

УДК 665.777.4

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ ПРИ ПРОКАЛКЕ НЕФТЯНОГО КОКСА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

В. А. ЕМЕЛЬЯНОВА, Н. А. МАНЯК

(Представлено: канд. техн. наук, доц. А. А. ЕРМАК)

Нефтяной кокс, полученный на установке замедленного коксования нефтяных остатков, подвергнут прокалке в присутствии сульфата калия, исследовано влияние этого процесса на структурные характеристики кокса.

Введение. Углеродные сорбенты могут быть получены из разнообразного углеродсодержащего сырья – древесины, антрацита, каменного и бурого угля, торфа, а также отходов их переработки, например, лигнина, сельскохозяйственных отходов и т.д. и выпускаются промышленностью в трех различных формах: гранулированной, дробленой и порошковой. В промышленном производстве активных углей во всем мире в качестве сырья чаще всего используются каменный уголь, скорлупа кокосовых орехов и древесина, причем до 70 % сырьевой базы составляют ископаемые угли [1].

Исходные углеродсодержащие материалы, в частности уголь и кокс, обладают относительно низким значением пористости и применение их в процессах адсорбции малоэффективно. Для увеличения пористости и удельной поверхности их подвергают активации [2].

Основная часть. Для получения углеродных сорбентов, применяемых в качестве адсорбентов и носителей катализаторов, обычно используются методы физической или химической активации. Получение углеродных сорбентов с использованием физической активации включает следующие стадии: подготовка сырья (сепарация, дробление, сушка и др.); пиролиз (термообработка без доступа окислителя при температуре 550–1000 °С; активация (термообработка в присутствии окислителя, CO₂ или водяного пара при 700–1000 °С) [3].

Другой вид активации заключается в обработке угля солями, которые при высокой температуре выделяют газ-активатор (например, CO₂, O₂): карбонатами, сульфатами, нитратами, кислотами-окислителями (азотной, серной, фосфорной и др.) и горячими концентрированными растворами некоторых солей.

Медицинские активные угля за рубежом готовят, как правило, пропиткой угля-сырца растворами сульфида и сульфата калия. После пропитки уголь подвергают активации при 900 – 1000 °С. При этом протекает реакция $K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO$ [4].

Цель работы заключается в изучении влияния сульфата калия при прокалке нефтяного кокса на характеристики его поверхности и распределение пор по размерам.

Экспериментальная часть.

В качестве объекта исследований использовался нефтяной кокс процесса замедленного коксования. Гранулометрический состав: менее 1,25 мм – 24,92% масс., от 1,0 до 1,25 мм – 30,10% масс., от 1,25 до 0,50 мм – 14,48% масс., от 0,5 до 2 мм – 30,5% масс. Микроструктура исследуемого кокса оценивается в 4 баллах по ГОСТ 26132, что соответствует средневолокнистой структуре. Насыпная плотность – 782,25 кг/м³. Содержание летучих соединений по ГОСТ 55660 составляет 8,5% масс. Содержание серы, определенное на элементном анализаторе UNICUBE, составляет 4,1% масс.

Введение активатора, в качестве которого использовался сульфат калия, в образцы кокса осуществлялось путём их пропитки расчётным количеством 20% масс. водного раствора сульфата калия в течение 2-х часов. Затем образцы высушивали при температуре (105 ± 5) °С до постоянной массы и подвергались карбонизации.

Карбонизация исходного кокса и образцов с различным содержанием активатора и добавок проводилась в закрытых крышкой тиглях в муфельной печи при температуре (900 ± 5) °С в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры полученные образцы промывались на фильтре дистиллированной водой, затем разбавленным раствором серной кислоты до нейтральной реакции, а затем вновь дистиллированной водой, для удаления солей. Промытые образцы сушили при температуре (105 ± 5) °С.

Изучение характеристик поверхности и распределения пор в исследуемых образцах кокса проводилось при помощи анализатора площади поверхности и распределения пор BELSOPR MAX. Перед проведением испытаний образцы подвергались сушке и дегазации под вакуумом при температуре 160 °С в течение часа. Далее были получены изотермы адсорбции и десорбции исследуемых образцов при температуре 298 К. В качестве адсорбтива использовался углекислый газ (рисунок 1).

