

УДК 665.777.4

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ ПРИ ПРОКАЛКЕ НЕФТЯНОГО КОКСА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА ЦИНКА

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 хлорида цинка, исследовано влияние этого процесса на структурные характеристики кокса.

Введение. При переработке на установках замедленного коксования сырья с большим содержанием серы образуется низкосортный высокосернистый кокс применяемый, главным образом, при производстве цемента, различных сульфидирующих агентов и спекающихся добавок [1, 2]. В связи с этим, поиск путей рационального использования высокосернистого нефтяного кокса и получение из него продуктов с высокой добавленной стоимостью является актуальной задачей.

Основная часть. Одним из путей рационального использования нефтяного кокса является получение на его основе сорбентов различного назначения. Для этого используются физические и химические методы активации.

Химическому активированию подвергают в основном некарбонизированное сырье в смеси с неорганическими агентами активации (хлорид цинка, фосфорная кислота, сульфид и сульфат калия и другие соединения) при температурах обычно до 650 °С и реже - до 1100 °С.

При хлорцинковой активации исходное сырье пропитывают при перемешивании концентрированным (плотность 1,8 г/см³) раствором хлорида цинка при отношении ZnCl₂:сырье равное (0,4—0,5) к 1. Получаемую смесь карбонизируют и активируют одновременно при нагревании до 600–700 °С. Агент активации удаляют из насыщенного им продукта термической обработки путем выщелачивания разбавленным раствором хлорида цинка и экстрагирования соляной кислотой при нагревании, после чего уголь промывают водой для удаления хлор-ионов [3, 4].

Цель работы заключается в изучении влияния хлорида цинка 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 хлорид цинка, в образцы кокса осуществлялось путём их пропитки расчётным количеством 60% масс. водного раствора хлорида цинка 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).

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.

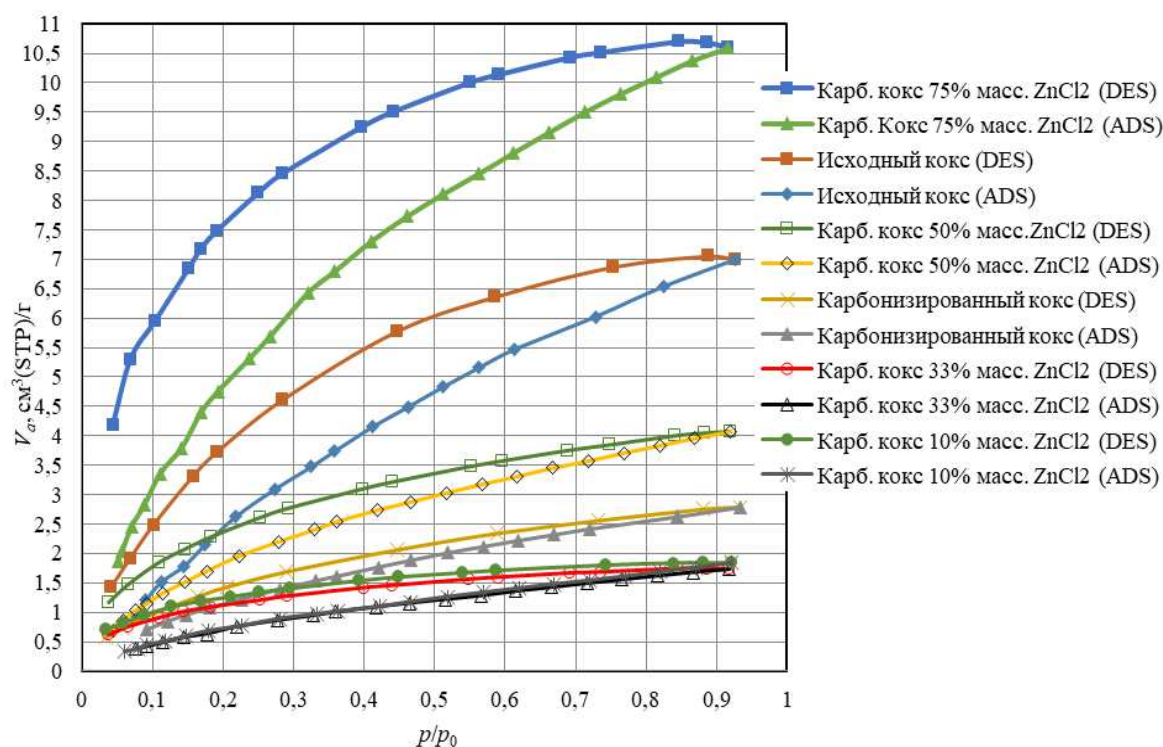


Рисунок 1. – Изотермы адсорбции (ADS) и десорбции (DES) CO₂ при температуре 298 К образцов исходного нефтяного кокса и карбонизированного нефтяного кокса без и с добавкой ZnCl₂

При карбонизации исходного кокса, а также при введении в кокс перед стадией карбонизации ZnCl₂ 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_a , 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 ZnCl₂ в количестве менее 75% масс. приводит к снижению суммарного объёма пор. Так, при добавлении к исходному коксу 10% масс. ZnCl₂ суммарный объём пор снизился относительно исходного кокса более чем в 3 раз, а относительно карбонизированного исходного кокса в 1,5 раза. При этом с повышением содержания ZnCl₂ в образце до 75% масс. суммарный объём пор превысил их объём в исходном карбонизированном коксе в 3,8 раза. Следовательно, количество вводимого в исходный нефтяной кокс в процессе его пропитки ZnCl₂ при определенных концентрациях может, как увеличивать, так и уменьшать 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 ZnCl₂ 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. ZnCl₂ 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 ZnCl₂ в коксе до 50% масс. удельная поверхность кокса по методу BET в процессе карбонизации начинает увеличиваться.

