

УДК 665.777.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЯНОГО КОКСА

канд. техн. наук, доц. **Е.В. САФРОНОВА**, канд. техн. наук, доц. **А.В. СПИРИДОНОВ**
(Полоцкий государственный университет)

Приводится описание основных характеристик и область применения нефтяного кокса. Целью работы является исследование физико-механических свойств нефтяного кокса. Проведены экспериментальные исследования основных механических характеристик нефтяного кокса: прочности, дробимости, истираемости и ударной вязкости. Были проведены опыты дробления кокса в щековой дробилке и измельчения в барабанной мельнице, изучение гранулометрического состава путем просеивания на лабораторных ситах и взвешивания на аналитических весах. Рассмотрены основные области применения нефтяного кокса.

Ключевые слова: нефтяной кокс, прокалка, летучие вещества, замедленное коксование, прочность, ударная вязкость, дробление, истираемость.

Введение. Углубление переработки нефти и газа приводит к необходимости строительства на нефтеперерабатывающих заводах новых технологических установок. Одним из таких объектов на ОАО «Нафтан» является строящаяся установка замедленного коксования. Наряду с перспективами производства нефтяного кокса появляется проблема поиска рациональных способов его применения. В данном случае объектом исследования является кокс нефтяной.

Кокс (нефтяной) представляет собой твердый с порами нефтепродукт черно-серого цвета, получаемый при замедленном коксовании нефтяных остатков. Элементный состав сырого (непрокаленного) кокса нефтяного составляет примерно (в %): 91–99,5 – углерод, остальное примеси, включающие водород (0,035–4%), серу (0,5–8%), азот, кислород и металлы. Основные показатели качества: максимальное содержание серы, золы, влаги (< 3% масс.), выход летучих веществ (при нагревании), гранулометрический состав (при просеивании), механическая прочность (при нагружении).

Коксы нефтяные подразделяют [1]:

- по содержанию S: на малосернистые (<1%), сернистые (до 2%), высокосернистые (> 2%);
- по содержанию золы: на малозольные (<0,5%), среднезольные (0,5–0,8%), высокозольные (> 0,8%);
- по гранулометрическому составу: на кусковой (с размером частиц > 25 мм), «орешек» (6–25 мм), мелочь (< 6 мм).

Основная часть. *Получение нефтяного кокса.* Нефтяной кокс получают в процессе коксования при температуре 450–520 °С. Исходным сырьем являются нефтяные остатки: гудроны, полугудроны, крекинг-остатки, тяжелые газойли каталитического крекинга, смолы пиролиза, остатки масляного производства (асфальты, экстракты).

Основной источник коксообразования – смолисто-асфальтеновые вещества в сырье. В зависимости от исходного сырья и промышленного способа коксования получают коксы различного качества, различающиеся содержанием серы, золы и упорядоченностью структуры. Наиболее дорогой – кокс высокоупорядоченной анизотропной (игольчатой) структуры, используемый для производства специальных электродов. Для получения игольчатого кокса используют специально подготовленное сырье – дистиллятные крекинг-остатки.

В зависимости от сырья и технологии изготовления получают следующие марки малосернистого нефтяного кокса (таблицы 1, 2) [1].

Таблица 1. – Технология изготовления и область применения¹ [1]

Марка кокса	Технология изготовления	Область применения
КНПС-СМ	Коксование в кубах смолы пиролиза	Производство углеродных материалов специального назначения
КНПС-КМ	Коксование в кубах смолы пиролиза	Производство углеродных конструкционных материалов
КНГ	Коксование в кубах прямогонных, крекинговых и пиролизных остатков	Производство графитов
КЗГ	Замедленное коксование (кокс с размером кусков свыше 8 до 250 мм)	Производство графитов
КЗА	Замедленное коксование (кокс с размером кусков свыше 8 до 250 мм)	Производство алюминия в электропечах
КНА	Коксование в кубах прямогонных и крекинговых остатков	Производство алюминия в электропечах
КЗО	Замедленное коксование (коксовая мелочь с размером кусков до 8 мм)	Производство абразивных материалов и др.

¹ Коксы нефтяные малосернистые : ГОСТ 22898-78. – Введ. 1979-01-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200008698>

Таблица 2. – Характеристика нефтяных коксов¹

Показатели	КНПС-СМ	КНПС-СМ	КНГ	КЗГ	КЗА (в. сорт)	КЗА (1 сорт)	КНА	КЗО
Массовая доля мелочи, %, не более								
Куски размером менее 25 мм	4,0	4,0	–	–	–	–	–	–
Куски размером менее 8 мм	–	–	10	10	8	10	10	–
Истираемость, %, не более	9,0	11,0	–	–	–	–	–	–
Плотность, г/см ³	2,04	2,08	2,13	2,13	2,13	2,13	2,13	–

Характеристики нефтяного кокса. Нефтяной кокс обладает сочетанием физико-химических и физико-механических свойств, благодаря которым он получил широкое применение во многих отраслях промышленности. К таким свойствам относятся:

- стойкость в агрессивных средах;
- малый коэффициент линейного расширения;
- высокая прочность;
- высокая теплоэлектропроводность;
- хорошие механические характеристики и др.

