

УДК 665.777.4

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ
НА ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ И УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ НЕФТЯНОГО КОКСА

Н. А. СОВЕТНИКОВ

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

Нефтяной кокс, полученный на установке замедленного коксования нефтяных остатков ОАО «Нафтан», подвергнут термической обработке в воздушной среде, исследовано влияние этого процесса на структурные характеристики кокса.

Введение. 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 [1].

Основная часть. Основные методы активации углеродных сорбентов подразделяются на две группы:

- физическая (парогазовая) активация;
- химическая активация.

Наиболее распространенным способом получения активных углей является парогазовая активация. Данный способ активации включает 2 стадии термической обработки – карбонизацию и газификацию. Карбонизация включает в себя обжиг при высокой температуре (750-1200 К) в инертной среде без доступа кислорода, при которой происходит удаление летучих органических соединений, при этом наблюдается перестройка внутренней структуры твердой части углеродного сорбента, сопровождающаяся ростом истинной плотности [2]. Основным назначением данной стадии является получение системы ультрамикropор, которую можно развить при дальнейшей активации [3]. Основные факторы, влияющие на процесс карбонизации – природа углеродного сорбента, температура и время нагрева [4].

Далее проводится стадия активирования полученного карбонизата, при котором осуществляется диффузия активирующих добавок в его поры, их взаимодействие с углеродом (газификация), в результате чего образуются адсорбирующие поры и каналы. В качестве окисляющих агентов могут применяться пар, оксид углерода, а также кислород воздуха. При этом водяной пар имеет наибольшие преимущества – обеспечивает наивысшую удельную поверхность активированного сорбента. В случае использования кислорода, процесс протекает во внутридиффузионной области, что негативно влияет на развитие удельной поверхности. Взаимодействие активирующих компонентов с углеродом имеет разнообразный характер, а также различные температуры, необходимые для проведения процесса с достаточной скоростью.

Широкое распространение метод парогазовой активации получил ввиду ряда преимуществ:

- при активации получается чистый сорбент,
- отсутствуют вредные водные стоки и выбросы в атмосферу,
- доступность и невысокая цена активирующих агентов, низкая себестоимость полученной продукции [5, 6].

Целью данной работы является изучение влияния термической обработки в воздушной среде на изотермы адсорбции и удельную поверхность нефтяного кокса

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования используется нефтяной кокс, полученный на установке замедленного коксования нефтяных остатков в ОАО «Нафтан».

Образцы кокса были предварительно просушены при температуре (105 ± 5) °С до постоянной массы, а затем прокалены в муфельной печи при температурах 250 °С, 350 °С и 450 °С в течении 2 часов. Установлено, что в результате прокаливания при 250 °С масса образца кокса не изменяется. При повышении температуры до 350 °С потеря массы образца составила 16,44% масс., а при 450 °С – 55,29 масс. (таблица 1).

Таблица 1. – Показатели истинной плотности и потери массы при прокалке

Показатели	Исходный кокс	Прокаленный кокс при температуре, °С	
		350	450
Потеря массы при прокаливании, % масс.	–	16,44	55,29
Истинная плотность, кг/м ³	1180,3	2021,8	2064,4

При термообработке в воздушной среде наблюдается частичное выгорание кокса. При этом происходит увеличение его истинной плотности. Истинная плотность образцов определялась при температуре 40 °С с помощью прибора BELSOPR MAX путем измерения объема образца, как разницы между

объемами пустой бюретки и бюретки с навеской образца после откачки из бюретки воздуха, с последующим делением полученного объема на массу навески.

В результате термообработки истинная плотность кокса увеличилась примерно в 1,7 раза. Полученный результат можно объяснить наличием в исходном коксе закрытых пор, доступ к которым становится возможным при частичном выгорании вещества кокса. При этом наблюдается значительное увеличение количества адсорбированного азота (V_a) (рисунок 1) и удельной поверхности кокса (таблица 2).

