

УДК 665.77; 544.72

DOI 10.52928/2070-1616-2026-53-1-97-101

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ
ОБРАЗЦАМИ КАМЕННОГО УГЛЯ И НЕФТЯНОГО КОКСА****Д.С. ЮХНО**ORCID <https://orcid.org/0000-0003-2610-9832>

канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-4398-1796>*(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)*

Изложены результаты изучения элементного состава и свойств каменного угля, высокосернистого нефтяного кокса и активированной в токе азота при (500 ± 1) °С смеси нефтяного кокса с 30% масс. полиэтилентерефталатом (ПЭТФ). Приведены данные термогравиметрического анализа образцов. Показано, что введение в нефтяной кокс ПЭТФ, с последующей активацией смеси, изменяет характер ее термостабильности, добавляя в среднетемпературную область стадию эндотермической деструкции полимера. Представлены изотермы адсорбции/десорбции паров воды при 20 °С ($p_0=2,317$ кПа) для исследуемых образцов. Установлено, что исследуемый нефтяной кокс обладает низкой сорбционной способностью по отношению к парам воды. Высокой удельной поверхностью по методу БЭТ и энергией адсорбции паров воды обладает каменный уголь. У активированной смеси нефтяного кокса с ПЭТФ выше удельная поверхность по методу Ленгмюра, но низкая энергия адсорбции паров воды. Это свидетельствует о низкой полярности поверхности образца и способствует протеканию мономолекулярной сорбции молекул воды.

Ключевые слова: каменный уголь, нефтяной кокс, полиэтилентерефталат, активация, адсорбент, сорбция паров воды, очистка воды.

Введение. Интенсивная антропогенная деятельность приводит к загрязнению водных ресурсов широким спектром веществ, включая нефтепродукты, тяжелые металлы, органические соединения и различные промышленные выбросы, снижая доступность воды в пригодном для использования качестве. В связи с этим процессы очистки воды в настоящее время имеют важнейшее научно-практическое значение.

Среди множества методов очистки (механических, химических, биологических) сорбционная технология занимает особое место благодаря своей универсальности, высокой эффективности, относительной простоте аппаратного оформления и возможности извлечения ценных компонентов¹ [1; 2]. Качество и экономика процесса сорбционной очистки в решающей степени определяются свойствами применяемого сорбента. Идеальный сорбент должен сочетать высокую емкость и селективность, хорошую кинетику, механическую прочность, доступность сырья и низкую стоимость. В свете принципов устойчивого развития и циркулярной экономики особый интерес представляют материалы, получаемые из возобновляемого или вторичного сырья.

В связи с этим разработка новых эффективных углеродных сорбентов на основе доступного сырья, в частности остатков нефтепереработки и отходов полимерных материалов, и комплексное исследование их адсорбционных свойств для оценки потенциала применения в процессах очистки воды является актуальной задачей.

Цель проведенных исследований – сравнительное изучение сорбции паров воды и поверхностных свойств ряда углеродных материалов (каменного угля марки Д (длиннопламенный), высокосернистого нефтяного кокса и его смеси с измельченным бутылочным полиэтилентерефталатом (ПЭТФ), активированной в инертной атмосфере) для оценки их перспектив в качестве сорбентов в водоочистных технологиях.

Исследовательская часть. В эксперименте использовались каменный уголь ООО «УЛК «Разрез Аршановский» марки Д, высокосернистый нефтяной кокс процесса замедленного коксования (фракция 1–2,5 мм) и смесь нефтяного кокса с ПЭТФ (30% масс.), активированная в токе азота при 500 °С.

Примененный для эксперимента уголь ООО «УЛК «Разрез Аршановский» марки Д имел содержание общей влаги 13,7% масс., определенное по ГОСТ 11014², зольность 9,4% масс., определенную по ГОСТ 11022³, выход летучих веществ 36,9% масс., определенный по ГОСТ 6382⁴, содержание общей серы 0,41% масс., определенное по ГОСТ 8606⁵.

¹ Трусова В.В. Очистка оборотных и сточных вод предприятий от нефтепродуктов сорбентом на основе бурых углей: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / Трусова Валентина Валерьевна. – Пенза, 2014. – 132 с.

