

Изучено влияние мольного соотношения исходных реагентов, температуры и продолжительности синтеза на эффективность синтезированных присадок-реагентов.

Установлено, что при уменьшении мольного отношения ВЖС к ПДА от 3,0 до 1,5 и одновременном увеличении мольного отношения ЭГ к ПДА от 0,6 до 2,0 наблюдается заметное улучшение депрессорных свойств присадок проходящее через максимум при соотношении ВЖС: ПДА : ЭГ = 2,0 : 1,0 : 2,0.

Определены оптимальные условия синтеза сложноэфирных присадок: 1-ая стадия – температура 198°C, продолжительность синтеза 4 ч; 2-ая стадия – 198°C, продолжительность синтеза 4 – 7ч.

Показано, что при оптимальном мольном соотношении ВЖС : ПДА : ЭГ = 2,0 : 1,0 : (1,0–2,0) достигнуто понижение температуры застывания компонента дизельного топлива с минус 16°C до минус 20°C при концентрации присадки 0,005%масс и до минус 41–44°C при содержании ДП 0,05–0,1%масс.

С учетом простоты технологии, безотходности производства и достаточно высокой эффективности синтезированные в работе присадки – реагенты могут быть рекомендованы для снижения температуры застывания дизельных топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М. Глазунов, А.Г. Мозырев, С.П. Семухин, Е.О. Землянский Поликонденсационные депрессорные присадки для нефтяных продуктов с использованием высших жирных спиртов // Нефть и газ. Изв. ВУЗ. – 2019. – № 5. С. 125–131.

УДК 665.777.4, 544.723.21

Юхно Д.С., Ермак А.А.
(ПГУ имени Евфросинии Полоцкой)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНОГО КОКСА В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ НА ЕГО СВОЙСТВА

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 достаточно 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].

Исходный образец сырого нефтяного кокса, полученный из гудрона, представляет собой гранулы неправильной формы черного цвета с металлическим блеском. Данный образец кокса является высокоуглеродным соединением с высоким содержанием серы и имеет следующий элементный состав: содержание углерода – 90,24 % масс., водорода – 3,94 % масс., серы – 4,1 % масс., азот – 1,48 % масс., металлы – 0,24 % масс. Микроструктура образцов кокса, согласно ГОСТ 26132-84, оценивается, 3-4 баллами, что соответствует мелко- и средневолокнистой структуре соответственно с размером волокон от 10 до 30 мкм. Насыпная плотность исследуемого кокса составляет 782,25 кг/м³. Содержание влаги – 9,2% масс. Содержание летучих соединений в исходном образце кокса по ГОСТ ISO 562-2012 составляет 8,5 % масс.

Для изучения сорбционных характеристик сырого кокса проводилась адсорбция азота при температуре 77 К и паров воды при температуре 293 К. Образцы перед испытанием подвергались предварительной подготовке путем термообработки при 180 °С под вакуумом в течение 2-х часов для дегазации и удаления адсорбированной воды. По полученным изотермам адсорбции/десорбции жидкого азота и паров воды проводился расчет характеристик сырого кокса.

Удельная площадь поверхности методом BET у исходного кокса составляет 13,702 м²/г при адсорбции азота и 7,4314 м²/г при адсорбции паров воды. Общий объем пор, определенный по методу BET, – 3,1481 см³(STP)/г при адсорбции азота и 2,2128 см³(STP)/г при адсорбции паров воды. Средний диаметр пор кокса по методу BET составляет 2,2477 нм при адсорбции азота и 2,7367 нм при адсорбции паров воды.

Средний диаметр микропор, определенный по методу НК, при адсорбции азота равен 1,1108 нм. При адсорбции паров воды величина данного показателя ниже и составляет 0,8282 нм. Удельная поверхность микропор по методу НК при адсорбции паров воды выше, чем при адсорбции азота и равна соответственно 7,8057 м²/г и 7,1017 м²/г.

Основное количество мезопор, определенных по методу ВЖ, в исследуемом образце нефтяного кокса имеют размер от 2 до 3 нм. Мезопор с размером более 10 нм в образце нефтяного кокса не обнаружено. Средний диаметр мезопор составляет 2,9207 нм. Удельная поверхность мезопор по методу ВЖ составила 3,7255 м²/г. Суммарный объем мезопор в нефтяном коксе равен 2,7202 мм³/г.