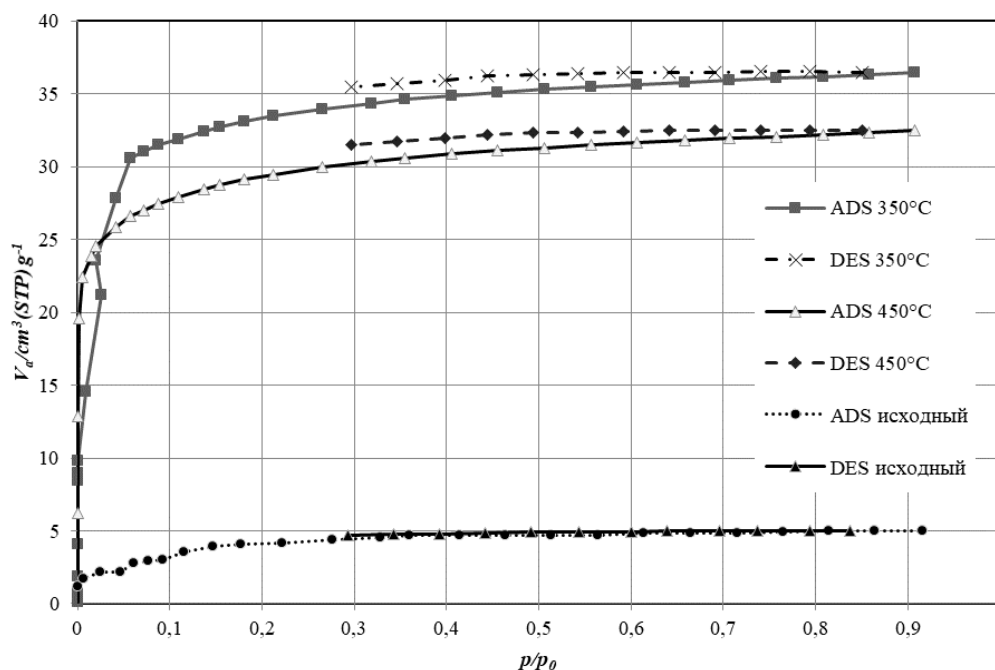


Рисунок 1. – Влияние термообработки кокса на изотермы адсорбции (ADS)/десорбции (DES) азота (кокс до и после прокалики при 350 и 450 °C)

Жидкий азот проявляет относительно сильное взаимодействие с поверхностью кокса, согласно классификация IUPAC, изотерма близка к типу I.

Таблица 2. – Сравнительные результаты анализа изотерм адсорбции образцов исходного и прокаленного при температурах 350 и 450 °C кокса при адсорбции жидкого азота при 77 K

Показатели	Исходный кокс	Температура прокалики, °C, °C	
		350	450
Удельная площадь поверхности по методу BET, м²/г	13,702	119,84	109,15
Общий объем пор по методу BET, см³(STP)/г	3,1481	27,534	25,078
Средний диаметр пор по методу BET, нм	2,2477	1,8834	1,8411
Удельная площадь поверхности по методу Ленгмюра, м²/г	22,866	156,44	140,4
Соотношение констант скорости (адсорбции/десорбции) (B)	0,176	1,0944	1,067

Нефтяной кокс является неполярным сорбентом и после сушки и термообработки плохо смачивается водой. О слабом взаимодействии между поверхностью образцов кокса и парами воды свидетельствует полученная изотерма адсорбции (рисунок 2).

В результате термообработки количество адсорбированных паров воды коксом значительно увеличивается. При этом изменяется расположение кривых адсорбции/десорбции – появляются выраженные петли гистерезиса, которые свидетельствуют о протекании капиллярной конденсации паров воды в мезопорах.

С увеличением температуры прокалики кокса выше 350 °C наблюдается тенденция к уменьшению общего объема пор и его удельной поверхности (таблица 3), что, вероятно, объясняется интенсификацией протекания процессов окислительной термической деструкции нефтяного кокса. Об этом свидетельствует значительная потеря массы кокса при повышении температуры его прокалики до 450°C (см. таблицу 1).

