

УДК 665.777.4

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И СВОЙСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА

Н. А. СОВЕТНИКОВ

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

Изучен нефтяной кокс, полученный на установке замедленного коксования нефтяных остатков ОАО «Нафтан», исследованы его физические свойства, микроструктура, гранулометрический и элементный составы, а также структурные характеристики.

Введение. Общемировая тенденция стремления к безостаточной переработке нефти, максимально полному извлечению светлых нефтепродуктов из тяжелых нефтяных остатков, расширению ассортимента получаемой продукции, поиску партеров на рынке – главные факторы разработок новых и совершенствования известных технологий вторичной переработки нефти, а также модернизации существующих нефтеперерабатывающих заводов.

Замедленное коксование является одним из относительно простых и экономически эффективных технологий переработки нефтяных остатков. Данный процесс позволяет значительно увеличить глубину переработки нефти. В качестве сырья для коксования можно использовать широкий набор различных компонентов – тяжелые нефтяные остатки, остатки масляного производства, тяжелую смолу пиролиза, нефтяные шламы и др.

Продуктами, получаемыми в ходе работы установки, являются: углеводородный газ, бензиновая и газойлевая фракции, а также нефтяной кокс.

Основная часть. В зависимости от базового типа и содержания отдельных примесей в конечном продукте нефтяной кокс используется для следующих целей:

- в качестве топлива;
- в качестве сырья для производства электродной продукции;
- в качестве восстановителя в металлургии.

Еще одно сравнительно новое применение – газификация – апробируется многими компаниями, но пока не получило заметного распространения.

Как топливо нефтяной кокс используется в основном для выработки пара и на цементных заводах. В обоих случаях кокс обычно смешивают с битуминозным углем либо сжигают в сочетании с котельным топливом или газом. Использование кокса в качестве топлива дает следующие преимущества:

- 1) кокс размалывается легче, чем, например, битуминозный уголь, что снижает затраты на подготовку топлива;
- 2) теплотворная способность нефтяного кокса в 1,1-1,5 раз превышает таковую у угля;
- 3) низкая зольность кокса снижает затраты на удаление золы;
- 4) сера, содержащаяся в коксе, реагирует с цементом, образуя сульфат, что снижает потребность в добавках сульфата кальция в цемент [1].

Нефтяной кокс с низким содержанием серы (менее 1,5% масс.) и металлов после прокаливания может использоваться для производства электродной продукции, необходимой электротермическим производствам для подвода электрического тока в рабочую зону электролизеров и электропечей, в которых выплавляют алюминий магний и другие цветные и черные металлы, а также ферросплавы и карбиды [1, 2].

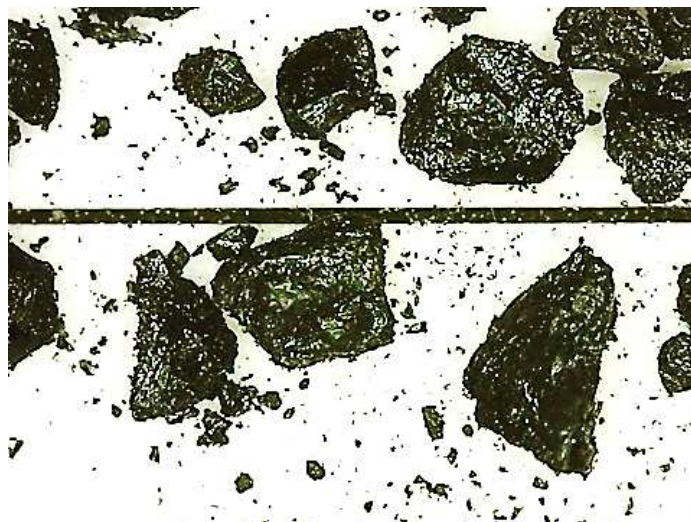
Нефтяной кокс с содержанием серы 2,5 % масс. и менее может использоваться в черной металлургии в смеси с низколетучими коксуемыми углями. Кокс, применяемый в сталелитейном производстве, улучшает свойства коксуемых углей, снижая общее количество летучих веществ и повышая среднюю теплотворность. Металлы, содержащиеся в коксе, обычно не вызывают проблем в черной металлургии.

