

УДК 620.22–022.532

doi: 10.18698/0536-1044-2023-8-68-77

Анализ особенностей аппаратурно-технологического оформления процесса высокотемпературной активации углеродного материала

И.Н. Шубин¹, А.А. Попова²

¹ ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

² АО «ПРОГРЕСС»

Analysis of the features of the hardware and technological design of the process of high-temperature activation of carbon material

I.N. Shubin¹, A.A. Popova²

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tambov State Technical University

² PROGRESS JSC

Показана актуальность исследований в области разработки активированных углеродных материалов с высокой удельной поверхностью и пористостью, которые можно использовать в качестве материалов для разделения или хранения различных жидких и газообразных сред. Отмечена множественность подходов к осуществлению процесса активации, характеризуемая преимущественно накоплением опытных данных и лабораторными исследованиями. Проведены исследования процесса высокотемпературной активации углеродного материала при синергетическом воздействии двух активаторов на активируемый материал. Установлены особенности протекания этого процесса и зависимость между режимными параметрами и конструктивным исполнением оборудования. Проанализированы характеристики полученного активированного углеродного материала — параметры удельной поверхности и пористости. Предложены решения, направленные на снижение неоднозначности в вопросах проектирования аппаратурно-технологического оформления процесса высокотемпературной активации.

Ключевые слова: высокотемпературная щелочная активация, синергетический эффект, оборудование, диагностические исследования, углеродный материал

The relevance of research in the development of activated carbon materials with a high specific surface area and porosity, which can be used as materials for the separation or storage of various liquid and gaseous media, is shown. A plurality of approaches to the implementation of the activation process is noted, characterized mainly by the accumulation of experimental data and laboratory studies. The process of high-temperature activation of carbon material was studied using the synergistic effect of two activators on the activated material. The features of the flow of this process and the relationship between the regime parameters and the design of the equipment are established. The characteristics of the obtained activated carbon material, namely the parameters of the specific surface area and porosity, are analyzed. Solutions are proposed aimed at reducing the ambiguity in the design of hardware and technological design of the high-temperature activation process.

Keywords: high-temperature alkaline activation, synergetic effect, equipment, diagnostic researches, carbon material

Анализ исследований, проводимых в последние годы, показывает наличие значительного интереса в области разработки и исследования активированных высокопористых углеродных материалов, имеющих большую удельную поверхность и пористость с преобладанием микро- и мезопор.

Такие материалы являются наиболее перспективными универсальными сорбентами для жидких и газовых сред, устройств для хранения и транспортирования газообразного топлива, катализаторов, носителей удобрений, топливных ячеек, решения экологических задач и др. в различных отраслях современной промышленности: нефтехимии, энергетике, радиоэлектронике, медицине, сельском хозяйстве.

Это обусловлено сбалансированным сочетанием развитой системы микро- и мезопор со значительной удельной поверхностью соответствующих доступных пор и их большого объема с наличием достаточно крупных транспортных пор, обеспечивающих быструю диффузию сорбируемых веществ, а также химической инертностью и стабильностью в ситуациях, приближенных к реальным условиям применения подобных материалов [1–3].

Чтобы активировать углеродные материалы, различное исходное углеродное сырье (фенолформальдегидную смолу, гидрохинон, природные угли, карбоксиметилцеллюлозу, фурфурол, декстрин, уротропин, углеродные нанотрубки, графен) или его композиции предварительно карбонизируют, после чего подвергают активации разнообразными газо- или жидкофазными реагентами (различными кислотами или щелочами, водяным паром и т. д.) [4–8].

Одной из самых эффективных является высокотемпературная щелочная активация, обеспечивающая формирование высоких удельной поверхности и пористой структуры активированного материала [9–11].

Такая активация представляет собой процесс термической обработки исходного карбонизата, состоящего из предкарбонизированного углеродного сырья, со щелочью в заданном соотношении, как правило, при температуре 400...900 °С в инертной среде. При термообработке реакционной смеси протекают химические реакции, которые сопровождаются значительным газовыделением и образованием пористой структуры активируемого материала.

Равновесие протекающих процессов во многом зависит от исходного сырья и технологиче-

ских режимов активации — продолжительности и температуры процесса, количества активируемого вещества и активатора, их взаимного соотношения и т. д. [12–19].

Исследования, проводимые в этом направлении можно условно подразделить на две группы. Первая — высокотемпературная активация с одним активатором — щелочью, при котором наибольшая активность различных химических реакций, сопровождаемая интенсивно протекающими процессами, приходится на диапазоны температур 400...550 °С и 630...750 °С, что в итоге определяет параметры поверхности и пористости получаемого материала [20–22].

