УДК 541.183

ВЫСОКОПЛОТНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2020 г. О. В. Соловцова¹, С. С. Чугаев¹, И. Е. Меньщиков¹, А. Л. Пулин¹, А. В. Школин¹, А. А. Фомкин^{1, *}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия *e-mail: fomkinaa@mail.ru Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г. Принята к публикации 19.06.2020 г.

Исследованы физико-химические закономерности синтеза формованных активных углей на основе скорлупы кокосового ореха и торфа с использованием в качестве связующих эмульсии латекса и раствора натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) при давлении прессования 25, 50 и 100 МПа. Удельная поверхность полученных композитных образцов на основе торфа составила $S_{\rm EЭT} \approx 1320 \ {\rm M}^2/{\rm r}$, на основе кокосового ореха – $S_{\rm EЭT} \approx 1290 \ {\rm m}^2/{\rm r}$. Удельный объем микропор композитов на основе торфа $W_0 = 0.50 \ {\rm cm}^3/{\rm r}$, на основе кокосового ореха – $S_{\rm EЭT} \approx 1290 \ {\rm m}^2/{\rm r}$. Удельный объем микропор композитов на основе торфа $W_0 = 0.50 \ {\rm cm}^3/{\rm r}$, на основе кокосового ореха – $S_{\rm EЭT} \approx 1290 \ {\rm m}^2/{\rm r}$. Удельный объем микропор композитов на основе торфа $W_0 = 0.50 \ {\rm cm}^3/{\rm r}$, на основе кокосового ореха – $S_{\rm EЭT} \approx 1290 \ {\rm m}^2/{\rm r}$. Удельный объем микропор композитов на основе торфа $W_0 = 0.50 \ {\rm cm}^3/{\rm r}$, на основе кокосового ореха – $S_{\rm EЭT} \approx 1290 \ {\rm m}^2/{\rm r}$. Удельный объем микропор композитов на основе торфа $W_0 = 0.50 \ {\rm cm}^3/{\rm r}$, на основе кокосового ореха – $S_{\rm EЭT} \approx 1290 \ {\rm m}^2/{\rm r}$. Удельный объем микропор композитов на основе торфа $W_0 = 0.50 \ {\rm cm}^3/{\rm r}$, на основе кокосового ореха – $S_{\rm EЭT} \approx 1290 \ {\rm m}^2/{\rm r}$. Удельный объем микропор композитов на основе торфа $W_0 = 0.50 \ {\rm cm}^3/{\rm r}$, на основе кокосового ореха – $S_{\rm EЭT} \approx 1290 \ {\rm m}^2/{\rm r}$. Удельный объем микропор композици и активных углей приводит к частичной деградации их пористой структуры. С использованием теории объемного заполнения микропор (TO3M) Дубинина рассчитаны величины адсорбции и активной удельной емкости формованных адсорбентов по метану при температуре 273 К и давлении до 100 бар. Экспериментальное исследование и расчет показали, что активная емкость новых микропористых углеродных композиционных материалов может достигать 180 \ {\rm m}^3(HTД)/{\rm m}^3 при понижении давления от 100 до 1 бар. Сделан вывод о целесообразности п

DOI: 10.31857/S0023291220060166

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционная технология хранения природного газа [1-5] рассматривается в качестве альтернативы технологиям компримированного природного газа (КПГ) и сжиженного природного газа (СПГ). Системы хранения адсорбированного природного газа (АПГ) позволяют при сопоставимой с КПГ объемной емкости в несколько раз снизить давление хранения, повысить безопасность эксплуатации за счет "связанного" состояния метана в поле адсорбшионных сил микропор, повысить энергоэффективность системы хранения [6-8]. В настоящее время в качестве опорных требований к удельной объемной емкости систем хранения АПГ принимают нормативные показатели, установленные Департаментом энергетики США для автомобильных систем: 260 м³(НТД¹)/м³ при давлении 3.5 МПа и температуре 298 К [9].