Применение кокса замедленного коксования в качестве сырья для газификации сейчас изучается многими компаниями. Превращение кокса в синтетический газ осуществляется методами частичного окисления. Синтез-газ можно использовать на НПЗ как топливо; в качестве сырья для производства метанола, а также для других химических процессов [1].

Целью данной работы является изучение физических свойств нефтяного кокса, полученного на установке замедленного коксования ОАО «Нафтан».

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

Исходный образец кокса представляет собой гранулы черного цвета, имеющие неправильной форму и металлический блеск (рисунок 1).



**Рисунок 1. – Фото нефтяного кокса
 (ширина калибровочной линии 50 мкм)**

Гранулометрический состав исходного образца кокса приведен в таблице 1.

Таблица 1. – Гранулометрический состав нефтяного кокса

Размер частиц, мм	Содержание фракции, % масс.
>1,25	24,92
1-1,25	30,1
1-0,5	14,48
<0,5	30,5

Исходный нефтяной кокс характеризуется наличием крупных пор, а также зернистой структурой.

Микроструктура образцов кокса, согласно ГОСТ 26132-84, оценивается, примерно, 3-4 баллами, что соответствует мелко- и средневолокнистой структуре соответственно с размером волокон от 10 до 30 мкм (рисунок 2).



Рисунок 2. – Микроструктура нефтяного кокса

Элементный состав исходного кокса, определенный при помощи анализатора UNICUBE, представлен в таблице 2.

Насыпная плотность исследуемого кокса составляет 782,25 кг/м³. Содержание влаги 9,2% масс. Содержание летучих соединений в исследуемом образце кокса согласно ГОСТ 55660 при прокалке при температуре (900±5) °С в течение 7 мин составило 8,5 % масс.

При помощи анализатора BELSORP MAX производства компании MicrotracBEL Corp. были проведены процессы адсорбции азота и водяных паров исходными образцами кокса.

Таблица 2. – Элементный состав образца исходного кокса

Элемент	Содержание, %масс.
C	90,24
H	3,9426
V	0,0938
Fe	0,063
Ca	0,0153
Si	0,0301
Ni	0,0245
Si	0,001
S	4,1
N	1,48
Na	0,0097
Итого	100

На основании практических данных, полученных при проведении процессов, были построены изотермы адсорбции/десорбции азота и паров воды (рисунок 3).