Во второй группе исследований процесс активации рассматривают как многофакторное воздействие на активируемый углеродный материал нескольких активаторов — не только щелочи, но и, как правило, водяного пара, который действует как мягкий окислитель. Щелочь способствует протеканию сложных окислительно-восстановительных реакций между углеродом и соединениями, образующимися в качестве промежуточных продуктов во время активации. Причем во всех исследованиях отмечено протекание активной фазы активации при более низких температурных режимах — 400...500 °С и 550...600 °С [23–27].

Анализируя описанные варианты активации и их особенности, можно заключить, что применительно к практической реализации они являются равнозначными. Основное отличие первого варианта от второго заключается в высокой нагруженности процесса — протекании при значительной температуре в агрессивной среде, что может способствовать возникновению различных коррозионных процессов [28].

Второй вариант с использованием нескольких активаторов осуществляется при более низких температурах, что является существенным фактором для промышленной реализации процесса (снижение температуры активации с 750 до 600 °С — это переход к более простым технологическим процессам и оборудованию). К особенностям этого варианта также можно отнести высокую чувствительность к изменению температуры, протекание в среде, насыщенном водяным паром, необходимость в металлическом катализаторе и наиболее эффективное протекание по границе разделения фаз [24–27].

При этом более перспективным для реального промышленного производства является вто-

рой вариант активации, предъявляющий меньшие требования к энергетике процесса, конструкционным материалам и т. д. Однако анализ второго варианта показал, что все исследования на данный момент находятся на уровне лабораторных, в которых, например, не рассматривают и не учитывают такие особенности его протекания, как наличие активной окислительно-восстановительной реакции Будуара.

Эта реакция протекает на поверхности контакта фаз газ — жидкость (твердое тело), часто определяемого как зеркало контакта — считается достаточным естественное перемешивание активируемой реакционной смеси или же авторы во многих работах (в подавляющем большинстве) исследуют неподвижный слой активируемого материала с его постоянным объемом, что дополнительно снижает определенность и не позволяет, например, оценить динамику процесса активации (реальное протекание реакций в зависимости от количества исходных компонентов и активатора).

Не установлена, кроме как преимущественно теоретически, реальная картина взаимодействия по механизму реакции Будуара, ее фактическое влияние на характеристики получаемого материала и т. д. Возможно, такое допущение имеет место быть по причине малых объемов анализируемого активируемого материала, что свойственно лабораторным исследованиям. Но в то же время при переходе к промышленным вариантам реализации результаты лабораторных исследований могут сильно отличаться от реальных условий, характеризующихся значительными объемами производства [26, 27].

К другим характеристикам процесса [13, 27, 28] (высокая температура активации, агрессивные компоненты, необходимость поддержания инертной среды, неоднократный фазовый переход активируемой реакционной смеси) можно отнести невозможность прямого заимствования известных технических решений для увеличения поверхности контакта обрабатываемых материалов, которые являются одними из хорошо известных и широко применяемых подходов для повышения интенсификации протекающих химических процессов.

В качестве конструктивных решений, реализующих этот подход, выступают аппараты с мешалками или вращающимся барабаном, псевдооживление и т. д., применяемые для проведения различных тепловых и комбинированных процессов [29–33].

Анализ литературных источников и ранее выполненные работы показали, что результаты исследований высокотемпературной щелочной активации весьма противоречивы. Кроме того, их рассматривают преимущественно в рамках лабораторных условий, не учитывая специфику и особенности реального производства.

Цель работы — исследование особенностей высокотемпературной активации углеродного материала при использовании синергетического эффекта от воздействия на активируемый материал двух активаторов для снижения неоднозначности в вопросах проектирования аппаратурно-технологического оформления рабочего процесса.

Объекты и методы исследования. Для изучения процесса высокотемпературной активации с воздействием на активируемый материал двух активаторов разработана экспериментальная лабораторная установка (рис. 1).

Экспериментальная установка для активации включала в себя установленную в вытяжном шкафу 5 муфельную печь 6, где находился реактор активации 7 с активируемым материалом — реакционной смесью 8. Герметичность реактора обеспечивалась подачей инертного газа из баллона 1 в его внутренний объем и газовый шлюз.

Скорость подачи газа в газовый шлюз и реактор активации регулировались соответствующими лабораторными расходомерами 10 и 11. На внутренней поверхности крышки реактора установили чашу 9 для испарения дистиллированной воды, подаваемой в реактор с помощью дозатора 12 из емкости 2. Контроль и управление нагревом печи осуществлялись с помощью термодпары 4 и программатора 3.