Активные угли, обладающие высокой энергией адсорбции и большим объемом микропор, являются перспективными адсорбентами для аккумулирования природного газа метана. Технология активных углей обладает большой вариативностью, позволяющей синтезировать высокоактивные микропористые углеродные структуры с различными параметрами пористости [10, 11]; при этом их получают, как правило, в рассыпном гранулированном или порошкообразном виде. В то же время, как показано в [1], наиболее эффективные решения в области адсорбционного хранения метана основываются на применении нанопористых материалов высокой насыпной плотности, что обеспечивает максимальную удельную объемную емкость системы. Одним из наиболее эффективных способов повышения насыпной плотности исходного адсорбента является формование под давлением. Данный метод позволяет значительно повысить количество газа, аккумулируемого в единице объема системы хранения [12]. Проблеме повышения эффективности систем хранения АПГ путем увеличения плотности упа-

¹ НТД – нормальные температура (20°С) и давление (101325 Па).

ковки адсорбционных материалов посвящено достаточно много работ [12–19], в которых рассматривались различные аспекты повышения насыпной плотности образцов, такие как тип связующего, давление формования и т.д.

Наиболее систематическое исследование влияния типа связующего вещества на свойства формованных углей из антрацита, химически активированного КОН, представлено в работе [13]. Авторы использовали перспективную технологию горячего (135°С) формования под давлением, а также метод пиролиза уже формованных моноблоков. Было показано, что использование связующего вещества приводит к деградации в той или иной степени пористой структуры адсорбентов по сравнению с ее исходным состоянием. Наибольшее влияние на адсорбционные параметры углей оказали связующие на основе поливинилового спирта и гуматов натрия, наименьшее на основе фенольной смолы, тефлона и целлюлозы. Однако удельная емкость даже наиболее удачных образцов адсорбентов не превышала 126 м³(НТД)/м³ при давлении 3.5 МПа и температуре 298 К.

Особенностью изготовления моноблоков из активного угля марки РХ-21 в работе [14] являлось одновременное использование вспененного графита и термопластичного полимера в качестве связующего. В процессе формования под давлением моноблоки нагревали до температуры плавления полимера, равной 220°С. Исходный активный уголь обладал относительно невысокой насыпной плотностью (240 кг/м³), однако плотность формованных образцов удалось повысить до 430–480 кг/м³. Удельная емкость по метану полученных моноблоков композитного адсорбента составила 110–125 м³(НТД)/м³ при 3.5 МПа и 298 К.

В [15] исследовали серию формованных активных углей из антрацита, в которых в качестве связующего использовалась натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (**КМЦ**), а давление прессования варьировали в интервале от 10 до 65 МПа. Максимальная емкость по метану наиболее эффективного образца составила 162 м³(НТД)/м³ при 35 бар и 293 К. Показано, что плотность упаковки адсорбента практически линейно увеличивается с ростом давления формования, при этом также изменяется в сторону узких микропор) в связи с деградацией макро- и мезопор в результате внешнего механического воздействия (выше 55 МПа).

Формование без использования связующего является перспективным методом увеличения эффективности адсорбционных систем аккумулирования метана, который позволяет избежать изменения пористой структуры материала, имеющей место при использовании связующих. В работе [16] спрессованные (при давлении до 98 МПа) образцы целлюлозы карбонизировали при 1073 К в атмосфере азота и активировали при 1173 К в среде CO_2 в течение 6—19 ч. Объемная емкость полученных образцов по метану достигала 164 м³(НТД)/м³ при давлении 35 бар и температуре 298 К. Несмотря на относительный успех этой технологии, она очень дорога и в настоящий момент далека от практического применения.

В работе [17] исследовано влияние фракционного состава углеродных адсорбентов на насыпную плотность и целостность получаемых формованных образцов. Прессование образцов было выполнено без связующего вещества, что вызывает вопросы относительно прочности и циклической стабильности материалов, однако сделан общий вывод о том, что уплотнение адсорбционных материалов позволяет значительно увеличить емкость системы хранения АПГ.