Энергия адсорбции азота на поверхности нефтяного кокса, определенная по методу DA, выше по сравнению с энергией адсорбции паров

воды в 1,6 раза, что свидетельствует о низкой полярности поверхности нефтяного кокса.

На основании проведенных исследований можно сделать следующий вывод – исследуемый образец нефтяного кокса имеет низкую пористость и неразвитую поверхность. При этом поверхность кокса обладает низкой полярностью. Следовательно, исследуемый нефтяной кокс малопригоден для использования в качестве адсорбента.

Затем для увеличения пористости и удельной поверхности образцы исходного кокса предварительно просушили при температуре 105°C до постоянной массы и прокалили в муфельной печи при температурах 250°C, 350 °C и 450°C в течении 2 часов, где окислительной атмосферой являлся воздух. После прокалики определялись сорбционные характеристики полученных образцов термообработанного нефтяного кокса.

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

После обработки кокса в окислительной атмосфере при температуре 350°C потеря массы составила 16,44 % масс., при этом также увеличился примерно в 1,7 раза показатель истинной плотности, что, вероятно, связано с выгоранием части кокса.

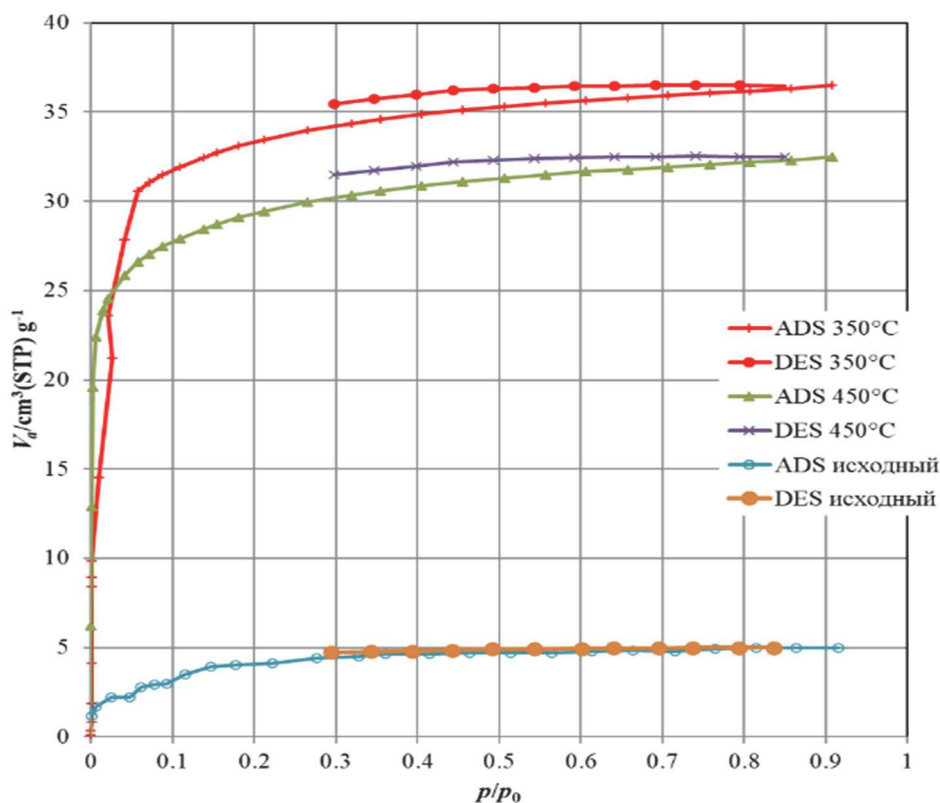


Рисунок 1 – Влияние термообработки кокса на изотермы адсорбции/десорбции азота

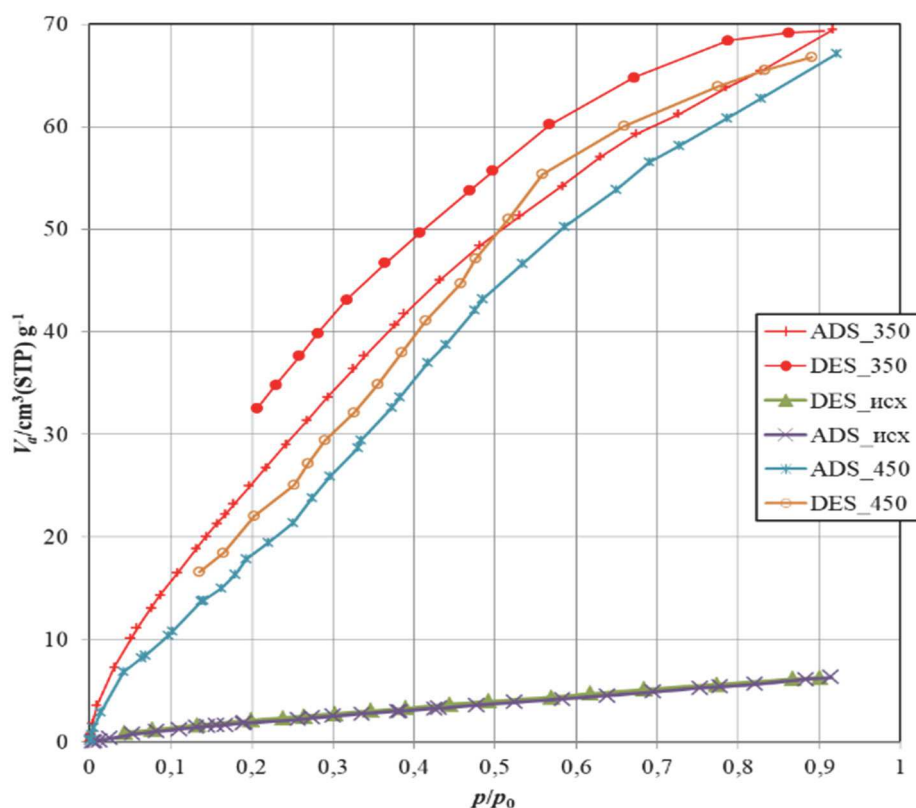


Рисунок 2 – Влияние термообработки кокса на изотермы адсорбции/десорбции паров воды

Как при адсорбции азота, так и при адсорбции паров воды удельная площадь поверхности по методу ВЕТ увеличилась до значений выше $100 \text{ м}^2/\text{г}$, а общий объём пор по методу ВЕТ составил около $30 \text{ см}^3(\text{STP})/\text{г}$. Также увеличивается соотношение констант скорости адсорбции/десорбции, а средний диаметр пор при этом уменьшается, что обусловлено образованием микропор в процессе термической обработки.

Суммарный объём микропор, определенный по методу НК, увеличился в 13,5 раз до $53,302 \text{ мм}^3/\text{г}$ при использовании азота в качестве адсорбтива. При этом, образовавшиеся микропоры имеют средний размер меньше, чем у исходного кокса.