Эксперимент был направлен на исследование эффективности протекания активации (при использовании двух активаторов: гидроксида калия и воды ($\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$) с различной загруз-

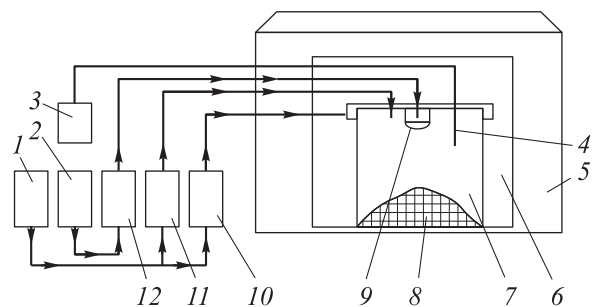


Рис. 1. Схема экспериментальной лабораторной установки

кой исходных компонентов (реакционной смеси) при постоянной площади поверхности контакта — зеркале контакта фаз.

Исследование включало в себя три серии опытов, каждая из которых состояла из нескольких экспериментов по активации с помощью двух активаторов:

- 1) при обычной загрузке реакционной смеси;
- 2) при удвоенной загрузке реакционной смеси;
- 3) при утроенной загрузке реакционной смеси.

На основании результатов ранее проведенных исследований [12, 20, 27] установлены следующие режимные параметры процесса активации:

- температура активации — 400...600 °С;
- продолжительность основного этапа активации — 2 ч;
- исходное углеродное сырье — карбонизат (смесь декстрина и оксида графена);
- реакционная смесь — карбонизат и гидроксид калия в соотношении 1:3;
- основной активатор — гидроксид калия;
- дополнительный активатор — водяной пар (подача воды в реактор 17,5 г/ч);
- инертный газ — аргон с расходом $Q = 1,0$ и $1,3$ л/мин.

Максимальную загрузку реактора активации находили исходя из объема безопасного заполнения и особенностей рабочего процесса.

Эффективность протекания реакций определялась диагностикой параметров удельной поверхности и пористости полученного активированного углеродного материала по адсорбции азота с помощью аналитического комплекса Nova Quantachrome E1200 с использованием моделей BET и DFT.

Результаты исследования и их обсуждение.

Параметры (усредненные значения) полученных активированных углеродных материалов — удельных поверхностей S_{BET} и S_{DFT} , удельного объема пор V_{DFT} и объема микропор $V_{микро}$ — для трех серий экспериментов при подаче инертного газа $Q = 1,0$ и $1,3$ л/мин приведены на рис. 2. Здесь индексы «BET» и «DFT» указывают на то, что параметры получены с использованием моделей BET и DFT соответственно.

Анализ полученных результатов выявил однозначное влияние объема загрузки на характеристики углеродного материала. Принимая во внимание, что исследования по серии 1 подробно рассмотрены в работах [20, 27], их можно считать отправной точкой для сравнения. В сериях 2 и 3 увеличение загрузки исходных ком-