² ГОСТ 11014-Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 7 с.

³ ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – Мн.: Стандартиформ, 2006. – 8 с.

⁴ ГОСТ 6382-2001. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. – Мн.: Стандартиформ, 2008. – 16 с.

⁵ ГОСТ 8606-2015. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. – М.: Стандартиформ, 2019. – 22 с.

Образец нефтяного кокса имел свойства, аналогичные образцу, использованному в работе [3]. Элементный состав образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1. – Элементный состав образца нефтяного кокса процесса замедленного коксования и каменного угля ООО «УЛК «Разрез Аршановский», марки «Д» (рабочее состояние)

Элемент	Нефтяной кокс, % масс.	Каменный уголь ⁶ , % масс.
Углерод	90,24	62,34
Водород	3,9426	4,3
Азот	1,48	1,51
Кислород	–	9,22
Фосфор	–	0,78
Хлор	–	0,47
Мышьяк	–	0,002
Марганец	–	0,02
Сера	4,06	0,41
Кремний	0,0301	+
Ванадий	0,0938	–
Железо	0,063	+
Кальций	0,0153	+
Никель	0,0245	–
Медь	0,001	–
Натрий	0,0097	+
Остальное	Микропримеси	Магний, титан, калий и другие микропримеси

Образец смеси нефтяного кокса с ПЭТФ готовился следующим образом. Исходный измельченный нефтяной кокс (с размером частиц менее 100 мкм) смешивался до однородной массы с измельченным бутылочным ПЭТФ с содержанием последнего в смеси 30% масс. при температуре (260 ± 20) °С с последующей горячей грануляцией смеси методом экструзии. Затем полученные гранулы подвергались термообработке в трубчатой печи при температуре (500 ± 1) °С в среде азота.

ПЭТФ в процессе горячей грануляции смеси с измельченным нефтяным коксом выступает в качестве вяжущего. При активации гранул происходит частичная термическая деструкция ПЭТФ, что приводит к формированию пор в объеме гранул и изменению их термической стабильности. Результаты дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа образцов в среде воздуха при скорости изменения температуры 10 °С в минуту представлены на рисунке 1.

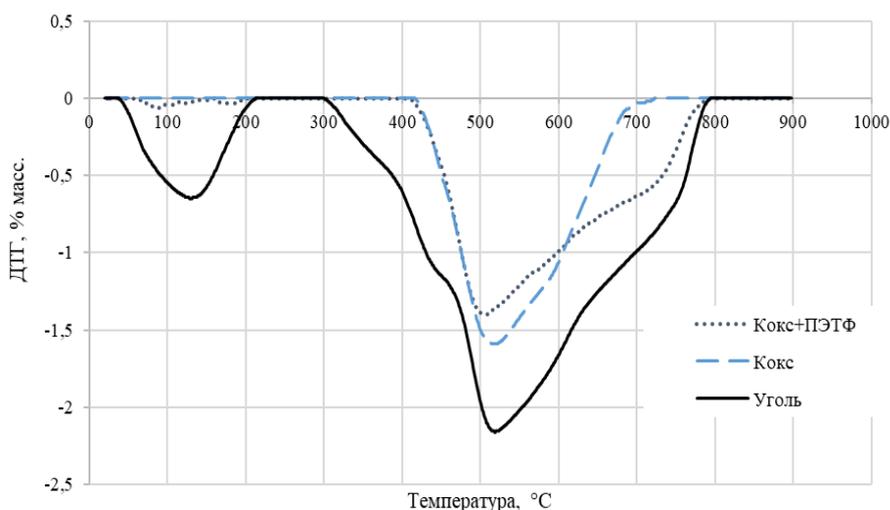


Рисунок 1. – Дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) образцов угля, нефтяного кокса и активированной смеси кокса с ПЭТФ

Исследования показали, что наибольшей термической стабильностью обладает нефтяной кокс. Это объясняется тем, что он является продуктом процесса замедленного коксования, проводимого при температуре

⁶ Сертификат качества угля. – URL: <https://ra19.ru/wp-content/uploads/2014/09/DPK-70-200-300-r.pdf>

