

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ АКТИВАЦИИ НЕФТЯНОГО КОКСА ФОСФОГИПСОМ

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)

Приведены основные сравнительные характеристики сорбентов, полученных путем химической активации нефтяного кокса фосфогипсом, в т.ч. с применением полимерного вяжущего материала. Проанализированы свойства сорбентов на основе активированного фосфогипсом нефтяного кокса для очистки технической воды. Предложены схема получения сорбентов на основе активированного фосфогипсом нефтяного кокса с полимерным связующим, а также схема использования дробленого кокса при очистке промышленных стоков НПЗ от нефти и механических примесей.

Ключевые слова: нефтяной кокс, кокс, фосфогипс, полимерный вяжущий материал, активация, сорбент, вода, очистка, промышленные стоки, НПЗ, нефть, механические примеси.

Введение. В настоящее время актуальной задачей является поиск путей рационального использования сернистого нефтяного кокса и получение из него продуктов с высокой добавленной стоимостью. Одними из таких продуктов могут быть сорбенты. Так, известно, что нефтяной кокс может использоваться для получения углеродных сорбентов методом парогазовой активации^{1,2,3} либо методом химической активации⁴ [1–3].

Процесс получения активированных углей химической активацией из нефтяного кокса сводится к частичной декарбонизации с выделением оксидов углерода. В качестве активирующих агентов могут применяться различные кислоты, щелочи и соли⁴, способные вступать в окислительно-восстановительные реакции с углеродом кокса.

В связи с этим предполагается, что в качестве активаторов сорбентов на основе нефтяного кокса потенциально возможно использовать отходы производства минеральных удобрений, например, фосфогипс. При взаимодействии фосфогипса с углеродом кокса при температуре 900 °С происходит образование сульфида кальция и CO₂ [4].

Цель проведенных исследований – определение возможности получения сорбентов путем активации кокса фосфогипсом и оценка эффективности использования его при очистке воды.

Исследовательская часть. Исходный дробленый нефтяной кокс (с размером частиц от 1,25 до 0,05 мм) и его смесь с фосфогипсом (размер частиц менее 0,05 мм) в количестве 10% масс. подвергались термической обработке в течение 2 ч в закрытом тигле, помещенном в муфельную печь, при (900±5) °С. Затем для полученных образцов определяли адсорбционные характеристики при помощи порометра BELSORP MAX (Япония). Свойства использованного в работе фосфогипса представлены в таблице 1.

Таблица 1. – Свойства фосфогипса

| Наименование показателя | Значение |
|---|----------|
| Водородный показатель (рН) 10 % водного раствора | 4,73 |
| Массовая доля общих фосфатов на сухое вещество, % масс. | 1,03 |
| Массовая доля водорастворимых фосфатов на сухое вещество, % масс. | 0,13 |
| Массовая доля общего фтора на сухое вещество, % масс. | 0,32 |
| Массовая доля водорастворимого фтора на сухое вещество, % масс. | 0,020 |
| Массовая доля сульфата кальция на сухое вещество, % масс. | 98,16 |
| Массовая доля кальция СаО на сухое вещество, % масс. | 40,01 |
| Массовая доля сульфатной серы (SO ₄), % масс. | 58,15 |
| Массовая доля общей воды (сушка при (400±1)°С), % масс. | 36,22 |
| Насыпная плотность (сушка при (160±1)°С), кг/м ³ | 848,7 |

¹ Юхно Д.С., Ермак А.А. Комплексная переработка высокосернистого нефтяного кокса // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: материалы V Всерос. науч. конф. / Иваново (30 июня – 2 июля 2021 г.). – Иваново: ФГБОУ ВО, 2021. – С. 198–201.

² Тагиров М.А. Технология получения активированного углеродного материала на основе нефтяного кокса: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. – Уфа, 2014. – 110 л.

³ Способ определения времени активации поверхности нефтяного кокса: пат. RU 2011120526 / М.А. Тагиров, Б.С. Жирнов, В.А. Будник, Е.В. Гостьков. – Оpubл. 27.12.2012.

⁴ Баширов И.И. Получение формованного углеродного адсорбента из нефтяного сырья методами паровой и щелочной активации: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. – Уфа, 2016. – 121 л.