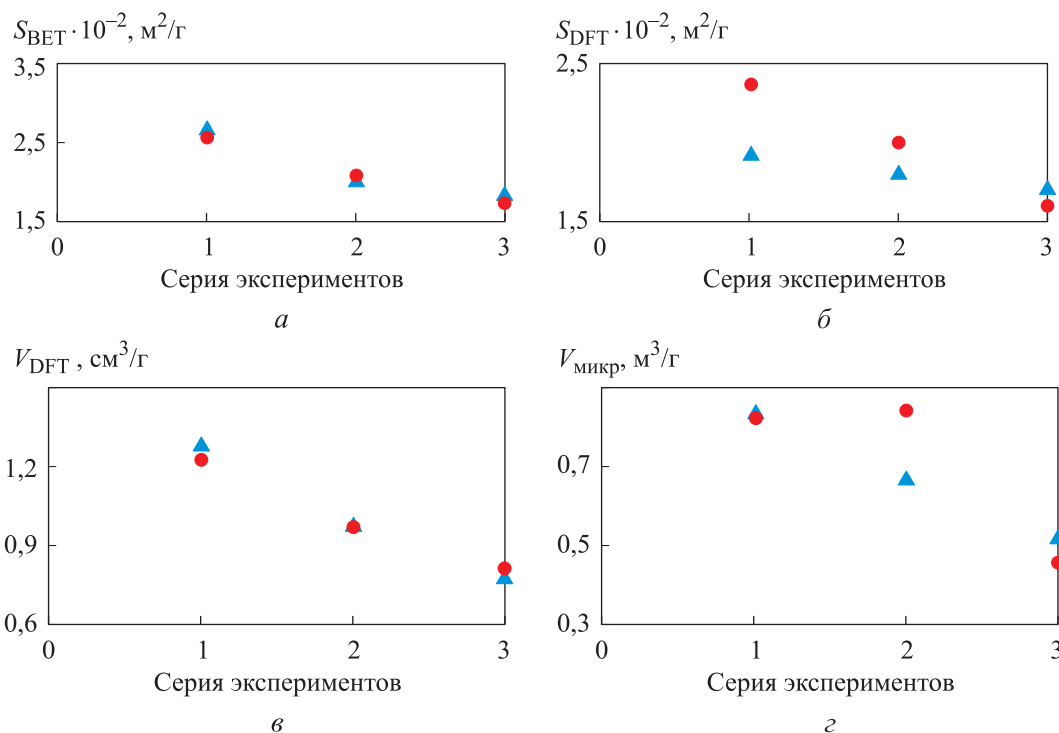


Рис. 2. Усредненные значения параметров активированного углеродного материала для разных серий экспериментов при подаче инертного газа $Q = 1,0$ (▲) и $1,3$ л/мин (●): а и б — удельных поверхностей S_{BET} и S_{DFT} ; в — удельного объема пор V_{DFT} ; г — объема микропор $V_{микро}$

понентов привело к значительному ухудшению характеристик получаемого материала: удельных поверхностей и объема пор (см. рис. 2).

Основным различием серий являлось увеличение массы реакционной смеси на единицу площади контакта фаз. Таким образом, получено экспериментальное подтверждение основной из особенностей реакции Будуара: активное протекание по границе разделения фаз и явная недостаточность естественного перемешивания активируемой реакционной смеси, что хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [24–26].

При этом наблюдается некоторая стабилизация получаемых параметров активируемых материалов для второй и третьей серий, что может свидетельствовать о достижении какого-то равновесия между режимными параметрами, конструктивными элементами и исходным сырьем. Следовательно, при проведении дополнительных исследований можно получить зависимости для полноценных расчетов параметров оборудования с целью реализации такой технологии активации.

Однако картина распределения микро- и мезопор имеет различный характер. Как видно из рис. 2, в, г, при расходе аргона $Q = 1,3$ л/мин, некоторый избыток инертного газа смешиваясь с водяным паром, несколько нивелирует изменение объема реакционной смеси и, соответственно, падение эффективной удельной поверхности контакта.

Значительное снижение объема мезопор (с 70 до 50 %) происходит лишь на третьей серии экспериментов. Тогда как при расходе $Q = 1,0$ л/мин наблюдается стабильное соотношение объема микро- и мезопор, которое находится практически на одном уровне от одной серии к другой (соотношение пор $V_{\text{микро}}$ к $V_{\text{ДФТ}}$ примерно 70 %). Это можно объяснить особенностью протекающих процессов, сопровождаемых газообменом по границе раздела фаз [1, 26, 27].

Рассматривая влияние инертного газа на параметры активированного углеродного материала, можно заметить их некоторое повышение при более высоком расходе инертного газа, что указывает на более интенсивный газообмен и перемешивание газовой среды (реакционных газов, содержавших металлический калий в качестве катализатора и дополнительный активатор — водяной пар) на границе фаз [25–27].

В то же время влияние скорости продувки инертным газом на параметры активирован-

ного углеродного материала в различных источниках неоднозначно. Так, в трудах [9, 17, 34, 35] при исследовании влияния скорости продувки реакционной зоны инертным газом на параметры активируемого материала выявлено повышение эффективности с увеличением скорости потока. В работе [21] отмечено снижение качества получаемого активируемого материала при принятии за основной качественный критерий удельной поверхности и объемов микро- и мезопор. В статье [12] установлен явный экстремум при анализе зависимости параметров активируемого материала от потока инертного газа.

Но в любом случае полученные результаты показывают, что для эффективной реализации технологии высокотемпературной активации углеродного материала с использованием двух активаторов необходимо применять какие-либо устройства, обеспечивающие постоянное обновление поверхности контакта фаз. В качестве подобных конструктивных решений могут выступать перемешивающие устройства или вращение реактора целиком при наличии устройств, формирующих необходимый для эффективного протекания процесса газообмен (рис. 3) [36, 37].

Отличительной особенностью предлагаемого реактора (рис. 3, а) является наличие перемешивающего устройства с возможностью регулирования оборотов, кольцевого желоба для испарения воды или расщепления подаваемого пара и перфорированного змеевика для подачи инертного газа, обеспечивающего оптимальный контакт активируемого материала с паровоздушной смесью.

Реализация конструктивной схемы реактора активации (рис. 3, б) обеспечивает максимальную непрерывно обновляемую поверхность контакта реакционной смеси и газовой фазы за счет вращения корпуса реактора, изменения угла его наклона и наличия на его внутренней поверхности спиральных лопастей-витков. Рассмотренные конструкции реакторов учитывают все особенности технологии активации с использованием двух активаторов.

