Салимова Н.А., Мамедова Ф.М.

*Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
Баку, Азербайджан*

doi: 10.18411/spc-31-05-2017-24

idsp 000001:spc-31-05-2017-24

К вопросу расширения сырья для получения электродного кокса улучшенной структуры

Аннотация

В статье приведены результаты исследований возможности регулирования размеров частиц мезофазыразной природы с целью получения углеродистого материала с заданными свойствами. Показана возможность направленного регулирования качества сырьевой смеси установок замедленного коксования.

Abstract

In article the results investigation by possibility regulation of sizes of mezophaze particles by different nature by aim production of carbon material with given properties have been given. A possibility of directed regulation of raw material mixture quality of the slowed-up coking plants are shown.

Одним из технологических процессов, способствующих углублению переработки нефти, является коксование нефтяных остатков. Кроме газа и дистиллятных фракций этот способ переработки нефтяных остатков позволяет получить кокс, который находит широкое применение в народном хозяйстве.

Сырьем для получения электродного кокса с высокой степенью анизотропии являются дистиллятные крекинг-остатки, производство которых, ввиду недостаточной мощности установок термического крекинга на нефтеперерабатывающих заводах, ограничено. В связи с этим возникает

необходимость увеличения ресурсов сырья для получения кокса улучшенной структуры / с высокой степенью анизотропии /.

Структура углеродистых материалов формируется, в основном, на стадии превращения коксуемого остатка в промежуточную жидкокристаллическую фазу – мезофазу, частицы которой можно рассматривать как один из типов надмолекулярных структур. [1]. Согласно принципам физико-химической механики нефтяных дисперсных систем /НДС/, размеры и природа частиц мезофазы должны оказывать существенное влияние на структуры кокса и его эксплуатационные характеристики. Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвященных мезофазным превращениям, данному вопросу не уделялось должного внимания, что вызывает необходимость исследования возможности регулирования размеров частиц мезофазы разной природы с целью получения углеродистого материала с заданными свойствами.[2].

Технологичность нефтяных остатков во многом определяется их физико-химическими и коллоидными свойствами. Склонность сырья термодеструктивных процессов к формированию в определенных условиях дисперсной фазы является причиной их расслоения. Интенсивное расслоение нефтяных остатков в трубчатых печах установок термического крекинга и замедленного коксования обуславливает их быстрое закоксовывание. Важность проблемы, связанной с производством кокса улучшенной структуры, вызывает необходимость разработки новых методов исследований мезофазных превращений и коллоидных свойств нефтяных остатков.

Для получения электродного кокса с повышенной степенью анизотропии целесообразно подвергать карбонизации смеси парафино-нафтяных гудронов с дистиллятным крекинг-остатком, что позволит значительно расширить ресурсы сырья для производства кокса улучшенной структуры.

Динамика изменения количества частиц мезофазы, и их размеров изучалась при помощи высокотемпературной приставки к оптическому микроскопу марки МИМ-8М.

Высокотемпературная коллоидная устойчивость нефтяных остатков определялась на лабораторной установке термического крекинга. При постоянном подводе тепла, задаваемого терморегулятором, на внутренней поверхности реакционной трубки откладывается кокс, что приводит к

ухудшению теплопередачи от стенки реактора к сырьевому потоку. Вследствие этого происходит постепенное снижение температуры продуктов крекинга до строго определенной величины, при которой прекращается дальнейшее закоксовывание змеевика и следовательно, расслоение сырья. Исследования термоустойчивости нефтяных остатков проводились при давлении в реакционном змеевике 1,0 мПа, производительности установки 0,5 л/ч, начальной температуре сырья на выходе из реактора 510оС. В предложенной методике термоустойчивость НДС характеризуется величиной допустимой температуры нагрева сырья /тдопоС/, превышение которой приводит к образованию коксовых отложений. Таким образом установлена связь между временем начала выделения частиц мезофазы и допустимой температурой нагрева сырья в печи лабораторной установки термического крекинга, что позволило использовать метод поляризационной микроскопии для оценки термоустойчивости НДС.

Для исследования влияния размеров частиц мезофазы на структуру кокса проводилась карбонизация нефтяных остатков на лабораторной установке периодического действия. Коксование нефтяных остатков также как и исследование мезофазных превращений и реологических свойств карбонизируемой массы проводилось при температуре изотермической выдержки 460оС. Для коксов определялись истинная плотность, рентгеноструктурные характеристики и показатель структуры.

Исследования термоустойчивости смесей нефтяных остатков с дистиллятным крекинг-остатком /ДКО/ оптическим методом проводились на лабораторной установке термического крекинга. Установлено, что при компаундировании нефтяных остатков термоустойчивость НДС изменяется экстремально. В качестве примера на рис. приведены кривые изменения термоустойчивости гудрона с ДКО.

При помощи оптической микроскопии установлено, что при температуре 570оС (температура наружной стенки реактора) происходит мгновенное выделение мелкозернистой мезофазы, что позволяет предположить аналогичное выделение мезофазы в пленке между стенкой реактора и ядром потока. Таким образом тдоп характеризует температуру, при которой не происходит образования мезофазы в заданных условиях проведения эксперимента.

Содержание ДКО, % масс.
Рис. Изменение термоустойчивости смесей гудрона с ДКО
(образец I с образцом II)

Допустимая температура нагрева сырья в печи лабораторной установки термического крекинга, $t_{доп}, ^\circ C$.
Время начала выделения частиц мезофазы при температуре изотермической выдержки $460^{\circ}C$, τ , мин.

Впервые в процессе коксования нефтяных остатков были обнаружены анизотропные частицы, которые формируются при охлаждении сырья и переходят при его повторном нагревании.

Установлено, что при коксовании смесей нефтяных остатков с ДКО размеры частиц первичной мезофазы, при которой выделяется вторая жидкокристаллическая фаза, изменяются экстремально.

На примере частиц жидкокристаллической фазы /мезофаз/, образующихся при коксовании смесей гудронов с дистиллятным крекинг-остатком, экспериментально подтверждены теоретические кривые экстремального и антибатного изменения размеров и количества надмолекулярных структур. [3].

Установлено, что при компаундировании исследованных нефтяных остатков термоустойчивость смесей изменяется экстремально. Показана возможность направленного регулирования качества сырьевой смеси установок замедленного коксования с целью уменьшения коксовых отложений в змеевиках трубчатой печи.

Оптимальное компаундирование гудронов с дистиллятным крекинг-остатком позволяет получать кокс улучшенной структуры. Для получения электродного кокса с повышенной степенью анизотропии целесообразно подвергать карбонизации смеси гудронов парафино-нафтенового основания с дистиллятным крекинг-остатком, взятых по 50%, что к тому же позволит

значительно расширить ресурсы сырья для производства кокса улучшенной структуры.

1. Магарил Р.З. Образование углерода при термических превращениях углеводородов и нефтепродуктов. М., Химия, 1973, 144 с.
2. Сюняев З.И. Фазовые превращения и их влияние на процессы производства нефтяного углерода. М.УНИИТЭнефтехим, 1977. 88 с.
3. Посадов Н.А., Поконова Ю.В. Структура нефтяных асфальтенов- Л,1977.