В качестве адсорбтива использовался CO_2 при температуре 298 К. Изотермы адсорбции (ADS) и десорбции (DES) исследуемых образцов до и после термообработки представлены на рисунке 1.

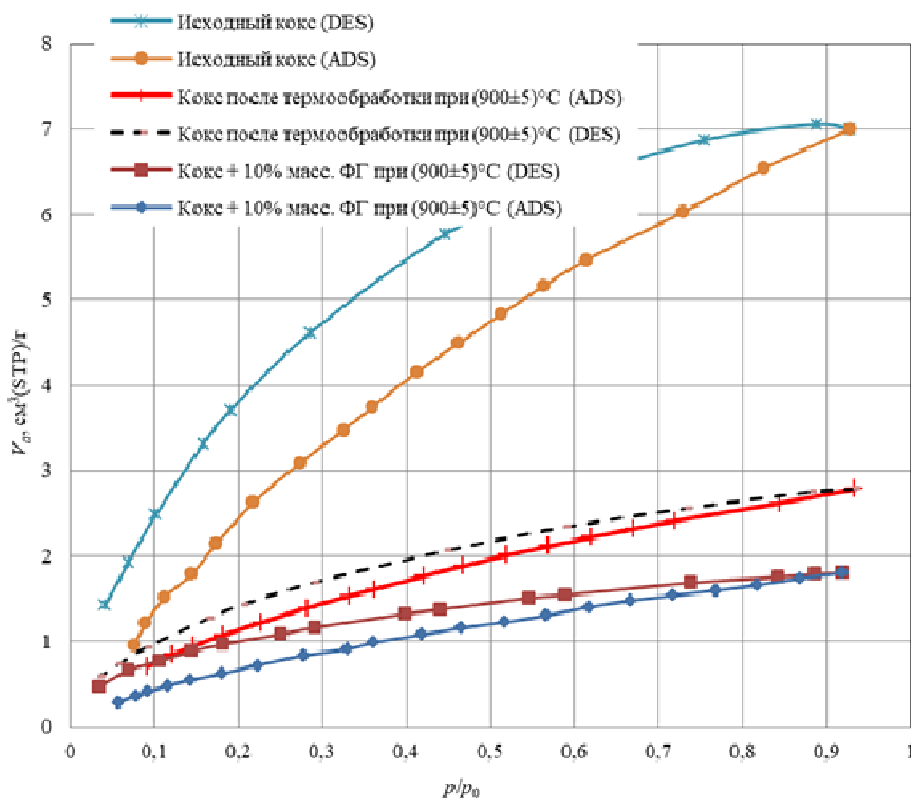


Рисунок 1. – Изотермы адсорбции (ADS) и десорбции (DES) образцов исходного дробленого кокса до и после термообработки с добавлением фосфогипса (ФГ)

Из рисунка 1 видно, что присутствие фосфогипса при термообработке кокса приводит к уменьшению объема адсорбированного CO_2 на 1 г исследуемого образца. При этом резко снижается удельная площадь поверхности и суммарный объем пор образца кокса (таблица 2).

Таблица 2. – Характеристики поверхности образцов дробленого нефтяного кокса с и без добавления фосфогипса

| Показатель | Значение для образцов | | |
|---|-----------------------|--|---------------------|
| | Исходный кокс | После термообработки 2 ч при (900 ± 5) °C | |
| | | кокс | кокс + 10% масс. ФГ |
| Удельная площадь поверхности по методу ВЕТ, $\text{м}^2/\text{г}$ | 17,715 | 6,4927 | 4,1145 |
| Суммарный объем пор по методу ВЕТ, $\text{мм}^3/\text{г}$ | 19,274 | 7,6654 | 4,959 |
| Средний диаметр пор по методу ВЕТ, нм | 4,3520 | 4,7224 | 4,8211 |
| Константа С в уравнении ВЕТ | 6,0265 | 15,586 | 11,285 |
| Удельная площадь поверхности по методу Ленгмюра, $\text{м}^2/\text{г}$ | 84,533 | 24,282 | 16,53 |
| Константа адсорбционного равновесия – отношение констант скорости адсорбции/десорбции | 0,0098 | 0,0187 | 0,0161 |
| Потенциальная энергия адсорбции по методу ДА (метод Дубинина–Астахова), Дж/моль | 3,1974 | 4,1742 | 3,8042 |
| Потеря массы при термообработке, % масс. | – | 12,4 | 22,96 |

Средний диаметр пор, определенный по методу ВЕТ, при термообработке образцов в присутствии фосфогипса снижается. При этом уменьшаются потенциальная энергия адсорбции CO_2 , рассчитанная по методу Дубинина–Астахова, и коэффициент С в уравнении ВЕТ, т.е. отношение констант адсорбционного равновесия адсорбата в первом слое и его константы конденсации.