Анализируя особенности протекающих химических процессов при активации углеродного материала, а также результаты проведенных экспериментов, можно выделить ряд направлений дальнейших исследований. Это — тщательный подбор рецептур исходного карбонизата, исследование соотношения карбонизата и

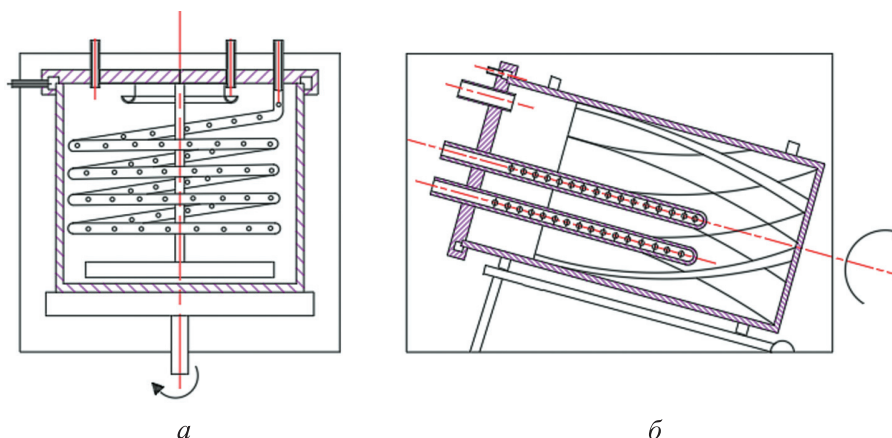


Рис. 3. Схемы реакторов для реализации процесса активации с использованием двух активаторов: а — с перемешивающим устройством; б — с вращающимся корпусом

активаторов и их взаимного влияния (по отношению к карбонизату и друг к другу), расхода инертного газа, оптимизация продолжительности процесса активации и возможность совмещения ее некоторых этапов, что должно значительно снизить неопределенность и повысить эффективность такой технологии и применяемого оборудования.

Выводы

1. Проведенные исследования позволили экспериментально подтвердить некоторые особенности протекания процесса высокотемпературной активации с использованием синергетического эффекта от применения двух активаторов.

2. Установлена критическая зависимость между массой активируемого углеродного материала, объемом подаваемого инертного газа и удельной поверхностью контакта фаз, определяемой используемым технологическим оборудованием.

3. Предложены конструкции реакторов активации, реализующие такую технологию с учетом особенностей ее протекания.

4. Проведены диагностические исследования характеристик активированного углеродного материала, и установлена потенциальная возможность адаптации закономерностей данного процесса к рекомендациям для проектирования промышленного оборудования, опираясь на научно обоснованные и экспериментально подтвержденные результаты исследований.

Литература

- [1] Фенелонов В.Б. *Пористый углерод*. Новосибирск, Институт катализа СО РАН, 1995. 513 с.
- [2] Мищенко С.В., Ткачев А.Г. *Углеродные наноматериалы. Производство свойство применение*. Москва, Машиностроение, 2008. 320 с.
- [3] Мухин В.М., Клушин В.Н. *Производство и применение углеродных адсорбентов*. Москва, РХТУ, 2012. 305 с.
- [4] Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. *Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок*. Москва, Спектр, 2013. 152 с.
- [5] Jorda-Beneyto M., Suarez-Garcia F., Lozano-Castell D. et al. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 2, pp. 293–303, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.09.022>
- [6] Carvalho A.P., Cardoso B., Pires J. et al. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 14, pp. 2873–2876, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00323-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00323-3)
- [7] Yoon S.H., Lim S., Song Y. et al. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 8–9, pp. 1723–1729, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.006>
- [8] Lee S.M., Lee S.C., Jung J.H. et al. Pore characterization of multi-walled carbon nanotubes modified by KOH. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 416, no. 4–6, pp. 251–255, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.107>