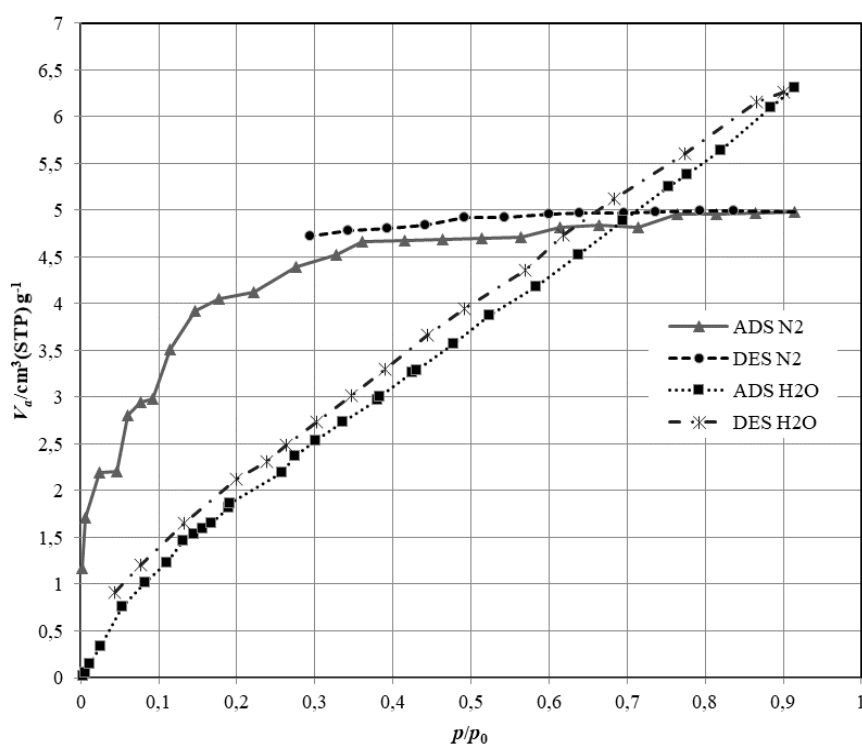


Рисунок 2. – Изотермы адсорбции/десорбции азота и паров воды исходного кокса

Полученные результаты исследования процесса адсорбции для исходного кокса приведены в таблице 3.

Таблица 3. – Показатели процесса адсорбции азота и паров воды

Показатель	Адсорбция азота при 77 К и паров воды при 293 К	Адсорбция паров воды при 293 К, 2,317 кПа
Удельная площадь поверхности по методу ВЕТ, $\text{m}^2/\text{г}$	13,702	7,4314
Общий объём пор по методу ВЕТ, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{г}$	3,1481	2,2128
Средний диаметр пор по методу ВЕТ, нм	2,2477	2,7367
Удельная площадь поверхности по методу Ленгмюра, $\text{m}^2/\text{г}$	22,866	16,618
Соотношение констант скорости (адсорбции/десорбции) (В)	0,176	1,3309
Потенциальная энергия адсорбции по методу ДА, Дж/моль	5,2745	3,2837

Как видно из рисунка, тип изотермы адсорбции азота близок к 1 типу (Ленгмюровская изотерма), соответствующей мономолекулярной адсорбции, что обуславливает относительно сильное взаимодействие адсорбата и адсорбента. Потенциальная энергия адсорбции азота по методу DA (Дубинина-Астахова) [3], составляет 5,2745 Дж/моль. Величина данного показателя выше, чем при адсорбции паров воды, что обусловлено хорошей смачиваемостью поверхности кокса жидким азотом, при этом происходит практически полное формирование мономолекулярного слоя адсорбата при небольших относительных давлениях – 0,2-0,4.

Исходя из формы изотермы адсорбции воды исследуемым коксом, можно предположить о протекании полимолекулярной адсорбции, т.е. на поверхности мономолекулярного слоя формируются последующие слои адсорбата. В данном случае взаимодействие паров воды с поверхностью кокса более слабое по сравнению с жидким азотом, что подтверждается более низким значением энергии адсорбции, равным 3,2837 Дж/моль. Вода является полярным соединением, вследствие чего она плохо смачивает поверхность неполярного сорбента, и энергия адсорбционного взаимодействия в этом случае будет меньше.

Исходя из результатов исследования, приведенных в таблице 3, можно сделать вывод, что образец кокса обладает низкой удельной поверхностью, равной 13,7 м² /г при адсорбции азота по методу BET. Это обусловлено малым содержанием пор, общий объём которых при стандартных условиях (STP) составляет 3,1481 см³ /г. Средний размер пор в исследуемом коксе составляет 2,2477 нм, что свидетельствует о наличии в нём преимущественно микропор.

Вывод. Исследуемый образец кокса является высокоуглеродистым соединением. Он характеризуется высоким содержанием серы – около 4,1 % масс., то есть является высокосернистым. Имеет мелко- и средневолоконистую структуру соответственно с размером волокон от 10 до 30 мкм. В состав нефтяного кокса входят также ряд металлов: ванадий, железо, кальций, кремний, никель и натрий.

Исследуемый нефтяной кокс является малопористым веществом и имеет относительно низкую удельную поверхность. В связи с этим его использование в исходном виде в качестве адсорбента неэффективно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейерс, Р. А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / [Р. А. Мейерс и др.] ; под ред. О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с. ил.
2. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев. – М. : Химия, 1973. – 296 с.
3. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин.– М. : Изд-во ВАХЗ, 1972. – 128 с.