спектроскопии на приборе Nicolet-380 FT-IR;
- идентификация продуктов термического разложения различных образцов нефтяного кокса проводилась методом пиролитической газовой хроматографии пробы образца на приборе Agilent

7890В с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5977В и пиролитической приставкой FrontierLab Multi-Shot Pyrolyzer PY-3030D.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью определения условий термического модифицирования нефтяного кокса проведены термогравиметрические исследования в интервале температур 40 °С-1000 °С, при скорости нагрева 10 °С/мин. На рис. 1 приведена термограмма нефтяного кокса в инертной среде. Основная потеря массы наблюдается в интервале температур 400-800 °С, что вызвано разложением остаточных углеводородов с образованием летучих веществ. Потеря массы в указанном интервале температур составляет ~11% и при дальнейшем нагреве до 1000 °С достигает 12,27%.

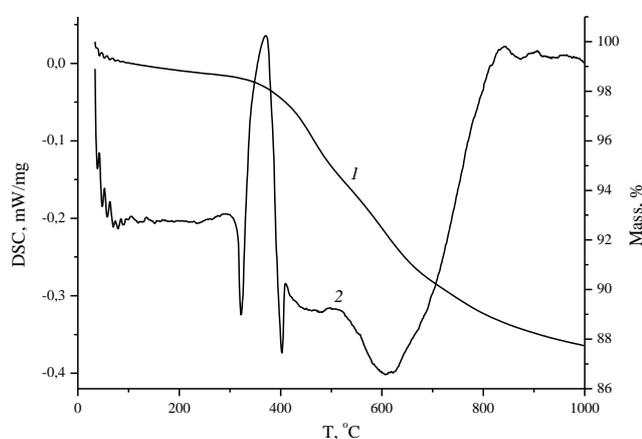


Рис. 1. Термограмма нефтяного кокса в инертной атмосфере: 1 – кривая ТГ; 2 – кривая ДСК

Fig. 1. Petroleum coke thermogram in an inert atmosphere: 1 – TG graph; 2 – DSC graph

На основании проведенных термогравиметрических исследований, а также анализа технологических параметров получения нефтяного кокса для первой стадии термического модифицирования (карбонизации) были выбраны следующие температурные режимы:

- 1) Температура – 500 °С, время карбонизации – 4 ч, статический режим в инертной среде.
- 2) Температура – 800 °С, время карбонизации – 4 ч, статический режим в инертной среде.
- 3) Температура – 800 °С, время карбонизации – 1 ч, режим термического удара в инертной среде.

Полученные карбонизаты были подвергнуты активации в среде перегретого водяного пара при температуре 900 °С в течение 1 ч. В табл. 1 приведены характеристики пористой структуры образцов активированных углей, полученных на основе нефтяного кокса.

Таблица 1

#### Характеристики пористой структуры активированных образцов нефтяного кокса

Table 1. Characteristics of porous structure of activated petroleum coke sample

Режим	№1	№2	№3
$\omega_{\text{карб}}^*$ , %	76,9	58,7	76,1
$\omega_{\text{акт}}$ , %	33,8	40,6	36,1
$\omega_{\text{сумм}}$ , %	15,2	24,5	15,3
$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /Г	97,6	193,8	259,7
$W_0$ , см <sup>3</sup> /Г	0,07	0,12	0,15
$V_{\text{ми}}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,05	0,09	0,13
Доля $W_0$ от $V_{\Sigma}$ , %	16,5	31,1	38,3

Примечание: \*  $\omega_{\text{карб}}$  – выход после карбонизации,  $\omega_{\text{акт}}$  – выход после активации,  $\omega_{\text{сумм}}$  – суммарный выход продукта,  $S_{\text{ВЕТ}}$  – удельная площадь поверхности по БЭТ,  $W_0$  – предельный объем адсорбционного пространства,  $V_{\text{ми}}$  – объем микропор,  $V_{\Sigma}$  – суммарный объем пор  
 Note: \*  $\omega_{\text{карб}}$  – yield after carbonization,  $\omega_{\text{акт}}$  – yield after activation,  $\omega_{\text{сумм}}$  – total product yield,  $S_{\text{ВЕТ}}$  – BET specific surface area,  $W_0$  – limiting volume of adsorption space,  $V_{\text{ми}}$  – micropore volume,  $V_{\Sigma}$  – total pore volume

