

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК К СЫРЬЮ НА МОРФОЛОГИЮ КОКСА

А.В. Петров, магистр, *Н.Ю. Бейлина, заместитель директора по науке
кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого
топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ФГУП «НИИГрафит»

e-mail: petravic1104@yandex.ru

Изучено влияние добавок к сырью коксования на свойства коксов. Показано, что введение добавок кокса в сырье коксования оказывает существенное влияние на морфологию образующегося кокса (средний балл микроструктуры кокса уменьшается на 22-30%).

Influence of additives to the crude product of coking on the properties of coke was studied. It was shown that an introduction of coke additives into the crude product of coking considerably affects the morphology of the resulting coke. (The average point of coke microstructure decreases by 22 – 30%).

Ключевые слова: кокс, гудрон, модификация, морфология, ультрадисперсные добавки, изотропия структуры.

Key words: coke, goudron, modification, morphology, superdispersed additives, isotropy of structure.

Коксование тяжелых нефтяных остатков, в частности, гудронов, является одним из наиболее эффективных способов увеличения глубины переработки нефти. Но коксование прямогонных гудронов не позволяет получить коксы высокого качества, востребованные в производстве углеродных материалов. Использование такого кокса затруднено, так как, помимо повышенного содержания серы, его структура не соответствует требованиям, предъявляемым как к коксам, используемым для производства анодов и электродов, так и к коксам, используемым в производстве конструкционных углеродных материалов. При производстве конструкционных материалов в основном используются коксы, обладающие изотропной структурой, в частности, КНПС по ГОСТ 22898-78 (нефтяной пиролизный специальный) или пековый по ГОСТ 3213-71 и СТО 002008-51-003-2006. Однако производство кокса КНПС прекращено в 1992 году, и до сих пор полностью не решена проблема его замены.

Основным фактором, определяющим свойства кокса, является состав и свойства сырья. Таким образом, модифицируя тем или иным способом сырье, можно получить коксы с различными свойствами. Одним из способов изменения свойств получаемых коксов является введение различных добавок в сырье коксования.

Так, в работе [1] показано, что введение сажевых частиц в тяжелую смолу пиролиза позволяет получить коксы изотропной структуры. Продemonстрировано также, что введение добавок прокаленного кокса различной степени дисперсности в сырье коксования приводит к снижению степени анизотропии получаемых коксов [2].

В настоящей работе изучено влияние введения ультрадисперсных добавок коксов различной природы в сернистый гудрон на морфологию кокса из гудрона.

Структуру коксов определяли в соответствии с ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры». Метод основан на сравнении микроструктур испытуемых образцов кокса с контрольной шкалой микроструктур, где баллом «1» оценивается изотропный кокс, а баллом «10» – анизотропный игольчатый кокс. Наряду со средним баллом оценки микроструктуры, определяемым по 60 полям зрения, для каждого кокса строилась гистограмма распределения структурных составляющих, позволяющая судить о количественном перераспределении последних под влиянием ультрадисперсных добавок.

Исследование проводили с помощью оптического микроскопа Axio Observer.A1m фирмы Carl Zeiss с увеличением x100.

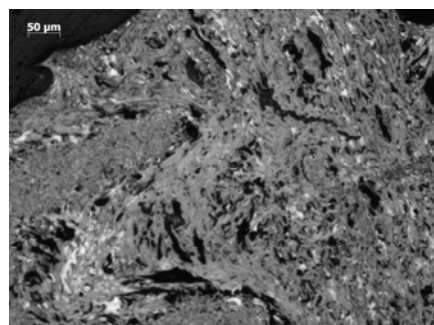


Рис. 1. Гистограмма распределения структурных составляющих кокса, полученного из гудрона РНПЗ, и его микроструктура.

Наряду с оценкой микроструктуры еще одним параметром, характеризующим изменение структуры кокса, является показатель действительной плотности кокса d_n , определяемый в соответствии с ГОСТ 22898-78 после прокаливания коксов при 1300°C в течение 5 ч. Для изотропных коксов значения d_n находятся в интервале 2.04–2.08 г/см³, для анизотропных эти значения выше 2.13 г/см³, для рядовых коксов изменяются в интервале 2.09–2.13 г/см³.

В качестве сырья для получения кокса исполь-

зовали высокосернистый прямогонный гудрон производства Рязанского НПЗ. При его коксовании образуется рядовой кокс со средним баллом микроструктуры 4.0 (рис. 1) и действительной плотностью $d_n = 2.13$ г/см³. Добавками служили два вида нефтяного кокса – КНПС и КЭП-2 и два вида пекового кокса – игольчатый кокс производства фирмы «Мицубиси», Япония (далее – КИГП) и изотропный непрокаленный кокс производства НИИГрафит (далее – КИЗП). Характеристики данных коксов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики коксов, используемых в качестве добавок.