- [9] Jimenez V., Sanchez P., Valverde J.L. et al. Influence of the activating agent and the inert gas (type and flow) used in an activation process for the porosity development of carbon nanofibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 336, no. 2, pp. 712–722, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.017>
- [10] Lozano-Castello D., Calo J.M., Cazorla-Amoros D. et al. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 13, pp. 2529–2536, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.021>
- [11] Popova A.A., Shubin I.N. Apparatus and technological design of the production process of activated highly porous carbon material. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 1942, art. 012025, doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012025>
- [12] Попова А.А., Шубин И.Н. Исследование влияния технологических параметров на аппаратное оформление процесса производства активированного углеродного материала. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*, 2022, № 1, с. 20–30, doi: <http://dx.doi.org/10.18698/0536-1044-2022-1-20-30>
- [13] Popova A.A., Aliev R.E., Shubin I.N. Features of nanoporous carbon material synthesis. *Advanced Materials and Technologies*, 2020, no. 3, pp. 28–32.
- [14] Benaddi H., Bandoz T.J., Jagiello J. et al. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 5, pp. 669–674, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00134-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00134-7)
- [15] Zheng Z., Gao Q. Hierarchical porous carbons prepared by an easy one-step carbonization and activation of phenol-formaldehyde resins with high performance for supercapacitors. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1615–1619, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.010>
- [16] Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П. и др. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы. *Журнал Сибирского федерального университета. Сер. Химия*, 2014, т. 7, № 1, с. 42–53.
- [17] Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, vol. 160, pp. 607–614, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80078-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80078-4)
- [18] Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T. et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 4, pp. 786–795, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.005>
- [19] Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. et al. High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation. *Carbon*, 2002, vol. 40, no. 9, pp. 1614–1617, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00134-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00134-3)
- [20] Попова А.А., Шубин И.Н. Исследование технологических параметров активации, влияющих на характеристики нанопористого углеродного материала. *Материаловедение*, 2022, № 11, с. 3–8.
- [21] Niu J.J., Nong J. Effect of temperature on chemical activation of carbon nanotubes. *Solid State Sci.*, 2008, vol. 10, no. 9, pp. 1189–1193, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.016>
- [22] Volkovich Y., Sosenkin V., Rychagov A. et al. Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: possible application in supercapacitors. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2021, vol. 319, art. 111063, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111063>
- [23] Kopac T., Erdogan F.O. Temperature and alkaline hydroxide treatment effects on hydrogen sorption characteristics of multi-walled carbon nanotube-graphite mixture. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2009, vol. 15, no. 5, pp. 730–735, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.054>
- [24] Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 1, pp. 24–36, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>
- [25] Xiao Z., Yang Z., Nie H. et al. Porous carbon nanotubes etched by water steam for high-rate large-capacity lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 23, pp. 8683–8689, doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA00630E>
- [26] Dong W., Xia W., Xie K. et al. Synergistic effect of potassium hydroxide and steam co-treatment on the functionalization of carbon nanotubes applied as basic support in the Pd-catalyzed liquid-phase oxidation of ethanol. *Carbon*, 2017, vol. 121, pp. 452–462, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.019>

- [27] Попова А.А., Шубин И.Н. Исследование процесса высокотемпературной щелочной активации углеродного материала с дополнительным воздействием водяным паром. *Вестник ГГТУ*, 2022, т. 28, № 3, с. 476–486, doi: <https://doi.org/10.17277/vestnik.2022.03>, pp. 476–486
- [28] Попова А.А., Шубин И.Н. Анализ влияния режимных параметров процесса высокотемпературной химической активации на конструкционный материал оборудования. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*, 2022, № 8, с. 24–32, doi: <https://doi.org/10.18698/0536-1044-2022-8-24-32>
- [29] Кольман-Иванов Э.Э., ред. *Машины химических производств. Атлас конструкций*. Москва, Машиностроение, 1981. 118 с.
- [30] Першин В.Ф. *Машины барабанного типа. Основы теории, расчета и конструирования*. Воронеж, Изд-во ВГУ, 1990. 168 с.
- [31] Тимонин А.С. и др. *Машины и аппараты химических производств*. Калуга, Ноосфера, 2016. 856 с.
- [32] Штербачек З., Тауск П. *Перемешивание в химической промышленности*. Ленинград, ГХИ, 1963. 416 с.
- [33] Годес О.М., Цитович О.Б. *Аппараты с кипящим зернистым слоем*. Ленинград, Химия, 1981. 296 с.
- [34] Jimenez V., Diaz J.A., Sanchez P. et al. Influence of the activation conditions on the porosity development of herringbone carbon nanofibers. *Chem. Eng. J.*, 2009, vol. 155, no. 3, pp. 931–940, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.035>
- [35] Jiang Q., Zhao Y. Effects of activation conditions on BET specific surface area of activated carbon nanotubes. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, vol. 76, no. 1–3, pp. 215–219, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.020>
- [36] Ткачев А.Г., Попова А.А., Шубин И.Н. *Реактор для активации микро- и мезопористого углеродного материала*. Патент РФ 2768879 Заявл. 09.04.2021, опубл. 25.03.2022.
- [37] Ткачев А.Г., Попова А.А., Шубин И.Н. *Реактор для синтеза активированного углеродного материала*. Патент РФ 2780200. Заявл. 27.09.2021, опубл. 20.09.2022.