Активированные образцы нефтяных коксов, полученные путем карбонизации при температуре коксования (500 °С), обладают худшими характеристиками по сравнению с карбонизацией при более высокой температуре. Наилучшим режимом карбонизации является режим термического удара, при котором образец нефтяного кокса помещается в нагретую до заданной температуры печь и выдерживается в ней в течение определенного времени. В то же время, малый объем сорбционного пространства полученных активированных образцов показывает необходимость введения стадии предварительной обработки в технологию получения активированных углей из нефтяных коксов.

Важной задачей данного исследования является изучение изменений структуры необработанного нефтяного кокса в процессах получения активированных углей. С этой целью были проведены исследования исходного образца нефтяного кокса; образца нефтяного кокса, карбонизованного при температуре 800 °С в режиме термического удара, и активированного образца на его основе методами качественной ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и пиролитической газовой хроматографии. На рис. 2-4 приведены соответственно ИК спектры, микрофотографии и пирохроматограммы образцов исходного, карбонизованного и активированного нефтяного кокса.

На ИК спектре образца исходного нефтяного кокса обнаружены пики, волновые числа колебаний которых составляют 1450 (нормальные колебания ароматического кольца); 1087, 1048 (серосодержащие органические соединения); 879 (С-Н

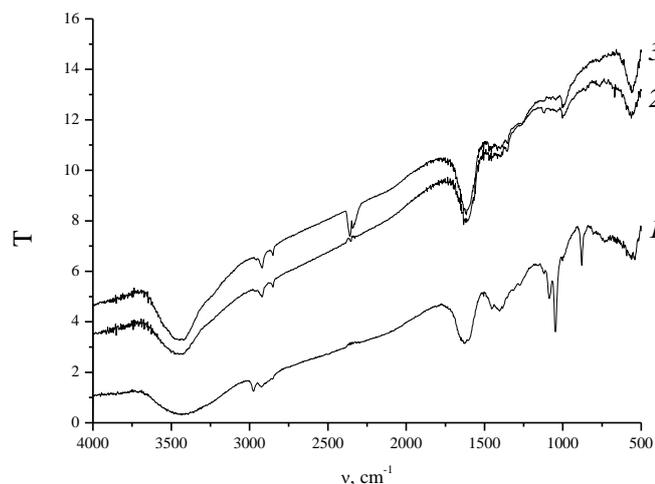


Рис. 2. ИК спектры образцов нефтяного кокса: 1 – исходный образец, 2 – карбонизованный образец, 3 – активированный образец

Fig. 2. IR-spectra of petroleum coke samples: 1 – original sample, 2 – carbonized sample, 3 – activated sample

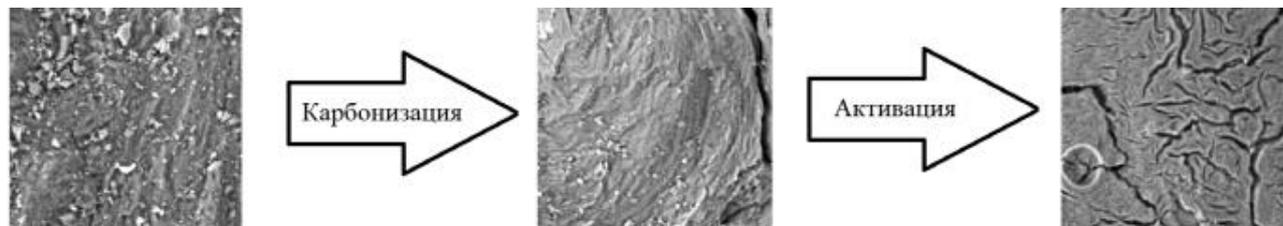


Рис. 3. Микрофотографии исходного, карбонизованного и активированного нефтяного кокса

Fig. 3. Micrographs of original, carbonized and activated petroleum coke

Степень кристалличности образца исходного нефтяного кокса, определенная методом рентгенофазового анализа и рассчитанная по уравнению Шеррера, составила 12,60% при среднем размере кристаллитов 32,59 Å. При карбонизации исходного образца в режиме термического удара при температуре 800 °С степень кристалличности снижается до 7,38%, а средний размер кристаллитов – до 17,80 Å. Степень кристалличности активированного образца снижается до 6,37%, средний размер кристаллитов практически не меняется (17,71 Å).

