

European Commission
TEMPUS

It is shown that the received oil-coke pucks with application of coke granules can be used instead of liquid and gaseous fuel.

А. Р. ГУСЕЙНОВА, Н. А. САЛИМОВА, Л. В. ГУСЕЙНОВА, Азербайджанская государственная нефтяная академия

УДК 666.777.81

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОКСОВОЙ МЕЛОЧИ

Проблема производства нефтяного кокса, острый дефицит которого сохраняется до настоящего времени, оказывает влияние на темпы развития электродной промышленности и, следовательно, ряда отраслей, потребляющих ее продукцию. К коксу, потребляемому электродной промышленностью, предъявляются жесткие требования: высокая механическая прочность, значительная степень однородности свойств, максимально возможная электропроводность. Кроме того, кокс не должен содержать значительные количества золы и серы, приводящие к торможению процесса графитации кокса, а также к коррозии электродных штырей при электролитическом способе получения алюминия.

Высококачественный кокс, являющийся сырьем для изготовления крупногабаритных, выдерживающих большие плотности тока электродов, может быть получен только из специально подобранного, стабильного по составу и свойствам малосернистого, высокоароматизированного, с минимальным содержанием зольных примесей сырья.

В связи с этим проблема обеспечения высокопроизводительных установок замедленного коксования стабильным сырьем или возможность компаундирования различных нефтяных остатков, расширяющих ресурсы сырья для коксования, при этом позволяющих регулировать выход и качество получаемого кокса, является не только актуальной с точки зрения экономии дефицитных видов сырья, но и улучшения экологической обстановки, используя многотоннажные отходы производств.

С целью расширения сырьевых ресурсов для процесса коксования нами были исследованы тяжелые нефтяные остатки, к которым относятся тяжелая смола пиролиза, крекинг-остаток, гудрон и экстракты селективной очистки масел. Установ-

лено, что выход кокса при коксовании указанных видов сырья (в лабораторных условиях) колеблется от 9,5 до 23%. Выход кокса зависит от содержания в сырье смол и асфальтенов – основных коксообразующих веществ. Содержание золы и серы в коксе также зависит от их содержания в сырье.

Учитывая ограниченные ресурсы тяжелой смолы пиролиза, крекинг-остатка и экстрактов от селективной очистки масел, с одной стороны, и с другой – с целью снижения содержания золы и серы в традиционном сырье коксования – гудроне, нами разработана физико-химическая технология коксования нефтяных остатков. В основе процессов глубокой переработки нефти лежат фазовые переходы, обусловливаемые межмолекулярными взаимодействиями (ММВ) между составляющими нефти. Регулируя силы ММВ, можно управлять фазовыми переходами в нефтяной системе.

Центральная роль в теории регулируемых ММВ и фазовых переходов принадлежит модельным представлениям о формировании и ходе процессов переработки ССЕ (сложных структурных единиц), представляющих собой ядро, окруженное адсорбционно-сольватным слоем и способное к самостоятельному существованию в течение конечного (ассоциат) или бесконечного времени (трещина) в дисперсной среде определенного состава.

Возникновение ССЕ способствует перераспределению углеводородов между фазами, понижает устойчивость к расслоению. Размеры ССЕ под влиянием внешних воздействий изменяются экстремально или полиэкстремально.

Оптимальное состояние нефтяной дисперсной системы достигается совокупным воздействием химических и физических факторов, что и составляет сущность физико-химической технологии (ФХТ), физико-химико-механические свойства по-

звolyют управлять перераспределением компонентов между макрофазами и, в конечном счете, выходом и качеством получаемых продуктов.

Одним из методов внешнего воздействия является смещение нефтяных остатков в оптимальных соотношениях. При смещении нефтяных остатков в результате ММВ между соединениями возможно формирование новой фазы, свойства которой отличаются от исходной. В общем случае новая и исходная фазы отделены друг от друга поверхностью, называемой межфазным слоем. По мере изменения размеров ССЕ происходит непрерывное перераспределение углеводородов между макрофазами и межфазным слоем, что влияет на выход и качество продуктов.

При смещении нефтепродуктов различной химической природы возможны фазовые и структурные превращения, приводящие к изменению устойчивости дисперсных систем к расслоению. По этой причине подбор оптимального соотношения компонентов композиционной смеси и выбор оптимальных условий технологического процесса должны осуществляться с учетом кинетической устойчивости применяемого сырья.

Показателем, позволяющим оценивать и сопоставлять нефтяные системы с точки зрения их устойчивости к расслоению, является фактор агрегативной устойчивости, представляющий собой отношение концентраций асфальтосмолистых веществ, устанавливающихся за определенное время в двух слоях, отстоящих друг от друга на определенном расстоянии в направлении сил осаждения. Для сырья замедленного коксования фактор агрегативной устойчивости должен быть по возможности близким к единице во избежание его расслоения и закоксовывания труб печи.

В связи с указанным выше нами определена агрегативная устойчивость смеси сырья коксования, состоящая из гудрона с тяжелой смолой коксования; гудрона с крекинг-остатком; гудрона с экстрактом селективной очистки масел.

Устойчивая, так называемая смесь указанных видов композиционного сырья подвергалась коксованию, в результате чего были получены образцы коксов с заданными свойствами.

Кроме того, научно обосновано и практически доказано, что введение в состав традиционного сырья коксования – гудрона оптимального количества высокоароматизированных нефтяных остатков увеличивает выход и улучшает качественные показатели кокса.