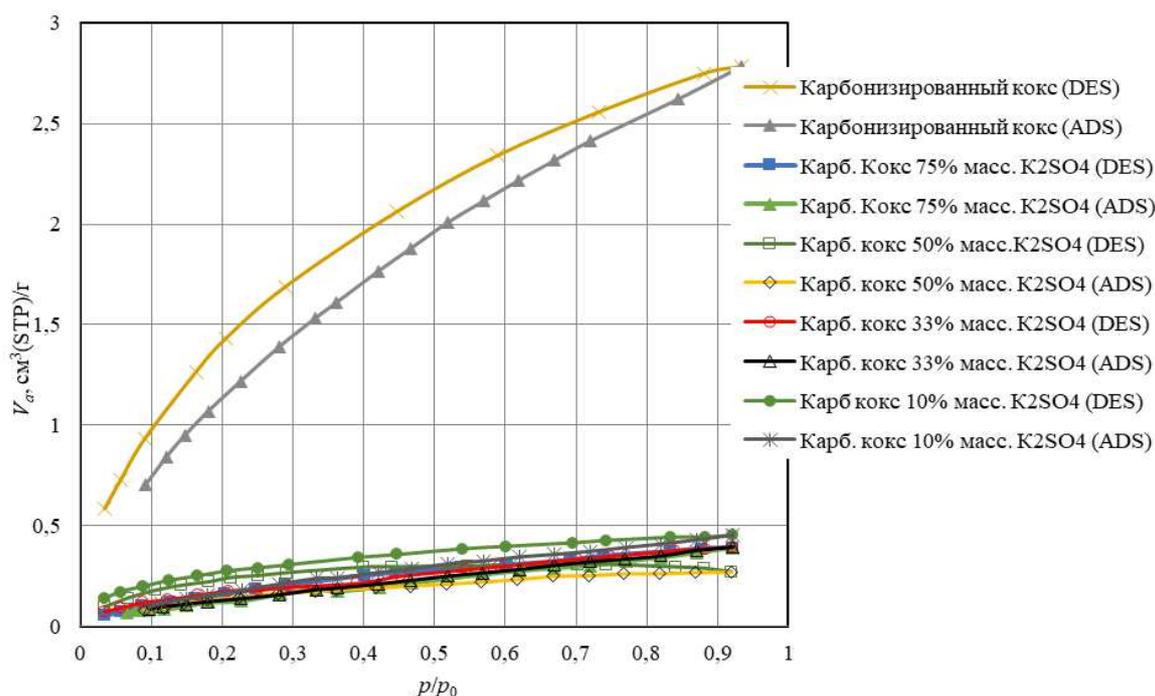


Рисунок 1. – Изотермы адсорбции (ADS) и десорбции (DES) CO₂ при температуре 298 К образцов исходного нефтяного кокса и карбонизированного нефтяного кокса без и с добавкой K₂SO₄

Полученные изотермы адсорбции/десорбции свидетельствует об относительно слабом взаимодействии CO₂ с поверхностью исследуемых образцов. Это подтверждается величиной констант адсорбционного равновесия, т.е. отношения констант скоростей адсорбции и десорбции, характеризующих прочность связи молекул адсорбируемого вещества с поверхностью адсорбента. При карбонизации исходного кокса, а также при введении в кокс перед стадией карбонизации K₂SO₄ константа адсорбционного равновесия возрастает (таблица 1), что свидетельствует об усилении взаимодействия CO₂ с поверхностью карбонизированных образцов по сравнению с поверхностью исходного кокса. Характеристическая энергия адсорбции CO₂, определенная по методу Дубинина-Астахова, у образцов карбонизированного кокса также выше, чем у исходного кокса (таблица 1).

Величина $V_{ад}$, равная объёму адсорбированного CO₂ при стандартных условиях на 1 грамм адсорбента, говорит об относительно низкой пористости исследуемых образцов. В ходе карбонизации суммарный объём пор, определенный по методу BET относительно исходного кокса, снижается более чем в 2,5 раза. Добавка в образец кокса перед карбонизацией K₂SO₄ в количестве менее 75% масс. приводит к снижению суммарного объёма пор. Так, при добавлении к исходному коксу 10% масс. K₂SO₄ суммарный объём пор снизился относительно исходного кокса в 15 раз, а относительно карбонизированного исходного кокса более чем в 6 раз. При этом с повышением содержания K₂SO₄ в образце до 75% масс. суммарный объём пор не превысил их объём в исходном карбонизированном коксе. Следовательно, количество вводимого в исходный нефтяной кокс в процессе его пропитки K₂SO₄ при определенных концентрациях уменьшает пористость кокса на стадии его карбонизации.