Методом пиролитической газовой хроматографии проведен анализ продуктов пиролиза исходного образца нефтяного кокса при температурах от 100 до 900 °С (с шагом 100 °С) с определением состава летучих компонентов, выделяющихся при разных температурах. В табл. 2 приведены результаты проведенного анализа.

При температурах от 200 до 600 °С наблюдается выделение ароматических соединений - соединений нафталинового, антраценового, фенантренового ряда, производных бензотиофена и раз-

связи ароматических соединений) см<sup>-1</sup> [20]. Однако на ИК спектрах образцов карбонизованного и активированного нефтяного кокса данные пики не обнаружены, что можно объяснить удалением углеводородов ароматического и фуранового ряда в процессе термообработки веществ.

Анализ поверхности частиц нефтяного кокса на разной стадии термообработки методом электронной микроскопии показал наличие на поверхности исходного образца частиц белого кристаллического вещества, количество и размеры которых уменьшаются при карбонизации и практически исчезают после активации (предположительно, нафталиновые группы, что подтверждается данными пиролитического анализа (табл. 2)). После активации появляется разветвленная система транспортных каналов.

личных алифатических углеводородов. В интервале температур 700-900 °С выделение газо-, паробразных продуктов не наблюдается.

На основании полученных результатов был проведен сравнительный пиролитический анализ образцов исходного нефтяного кокса, карбонизованного полупродукта и активированного угля при температуре 600 °С. Результаты анализов показывают выделение при пиролизе исходного нефтяного кокса при температуре 600 °С большого количества полициклических ароматических соединений, которые могут быть отнесены к продуктам разложения асфальтенов и смол, входящих в состав исходного сырья при получении нефтяного кокса. Пиролиз карбонизованного образца при данных условиях протекает без образования летучих продуктов, однако, при анализе активированного образца нефтяного кокса в продуктах пиролиза появляются 2-метилбутан, фурановые соединения, бензол.

Можно предположить, что применение предварительной обработки (химической и/или термической) нефтяного кокса позволит получить

Таблица 2

Продукты термического разложения нефтяного кокса в диапазоне температур 100-900 °С  
 Table 2. Petroleum coke thermal decomposition products in the temperature range 100-900 °C

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

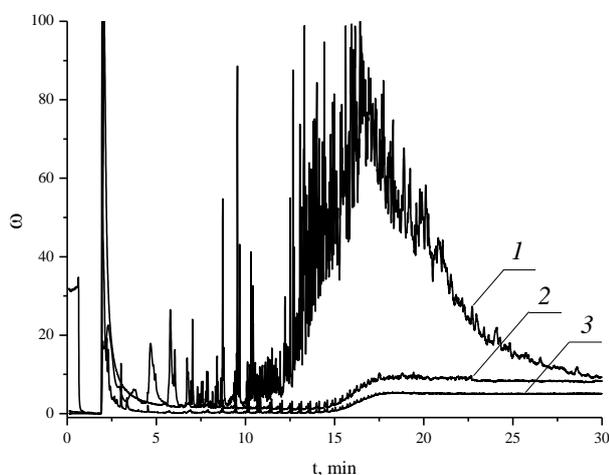


Рис. 4. Пирохроматограммы нефтяного кокса: 1 – исходный образец, 2 – карбонизованный образец, 3 – активированный образец

Fig. 4. Pyrochromatograms of petroleum coke: 1 – original sample, 2 – carbonized sample, 3 – activated sample