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 ZnCl ₂ , % масс.				
		0	10	33	50	75
Удельная площадь поверхности по методу ВЕТ, м ² /г	17,715	6,4927	4,414	4,0896	10,154	28,232
Суммарный объем пор по методу ВЕТ, мм ³ /г	19,274	7,6654	5,005	4,762	11,208	29,185
Средний диаметр пор по методу ВЕТ, нм	4,3520	4,7224	4,5761	4,6577	4,4151	4,1351
Константа C в уравнении ВЕТ	7,228	6,026	11,357	13,390	15,539	15,493
Удельная площадь поверхности по методу Ленгмюра, м ² /г	84,533	24,282	15,818	15,349	31,566	85,522
Константа адсорбционного равновесия – отношение констант скорости адсорбции/ десорбции	0,00978	0,01868	0,01821	0,01808	0,02675	0,02537
Потенциальная энергия адсорбции по методу DA (метод Дубинина-Астахова), Дж/моль	3,1974	4,1742	3,9744	4,0168	4,3570	4,1873
Суммарный объем пор щелевидной формы по методу GCMC [5, 6], мм ³ /г, в т.ч.	30,641	7,516	7,242	9,028	11,400	42,751
– микропоры	5,894	3,259	1,689	1,836	5,356	14,87
– мезопоры	24,747	4,257	5,553	7,192	6,044	27,881
Суммарный объем пор цилиндрической формы по методу GCMC, мм ³ /г, в т.ч.	63,48	24,69	17,469	8,034	33,808	32,851
– микропоры	2,10	1,86	1,379	0,302	3,382	0,805
– мезопоры	7,54	2,15	1,081	4,495	3,021	32,046
– макропоры	53,84	20,68	15,009	3,237	27,405	0
Суммарная удельная площадь поверхность пор щелевидной формы по методу GCMC, м ² /г, в т.ч.	11,929	6,6383	3,8983	3,6111	10,496	26,055
– микропоры	6,688	4,5944	2,5715	2,6682	7,7703	20,567
– мезопоры	5,241	2,0439	1,3268	0,9429	2,7257	5,488
Суммарная удельная площадь поверхность пор цилиндрической формы по методу GCMC, м ² /г, в т.ч.	13,4030	7,7487	4,4692	3,9527	12,812	28,244
– микропоры	4,0853	4,6775	3,1109	0,6562	8,1646	1,4851
– мезопоры	8,0497	2,4276	0,9772	3,1981	3,6634	26,7589
– макропоры	1,2680	0,6436	0,3811	0,0984	0,984	0

Средний диаметр пор, определенный по методу ВЕТ, при карбонизации кокса с ZnCl₂ практически остается без изменений.

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 образуются больше, чем микропор цилиндрической формы.

После пропитки нефтяного кокса раствором ZnCl₂ в результате его карбонизации наблюдаются следующие закономерности. Добавление 10% масс. ZnCl₂ к нефтяному коксу после его карбонизации приводит к значительному уменьшению объема и удельной поверхности всех видов пор как относительно исходного нефтяного кокса, так и карбонизированного кокса без добавления ZnCl₂. Суммарный объем пор щелевидной формы относительно исходного и карбонизированного кокса уменьшается соответственно в 4,3 и 1,1 раз, а их удельная поверхность в 3 и 1,7 раза. Объем пор цилиндрической формы при добавлении 10% масс. ZnCl₂ уменьшается в большей степени – в 3,6 и 1,4 раза. При этом суммарная удельная площадь поверхности всех видов пор снижается в 3 и 1,7 раз. Однако добавление 75% масс. ZnCl₂ к нефтяному коксу после его карбонизации приводит к увеличению объема и удельной поверхно-

сти всех видов пор относительно исходного нефтяного кокса и карбонизированного кокса без добавления $ZnCl_2$. Суммарный объём пор щелевидной формы относительно исходного и карбонизированного кокса увеличивается в 1,4 и 5,7 раз соответственно, а их удельная поверхность соответственно увеличивается в 2,2 и 4 раза. Объём пор цилиндрической формы при добавлении 75% масс. $ZnCl_2$ уменьшается в 1,9 раза и увеличивается в 1,3 раза относительно исходного кокса и карбонизированного соответственно. При этом суммарная удельная площадь поверхности всех видов пор увеличивается в 2 и 3,7 раз. Основной вклад в изменение величины удельной поверхности вносят мезопоры щелевидной и цилиндрической форм, а также макропоры цилиндрической формы.

Вывод. Согласно полученным данным, введение хлорида цинка в нефтяной кокс в процессе его активации в малых концентрациях приводит к снижению поверхностных показателей, за исключением среднего диаметра пор, относительно исходного и карбонизированного кокса без $ZnCl_2$. Однако, при увеличении содержания хлорида цинка до 75 % масс. происходит рост всех поверхностных показателей, за исключением суммарного объема пор цилиндрической формы. Таким образом, применение хлорида цинка в качестве активатора в процессе получения сорбентов на основе нефтяного кокса целесообразно при добавлении его значительных количеств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сюняев, З.И. Нефтяной углерод / З.И. Сюняев. – М.: Химия, 1980. – 272 с.
2. Валявин, Г.Г. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Р.Г. Габбасов // Территория нефтегаз. 2011. №. 8. С. 44-49.
3. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., Химия, 1984. – 592 с.
4. Тимонин, А.С. Инженерно-экологический справочник. Т. 3 / А.С. Тимонин – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. - 1024 с.
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. BELMaster. Analysis Software. User's Manual. Ver. 3.2.1 – MicrotracBEL Corp., 2020. – 227 p.