Работа [18] интересна тем, что в ней были получены моноблоки на основе порошкообразного активного угля из древесины. Технология получения материалов включала в себя следующие стадии: смешение адсорбента со связующим на основе поливинилиденхлорида, горячее формование под давлением (305° С, усилие поршня пресса 45 тонн), пиролиз в среде азота при 700°С в течение 90 мин. Полученный адсорбент имел удельную поверхность, равную 2600 м²/г, и объем пор 1.54 см³/г. Объемная емкость материала при 296 К составила 157 и 172 м³(НТД)/м³ при давлении 35 и 45 бар соответственно.

В статье [19] в качестве связующего вещества для изготовления формованных материалов на основе активного угля растительного происхождения использовали синтетический латекс. Полная объемная емкость полученного материала составила не менее 200 м³(НТД)/м³.

Несмотря на значительное число работ в данной области исследований, в большинстве из них отсутствует комплексный подход к решаемой задаче, в частности, оценка изменения параметров пористой структуры адсорбентов при формовании и использовании того или иного вида связующего вещества. Помимо этого, технология получения формованных углей должна отличаться простотой, большой скоростью и минимальным количеством переделов. Также с точки зрения практического применения систем хранения АПГ важна их активная удельная объемная емкость, определяемая как количество газа, которое можно извлечь из емкости с адсорбентом при изотермическом отборе от текущего уровня давления до заданного минимального значения.

Настоящая работа посвящена изучению влияния параметров формования активных углей с органическими связующими на насыпную плотность и структурно-энергетические характеристики (СЭХ) уплотненных адсорбционных мате-

Адсорбент	W_0 , cm ³ /r	E_0 , кДж/моль	<i>х</i> ₀ , нм	<i>d</i> ₀ , г/см ³	$S_{ m BET}$, м $^2/г$
AP	0.57	6.95	0.57	0.380	1580
AT	0.61	6.58	0.61	0.360	1606

Таблица 1. СЭХ исходных активных углей АР и АТ

риалов, а также сопоставлению результатов теоретического расчета и экспериментального исследования удельной объемной емкости адсорбционных систем на их основе по метану.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбенты

В качестве адсорбентов использовались два активных угля: АР, синтезированный на основе скорлупы кокосового ореха методом парогазовой активации, и АТ, полученный из фрезерного торфа сернисто-калиевой активации. Выбор этих адсорбентов обусловлен, прежде всего, наличием обширной сырьевой базы, а также возможностью использования перспективных методов термохимической активации, позволяющих создавать адсорбенты в больших объемах. СЭХ данных адсорбентов: удельный объем микропор W_0 , характеристическая энергия адсорбции стандартного пара азота Е, средняя эффективная полуширина микропор x_0 , — были определены в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина [10] по изотермам адсорбции/десорбции азота при температуре 77 К, измеренным на анализаторе удельной поверхности и пористости Quantachrome Autosorb iQ. Насыпная плотность адсорбентов в исходном состоянии d₀ измерена в соответствии с [20], а удельная площадь поверхности S_{BET} определена по стандартному методу БЭТ [21]. СЭХ исходных активных углей АР и АТ представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, в исходном рассыпном виде углеродные микропористые адсорбенты АР и АТ обладают относительно невысокой насыпной плотностью d, поэтому для повышения удельной объемной емкости адсорбционных систем аккумулирования на их основе необходимо увеличить плотность упаковки данных адсорбционных материалов [22]. В настоящей работе повышение насыпной плотности рассматриваемых активных углей достигали с помощью формования смеси адсорбентов с раствором связующего под давлением на гидравлическом прессе при температуре окружающей среды 293 ± 2 К в течение двух минут. Предварительные исследования показали, что такое время выдержки под давлением является близким к оптимальному при технологическом формования больших объемов адсорбционных материалов.