References

- [1] Fenelonov V.B. *Poristyy uglerod* [Porous carbon]. Novosibirsk, Institut kataliza SO RAN Publ., 1995. 513 p. (In Russ.).
- [2] Mishchenko S.V., Tkachev A.G. *Uglerodnye nanomaterialy. Proizvodstvo svoystvo primeneniye* [Carbon nanomaterials. Production, properties, application]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2008. 320 p. (In Russ.).
- [3] Mukhin V.M., Klushin V.N. *Proizvodstvo i primeneniye uglerodnykh adsorbentov* [Production and application of carbon adsorbents]. Moscow, RKhTU Publ., 2012. 305 p. (In Russ.).
- [4] Dyachkova T.P., Tkachev A.G. *Metody funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanotrubok* [Methods for functionalization and modification of carbon nanotubes]. Moscow, Spektr Publ., 2013. 152 p. (In Russ.).
- [5] Jorda-Beneyto M., Suarez-Garcia F., Lozano-Castell D. et al. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 2, pp. 293–303, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.09.022>
- [6] Carvalho A.P., Cardoso B., Pires J. et al. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 14, pp. 2873–2876, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00323-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00323-3)
- [7] Yoon S.H., Lim S., Song Y. et al. KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 8–9, pp. 1723–1729, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.006>
- [8] Lee S.M., Lee S.C., Jung J.H. et al. Pore characterization of multi-walled carbon nanotubes modified by KOH. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, vol. 416, no. 4–6, pp. 251–255, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.107>
- [9] Jimenez V., Sanchez P., Valverde J.L. et al. Influence of the activating agent and the inert gas (type and flow) used in an activation process for the porosity development of carbon nanofibers. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, vol. 336, no. 2, pp. 712–722, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.017>

- [10] Lozano-Castello D., Calo J.M., Cazorla-Amoros D. et al. Carbon activation with KOH as explored by temperature programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 13, pp. 2529–2536, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.08.021>
- [11] Popova A.A., Shubin I.N. Apparatus and technological design of the production process of activated highly porous carbon material. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 1942, art. 012025, doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012025>
- [12] Popova A.A., Shubin I.N. Analysis of the factors affecting the instrumentation of the technological process of the activated carbon material production. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Mashinostroenie* [BMSTU Journal of Mechanical Engineering], 2022, no. 1, pp. 20–30, doi: <http://dx.doi.org/10.18698/0536-1044-2022-1-20-30> (in Russ.).
- [13] Popova A.A., Aliev R.E., Shubin I.N. Features of nanoporous carbon material synthesis. *Advanced Materials and Technologies*, 2020, no. 3, pp. 28–32.
- [14] Benaddi H., Bandoz T.J., Jagiello J. et al. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 5, pp. 669–674, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00134-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00134-7)
- [15] Zheng Z., Gao Q. Hierarchical porous carbons prepared by an easy one-step carbonization and activation of phenol-formaldehyde resins with high performance for supercapacitors. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1615–1619, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.010>
- [16] Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P. et al. Synthesis of carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Ser. Khimiya* [Journal of Siberian Federal University. Chemistry], 2014, vol. 7, no. 1, pp. 42–53. (In Russ.).
- [17] Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2007, vol. 160, pp. 607–614, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80078-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80078-4)
- [18] Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T. et al. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 4, pp. 786–795, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.005>
- [19] Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. et al. High surface area carbon nanotubes prepared by chemical activation. *Carbon*, 2002, vol. 40, no. 9, pp. 1614–1617, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00134-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00134-3)
- [20] Popova A.A., Shubin I.N. Study of technological parameters of activation, effecting on characteristics of nanoporous carbon material. *Materialovedenie*, 2022, no. 11, pp. 3–8. (In Russ.).
- [21] Niu J.J., Nong J. Effect of temperature on chemical activation of carbon nanotubes. *Solid State Sci.*, 2008, vol. 10, no. 9, pp. 1189–1193, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.016>
- [22] Volkovich Y., Sosenkin V., Rychagov A. et al. Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: possible application in supercapacitors. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2021, vol. 319, art. 111063, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111063>
- [23] Kopac T., Erdogan F.O. Temperature and alkaline hydroxide treatment effects on hydrogen sorption characteristics of multi-walled carbon nanotube–graphite mixture. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2009, vol. 15, no. 5, pp. 730–735, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.054>
- [24] Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 1, pp. 24–36, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>
- [25] Xiao Z., Yang Z., Nie H. et al. Porous carbon nanotubes etched by water steam for high-rate large-capacity lithium-sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 23, pp. 8683–8689, doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA00630E>
- [26] Dong W., Xia W., Xie K. et al. Synergistic effect of potassium hydroxide and steam co-treatment on the functionalization of carbon nanotubes applied as basic support in the Pd-catalyzed liquid-phase oxidation of ethanol. *Carbon*, 2017, vol. 121, pp. 452–462, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.019>
- [27] Popova A.A., Shubin I.N. Investigation of the process of high-temperature alkaline activation of carbon material with additional action of water vapor. *Vestnik TGTU* [Transactions