Очевидно, что при этом будет изменяться и удельная поверхность образцов карбонизированного нефтяного кокса, а также, что наиболее важно, распределение в нём пор по форме и размеру, что неизбежно повлияет на структуру получаемого сорбента при проведении стадии активации. Характеристики поверхности и распределения пор в образцах исходного, карбонизированного кокса и кокса с добавлением K₂SO₄ приведены в таблице 1. Данные получены путем обработки изотерм адсорбции при помощи аналитического программного обеспечения BELMaster™ компании MicrotracBEL Corp. (Япония).

Анализ полученных результатов показал, что удельная площадь поверхности нефтяного кокса по методу BET в ходе карбонизации снижается в 2,7 раза. При введении в кокс перед карбонизацией путем пропитки до 33% масс. K₂SO₄ значение данного показателя снижается ещё в большей степени, что свидетельствует о том, что в процессе карбонизации нефтяного кокса в присутствии относительно небольшого количества активатора происходит уменьшение содержащихся в нём пор. При повышении содержания K₂SO₄ в коксе до 50% масс. удельная поверхность кокса практически не изменяется.

Таблица 1. – Характеристики поверхности и пор образцов нефтяного кокса (адсорбтив CO₂ при температуре 298 К)

Показатель	Значение для образцов					
	исходный кокс	кокс после карбонизации при содержании K ₂ SO ₄ , % масс.				
		0	10	33	50	75
Удельная площадь поверхности по методу ВЕТ, м ² /г	17,715	6,4927	1,0167	0,7875	0,6552	0,7446
Суммарный объем пор по методу ВЕТ, мм ³ /г	19,274	7,6654	1,250	1,086	0,744	1,072
Средний диаметр пор по методу ВЕТ, нм	4,3520	4,7224	4,9179	5,5152	4,5431	5,7602
Константа C в уравнении ВЕТ	7,228	6,026	11,701	13,048	13,056	13,085
Удельная площадь поверхности по методу Ленгмюра, м ² /г	84,533	24,282	4,3852	6,4081	2,1797	3,7369
Константа адсорбционного равновесия – отношение констант скорости адсорбции/ десорбции	0,00978	0,01868	0,01405	0,00565	0,02743	0,01263
Потенциальная энергия адсорбции по методу DA (метод Дубинина-Астахова), Дж/моль	3,1974	4,1742	3,7949	3,6563	4,7913	3,7141
Суммарный объем пор щелевидной формы по методу GCMC, мм ³ /г, в т.ч.	30,641	7,516	1,065	2,497	0,993	2,113
– микропоры	5,894	3,259	0,546	0,295	0,359	0,242
– мезопоры	24,747	4,257	0,519	2,202	0,634	1,871
Суммарный объем пор цилиндрической формы по методу GCMC, мм ³ /г, в т.ч.	63,48	24,69	2,141	3,284	0,795	2,909
– микропоры	2,10	1,86	0,075	0,126	0,079	0,062
– мезопоры	7,54	2,15	1,237	0,463	0,716	0,0785
– макропоры	53,84	20,68	0,829	2,695	0	2,062
Суммарная удельная площадь поверхность пор щелевидной формы по методу GCMC, м ² /г, в т.ч.	11,929	6,6383	1,3747	0,6453	0,6902	0,6266
– микропоры	6,688	4,5944	1,0606	0,4539	0,5148	0,3722
– мезопоры	5,241	2,0439	0,3141	0,1914	0,1754	0,2544
Суммарная удельная площадь поверхность пор цилиндрической формы по методу GCMC, м ² /г, в т.ч.	13,4030	7,7487	0,9373	0,7035	0,8184	0,6009
– микропоры	4,0853	4,6775	0,1661	0,3273	0,1674	0,1405
– мезопоры	8,0497	2,4276	0,7434	0,2743	0,651	0,4075
– макропоры	1,2680	0,6436	0,0278	0,1019	0	0,0529

Средний диаметр пор, определенный по методу ВЕТ, увеличивается, что свидетельствует об изменении их распределения по размерам при карбонизации кокса как без, так и с добавлением K₂SO₄.