На основании ранее проведенных исследований в качестве связующих выбрали латекс синтетический БС-50 [22] в виде эмульсии и 1%-ный водный раствор натриевой соли КМЦ. Количество исходного активного угля составляло 10 г. В случае формования адсорбционных материалов с эмульсией латекса в качестве связующего раствор для смешения с адсорбентом содержал 1.5 г эмульсии латекса и 7.5 г воды. В случае же формования образцов с раствором на основе КМЦ масса связующего составляла 10 г (0.1 г КМЦ и 9.9 г воды). Давление формования выбирали из следующего ряда значений: 25, 50 и 100 МПа. Давление 100 МПа в первом приближении может рассматриваться как верхняя граница практического применения технологического формования.

Полученные адсорбционные материалы с повышенной насыпной плотностью представляли собой цилиндрические моноблоки диаметром 38.4 ± 0.2 мм и высотой от 13.1 до 16.9 (±0.2) мм. Высота моноблоков (и соответственно их насыпная плотность) изменялась в зависимости от давления формования. Фотографии образцов адсорбентов AP (а) и AT (б) в исходном виде и в виде уплотненных цилиндрических моноблоков (в) представлены на рис. 1.

Адсорбтив

В качестве адсорбтива использовали газообразный метан марки ВЧ, который в соответствии с [23] обладает следующими физико-химическими характеристиками: молярная масса $\mu = 16.043$ г/моль, критическая температура $T_{cr} = 190.56$ К, критическое давление $p_{cr} = 4.599$ МПа, критическая плотность $\rho_{cr} = 162.66$ кг/м³, нормальная температура кипения $T_0 = 111.67$ К, температура тройной точки $T_{tr,p} = 90.69$ К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ АКТИВНОЙ УДЕЛЬНОЙ ОБЪЕМНОЙ ЕМКОСТИ ПО МЕТАНУ

На рис. 2 представлена принципиальная схема экспериментального стенда, предназначенного для определения величин активной удельной объемной емкости по метану различных образцов адсорбентов.

Перед проведением экспериментов адсорбер 5 с установленным в нем моноблочным адсорбентом в количестве четырех уплотненных образцов



Рис. 1. Фотография исходных образцов адсорбентов АР (а) и АТ (б) и в виде уплотненных цилиндрических моноблоков (в). Обозначения: *1* – АР с эмульсией латекса в качестве связующего (АР-Лат), *2* – АР с раствором натриевой соли КМЦ в качестве связующего (АР-КМЦ), *3* – АТ с эмульсией латекса в качестве связующего (АТ-Лат), *4* – АТ с раствором натриевой соли КМЦ в качестве связующего (АТ-КМЦ).



Рис. 2. Принципиальная схема экспериментального стенда для определения величин активной удельной объемной емкости по метану образцов адсорбентов. Обозначения: *1* – баллон с метаном, *2* – ресивер низкого давления, *3* – газовый компрессор, *4* – ресивер высокого давления, *5* – адсорбер с адсорбентом, *6* – ванна криотермостата, заполненная этанолом, РД1-2 – регуляторы давления, B1-2 – вентили газовые запорные, PI1 – манометр показывающий, TT1 – датчик температуры, FQI1 – счетчик газа.

предварительно регенерировали. Объем адсорбера, определенный в процессе калибровки, составил около 100 см³. Непосредственно в самом эксперименте адсорбер с адсорбентом был погружен в ванну криотермостата 6, заполненную этанолом, в которой поддерживалась температура 273 \pm 0.1 К. Температуру в адсорбере контролировали с помощью датчика температуры (платинового термометра сопротивления) TT1.