Снижение удельной поверхности образцов дробленого кокса в присутствии порошкообразного фосфогипса можно объяснить закупоркой пор, содержащихся в коксе, продуктами взаимодействия компонентов фосфогипса с коксом, например, сульфидом кальция.

Для более тесного контакта нефтяного кокса с фосфогипсом при совместной термообработке их необходимо измельчить и подвергнуть прессованию. Однако, как показали исследования, при прессовании измельченного кокса (фракция менее 0,05 мм) с просушенным при $(105 \pm 1)^\circ\text{C}$ фосфогипсом под давлением в 4 МПа при помощи лабораторного гидравлического пресса получают хрупкие образцы, легко разрушающиеся при незначительном механическом воздействии. В связи с этим при формировании образцов в качестве вяжущего материала были использованы бытовые полимерные отходы.

Формование образцов проводилось следующим образом. Навески образца кокса, фосфогипса и вяжущего (в количестве 30% масс. на образец) смешивались при температуре $270\text{--}300^\circ\text{C}$ до однородного состояния и прессовались в горячем состоянии при помощи лабораторного гидравлического пресса не менее 5 мин при давлении 4 МПа. В результате были получены образцы в виде таблеток диаметром 50 мм и толщиной около 3–5 мм. Затем приготовленные образцы подвергались термообработке в муфельной печи при $(600 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. После этого их измельчили и исследовали при помощи порометра BELSORP MAX. В качестве адсорбтива использовался CO_2 при температуре 298 К. В процессе термообработки у всех образцов с полимерным вяжущим материалом увеличивается объем пор и удельная поверхность. При этом зависимость изменения удельной поверхности образцов от увеличения содержания в них фосфогипса носила экстремальный характер (рисунок 2).

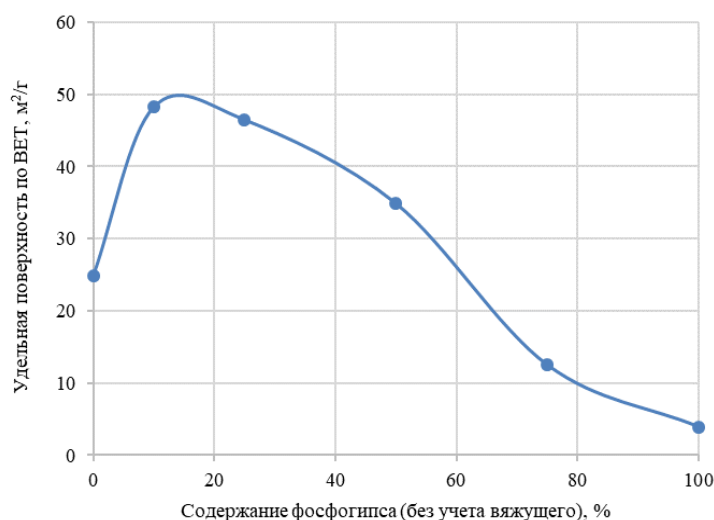
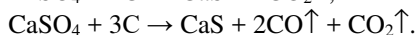
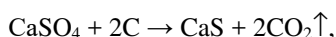


Рисунок 2. – Влияние содержания фосфогипса на удельную поверхность образцов после термообработки

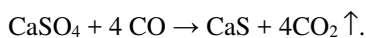
Добавка фосфогипса к нефтяному коксу в количестве от 10 до 25% масс. позволяет при термообработке увеличить удельную поверхность образца примерно в 2 раза. Потеря массы образцов при термообработке составила от 31 до 35% масс., т.е. превышает содержание вяжущего в смеси. С учетом того, что образцы после термообработки самопроизвольно не разрушаются, значит, термическому разложению подвергается не только полимерное вяжущее, но и кокс. Вероятно, за счет взаимодействия с продуктами термодеструкции вяжущего.