около 500 °С. Наименьшую термическую стабильность имеет образец исследуемого каменного угля, у которого потеря массы наблюдается уже в диапазоне (40–200) °С. Наиболее интенсивная потеря массы угля находится в области (400–750) °С с экстремумом при 520 °С. Общая потеря массы угля объясняется не только высоким содержанием влаги и летучих веществ, но также протеканием процессов окислительного термоллиза угля с выделением дополнительного количества летучих веществ, с получением остатка, который стабилен в области температур (800–900) °С (масса угля не изменяется). При этом общая потеря массы для угля является наибольшей среди трех образцов. Термическая стабильность активированной смеси кокса с ПЭТФ практически идентична нефтяному коксу, т.к. ее активация проводилась при 500 °С. Изменение кривой потери массы активированной смеси нефтяного кокса с ПЭТФ по сравнению с исходным коксом свидетельствует о значительном влиянии продукта термодеструкции ПЭТФ на термическую стабильность образца в воздушной среде. Вероятно, увеличение температуры окончания термоокислительной деструкции кокса при введении в него ПЭТФ связано с высокой термической стабильностью формирующегося при активации гранул продукта карбонизации ПЭТФ.

Проведенный анализ дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов в среде воздуха (рисунок 2) показал для угля наиболее интенсивный, но кратковременный эндотермический процесс, связанный в первую очередь с испарением влаги и десорбцией легких летучих веществ. Наиболее интенсивное поглощение тепла наблюдается около 140 °С. Уже после 230 °С его кривая ДСК переходит в область экзотермических эффектов, что совпадает с началом активной потери массы на кривой ДТГ. Это указывает на низкую термическую стабильность угля, т.е. основные экзотермические реакции окисления начинаются относительно рано.

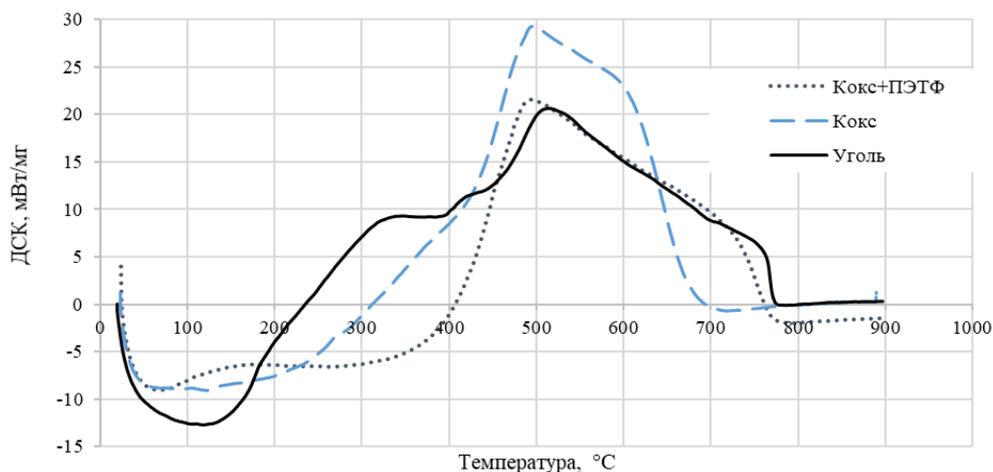


Рисунок 2. – Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образцов угля, нефтяного кокса и активированной смеси кокса с ПЭТФ

Для нефтяного кокса после незначительного начального экзотермического эффекта наблюдается продолжительный и устойчивый эндотермический процесс, охватывающий диапазон до 300 °С. Хотя абсолютная величина эндотермического эффекта у кокса меньше, чем у угля, его длительность выше. Поскольку потеря массы кокса начинается после 400 °С (согласно кривой ДТГ), при этом количество необходимого тепла для нагрева образца не остается постоянным, а снижается, то, возможно, это соответствует этапу глубокой десорбции остаточных веществ и перестройки углеродной структуры кокса. Последующий экзотермический эффект достигает максимальной интенсивности около 500 °С.