Метан из баллона 1 перепускали в ресивер низкого давления 2 через регулятор давления РД1. Далее с помощью компрессора 3 газ перекачивали из ресивера низкого давления в ресивер

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 6 2020

высокого давления 4. При закрытом вентиле B2 открывали вентиль B1 и перепускали газ в адсорбер до давления 35 или 100 бар. Давление в адсорбере контролировали с помощью образцового манометра PI1 (MO-1226) с относительной погрешностью ±0.15%. После достижения равновесия в системе по температуре и давлению начинали процесс выдачи газа из адсорбера при закрытом вентиле B1 и открытом вентиле B2. Выдачу газа осуществляли со скоростью около 10 л/мин через регулятор давления РД2 и барабанный газовый счетчик FQI1 (ГСБ-400) с давления 35 или 100 бар до конечного давления 1 бар при условии достижения равновесия в системе по температуре и давлению. Относительная погрешность измерения газового счетчика составляла ±1%.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Согласно [24, 25] для теоретического анализа общих закономерностей адсорбции метана на активных углях в широких интервалах давления и температуры, в том числе в области сверхкритических температур, наиболее предпочтительно использование ТОЗМ [10]. В соответствии с термическим уравнением Дубинина—Радушкевича (1) адсорбция выражается следующим образом:

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{RT\ln\left(f_{\rm s}/f\right)}{\beta E_0}\right)^2\right],\tag{1}$$

где a_0 – предельная адсорбция (ммоль/г) при температуре T(K), R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль) f_s и f – соответственно летучесть насыщенного пара и равновесная летучесть пара метана при данной температуре (Па), $\beta = 1.061$ – коэффициент подобия для метана относительно стандартного пара азота.

Величину a_0 при сверхкритической температуре *Т* определяли по уравнению Дубинина—Николаева путем экстраполяции зависимости (2) в закритическую область при постоянстве температурного коэффициента предельной адсорбции α :

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha (T - T_0)],$$
 (2)

где a_0^0 – предельная адсорбция (ммоль/г) при температуре кипения T_0 , $\alpha = 1.52 \times 10^{-3}$ K⁻¹ [26].

В области сверхкритических температур f_s определяли в предположении линейного роста давления насыщенного пара p_s адсорбтива в этой области:

$$\ln p_{\rm s} = M - \frac{N}{T},\tag{3}$$

где M и N — константы, которые могут быть вычислены по критическому давлению для критической температуры и нормальной температуре кипения при $p_{\rm s} = 101.325$ кПа.

После определения величины адсорбции *а* по (1) осуществляли переход от летучестей к равновесным давлениям *p*.

Полное удельное объемное количество газа, аккумулированного в системе при заданных значениях *p* и *T*, приведенное к нормальным температуре и давлению, определяли как сумму адсорбированной и газовой фаз, используя выражение

$$V_{\rm acc}(p,T) = \frac{a(p,T)\mu d + \varepsilon p_{\rm g}(p,T)}{\rho_{\rm NTP}},$$
(4)



Рис. 3. Экспериментальные зависимости насыпной плотности уплотненных образцов адсорбентов АР и АТ от давления формования: *1* – АР-Лат, *2* – АР-КМЦ, *3* – АТ-Лат, *4* – АТ-КМЦ.

где ρ_g — плотность свободной газовой фазы в адсорбционном аккумуляторе (кг/м³) при заданных *р* и *T*, *d* — насыпная плотность адсорбента (кг/м³), ρ_{NTP} — плотность газа при нормальных температуре и давлении (кг/м³), ε — порозность слоя адсорбента (доля доступного для газовой фазы пространства внутри аккумулятора). ε рассчитывали следующим образом:

$$\varepsilon = 1 - d\left(W_0 + \frac{1}{d_c}\right),\tag{5}$$

где $d_{\rm c} \approx 2000 \ {\rm kr/m^3} -$ плотность "скелета" активного угля.

Активную удельную объемную емкость определяли как разность значений полной удельной объемной емкости аккумулятора при условиях заправки (p_1 и T) и выдачи газа из него (p_2 и T):

$$\Delta V_{\rm acc}(p,T) = V_{\rm acc}(p_1,T) - V_{\rm acc}(p_2,T).$$
 (6)

В настоящей работе рассчитывалось интегральное количество газа, которое может выдать адсорбционный аккумулятор потребителю при изотермическом (T = 273 K) понижении давления до $p_2 = 1$ бар.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены зависимости насыпной плотности уплотненных образцов адсорбентов АР и АТ от давления формования.