- of the TSTU], 2022, vol. 28, no. 3, pp. 476–486, doi: <https://doi.org/10.17277/vestnik.2022.03.pp.476-486> (in Russ.).
- [28] Popova A.A., Shubin I.N. Analysis of the effect of regime parameters of high-temperature chemical activation process on the structural material of the equipment. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Mashinostroenie* [BMSTU Journal of Mechanical Engineering], 2022, no. 8, pp. 24–32, doi: <https://doi.org/10.18698/0536-1044-2022-8-24-32> (in Russ.).
- [29] Kolman-Ivanov E.E., ed. *Mashiny khimicheskikh proizvodstv. Atlas konstruksiy* [Chemical production machines. Atlas of designs]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1981. 118 p. (In Russ.).
- [30] Pershin V.F. *Mashiny barabannogo tipa. Osnovy teorii, rascheta i konstruirovaniya* [Machines of drum type. Basics of theory, calculation and design]. Voronezh, Izd-vo VGU Publ., 1990. 168 p. (In Russ.).
- [31] Timonin A.S. et al. *Mashiny i apparaty khimicheskikh proizvodstv* [Machines and devices of chemical production]. Kaluga, Noosfera Publ., 2016. 856 p. (In Russ.).
- [32] Stěrbáček Z., Tausk P. *Míchání v chemickém průmyslu*. Praha, SNTL. 330 p. (Russ. ed.: *Peremeshivanie v khimicheskoy promyshlennosti*. Leningrad, GKHI Publ., 1963. 416 p.)
- [33] Todes O.M., Tsitovich O.B. *Apparaty s kipyashchim zernistym sloem* [Apparatuses with fluidized granular layer]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 296 p. (In Russ.).
- [34] Jimenez V., Diaz J.A., Sanchez P. et al. Influence of the activation conditions on the porosity development of herringbone carbon nanofibers. *Chem. Eng. J.*, 2009, vol. 155, no. 3, pp. 931–940, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.035>
- [35] Jiang Q., Zhao Y. Effects of activation conditions on BET specific surface area of activated carbon nanotubes. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, vol. 76, no. 1–3, pp. 215–219, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.08.020>
- [36] Tkachev A.G., Popova A.A., Shubin I.N. *Reaktor dlya aktivatsii mikro- i mezoporistogo uglerodnogo materiala* [Reactor for activating a micro- and mesoporous carbon material]. Patent RU 2768879 Appl. 09.04.2021, publ. 25.03.2022. (In Russ.).
- [37] Tkachev A.G., Popova A.A., Shubin I.N. *Reaktor dlya sinteza aktivirovannogo uglerodnogo materiala* [Reactor for synthesising an activated carbon material]. Patent RU 2780200. Appl. 27.09.2021, publ. 20.09.2022. (In Russ.).

Статья поступила в редакцию 06.02.2023

Информация об авторах

Шубин Игорь Николаевич — кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов». ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» (392000, Тамбов, Российская Федерация, ул. Советская, д. 106, e-mail: i.shubin77@yandex.ru).

ПОПОВА Алёна Алексеевна — кандидат технических наук, менеджер по корпоративной социальной ответственности департамента по корпоративным коммуникациям. АО «ПРОГРЕСС» (550000, Липецк, Российская Федерация, ул. Ангарская, д. 2, e-mail: alyona.popova.93@list.ru).

Information about the authors

SHUBIN Igor Nikolaevich — Candidate of Science (Eng.), Associate Professor, Department of Equipment and Technology for the Production of Nanoproducts. Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Tambov State Technical University (392000, Tambov, Russian Federation, Sovetskaya St., Bldg. 106, e-mail: i.shubin77@yandex.ru).

POPOVA Alyona Alekseevna — Candidate of Science (Eng.), Corporate Social Responsibility Manager, Corporate Communications Department. PROGRESS JSC (550000, Lipetsk, Russian Federation, Angarskaya St., Bldg. 2, e-mail: alyona.popova.93@list.ru).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Шубин И.Н., Попова А.А. Анализ особенностей аппаратурно-технологического оформления процесса высокотемпературной активации углеродного материала. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*, 2023, № 8, с. 68–77, doi: [10.18698/0536-1044-2023-8-68-77](https://doi.org/10.18698/0536-1044-2023-8-68-77)

Please cite this article in English as:

Shubin I.N., Popova A.A. Analysis of the features of the hardware and technological design of the process of high-temperature activation of carbon material. *BMSTU Journal of Mechanical Engineering*, 2023, no. 8, pp. 68–77, doi: [10.18698/0536-1044-2023-8-68-77](https://doi.org/10.18698/0536-1044-2023-8-68-77)