Для анализа распределения пор по размерам был использован метод компьютерного моделирования GCMC (Grand Canonical Monte Carlo method), в котором точно решается строгая молекулярно-уровневая модель адсорбции, основанная на выбранной модели формы пор [5, 6]. Данный метод позволяет путем анализа изотерм адсорбции CO₂ при 298 К проводить оценку распределения пор щелевидной и цилиндрической форм в углеродных материалах во всем диапазоне размеров от микро- до макропор. Согласно классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), к микропорам относятся поры с диаметром менее 2 нм, к мезопорам с диаметром от 2 до 50 нм и к макропорам с диаметром 50 и более нм.

При карбонизации нефтяного кокса суммарный объем в нем пор щелевидной и цилиндрической форм снижается соответственно в 4,1 и 2,6 раза (см. таблицу 1). При этом наибольшее уменьшение объема мезопор в 5,8 раза щелевидной формы и в 3,5 раза цилиндрической формы. Объем микропор щелевидной формы снижается на 44,7%, а цилиндрической формы – на 11,4%. Объем макропор цилиндрической формы в процессе карбонизации исходного кокса снижается в 2,6 раза. Аналогичные тенденции наблюдаются и в изменениях удельной площади поверхности пор. Однако данный показатель у микропор цилиндрической формы при карбонизации увеличивается на 0,5922 м²/г, или 14,5%. При этом формируются микропоры цилиндрической формы с меньшим средним диаметром. При карбонизации кокса также происходит формирование микропор щелевидной формы с меньшей средней шириной, чем в исходном коксе. При этом микропор щелевидной формы по объему образуется больше, чем микропор цилиндрической формы.

После пропитки нефтяного кокса раствором K_2SO_4 в результате его карбонизации наблюдаются следующие закономерности. Добавление 10% масс. K_2SO_4 к нефтяному коксу после его карбонизации приводит к значительному уменьшению объёма и удельной поверхности всех видов пор как относительно исходного нефтяного кокса, так и карбонизированного кокса без добавления K_2SO_4 . Суммарный объём пор щелевидной формы относительно исходного и карбонизированного кокса уменьшается соответственно в 30 и 7 раз. Объём пор цилиндрической формы при добавлении 10% масс. K_2SO_4 уменьшается в большей степени – в 30 и 11,8 раза. При этом суммарная удельная площадь поверхности всех видов пор снижается в 8,5 и 13 раза. Добавление 75% масс. K_2SO_4 к нефтяному коксу после его карбонизации приводит также к значительному уменьшению объёма и удельной поверхности всех видов пор.

Вывод. Согласно полученным данным, введение сульфата калия в нефтяной кокс в процессе его активации приводит к снижению поверхностных показателей, за исключением среднего диаметра пор, относительно исходного и карбонизированного кокса без K_2SO_4 . Соответственно, использование сульфата калия в качестве активатора для получения сорбентов на основе нефтяного кокса неэффективно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер; пер. с нем. – Л.: Химия, 1984, - 216 с.
2. Баширов, И.И. Получение формованного углеродного адсорбента из нефтяного сырья методами паровой и щелочной активации: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Баширов И.И. – Уфа, 2016. – 121 л.
3. Чесноков, Н.В. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы / Н.В. Чесноков, Н.М. Микова, И.П. Иванов, Б.Н. Кузнецов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2014. - №1. – т.7. – С. 42-52.
4. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., Химия, 1984. – 592 с., ил.
5. Richard, C. Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials / C. Richard, A. Catlow, Veronique Van Speybroeck and Rutger A. van Santen. – Elsevier, 2017. - 370 p. DOI: 10.1016/C2015-0-04040-0
6. Kohmuean, P. Monte Carlo Simulation and Experimental Studies of CO_2 , CH_4 and Their Mixture Capture in Porous Carbons / P. Kohmuean, W. Inthomya, A. Wongkoblaph, C. Tangsathitkulchai // Molecules. – 2021. – Volume 26, Issue 9. – 2413. DOI: 10.3390/molecules26092413