

Авторская колонка

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ НЕФТЯНОГО КОКСА
В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ
НА ЕГО СВОЙСТВА**

*Юхно Дмитрий Сергеевич,
Ермак Александр Александрович,
Полоцкий государственный
университет, г. Новополоцк,
Республика Беларусь*

E-mail: d.yukhno@pdu.by

УДК 665.777.4, 544.723.21

Аннотация. Изучены свойства термообработанного в окислительной атмосфере нефтяного кокса, полученного из остаточного сырья. Изучены характеристики образцов кокса при адсорбции ими азота и паров воды. Изучено распределение микро и мезопор в образцах прокаленного кокса. Выявлено наличие взаимосвязи условий процесса термообработки и микроструктуры получаемого кокса с распределением в его объеме микро и мезопор.

Ключевые слова: нефтяной кокс, удельная поверхность, пористость, адсорбция азота и паров воды.

В промышленности в качестве базового процесса для улучшения свойств нефтяного кокса наиболее широкое применение нашел процесс его прокалики. В процессе термообработки изменяется структура кокса, в т.ч. его пористость. Пористость нефтяного кокса оказывает существенное влияние на его удельную поверхность и сорбционные свойства. Однако, несмотря на устоявшееся применение в промышленности, термообработка в атмосфере инертных газов является очень энергозатратной. В связи с этим, представляет интерес термическая обработка сернистого кокса в окислительной атмосфере при более низких температурах с целью улучшения его сорбционных свойств [1-3].

Цель. Выявление закономерностей изменения структуры пор и адсорбционных характеристик, а также свойств получаемого термообработанного нефтяного кокса в зависимости от условий процесса его термической обработки в окислительной атмосфере в контексте изучения возможности его использования в качестве сорбционного материала.

Материалы и методы. В качестве объекта исследования выбран полученный из гудрона сырой нефтяной кокс со следующим элементным составом: содержание углерода – 90,24 % масс., водорода – 3,94 % масс., серы – 4,1 % масс., азот – 1,48 % масс., металлы – 0,24 % масс. Для изучения

сорбционных характеристик сырого кокса была взята фракция с размером частиц от 1 мм до 50 мкм. С целью дегазации и удаления адсорбированной воды проводилась предварительная подготовка образца методом вакуумирования при давлении 1 кПа и температуре 180 °С в течении 2-х часов. В последующем получали и анализировали данные об адсорбции/десорбции азота при температуре 77 К и паров воды при температуре 293 К. Затем проводилась прокалка образцов в муфельной печи при температурах 250, 350 и 450 °С в течение 2-х часов, где окислительной атмосферой являлся воздух. После прокалики определялись сорбционные характеристики полученных образцов термообработанного нефтяного кокса.

Результаты и их обсуждение. Показатели удельной площади поверхности и общего объема пор при адсорбции азота по методу BET у исходного кокса составляют 13,702 м²/г и 3,1481 см³(STP)/г соответственно. При исследовании адсорбции паров воды по методу BET – 7,4314 м²/г и 2,2128 см³(STP)/г.

В процессе обработки образцов при температуре 250 °С свойства кокса не изменяются.

В процессе обработки кокса в окислительной атмосфере при температуре 350 °С потеря массы составила 16,44 % масс., при этом также увеличился в 2 раза показатель истинной плотности, что, очевидно, связано с удалением летучих веществ из кокса.

При этом увеличиваются удельная площадь поверхности и общий объем пор как при адсорбции азота, так и при адсорбции паров воды. При исследовании результатов адсорбции азота по методу BET удельная площадь поверхности возрастает от 13,702 м²/г до 119,84 м²/г, а общий объем пор – от 3,1481 см³(STP)/г до 27,534 см³(STP)/г. При адсорбции паров воды по методу BET удельная площадь поверхности увеличивается от 7,4314 м²/г до 101,55 м²/г, а общий объем пор – от 2,2128 см³(STP)/г до 30,239 см³(STP)/г.

Средний диаметр пор по методу BET у исходного кокса составляет от 2 до 3 нм как при использовании в качестве адсорбтива азота, так и паров воды. В процессе прокалики образцов данный показатель снижается, что обусловлено образованием микропор. Данный факт подтверждается увеличением определенных по методу НК суммарного объема микропор в 13 раз (для азота в качестве адсорбтива суммарный объем микропор возрос от 4 до 50 мм³/г) и удельной поверхности микропор в 15 раз. Однако при этом снижается средний диаметр микропор.

Сравнительный анализ кривых распределения микропор в образцах сырого и прокаленного кокса показал, что в сыром коксе микропоры представлены в небольшом количестве с размерами от 0,5 до 1,4 нм, при этом основной объем составляют поры с размерами около 0,9 нм. При термической обработке формируются микропоры различного размера и объема в диапазоне от 0,3 до 2 нм.

Изучение данных о мезопорах, определенных по методу ВЖН, в исследуемых образцах кокса показало, что основное количество мезопор имеют размер от 2 до 3 нм. При термической обработке формируются в небольшом количестве мезопоры различного размера и объема. При этом основной объем мезопор в прокаленном коксе сосредоточен в диапазоне пор с размером 2,1-2,5 нм.

При 450°C интенсифицируется процесс выгорания, и потеря массы кокса составила более 50 % масс. Это также косвенно подтверждает сведения о повышении хрупкости коксов при термообработке. Незначительное увеличение истинной плотности и снижение удельной поверхности при увеличении температуры обработки образцов свидетельствует о протекании процессов уплотнения слоев у кокса и увеличения степени анизотропии.

С увеличением температуры прокалики вместе со снижением удельной площади поверхности снижается и общий объем пор по методу ВЕТ, (в т.ч. микропор по методу НК) как при адсорбции азота, так и при адсорбции паров воды. При этом средний диаметр пор по методу ВЕТ (в т.ч. микропор по методу НК) при адсорбции паров воды увеличивается. Средний диаметр микропор у прокаленного кокса больше, чем у исходного образца.

При анализе кривых распределения микропор в образцах прокаленного кокса видно, что с увеличением температуры прокалики растет формирование микропор большего диаметра. Так, в коксе, обработанном при температуре 350 °С, основной объем составляют микропоры с размерами от 0,4 до 1 нм. В коксе, обработанном при температуре 450 °С, значительную часть объема составляют микропоры с размерами от 1 до 1,8 нм.

Заключение. Вероятно, исходный кокс содержит закрытые поры. При термической обработке формируются микропоры различного размера и объема, причем, с увеличением температуры прокалики растет формирование микропор большего диаметра. При этом, после термической обработки при 250 °С свойства кокса не изменяются. Наиболее оптимальная температура обработки кокса в окислительной атмосфере составляет 350 °С. При 450 °С интенсифицируется процесс выгорания кокса и увеличения у него степени анизотропии и уплотнения слоев.

Литература:

1. Ахметов М.М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – 180 с.
2. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. – М.: Химия. – 1971
3. Meyers R.A. Coal Desulfurization. – Marcel Dekker. – New York, NY, 1977. – 254 p.
4. Al-Haj Ibrahim H. Desulfurization of Petroleum Coke: A Review / H. Al-Haj Ibrahim, B. Morsi // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1992. – Vol. 31. – Iss.8. – p. 1835-1840.