Изучение процесса очистки воды с использованием активированного фосфогипсом нефтяного кокса без какой-либо дополнительной обработки показало, что в активированном таким способом коксе содержатся водорастворимые соли, которые, переходя в воду, ухудшают ее качество. Сразу после пропускания воды через слой адсорбента фильтрат прозрачный. Однако примерно через сутки он приобретает светло-желтый оттенок и характерный запах сероводорода. При этом раствор становится слабощелочным.

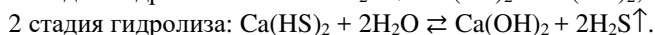
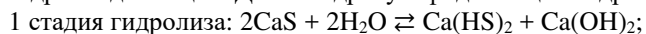
Полученные результаты можно объяснить переходом в фильтрат солей, образующихся в процессе активации кокса фосфогипсом, с последующим их гидролизом. Например, при активации кокса фосфогипсом при температуре 900°C могут протекать следующие реакции:



С монооксидом углерода сульфат кальция реагирует при температуре $600\text{--}800^\circ\text{C}$ по реакции



Сульфид кальция (CaS) малорастворим в воде. При температуре 0°C он образует в воде насыщенный раствор с концентрацией 0,13% масс. и медленно гидролизует [5]. На первой стадии образуется гидросульфид и гидроксид кальция. Далее гидросульфид кальция гидролизует до гидроксида кальция и сероводорода:



В результате гидролиза образуются гидроксид-ионы (ОН⁻), поэтому раствор приобретает щелочную среду с pH > 7. С повышением температуры растворимость сульфида кальция в воде увеличивается.

В связи с вышесказанным для удаления водорастворимых солей из активированного фосфогипсом кокса был использован следующий метод. Образец активированного фосфогипсом кокса заливали 1% масс. раствором HCl и кипятили в течение 1 ч. Затем раствор сливали и промывали образец 10-кратным объемом дистиллированной воды до нейтральной реакции. Промытый образец сушили при температуре (105±1) °С в течение 1 ч. О полноте удаления водорастворимых веществ судили по изменению содержания солей в суспензии полученного образца в дистиллированной воде при помощи TDS-метра ИК-01. После промывки удельная поверхность активированного 10% масс. фосфогипса кокса увеличилась на 17 м²/г.

Исследования показали, что формованный измельченный кокс, активированный фосфогипсом, после удаления водорастворимых солей может быть использован в качестве адсорбента при очистке технической воды, загрязненной нефтью и нефтепродуктами.

Так, при пропускании 1% об. эмульсии нефти в воде через образцы активированного дробленого кокса и кокса, активированного фосфогипсом, содержание солей в фильтратах при увеличении кратности воды с нефтью к активированному коксу вначале снижается, а затем стабилизируется на уровне, близком к исходному содержанию солей в воде (рисунок 3). Мутность фильтратов также вначале снижается, а затем увеличивается (рисунок 4). Мутность фильтратов определялась в единицах NTU (nephelometric turbidity units) согласно ГОСТ ISO 7027 при помощи мутномера LOVIBOND TB 300 IR.

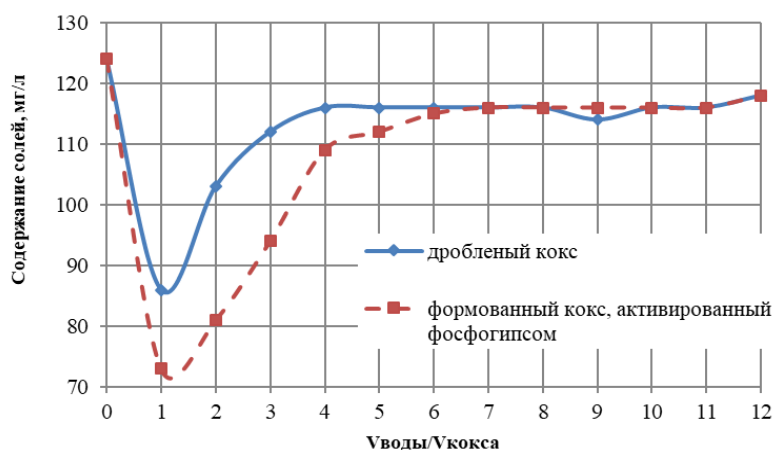


Рисунок 3. – Изменение содержания солей (TDS) в воде с увеличением объемной кратности воды с нефтью, пропущенной через образцы активированного кокса