Для приобретения этих свойств кокс должен пройти термическую обработку при температурах не ниже 650–750 °С, а некоторые свойства достигаются только после графитирования кокса при температурах 2600–3000 °С. Цветная и черная металлургия в своих производствах применяют прокаленный кокс. При прокаливании удаляются летучие вещества и частично гетероатомы (например, сера и ванадий), снижается удельное электрическое сопротивление. При графитировании двумерные кристаллы превращаются в кристаллические образования трехмерной упорядоченности.

В общем виде стадии облагораживания можно представить следующей схемой [1]:

- кристаллы → карбонизация (прокаливание при 500–1000 °С) →
- двумерное упорядочение структуры (1000–1400 °С) →
- предкристаллизация (трансформация кристаллов при 1400 °С и выше) →
- кристаллизация, или графитирование (2200–2800 °С).

Кокс, получаемый на установках замедленного коксования, применяют в производстве графитовых материалов. Потребность промышленности в таких материалах, способных работать при высоких температурах (1500–2000 °С) и в агрессивных средах и при этом не терять своих свойств, возрастает. Определенные марки кокса используют при производстве особо ответственных изделий: ядерных графитов, аэрокосмических компонентов и т.п.

Кокс, получаемый на установках замедленного коксования, может быть и хорошим топливом, но сжигание коксовой мелочи в обычных промышленных топках – нерациональный способ ее использования. Тем более, это несет экологический вред. Так, в г. Новополоцке планировалось строительство твердотопливного парового котла для сжигания нефтяного кокса, но в дальнейшем по этим причинам отказались [2].

Метод измерения прочности нефтяного кокса². Прочность кокса имеет большое значение при определении пригодности кокса для различных целей. Поэтому показатель прочности кокса относится к числу наиболее важных показателей его качества. В связи с тем что кокс представляет собой пористое тело, а его куски имеют определенное количество трещин, то следует различать прочность материала кокса с трещинами и без трещин.

Прочность пористого тела кокса, т.е. кусочков кокса, лишенных трещин, называют структурной. Она может быть определена по методу Грязнова: пробу кокса крупностью зерен 3–6 мм помещают вместе с остальными шарами в металлический цилиндр. Цилиндр приводят во вращение с частотой 25 об/мин. После 40 мин взвешивают остаток кокса на сите с отверстиями 1 мм. Для хорошего кокса прочность пористого тела составляет не менее 75%.

Прочность пористого тела кокса рассчитывается по формуле³

$$i = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\% ,$$

² Определение реакционной способности кокса и прочности кокса после реакции : ГОСТ Р 54250-2010. – Введ. 2012-07-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200085589>

³ Кокс каменноугольный. Метод определения прочности : ГОСТ 8929-75. – Введ. 1977-01-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200021161>

где m_1 – остаток кокса на сите, г;
 m_0 – исходная навеска кокса, г.

Измельчение на барабанной мельнице и определение прочности. Для проведения опыта⁴ были подобраны куски нефтяного кокса диаметром более 60 мм. Затем взвешены и загружены в барабанную мельницу (рисунок 1) с восьмью цилиндрическими мелющими телами. Установленная скорость вращения – 50 об/мин.



Рисунок 1. – Лабораторная барабанная мельница с цилиндрическими мелющими телами

Прокрутив кокс 4 мин, извлекаем его из аппарата и просеиваем на ситах диаметром 40 и 10 мм соответственно. Полученные куски были взвешены на аналитических весах AS 220/C/2 с погрешностью до 0,0015 г. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 3. – Массы кокса после измельчения

Номер опыта	m , г	m_1 , г	m_2 , г
1	52,6306	52,2517	0,0575
2	52,2517	49,1962	0,8350
3	57,6815	55,2673	0,3705

На основании данных ситового анализа пробы кокса после испытания в барабане вычисляется показатель выхода класса более 40 мм (M_{40}), характеризующий дробимость кокса, и показатель выхода класса менее 10 мм (M_{10}), характеризующий истираемость кокса, в процентах по следующим формулам:

$$M_{40} = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad M_{10} = \frac{m_2 \cdot 100}{m},$$

где m – масса пробы, загруженной в барабан, кг;
 m_1 – масса кокса, оставшегося на сите с отверстиями диаметром 40 мм, кг;
 m_2 – масса кокса, прошедшего через сито с отверстиями диаметром 10 мм, кг.
 Полученные данные сводятся в таблицу 4.

Таблица 4. – Показатели выхода кокса

Номер опыта	M_{40} , %	M_{10} , %
1	99,28	0,11
2	94,15	1,60
3	95,81	0,64

Согласно полученным результатам, кокс очень хорошо истирается, имеет хорошую прочность, но плохо дробится.

