

УДК 662.741.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕУГОЛЬНЫХ ДОБАВОК В ШИХТУ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ КОКСА

**А.А. Ролдугина, гр. М-ХТ-18, 1 курс, студентка**

**А.В. Кошарная, гр. М-ХТ-18, 1 курс, студентка**

**А.В. Бондаренко, канд.хим.наук, доцент**

Липецкий государственный технический университет

г. Липецк

Одной из проблем коксохимического производства является повышение качества кокса, особенно прочности. В мировой практике на современном этапе используют такой показатель, как «горячая» прочность - CSR - это прочность кокса после реакции с диоксидом углерода при 1100°C, для повышения значения которого в настоящее время используются нефтяные коксующиеся добавки (НКД) [1, 2]. Нефтяная коксующая добавка представляет собой продукт замедленного полукоксования тяжелых нефтяных остатков, полученного путем выдержки в течение 14-24 часов при температуре 450-500°C при коэффициенте рециркуляции в камере коксования от 1,05 до 1,2. На рынке НКД основными поставщиками являются крупные нефтяные компании, продукты некоторых из них использованы в данном исследовании под кодами «Б» и «Л». Технический анализ образцов [3] представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Технический анализ НКД

| Материал | Влажность ( $W^a$ ), % | Зольность ( $A^a$ ), % | Выход летучих веществ ( $V^a$ ), % | Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние ( $V^{daf}$ ), % | Общая сернистость ( $S_t^a$ ), % |
|----------|------------------------|------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|
| НКД Б    | 0,25                   | 0,54                   | 11,33                              | 11,42  | 4,81                             |
| НКД Л    | 0,30                   | 0,22                   | 10,90                              | 10,96  | 5,31                             |

Атомно-эмиссионный анализ минеральных примесей НКД показал, что, несмотря на одинаковый качественный состав, количественное содержание

неорганических примесей в НКД Башнефть существенно выше: марганца, магния, железа, кобальта и меди больше почти в 5 раз, фосфора в 8 раз, ванадия, никеля и свинца – в 10-15 раз. Особенно интересным является наличие в образцах металлов, соединения которых имеют каталитическую активность: железо, никель, ванадий, молибден и прочее.

Для сравнения органической составляющей НКД определены ИК-спектры поглощения образцов НКД в интервале волновых чисел 400-1800  $\text{см}^{-1}$ , представленные на рисунке.

Спектры имеют полосы поглощения 1465  $\text{см}^{-1}$ , 1367  $\text{см}^{-1}$  и 725  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют различным деформационным колебаниям С–Н-связей и наблюдаются у большинства углеводородов (ароматические соединения и радикалы R–O–H). Таким образом, главное отличие между составами НКД состоит в количестве минеральных примесей и содержании неорганических компонентов. Предположительно, такие примеси, как соединения переходных металлов могут повлиять на механизм пиролиза органической части топлива, что приведет к изменению углеродного скелета кокса, его пористости и соответственно, прочностным характеристикам.