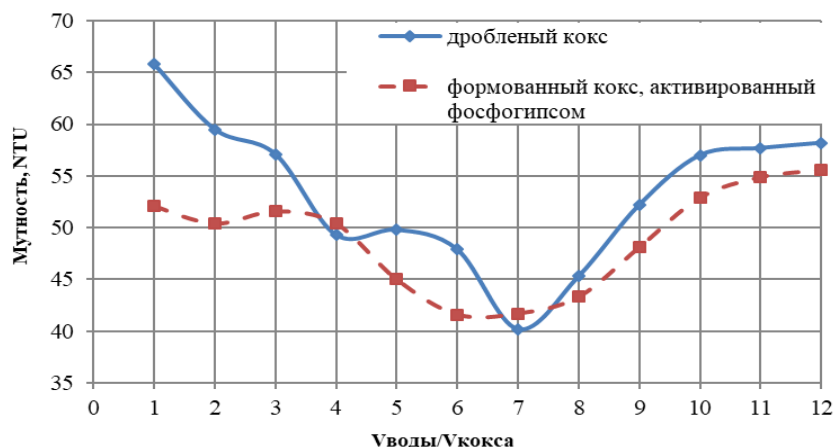


Рисунок 4. – Изменение мутности очищенной воды в единицах NTU с увеличением объемной кратности воды с нефтью, пропущенной через образцы активированного кокса

Установлено, что активированный фосфогипсом нефтяной кокс является более эффективным адсорбентом при очистке воды, чем активированный дробленый кокс. Принципиальная блок-схема получения адсорбента

та на основе измельченного нефтяного кокса, активированного фосфогипсом и формованного при помощи полимерных отходов, представлена на рисунке 5.

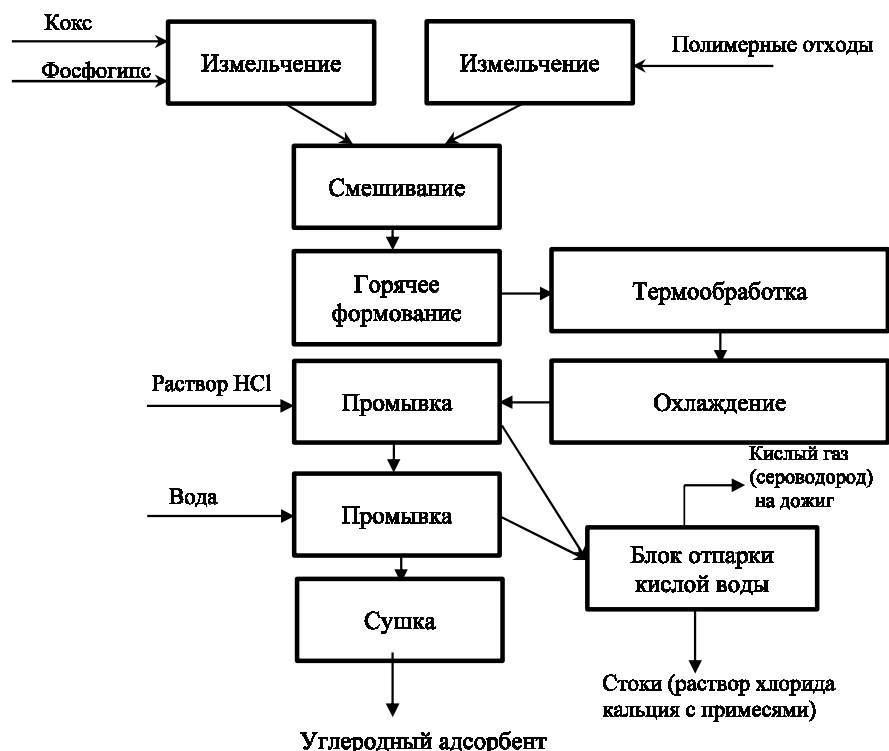


Рисунок 5. – Принципиальная блок-схема получения адсорбента на основе измельченного нефтяного кокса, активированного фосфогипсом и формованного полимерным вяжущим материалом