активированный уголь с более развитой пористой структурой. В работах [4-17] описаны способы получения активированных углей из нефтяных коксов, включающие стадии обработки неорганическими активаторами – пропитка растворами фосфорной, азотной кислот, гидроксидов щелочных металлов, смешивание исходного сырья с сухой

щелочью и т.д. Большинство перечисленных способов обработки проводится с исходным нефтяным коксом до проведения стадии карбонизации. В некоторых случаях возможно введение дополнительных обработок растворами неорганических веществ после термического модифицирования с целью удаления побочных продуктов. Например, в работе [11] сорбент, полученный путем смешения нефтяного кокса с гидроксидом калия и термической обработки, промывался соляной кислотой для удаления образующихся неорганических солей.

Была приготовлена серия образцов активированного угля на основе исходного нефтяного кокса, модифицированного различными методами:

- образец активированного угля (образец №1) получен после предварительного термоокисления нефтяного кокса при температуре 300 °С в атмосфере воздуха в течение 1 ч;
- образец активированного угля (образец №2) получен после предварительного кипячения нефтяного кокса в дистиллированной воде в течение 15 мин;
- образец активированного угля (образец №3) получен после предварительного кипячения нефтяного кокса в дистиллированной воде в течение 15 мин и последующего термоокисления при температуре 300 °С в атмосфере воздуха в течение 1 ч;
- образец активированного угля (образец №4) получен после предварительного кипячения нефтяного кокса в концентрированной азотной кислоте в течение 15 мин;
- образец активированного угля (образец №5) получен после предварительного кипячения нефтяного кокса в концентрированной азотной кислоте в течение 15 мин и последующего термоокисления при температуре 300 °С в атмосфере воздуха в течение 1 ч.

В табл. 3 приведены продукты пиролитического разложения модифицированных образцов нефтяного кокса при температуре 600 °С.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 3, при пиролитическом разложении образца, предварительно обработанного азотной кислотой и прошедшего термоокисление, не обнаруживаются газообразные продукты разложения.

В табл. 4 приведено изменение параметров пористой структуры активированных углей, полученных на основе модифицированных образцов нефтяного кокса, по сравнению с аналогичными величинами активированного угля, полученного из исходного нефтяного кокса, карбонизованного в режиме №3 (табл. 1).

Таблица 3

Продукты пиролитического разложения модифицированных образцов нефтяного кокса  
Table 3. Products of modified petroleum coke sample pyrolytic decomposition

Образец	Продукты пиролитического разложения при температуре 600 °С
№1	Диоксид углерода, производные бензола, производные нафталина, бифенилы, производные бензотиофена, производные дибензотиофена, производные антрацена, производные фенантрена, производные индена, производные пирена, производные акридина, производные хризена, производные флуорена
№2	Диоксид углерода, бензол, толуол, п-ксилол, нафталин, 1-метилнафталин, фенантрен
№3	Диоксид углерода, бензол, толуол, п-ксилол, нафталин, бензотиофен, 1-метилнафталин, дибензотиофен, фенантрен
№4	Диоксид углерода, бензол, толуол, п-ксилол, нафталин, фенантрен (в меньших количествах, чем в случае с образцом №2)
№5	Диоксид углерода

Таблица 4

Изменение характеристик активированных модифицированных образцов нефтяного кокса  
Table 4. Change in characteristics of petroleum coke activated modified samples

Показатель	Образец				
	№1	№2	№3	№4	№5
$\omega_{\text{карб}}$ , % масс.	86,8	87,1	65,2	80,0	84,7
$\omega_{\text{акт}}$ , % масс.	62,9	55,2	39,6	38,9	44,0
$\omega_{\text{сумм}}$ , % масс.	54,6	48,1	25,8	31,1	37,3
$\Delta^* S_{\text{ВЕТ}}$ , %	-1,1	-0,7	-18,9	+30,7	+47,8
$\Delta W_0$ , %	0,0	0,0	-13,3	+33,3	+46,7
$\Delta V_{\text{ми}}$ , %	0,0	0,0	-23,1	+23,1	+38,5