В ходе термической обработки кокса также увеличивается объём и средний размер мезопор. Суммарный объём мезопор в коксе, определенный по методу ВЖН, после термообработки в 3,5 раза больше, чем в исходном коксе, и составляет $9,3851 \text{ мм}^3/\text{г}$ при адсорбции азота. При этом, основной объём мезопор в прокаленном коксе сосредоточен в диапазоне пор с размером $2,1\text{--}2,5 \text{ нм}$.

С увеличением температуры прокалки кокса выше 350 °C наблюдается усиленная окислительная термическая деструкция нефтяного

кокса. 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 вероятно связано с протеканием процессов уплотнения слоев у кокса и увеличения степени анизотропии.

С увеличением температуры обработки 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.

Таким образом, при термической обработке формируются преимущественно микропоры различного размера и объема. Наиболее оптимальная температура обработки кокса в воздушной среде составляет 350 °С. Путем такой термической обработки нефтяного кокса, полученного из гудрона в процессе замедленного коксования нефтяных остатков может быть получен неполярный пористый адсорбент с удельной поверхностью более 100 м²/г, содержащий как микро, так и мезопоры. Выход сорбента на исходный нефтяной кокс составляет около 80% масс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов, М.М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – 180 с. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. — М.: Химия. — 1971
2. Meyers, R.A., Coal Desulfurization, Marcel Dekker, New York, NY, 1977. – 254 p.
3. 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.

УДК 622.691

Бердашкевич В.В.

(ПГУ имени Ефросинии Полоцкой)

ОЦЕНКА ФАКТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МАТЕРИАЛА РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

Фактический срок эксплуатации части газопроводов превысил нормативный срок службы, который составляет 40 лет. После достижения данного срока требуется выполнение мероприятий по техническому обследованию. [1]