Введение в нефтяной кокс ПЭТФ, с последующей активацией смеси, изменяет характер ее термостабильности, добавляя в среднетемпературную область стадию эндотермической деструкции полимера, что делает общий процесс разложения смеси более сложным по сравнению с коксом. Начальный экзотермический пик может быть следствием реакций на активированной поверхности. В области (300–350) °С наблюдается эндотермический эффект, соответствующий плавлению кристаллической фазы ПЭТФ. Основной экзотермический процесс, интенсивность которого резко возрастает после 400 °С и достигает максимума около 500 °С, соответствует термоокислительной деструкции полимерной составляющей, что согласуется с началом потери массы по ДТГ. Экзотермический эффект у активированной смеси меньше, чем у кокса, однако его длительность выше, что, предположительно, связано с изменением физической структуры и условий протекания реакции окисления после введения в кокс ПЭТФ и последующей активации.

Сорбция паров воды исследуемыми образцами изучалась на приборе BELSORP MAX производства компании MicrotracBEL Corp. (Япония) при температуре 20 °С и давлении ниже давления насыщенного пара $p_0 = 2,317$ кПа по методике [4].

Полученные изотермы адсорбции/десорбции паров воды свидетельствуют об относительно слабом взаимодействии паров воды с поверхностью образцов. Из рисунка 3 видно, что каменный уголь имеет более высокую емкость по адсорбции паров воды на грамм исследуемого образца, чем нефтяной кокс и его активированная смесь с ПЭТФ.

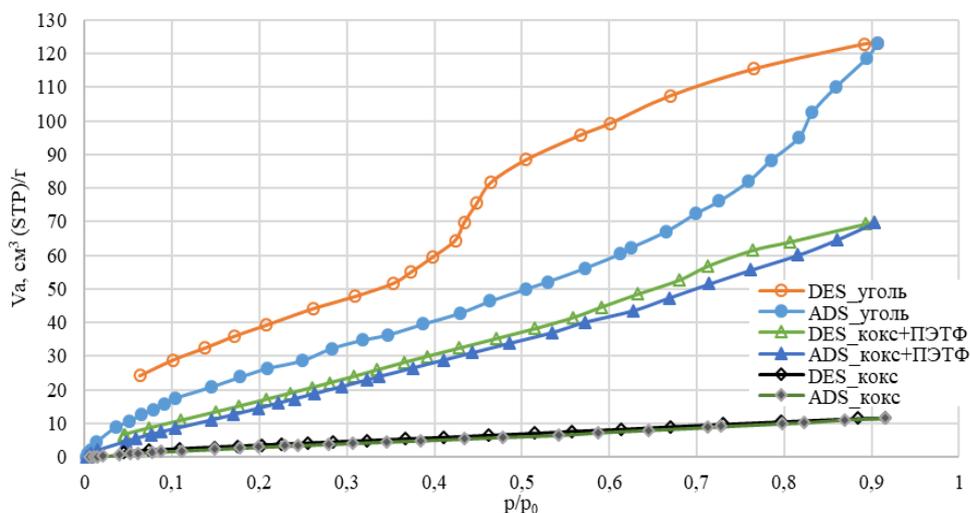


Рисунок 3. – Изотермы адсорбции (ADS) и десорбции (DES) паров воды при 20 °С образцов угля, нефтяного кокса и активированной смеси кокса с ПЭТФ

Обработка изотерм адсорбции/десорбции исследуемых образцов проводилась с использованием аналитического программного обеспечения BELMaster MicrotracBEL Corp. Результаты анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Характеристики исследуемых образцов

Показатель	Наименование образца		
	Уголь	Кокс	Кокс + ПЭТФ
Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	92,41 (R ² =0,99)	13,544 (R ² =0,99)	77,07 (R ² =0,99)
Объем пор (БЭТ), см ³ (СТП)/г	27,516	4,033	22,949
Средний диаметр пор, нм	4,3	2,8	2,9
Коэффициент C в уравнении БЭТ	11,63	5,82	4,15
Удельная поверхность по методу Ленгмюра, м ² /г	211,24 (R ² =0,98)	44,93 (R ² =0,96)	842,35 (R ² =0,96)
Объем пор (Ленгмюр), см ³ (СТП)/г	62,899	13,379	250,82
Константа B в уравнении Ленгмюра	1,6323	0,6363	0,0133
Энергия адсорбции по методу Дубинина–Астахова (ДА), кДж/моль	9,392	5,382	2,1433

Примечание. STP (Standard temperature and pressure) – 273,15 К, 101,3 кПа.