Заключение. Фосфогипс при его совместной термообработке с нефтяным коксом является достаточно результативным активирующим агентом, эффективность действия которого зависит от степени контакта компонентов, содержания фосфогипса в смеси и условий проведения термообработки. Полученный сорбент может быть использован для очистки воды, однако, для удаления образующегося при активации сульфида кальция и других водорастворимых солей необходимы его промывка раствором соляной кислоты, водой и сушка. Дробленый нефтяной кокс и формованный с использованием полимерного вяжущего кокс, активированный фосфогипсом, в процессе их совместной термообработки после удаления водорастворимых солей могут быть использованы при очистке промышленных стоков НПЗ от нефти и механических примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Кугатов П.В., Жирнов Б.С. Формованный углеродный адсорбент на основе активированного гидроксидом калия нефтяного кокса // *Химия и технология топлив и масел*. – 2020. – № 3. – С. 22–25.
3. Исследование возможности переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в углеродные сорбенты / Е.А. Фарберова, А.С. Максимов, А.С. Ширкунов и др. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2021. – Т. 64, № 4. – С. 92–99.
4. Сусликов А.В., Жирнов Б.С., Муртазин Ф.Р. Исследование кинетических закономерностей взаимодействия нефтяного кокса с фосфогипсом до сульфида кальция // *Химия и технология топлив и масел*. – 2021. – № 3. – С. 32–35.
5. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия. – Т. 2: Химия переходных элементов: учеб. / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо и др. – 2004. – 368 с.

REFERENCES

1. Kugatov, P.V., Kusaliev, A.V. & Zhirnov, B.S. (2019). Poluchenie uglerodnogo adsorbenta na osnove syrogo neftyanogo koksa putem sovmestnoi karbonizatsii s gidroksidom kaliya [Preparation of a carbon adsorbent based on raw petroleum coke by joint carbonization with potassium hydroxide]. *Koks i khimiya [Coke and chemistry]*, (1), 23–28. (In Russ., abstr. in Engl.)
2. Kugatov, P.V. & Zhirnov, B.S. (2020). Formovannyi uglerodnyi adsorbent na osnove aktivirovannogo gidroksidom kaliya neftya-nogo koksa [Molded carbon adsorbent based on petroleum coke activated by potassium hydroxide]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel [Chemistry and technology of fuels and oils]*, (3), 22–25. (In Russ., abstr. in Engl.)

3. Farberova, E.A., Maksimov, A.S., Shirkunov, A.S., Ryabov, V.G., Tingaeva, E.A. & Strelkov, V.A. (2021). Issledovanie vozmozhnosti pererabotki nefryanogo koksa s povyshennym sodержaniem letuchikh veshchestv v uglerodnye sorbenty [Investigation of the possibility of processing petroleum coke with an increased content of volatile substances into carbon sorbents]. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [ChemChemTech]*, 64(4), 92–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6331 (In Russ., abstr. in Engl.)
4. Suslikov, A.V., Zhirnov, B.S. & Murtazin, F.R. (2021). Issledovanie kineticheskikh zakonomernostei vzaimodeistviya nefryanogo koksa s fosfogipsom do sul'fida kal'tsiya [Study of the kinetic patterns of the interaction of petroleum coke with phosphogypsum to calcium sulfide]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel [Chemistry and Technology of Fuels and Oils]*, (3), 32–35. (In Russ., abstr. in Engl.)
5. Drozdov, A.A., Zlomanov, V.P., Mazo, G.N. & Spiridonov, F.M. (2004). Т. 2: *Khimiya pere-khodnykh elementov*. In Yu.D. Tretyakova (Eds.) *Neorganicheskaya khimiya: v 3 t*. Moscow: Akademiya. (In Russ.)

Поступила 30.11.2024

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF A SORBENT OBTAINED BY ACTIVATING PETROLEUM COKE WITH PHOSPHOGYPSUM

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

The article presents major comparative characteristics of sorbents obtained by chemical activation of petroleum coke with phosphogypsum, including the use of polymer binder. The study of sorbents based on phosphogypsum-activated petroleum coke for industrial effluent treatment is presented. The article also proposes the flowchart for sorbents production on the basis of phosphogypsum-activated petroleum coke with polymer binder, as well as the flowchart for using crushed coke for refinery industrial effluent treatment from petroleum and mechanical impurities.

Keywords: *petroleum coke, coke, phosphogypsum, polymer binder, activation, sorbent, water, treatment, industrial effluent, refinery, petroleum, mechanical impurities.*