Примечание: \*  $\Delta$  - изменение показателя  
Note:  $\Delta$  - indicator change

Термоокисление исходного нефтяного кокса при температуре 300 °С на воздухе и обработка водой (образцы 1 и 2) не приводят к изменению параметров пористой структуры, хотя позволяют увеличить выход готового продукта. Термоокисление образца, предварительно обработанного водой, снижает характеристики пористой структуры по сравнению с исходным образцом. Применение раствора азотной кислоты для предварительной обработки образца нефтяного кокса позволило незначительно увеличить выход продукта, однако, при этом удельная поверхность и объем сорбционных пор возросли от 30 до 47%.

#### ВЫВОДЫ

В результате термогравиметрических исследований нефтяного кокса, и принимая во внимание условия его получения, определены температурные режимы термического модифицирования при использовании его в качестве сырья для получения активированных углей - 400-800 °С.

Изготовлена серия образцов активированных углей с использованием нефтяного кокса при различных условиях карбонизации в инертной среде. Показано, что образцы, карбонизованные методом термического удара при температуре 800 °С с последующей активацией в среде перегретого водяного пара при температуре 900 °С, позволяют получить микропористые активированные угли, однако, обладающие малым объемом сорбционного пространства.

Исследованы изменения структуры и свойств нефтяных коксов на разных стадиях получения активированных углей. Качественный ИК-спектроскопический анализ образца исходного нефтяного кокса указывает на наличие в структуре ароматических и серосодержащих органических соединений, которые не обнаруживаются в карбонизованном и активированном образцах нефтяного кокса. При анализе поверхности аналогичных образцов нефтяного кокса методом электронной микроскопии обнаруживается наличие на поверхности исходного образца частиц белого кристаллического вещества, количество и размеры которых уменьшаются при карбонизации и практически исчезают после активации (предположительно, нафталиновые группы). Степень кристалличности и средний размер кристаллитов изменяются при карбонизации нефтяного кокса и практически остаются неизменными при последующей активации. Результаты пиролитического анализа при температуре 600 °С этой же серии образцов показывают выделение большого количества полициклических ароматических соединений при пиролизе образца исходного нефтяного кокса. Пиролиз карбонизованного образца при данных условиях протекает без образования летучих продуктов, однако, при анализе активированного образца нефтяного кокса в продуктах пиролиза появляются 2-метилбутан, фурановые соединения, бензол.

Исследована возможность предварительной модификации образцов нефтяного кокса с целью улучшения характеристик пористой структуры активированного угля на его основе. Из всех исследованных методов предварительной обработки образцов нефтяного кокса применение раствора азотной кислоты позволяет повысить удельную поверхность и объем сорбционных пор на 30-47%.

Проект направлен на реализацию программы деятельности НОЦ мирового уровня «Рациональное недропользование».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The project is aimed at implementing the program of activities of the world-class NEC "Rational subsoil use".