Далее было решено подобрать дробильное оборудование, которое подойдет для данного типа кокса. В результате исследования были приняты следующие типы дробилок:

⁴ Кокс каменноугольный. Метод определения прочности : ГОСТ 8929-75. – Введ. 1977-01-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200021161>

- щековые дробилки с рифленной рабочей поверхностью щек [3];
- валковые дробилки с рифлеными валками.

Данные типы дробилок обладают хорошей способностью к дроблению прочных материалов. Их рабочая поверхность имеет рифленость, поэтому кокс будет менее подвержен истираемости, но при этом хорошо подвергаться дроблению.

Определение дробимости на щековой дробилке. Было решено продробить небольшой кусок нефтяного кокса, чтобы убедиться в полученных из опыта с барабанной мельницей свойствах. Оборудование: щековая дробилка с рифленной щекой. Зазор между щеками выбран в 3 мм. Дробление куска диаметром 55 мм произошло в течение 5 с. Полученный результат представлен на рисунке 2.



Рисунок 2. – Измельченный кокс в выгрузном бункере щековой дробилки

Подбор дробильного оборудования для среднечного и хрупкого материала: для хрупких материалов наилучшим способом измельчения является раскалывание и излом. Была сделана попытка распилить кусок нефтяного кокса. В связи с тем что нефтяной кокс пилится ножовкой очень плохо, было проведено одно измерение ударной вязкости.

Определение ударной вязкости. Испытание производится на машинах, называемых маятниковыми копрами. Образец размером 55x10x10 мм с U-образным надрезом (образец Шарпи)⁵ свободно положен на опоры копра, где концентратор симметричен относительно опор. Был произведен удар маятника, работа удара оказалась мала, следовательно, ударная вязкость данного материала небольшая. Случившийся хрупкий излом (рисунок 3) при незначительной работе удара показал, что нефтяной кокс – очень хрупкий материал.



Рисунок 3. – Фотография разрушенного образца

Заключение. В ходе исследований были определены основные механические характеристики нефтяного кокса: прочность, дробимость, истираемость и ударная вязкость. Показано, что нефтяной кокс, полученный методом замедленного коксования, можно перерабатывать в дробилках и мельницах. Согласно результатам исследования, кокс очень хорошо истирается, имеет хорошую прочность, но плохо дробится. Кроме того, нефтяной кокс – прочный и хрупкий материал.

Потребность в углеродных материалах в промышленности, способных работать при высоких температурах и в агрессивных средах без потери своих свойств, возрастает при производстве особо ответствен-

⁵ Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах : ГОСТ 9454-78. – Введ. 1979-01-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200005045>

ных деталей. Полученные результаты можно применить для последующей обработки нефтяного кокса со строящейся установки ОАО «Нафтан» замедленного коксования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глаголева, О.Ф. Кокс нефтяной / О.Ф. Глаголева // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 3. – С. 38–41.
2. Шакенев, Р.К.-К. Применение нефтяного кокса в зависимости от его свойств / Р.К.-К. Шакенев, А.Ж. Касенов // Путь науки. – 2016. – № 1. – С. 11–13.
3. Сиденко, П.М. Измельчение в химической промышленности / П.М. Сиденко. – 2-е изд., перераб. – М. : Химия, 1977. – 375 с.
4. Борщев, В.Я. Оборудование для измельчения материалов: дробилки и мельницы : учеб. пособие / В.Я. Борщев. – Тамбов : Тамб. гос. техн. ун-т, 2004. – 75 с.

REFERENCES

1. Glagoleva, O.F. (2009). Koks neftyanoy [Petroleum coke]. *Mir nefteproduktov [World of oil products]*, 3, 38–41. (In Russ., abstr. in Engl.).
2. Shakenev, R.K.-K. & Kasenov, A.zh. (2016). Primeneniye neftyanogo koksa v zavisimosti ot yego svoystv [The use of petroleum coke depending on its properties]. *Put' nauki [The path of science]*, 1, 11–13. (In Russ., abstr. in Engl.).
3. Sidenko, P.M. (1977). *Izmel'cheniye v khimicheskoy promyshlennosti [Grinding in the chemical industry]*. Moscow: Khimiya. (In Russ.).
4. Borshchev, V.Ya. (2004). *Oborudovaniye dlya izmel'cheniya materialov: drobilki i mel'nitsy [Equipment for grinding materials: crushers and mills]*. Tambov: Tambov State Technical University. (In Russ.).

Поступила 14.09.2021

STUDY OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PETROLEUM COKE

Ye. SAFRONOVA, A. SPIRIDONOV

The article describes the main characteristics and scope of petroleum coke. The aim of this work is to study the physical and mechanical properties of petroleum coke. Experimental studies of the main mechanical characteristics of petroleum coke have been carried out: strength, crushing ability, abrasion and impact strength. Experiments were carried out for crushing coke in a jaw crusher and grinding in a drum mill, studying the particle size distribution by sieving on laboratory sieves and weighing on an analytical balance. The main areas of application of petroleum coke are considered.

Keywords: *petroleum coke, calcination, volatiles, delayed coking, strength, impact strength, crushing, abrasion.*