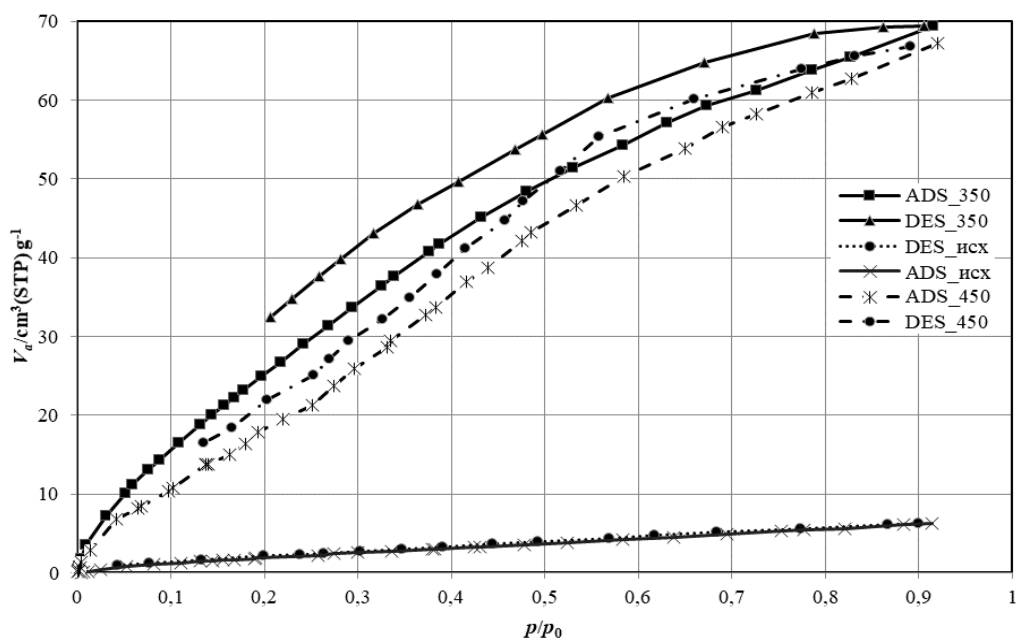


Рисунок 2. – Влияние термообработки кокса на изотермы адсорбции (ADS)/десорбции (DES) паров воды (кокс до и после прокалики при 350 и 450 °С)

Таблица 3. Сравнительные результаты анализа изотерм адсорбции образцов исходного и прокаленного при температурах 350 и 450°С кокса при адсорбции паров воды (при 293 К, 2,317 кПа)

Показатели	Исходный кокс	Температура прокалики, °С, °С	
		350	450
Удельная площадь поверхности по методу BET, м ² /г	7,4314	101,55	91,28
Общий объём пор по методу BET, см ³ (STP)/г	2,2128	30,239	27,179
Средний диаметр пор по методу BET, нм	2,7367	2,2051	2,3726
Удельная площадь поверхности по методу Ленгмюра, м ² /г	16,618	188,14	164,84

Вывод. Путем термической обработки нефтяного кокса, получаемого в ходе процесса замедленного коксования нефтяных остатков, в воздушной среде при температуре около 350 °С может быть получен неполярный пористый адсорбент с удельной поверхностью более 100 м²/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Воронцов Е.С. О механизме и кинетике топохимических реакций, протекающих с уменьшением объема твердых фаз // Успехи химии. – 1965. – Т. 34, № 11. – С. 2020-2038.
3. Плаченев Т.Г. Пористая структура и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов из синтетических полимерных материалов / Плаченев Т.Г., Севрюгов Л.Б. // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. Часть 3 : Сб.докл. 2-го Всесоюзн. сов. – Пермь. – 1975. – С. 49-63.
4. В.А. Стрелков, А.С, Ширкунов, В.Г. Рябов и др. Влияние характеристик связующих на параметры пористой структуры гранулированных активных углей на базе нефтяных коксов. // Вестник ПНИ-ПУ. Химическая технология и биотехнология, 2021. №1. – С. 66-81.
5. Чучалина И.А. Получение гранулированных активных углей с использованием в качестве связующих остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии: дис. канд. тех. наук: 05.17.07 / Чучалина Анна Дмитриевна. Пермь, 2018. 169 л.
6. Тагиров М.А. Технология получения активированного углеродного материала на основе нефтяного кокса: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.07 / Тагиров Марат Анварович. Уфа, 2014. – 110 л.