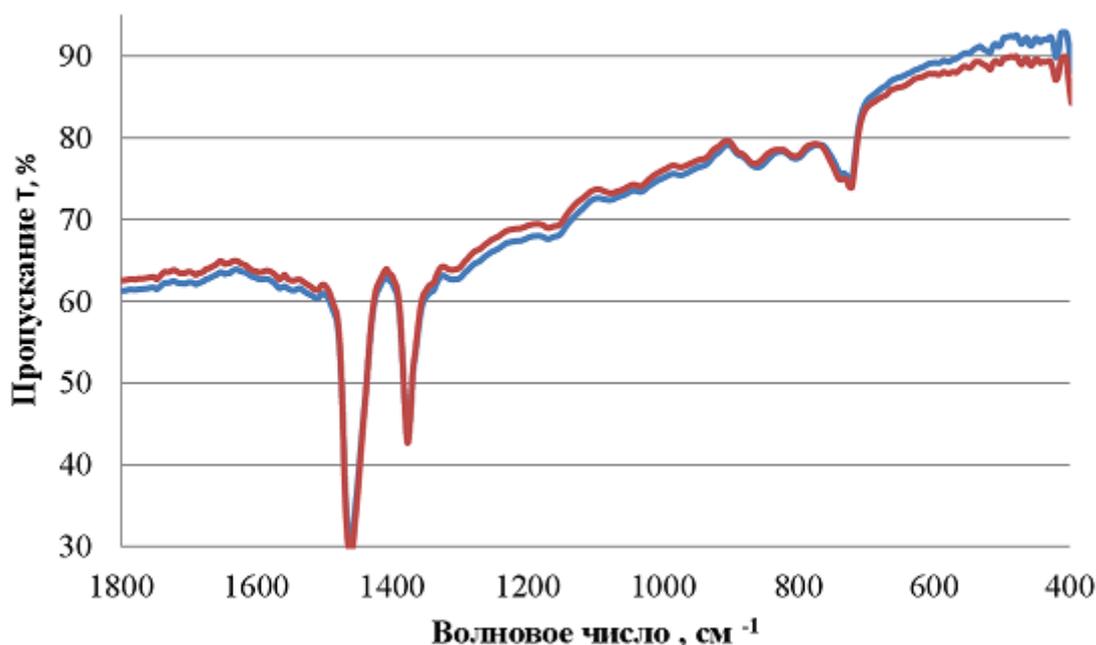


Рисунок – ИК- Спектры НКД: красный спектр – НКД «Л», синий спектр – НКД «Б».

Опыт нескольких лет производства кокса с НКД показал, что при увеличении горячей прочности, механическая прочность растет незначительно или уменьшается.

Для исследования влияния количества НКД на механическую прочность кокса, было проведено лабораторное коксование шихты, содержащей НКД «Б» и «Л» в различных количествах (Табл.2). Коксование проводили по ГОСТ 3168-93 [4] в ретортной печи в интервале температур 20-800 °С. Полученные

образцы анализировали по трем показателям: прочность при разрушении копровым способом, действительная плотность кокса и пористость. Нулевая проба представляла собой шихту, предоставленную коксохимическим предприятием.

Таблица 2 – Обозначение образцов кокса с различным содержанием НКД

| Содержание НКД «Б», % масс | Содержание НКД «Л», % масс |            |          |          |
|----------------------------|----------------------------|------------|----------|----------|
|                            | 0                          | 2,5        | 5        | 7,5      |
| 0                          | Б-0Л-0(1-3)*               | Б-0Л-2,5   | Б-0Л-5   | Б-7,5Л-0 |
| 2,5                        | Б-2,5Л-0                   | Б-2,5Л-2,5 | Б-2,5Л-5 | -        |
| 5                          | Б-5Л-0                     | Б-5Л-2,5   | -        | -        |
| 7,5                        | Б-7,5Л-0                   | -          | -        | -        |

\*- эксперимент проведен в трех повторах

Следует отметить, что при коксовании образцов, содержащих НКД, наблюдался разогрев реторты выше температуры печи, при чем, этот эффект более явно проявился для НКД Б, но при участии смеси НКД эффект был максимальным.

При коксовании в реторте образуется мелкий кокс, поэтому для оценки прочности использован копровый метод [5], истинную прочность определяли пикнометрически, кажущуюся плотность измеряли по объему воды, вытесненной кокса, поры которого закрыты пленкой парафина.

Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения пористости и прочности образцов кокса

| Образец    | Плотность, г/см <sup>3</sup> |           | Пористость, % | Прочность, кДж/ м <sup>2</sup> |
|------------|------------------------------|-----------|---------------|--------------------------------|
|            | действительная               | кажущаяся |               |                                |
| Б-0Л-0     | 1,856                        | 0,652     | 77,9          | 65                             |
| Б-0Л-0     | 1,922                        | 0,645     | 71,0          | 66                             |
| Б-0Л-0     | 1,818                        | 0,671     | 77,4          | 63                             |
| Б-2,5Л-0   | 1,672                        | 0,583     | 57,5          | 65                             |
| Б-5Л-0     | 1,847                        | 0,675     | 68,3          | 63                             |
| Б-0Л-2,5   | 1,675                        | 0,645     | 68,3          | 62                             |
| Б-0Л-5     | 1,780                        | 0,570     | 54,4          | 68                             |
| Б-2,5Л-5   | 1,834                        | 0,810     | 93,0          | 56                             |
| Б-5Л-2,5   | 1,960                        | 0,729     | 69,3          | 63                             |
| Б-7,5Л-0   | 1,740                        | 0,849     | 78,8          | 51                             |
| Б-0Л-7,5   | 1,662                        | 0,508     | 51,2          | 69                             |
| Б-2,5Л-2,5 | 1,603                        | 0,439     | 45,8          | 73                             |