Установлено, что исследуемый нефтяной кокс обладает низкой сорбционной способностью по отношению к парам воды и имеет средний размер пор по методу БЭТ около 2,8 нм. У активированной смеси нефтяного кокса с ПЭТФ наблюдаются высокая удельная поверхность и объем пор по методу Ленгмюра, но низкие энергия адсорбции паров воды по методу Дубинина–Астахова и константа B в уравнении Ленгмюра, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Это свидетельствует о низкой полярности поверхности данного образца, что способствует протеканию мономолекулярной сорбции молекул воды. У каменного угля удельная поверхность и объем пор выше по методу БЭТ. При этом у угля больше средний размер пор, равный 4,3 нм, и высокая энергия адсорбции. Учитывая вышесказанное и величины коэффициента C в уравнении БЭТ, характеризующем отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации адсорбата, и коэффициента B в уравнении Ленгмюра, можно утверждать, что поверхность каменного угля обладает большей полярностью по сравнению с образцами на основе нефтяного кокса. Сорбция воды образцом исследуемого каменного угля, вероятнее всего, протекает с конденсацией паров воды в мезопорах.

Закключение. Введение в нефтяной кокс ПЭТФ, с последующей активацией смеси в инертной среде, изменяет характер ее термостабильности, добавляя в среднетемпературную область стадию эндотермической деструкции полимера. Нефтяной кокс обладает низкой сорбционной способностью по отношению к парам воды в связи с малыми удельной поверхностью и объемом пор. Высокой удельной поверхностью по методу БЭТ

и энергией адсорбции паров воды обладает каменный уголь. Его поверхность имеет большую полярность по сравнению с образцами на основе нефтяного кокса. Активированная смесь нефтяного кокса с ПЭТФ обладает высокой удельной поверхностью по методу Ленгмюра, но низкой энергией адсорбции паров воды. Это свидетельствует о низкой полярности поверхности образца и способствует протеканию мономолекулярной сорбции молекул воды. Перспективным направлением повышения сорбционной емкости и полярности смеси нефтяного кокса с ПЭТФ, активированной в среде азота, является ее дополнительная активация путем введения полярных функциональных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пашаян А.А., Нестеров А.В. Проблемы очистки загрязненных нефтью вод и пути их решения // Экология и промышленность России. – 2008. – № 5. – С. 32–35.
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды: учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
3. Южно Д.С. Углеродный материал, полученный из нефтяного кокса и отходов полиэтилентерефталата // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. – 2025. – № 2(52). – С. 98–104. DOI 10.52928/2070-1616-2025-52-2-98-104
4. Ермак А.А., Южно Д.С., Гришин П.Ф. Методы активации и изучения свойств сорбентов на основе высокосернистого нефтяного кокса [Электронный ресурс]: метод. указания. – Новополоцк: Полоц. гос. ун-т им. Евфросинии Полоцкой, 2025. – 106 с.

Поступила 08.01.2026

STUDY OF WATER VAPOR SORPTION BY SAMPLES OF COAL AND PETROLEUM COKE

D. YUKHNO, A. YERMAK
(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

The article presents the results of a study of the elemental composition and properties of coal, high-sulfur petroleum coke, and a mixture of petroleum coke with 30% by weight of polyethylene terephthalate (PET) activated in a nitrogen stream at (500 ± 1) °C. Thermogravimetric analysis data for the samples, are presented. It is shown, that the introduction of PET into petroleum coke, followed by activation of the mixture, changes the nature of its thermal stability, adding a stage of endothermic destruction of the polymer to the mid-temperature region. Water vapor adsorption/desorption isotherms at 20 °C ($p_0 = 2,317$ kPa) are presented for the studied samples. It was established, that the studied petroleum coke has a low sorption capacity with respect to water vapor. Coal has a high specific surface area according to the BET method and water vapor adsorption energy. The activated mixture of petroleum coke and PET has a higher specific surface area according to the Langmuir method, but a low water vapor adsorption energy. This indicates low polarity of the sample surface and facilitates monomolecular sorption of water molecules.

Keywords: coal, petroleum coke, polyethylene terephthalate, activation, adsorbent, water vapor sorption, water purification.