Из рисунка следует, что чем выше давление формования, тем выше итоговая насыпная плотность моноблочных адсорбционных материалов. При одинаковых значениях давления прессования насыпная плотность образцов, изготовленных из активного угля AP, выше, чем образцов из

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 6 2020

Адсорбент	$W_0, \mathrm{cm}^3/\mathrm{r}$	<i>Е</i> ₀ , кДж/моль	<i>х</i> ₀ , нм	<i>d</i> , г/см ³	$S_{\rm BET}$, м ² /г
АР-Лат	0.46	7.24	0.55	0.671	1298
АР-КМЦ	0.44	7.70	0.51	0.646	1280
АТ-Лат	0.54	6.34	0.64	0.579	1351
АТ-КМЦ	0.51	6.80	0.59	0.535	1324

Таблица 2. СЭХ образцов углей АР и АТ, формованных при давлении 100 МПа с различными связующими

АТ. Формованные образцы, в которых в качестве связующего использовалась эмульсия латекса, имеют более высокую насыпную плотность, чем образцы, полученные с использованием раствора натриевой соли КМЦ в качестве связующего. При изменении давления формования от 25 до 100 МПа насыпная плотность моноблочных образцов АР с эмульсией латекса в качестве связующего увеличивается от 627 до 671 кг/м³, а с раствором натриевой соли КМЦ – от 601 до 646 кг/м³; для образцов АТ с эмульсией латекса в качестве связующего насыпная плотность в этих условиях увеличивается от 546 до 579 кг/м³, а с раствором КМЦ – от 511 до 535 кг/м³.

Для измерения СЭХ и активной удельной объемной емкости адсорбционных систем на основе рассматриваемых формованных активных углей были выбраны образцы с максимальной насыпной плотностью, которая соответствует давлению формования, равному 100 МПа.

СЭХ формованных образцов адсорбентов АР и АТ, полученных с различными связующими, представлены в табл. 2.

На рис. 4 приведены расчетные изотермы адсорбции метана при температуре 273 К на адсорбентах АР (а) и АТ (б) в исходном рассыпном виде (кривые 1), а также после формования с использованием в качестве связующих эмульсии латекса (кривые 2) и раствора натриевой соли КМЦ (кривые 3).

Наибольшими значениями адсорбции характеризуются активные угли АР и АТ в исходном рассыпном виде. Значения адсорбции достигают 11.3 ммоль/г для угля АР и 12 ммоль/г для угля АТ при давлении 100 бар. Меньшие значения адсорбции показывают уплотненные образцы адсорбентов с эмульсией латекса в качестве связующего. Для АР-Лат адсорбция составляет 9.1 ммоль/г, для АТ-Лат – 10.6 ммоль/г при 100 бар. Самые низкие результаты по адсорбции показывают формованные образцы активных углей, полученные с раствором натриевой соли КМЦ в качестве связующего. При давлении 100 бар адсорбция составляет 8.8 ммоль/г для АР-КМЦ и 10.1 ммоль/г для АТ-КМЦ. Эти результаты можно объяснить тем, что использование связующего для получения образцов адсорбционных материалов повышенной плотности ведет к частичной деградации пористой структуры, что подтверждают результаты измерений СЭХ формованных образцов адсорбентов (табл. 2). Стоит заметить, что степень деградации пористой структуры образцов, полу-



Рис. 4. Расчетные изотермы адсорбции метана на адсорбентах АР (а) и АТ (б) при температуре 273 К: *1* – исходный рассыпной адсорбент, *2* и *3* –адсорбенты, уплотненные с использованием в качестве связующего эмульсии латекса и раствора натриевой соли КМЦ соответственно.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 6 2020



Рис. 5. Зависимости активной удельной объемной емкости по метану адсорбентов АР (а) и АТ (б) от давления при температуре 273 К: *1* – АР/АТ-Лат, *2* – АР/АТ-КМЦ, *3* – исходные АР/АТ, *4* – система сжатого газа без адсорбента, *5* – эксперимент на АР/АТ-Лат при 35 бар, *6* – эксперимент на АР/АТ-КМЦ при 35 бар, *7* – эксперимент на АР/АТ-Лат при 100 бар.