Результаты свидетельствуют, что добавление НКД отрицательно сказывается на прочности кокса: для большинства образцов значения уменьшились, однако, влияние для каждого вида добавки проявилось по-

разному: если добавление НКД «Л» приводит к почти линейному снижению прочности, то влияние количества НКД «Б» носит полиномиальный характер, проходит через минимум в точке 2,5 % масс, а затем начинает увеличиваться

Еще более неоднозначно изменение прочности кокса при совместном присутствии: минимальное значение, которое меньше прочности шихты без добавки в 1,65 раза, наблюдается при добавлении обеих НКД в равных количествах 2, 5 %, а при добавлении 5% НКД Лукойл и 2,5 % НКД «Б» получен образец максимальной прочности, превышающей прочность шихты без добавки в 1,2 раза.

Механическая прочность может изменяться за счет прочности углеродного скелета и изменения пористости материала. Следует отметить, что НКД по-разному влияют на формирование текстуры материала: НКД «Б» несущественно уменьшает плотность углеродного скелета, но приводит к увеличению кажущейся плотности. НКД «Л» наоборот приводит к снижению плотности во всем диапазоне значений практически линейно к содержанию добавки, что обеспечивает формирование рыхлого, менее прочного углеродного остатка. При совместном присутствии НКД более плотный углеродный скелет формируется в том случае, если суммарное количество добавки больше 7, при этом увеличивается как истинная, так и кажущаяся плотность, а, следовательно, и пористость.

Таким образом, значение кажущейся плотности более тесно связано с прочностью, поэтому для увеличения механической прочности рекомендуется использовать НКД «Б». Однако пористость определяет такой важные показатель качества, как реакционную способность кокса. Можно предположить, что добавление НКД «Л» будет способствовать повышению реакционной способности, так как обеспечит формирование более пористого кокса.

Полученные результаты обработаны в программе «STATISTICA 10.0», исследование функции на экстремум показало, что минимум прочности находится в точке, которая соответствует присутствию в шихте добавок в равном количестве 1,8 % масс. Установлено, что присутствие НКД в шихте при содержании 2-3% снижает механическую прочность, однако при более высоком содержании НКД «Б» способствует повышению прочности. При совместном присутствии добавок повышение прочности более существенно, чем для индивидуальных НКД. Для получения прочного кокса рекомендуется комбинация 2,5 % «Б»; 4-5% «Л», однако механизм такого упрочнения не выяснен.

#### Список литературы:

1. Патент 2355729 Российская Федерация МПК С10В 57/04. Добавка коксующая [Текст] / М. И. Стуков, М. Ю. Посохов, В. С. Загайнов, Е. М. Литвин, С. В. Сухов, Г. Г. Валявин, В. П. Запорин, Н. И. Ветошкин, М. В. Мамаев; патентообладатель: Закрытое акционерное общество научно-производственное объединение "Восточный научно-исследовательский

углехимический институт" (ЗАО "НПО "ВУХИН"). - 2008107441/04; заявл. 26.02.2008; опубл. 20.05.2009, Бюл. № 14. – 5 с.

2. ГОСТ Р 54250-2010 (ИСО 18894:2006) Кокс. Определение реакционной способности кокса (CRI) и прочности кокса после реакции (CSR) [Текст]. – Введен впервые; введ. 2012-07-01. – Москва: Стандартиформ, 2011. – 11 с.

3. ГОСТ Р 53357-2013 Топливо твердое минеральное. Технический анализ [Текст]. – Взамен ГОСТ Р 53357-2009; введ. 2015-01-01. - Москва: Стандартиформ, 2014. – 9 с.

4. ГОСТ 3168-93 Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования [Текст]. - Взамен ГОСТ 3168-66; введ. 1995-01-01. – Минск: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации; Москва: Изд-во стандартов, 1995. – 20 с.

5. Сысков, К.И. Оптимизация состава шихт для коксования [Текст] / К.И. Сысков, О.Б. Громова М. — Металлургия, 1988. — 96с.