Получаемый таким образом из указанных нефтяных остатков кокс разделяют на три фракции: КЗ-25; КЗ-8 и КЗ-0. КЗ-0 представляет собой кок-

совую мелочь – это размеры кокса величиной 6–0, т. е. коксовая пыль, рациональное использование которой является важной экономической и экологической проблемой.

По литературным источникам известны способы получения угольных брикетов с применением различных связующих на основе битумов. Недостатками брикетов, полученных этими способами, являются сравнительно невысокие значения прочности, теплотворной способности, а также высокие значения содержания золы и влаги. Известен также способ получения топливных брикетов, где в качестве углеродистого материала используют шихту из коксовой мелочи и антрацита, к которой добавляют древесные опилки, после чего смесь смешивается с жидким стеклом, а затем с нефтяным битумом. Недостаток этого способа – высокое содержание в брикетах золы и низкая теплотворная способность. Кроме того, для изготовления брикетов требуется наличие самых разнообразных компонентов (антрацита, коксовой мелочи, древесных опилок, жидкого стекла и битума).

Известно, что коксовая мелочь, получаемая на установке замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков, используется неэффективно. Нами проведены исследования по использованию коксовой мелочи взамен каменного угля на металлургических заводах при выплавке чугуна и вдувании пылевидного топлива в горн доменных печей. На Донецком металлургическом заводе были проведены испытания по замене каменного угля на нефтекосовую мелочь, производимую на Бакинском нефтеперерабатывающем заводе. При этом за счет применения низкозольной коксовой мелочи возросла калорийность топливной шихты, что в свою очередь привело к росту производительности печи, а также сокращению выброса вредных веществ в атмосферу.

В результате исследований, проведенных с целью подбора компонентов и их соотношений в смеси с коксовой мелочью для приготовления из последних нефтекосовых брикетов, было установлено, что необходимыми компонентами являются коксовая мелочь и окисленный битум, полученный окислением гудрона, тяжелой смолы пиролиза или экстракта от селективной очистки масел при установленном нами ранее режиме окисления, но при продолжительности процесса окисления до получения битума с температурой размягчения по «К» и «Ш» 55–65 °С. Коксовая мелочь, взятая для исследования, имела следующую характеристику: содержание летучих углеводородов – 8–12%, золы – 0,1–0,4%, серы – 0,3–0,9%, истинная плотность, – 2090 кг/м³.

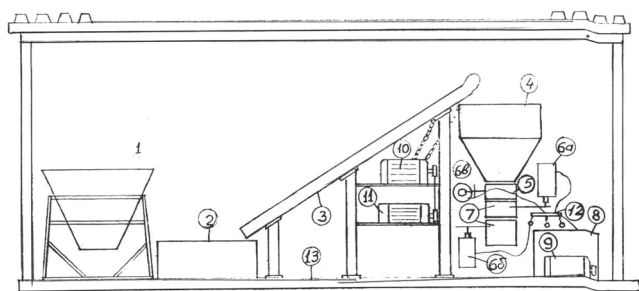


Схема установки брикетирования коксовой мелочи

Показатели битума, полученного окислением гудрона: пенетрация – 60–90; температура размягчения – 45 – 50 °С; дуктильность – 45–50 мм; температура вспышки – 200–220 °С.

Таким образом, приведенные компоненты с указанными выше свойствами, взятые в различных соотношениях, смешиваются при температуре 180–200 °С или несколько выше (до 250 °С) (в зависимости от количества и качества вовлекаемого в смесь связующего). Количество связующего составляет 7–15% от общей массы. Связующее предварительно подвергается термоокислительной обработке при температуре 230–250 °С до достижения заданной температуры размягчения.

Образующуюся массу выводят из нижней части смесителя и по конвейерной ленте направляют на прессование, которое проводится гидравлическим прессом под давлением 25 МПа.

В представленной разработанной технологической схеме установки производства нефтекоксовых брикетов коксовая мелочь (свойства которых указаны выше) вместе со связующим засыпаются в бетономешалку 1 и тщательно перемешиваются, после чего подготовленная смесь из бетономешалки выливается в емкость готовой смеси 2, откуда она транспортером 3 доставляется в бункер-накопитель 4. При работе пресса состав нормируемым количеством из бункер-накопителя подается в до-

затор 5, который с помощью горизонтального гидроцилиндра 6 в перемещается в зону пресс-формы 7, где верхний гидроцилиндр 6 а прессует брикеты. Для снятия готовых брикетов служит нижний гидроцилиндр 6 б.

Транспортер приводится в движение электродвигателем 9 через редуктор 10. Для создания рабочего давления в гидроцилиндрах имеется масляный насос 8, работающий от электродвигателя. Вся установка монтируется на передвижной раме. Полученные таким образом нефтекоксовые брикеты в зависимости от содержания связующего обладают показателями качества, которые приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Содержание связующего, мас. %	Прочность на сжатие, МПа	Зольность, мас. %	Содержание летучих, мас. %
7	4,7	0,40	9,0
8	5,2	0,45	8,7
9	5,4	0,46	8,5
10	5,8	0,46	8,2
11	5,9	0,46	9,0
12	6,0	0,47	8,6
13	6,2	0,48	7,6
14	6,3	0,50	7,9
15	6,3	0,50	8,3

Нефтекоксовые брикеты обладают следующими показателями качества:

- теплотворная способность – 29–30,2 МДж/кг
- зольность, не более – 0,4–0,5%
- прочность на сжатие – 9,8–10,7%
- водопоглощение – 3,0–2,8%
- расход связующего – 5–13%.

Полученные нефтекоксовые брикеты могут быть использованы взамен жидкого и газообразного топлива. Эта работа защищена патентами России, Азербайджана.