ченных с КМЦ, выше, чем в случае, когда в качестве связующего использовалась эмульсия латекса.

На рис. 5 представлены расчетные зависимости активной удельной объемной емкости по метану от давления при температуре 273 К для адсорбентов АР (а) и АТ (б) в формованном и исходном состояниях (кривые 1-3), а также экспериментальные величины активной емкости формованных адсорбентов при температуре 273 К и давлении 35 бар (символы 5, 6) и 100 бар (символы 7, 8).

Из рис. 5 следует, что активная удельная объемная емкость адсорбционной системы тем больше, чем выше насыпная плотность адсорбента, однако помимо этого фактора на емкость также влияют СЭХ формованных образцов, у которых возможна деградация пористой структуры адсорбента в процессе их получения.

Наибольшие значения расчетной активной удельной объемной емкости показывают образцы, уплотненные с латексом, – АР-Лат и АТ-Лат. Это объясняется тем, что данные образцы имеют более высокую насыпную плотность и менее деградированную пористую структуру по сравнению с образцами АР-КМЦ, АТ-КМЦ. Более того, при давлении около 90 бар активная емкость материала АР-КМЦ сравнивается с таковой для исходного адсорбента, что также связано с эффектом деградации пористой структуры, а также с нарастанием влияния газовой фазы в пространстве между гранулами исходного рассыпного адсорбента. Нанесенные на рис. 5 результаты эксперимента (точки 5-8) в целом указывают на хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных, что позволяет проводить предварительную

оценку эффективности адсорбционных систем на основе ТОЗМ.

Для наглядности расчетные и экспериментальные значения активной удельной объемной емкости по метану в контрольных точках (при температуре 273 К и давлении 35 и 100 бар) представлены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, адсорбенты АР-Лат и АТ-Лат обладают большей расчетной емкостью как при 35, так и при 100 бар по сравнению с АР-КМЦ и АТ-КМЦ. При давлении 100 бар экспериментальные величины емкости практически сравниваются для всех образов материалов. Отличие расчетных величин от экспериментальных, вероятно, обусловлено приближенностью описания адсорбции газов термическим уравнением адсорбции ТОЗМ в области сверхкритических температур [24, 25].

Однако следует отметить, что сходимость эксперимента с расчетом находится в пределах 10— 15%, что может быть использовано для предварительных расчетов аккумулирования природного газа. Указанные в скобках величины характеризуют расчетные показатели полной емкости системы адсорбционного аккумулирования. В целом, остаточное количество газа в системе не превышает 15% от полной емкости. Оно может быть извлечено дополнительно при нагреве или вакуумировании системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы физико-химические закономерности синтеза формованных активных углей типов АР и АТ с использованием эмульсии латекса и раствора натриевой соли КМЦ в качестве связу-

	Давление, бар						
Адсорбент	3	5	100				
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент			
АР-Лат	121 (138)	117	178 (189)	183			
АР-КМЦ	112 (132)	120	168 (189)	179			
АТ-Лат	124 (133)	110	192 (201)	177			
АТ-КМЦ	113 (125)	117	180 (191)	178			

Таблица 3. Расчетные и экспериментальные значения активной удельной объемной емкости по метану образцов адсорбентов АР и АТ, уплотненных с различными связующими, при температуре 273 К (в скобках указаны значения расчетной полной удельной объемной емкости по метану)

ющих. Показано, что чем выше давление формования, тем выше итоговая насыпная плотность получаемых моноблочных адсорбционных материалов. При одинаковых значениях давления прессования насыпная плотность образцов, изготовленных на основе активного угля AP, выше, чем образцов на основе угля AT. Образцы, формованные с латексом, имеют более высокую насыпную плотность, чем образцы с КМЦ в качестве связующего.