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор). *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 3-12. DOI: 10.7868/S0028242116010032.
2. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. М.: Химия. 1966. 264 с.
3. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия. 1973. 296 с.
4. Lu Ch., Xu Sh., Wang M., Wei L., Liu S., Liu Ch. Effect of pre-oxidation on the development of porosity in activated carbons from petroleum coke. *Carbon*. 2007. V. 45. N 1. P. 203-228. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.10.003.
5. Wu M., Zha Q., Qiu J., Han X., Guo Y., Li Zh., Yuan A., Sun X. Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods. *Fuel*. 2005. N 84. P. 1992-1997. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.03.008.
6. Marsh H., Yan D.S., O'Grady T.M., Wennenberg A. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *Carbon*. 1984. V. 22. N 6. P. 603-611. DOI: 10.1016/0008-6223(84)90096-4.
7. Kawano T., Kubota M., Onyango M.S., Watanabe F., Matsuda H. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Appl. Therm. Eng.* 2008. N 28. P. 865-871. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2007.07.009.
8. Deng M., Wang R. The effect of the HClO<sub>4</sub> oxidization of petroleum coke on the properties of the resulting activated carbon for use in supercapacitors. *New Carbon Mater.* 2013. V. 28. N 4. P. 262-266. DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60080-3.
9. Zhu X., Fu Y., Hu G., Shen Y., Dai W., Hu X. CO<sub>2</sub> Capture with Activated Carbons Prepared by Petroleum Coke and KOH at Low Pressure. *Water, Air Soil Pollution*. 2013. N 224. P. 12. DOI: 10.1007/s11270-012-1387-y.
10. Yuan M., Tong S., Zhao S., Jia C.Q. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 181. P. 1115-1120. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.130.
11. Yuan M., Kim Y., Jia C.Q. Feasibility of Recycling KOH in Chemical Activation of Oil-Sands Petroleum Coke. *Canad. J. Chem. Eng.* 2012. V. 90. N 6. P. 1472-1478. DOI: 10.1002/cjce.20671.
12. Zhang Y., Li X., Huang J., Xing W., Yan Z. Functionalization of Petroleum Coke-Derived Carbon for Synergistically Enhanced Capacitive Performance. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. N 163. P. 7. DOI: 10.1186/s11671-016-1382-0.
13. Lee S.M., Lee S.H., Park S., Yoon S.-H., Jung D.-H. Preparation of mesoporous activated carbon by preliminary oxidation of petroleum coke with hydrogen peroxide and its application in capacitive deionization. *Desalination*. 2022. N 539. P. 12. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115901.
14. Стрелков В.А., Ширкунов А.С., Фарберова Е.А., Рябов В.Г., Филатов И.В. Получение активных углей на основе нефтяного кокса с применением химической обработки.

## REFERENCES

1. Kapustin V.M., Glagoleva O.F. Physico-chemical aspects of petroleum coke formation (review). *Neftekhimiya*. 2016. V. 56. N 1. P. 3-12 (in Russian). DOI: 10.7868/S0028242116010032.
2. Krasnyukov A.F. Petroleum coke. M.: Khimiya. 1966. 264 p. (in Russian).
3. Syunyaev Z.I. Production, refining and application of petroleum coke. M.: Khimiya. 1973. 296 p. (in Russian).
4. Lu Ch., Xu Sh., Wang M., Wei L., Liu S., Liu Ch. Effect of pre-oxidation on the development of porosity in activated carbons from petroleum coke. *Carbon*. 2007. V. 45. N 1. P. 203-228. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.10.003.
5. Wu M., Zha Q., Qiu J., Han X., Guo Y., Li Zh., Yuan A., Sun X. Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods. *Fuel*. 2005. N 84. P. 1992-1997. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.03.008.
6. Marsh H., Yan D.S., O'Grady T.M., Wennenberg A. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide. *Carbon*. 1984. V. 22. N 6. P. 603-611. DOI: 10.1016/0008-6223(84)90096-4.
7. Kawano T., Kubota M., Onyango M.S., Watanabe F., Matsuda H. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Appl. Therm. Eng.* 2008. N 28. P. 865-871. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2007.07.009.
8. Deng M., Wang R. The effect of the HClO<sub>4</sub> oxidization of petroleum coke on the properties of the resulting activated carbon for use in supercapacitors. *New Carbon Mater.* 2013. V. 28. N 4. P. 262-266. DOI: 10.1016/S1872-5805(13)60080-3.
9. Zhu X., Fu Y., Hu G., Shen Y., Dai W., Hu X. CO<sub>2</sub> Capture with Activated Carbons Prepared by Petroleum Coke and KOH at Low Pressure. *Water, Air Soil Pollution*. 2013. N 224. P. 12. DOI: 10.1007/s11270-012-1387-y.
10. Yuan M., Tong S., Zhao S., Jia C.Q. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 181. P. 1115-1120. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.130.
11. Yuan M., Kim Y., Jia C.Q. Feasibility of Recycling KOH in Chemical Activation of Oil-Sands Petroleum Coke. *Canad. J. Chem. Eng.* 2012. V. 90. N 6. P. 1472-1478. DOI: 10.1002/cjce.20671.
12. Zhang Y., Li X., Huang J., Xing W., Yan Z. Functionalization of Petroleum Coke-Derived Carbon for Synergistically Enhanced Capacitive Performance. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. V. 11. N 163. P. 7. DOI: 10.1186/s11671-016-1382-0.
13. Lee S.M., Lee S.H., Park S., Yoon S.-H., Jung D.-H. Preparation of mesoporous activated carbon by preliminary oxidation of petroleum coke with hydrogen peroxide and its application in capacitive deionization. *Desalination*. 2022. N 539. P. 12. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115901.
14. Strelkov V.A., Shirkunov A.S., Farberova E.A., Ryabov V.G., Filatov I.V. Production of activated carbons based on petroleum coke using chemical treatment. *Materials of all-*