На основании измерений структурно-энергетических характеристик уплотненных образцов адсорбционных материалов сделан вывод о том, что использование связующих приводит к частичной деградации пористой структуры адсорбентов. При этом степень такой деградации выше в случае КМЦ, чем латекса.

Для полученных активных углей теоретически рассчитаны зависимости адсорбции и активной удельной объемной емкости по метану при температуре 273 К и давлении до 100 бар. Наибольшие значения расчетной активной удельной объемной емкости имеют уплотненные образцы с латексом, характеризующиеся более высокой насыпной плотностью и меньшей деградацией пористой структуры по сравнению с образцами с КМЦ. Экспериментально измерена активная удельная объемная емкость по метану адсорбционных систем на основе формованных материалов при давлении 35 и 100 бар и температуре 273 К. Сделан вывод о целесообразности применения ТОЗМ для предварительных расчетов параметров адсорбшионных систем аккумулирования природного газа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 01201353185.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 6 2020

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2018. Т. 87. С. 950.
- Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Анучин К.М., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 563.
- Goetz V, Pupier O., Guillot A. // Adsorption. 2006. V. 12. P. 55.
- Стриженов Е.М., Фомкин А.А., Жердев А.А., Прибылов А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 521.
- Rios R.B., Silva F.W.M., Torres A.E.B., Azevedo D.C.S., Cavalcante C.L., Jr. // Adsorption. 2009. V. 15. P. 271.
- 6. Strizhenov E.M., Zherdev A.A., Podchufarov A.A., Chugaev S.S., Kuznetsov R.A. // Chem. Petrol. Eng. 2016. V. 51. P. 786.
- 7. Strizhenov E.M., Zherdev A.A., Podchufarov A.A., Chugaev S.S., Kuznetsov R.A., Zhidkov D.A. // Chem. Petrol. Eng. 2016. V. 51. P. 812.
- 8. Chugaev S.S., Strizhenov E.M., Zherdev A.A., Kuznetsov R.A., Podchufarov A.A., Zhidkov D.A. // Chem. Petrol. Eng. 2017. V. 52. P. 846.
- 9. Advanced Research Project Agency, US DOE. 2012.
- 10. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972.
- 11. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995.
- Strizhenov E.M., Zherdev A.A., Petrochenko R.V., Zhidkov D.A., Kuznetsov R.A., Chugaev S.S., Podchufarov A.A., Kurnasov D.V. // Chem. Petrol. Eng. 2017. V. 52. P. 838.
- Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Quinn D.F. // Carbon. 2002. V. 40. P. 2817.
- Biloe S., Goetz V., Mauran S. // Carbon. 2001. V. 39. P. 1653.
- 15. Byamba-Ochir N., Shim W.G., Balathanigaimani M.S., Moon H. // Appl. Energy. 2017. V. 190. P. 257.

- 16. Inomata K., Kanazawa K., Urabe Y., Hosono H., Araki T. // Carbon. 2002. V. 40. P. 87.
- 17. Rubel A.M., Stencel J.M. // Fuel. 2000. V.79. P. 1095.
- Rash T.A., Gillespie A., Holbrook B.P., Hiltzik L.H., Romanos J., Soo Y.C., Sweany S., Pfeifer P. // Fuel. 2017. V. 200. P. 371.
- 19. Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Khozina E.V.// Adsorption. 2017. V. 23. P. 327.
- 20. ISO 697:1981. Surface active agents. Washing powders. Determination of apparent density. Method by measuring the mass of a given volume.
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.

- ГОСТ 15080-77. Латекс синтетический БС-50. Технические условия. М.: Издательство стандартов, 1998.
- 23. Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties – REFPROP. Version 9.1. 2013.
- Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Стриженов Е.М., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. С. 345.
- 25. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Арабей А.Б., Школин А.В., Стриженов Е.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 339.
- 26. Школин А.В., Фомкин А.А. // Изв. Академии наук. Серия хим. 2009. Т. 58. С. 702.