- Матер. всеросс. науч.-практ. конф. (с междунар. уч.) «Химия. Экология. Урбанистика». 2021. Т. 4. С. 217-221.
15. **Стрелков В.А., Ширкунов А.С., Рябов В.Г., Чучалина А.Д., Шнейдер А.В., Локтеев Д.В., Кифель Н.Д.** Влияние характеристик связующих на параметры пористой структуры гранулированных активных углей на базе нефтяных коксов. *Вестн. ПНИПУ. Хим. технология и биотехнология*. 2021. № 1. С. 66-81. DOI: 10.15593/2224-9400/2021.1.06.
  16. **Фарберова Е.А., Максимов А.С., Ширкунов А.С., Рябов В.Г., Тингаева Е.А., Стрелков В.А.** Исследование возможности переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в углеродные сорбенты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 92-99. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6331.
  17. **Кугатов П.В., Кусалиев А.В., Жирнов Б.С.** Получение углеродного адсорбента на основе сырого нефтяного кокса путем совместной карбонизации с гидроксидом калия. *Кокс и химия*. 2019. № 1. С. 23-28. DOI: 10.3103/S1068364X19010034.
  18. **Фарберова Е.А., Тингаева Е.А., Кобелева А.Р.** Технология получения активных углей и их применение. Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. 2018. 148 с.
  19. **Мухин В.М., Тарасов А.В., Клущин В.Н.** Активные угли России. М.: Металлургия. 2000. 352 с.
  20. **Смит А.** Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир. 1982. 328 с.
- Russian scientific and practical conference (with international participation) «Chemistry. Ecology. Urbanistics». 2021. V. 4. P. 217-221 (in Russian).
15. **Strelkov V.A., Shirkunov A.S., Ryabov V.G., Chuchalina A.D., Shneider A.V., Lokteev D.V., Kifel N.D.** Influence of binder characteristics on the porous structure parameters of granular activated carbon based on petroleum cokes. *Vestn. PNIPU. Khim. Tekhnol. Biotekhnol.* 2021. N 1. P. 66-81 (in Russian). DOI: 10.15593/2224-9400/2021.1.06.
  16. **Farberova E.A., Maksimov A.S., Shirkunov A.S., Ryabov V.G., Tingaeva E.A., Strelkov V.A.** Investigation of the possibility of processing petroleum coke with a high content of volatile substances into carbon sorbents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 4. P. 92-99 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6331.
  17. **Kugatov P.V., Kusaliyev A.V., Zhirnov B.S.** Production of carbon adsorbent from petroleum coke by carbonization with potassium hydroxide. *Koks Khimiya*. 2019. N 1. P. 23-28 (in Russian). DOI: 10.3103/S1068364X19010034.
  18. **Farberova E.A., Tingaeva E.A., Kobleva A.R.** Activated carbon production technology and their application. Perm: Izd-vo Perm. nats. issled. politechn. un-ta. 2018. 148 p. (in Russian).
  19. **Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N.** Activated carbons in Russia. M.: Metallurgiya. 2000. 352 p. (in Russian).
  20. **Smith A.** Applied infrared spectroscopy. M.: Mir. 1982. 328 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 29.11.2022

Принята к опубликованию 02.03.2023

Received 29.11.2022

Accepted 02.03.2023