Название	V ^r , %	A, %	S, %	Микроструктура, балл	d_n , г/см ³
Кокс КНПС, прокаленный	0.36	0.54	<0.2	2.7	2.06
Кокс КЭП-2, прокаленный	0.36	0.30	1.41	3.9	2.13
Кокс пековый изотропный, Непрокаленный, НИИГрафит	2.90	0.44	0.27	2.2	2.07
Кокс Мицубиси, прокаленный	1.56	0.1	0.28	6.8	2.14

Для оценки влияния размера частиц добавок на свойства получаемых коксов, для каждого типа кокса-добавки использовали две разных фракции: <50 мкм и 100÷315 мкм. Количество вводимой в сырье добавки варьировалось от 5 до 10% масс. Смешивание гудрона с добавкой осуществлялось в кубе коксования непосредственно перед началом процесса коксования.

Анализ гистограмм распределения структурных составляющих показывает, что введение грубодисперсной добавки (фракция 100÷315

мкм) не приводит к заметному изменению микроструктуры (средний балл микроструктуры находится в диапазоне 3.6 – 4.2), однако в полученных коксах появляются дополнительные структурные составляющие (рис. 2), которые не были характерны для кокса из исходного сырья.

Таким образом, уже при введении добавок крупной фракции наблюдаются изменения в структуре образующихся коксов, что говорит о влиянии добавок на процесс коксообразования.

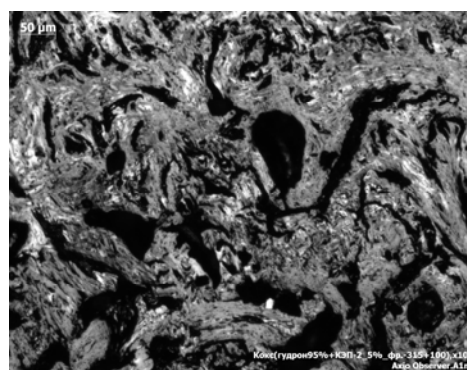
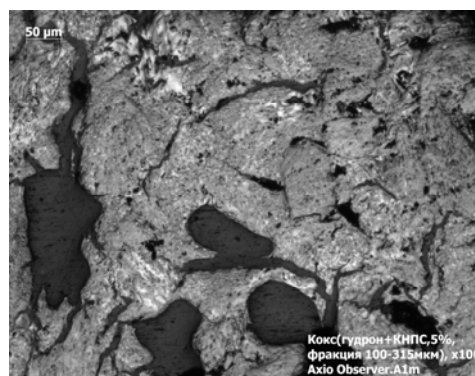
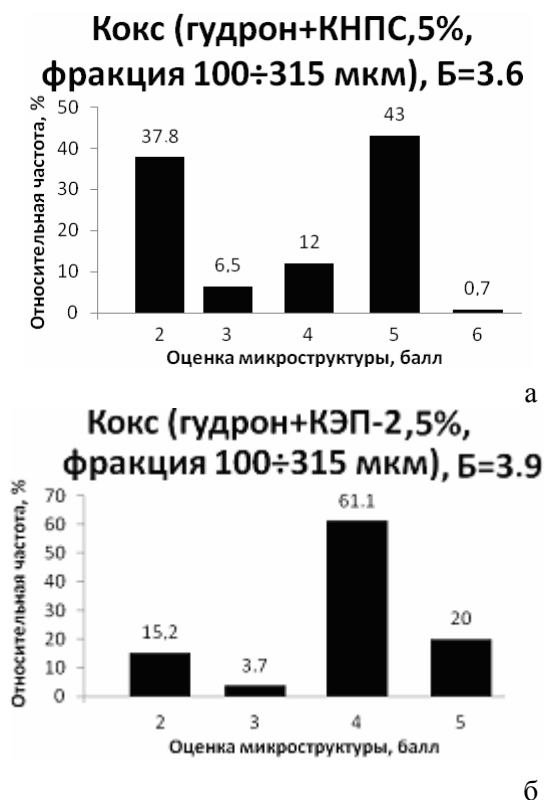


Рис. 2. Гистограммы распределения структурных составляющих коксов, полученных при использовании сырья с 5% добавкой крупнодисперсной фракции (100÷315 мкм) различной природы, и их микроструктура: а) добавка КНПС; б) добавка КЭП-2.

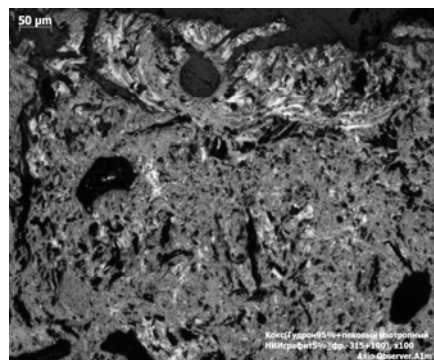
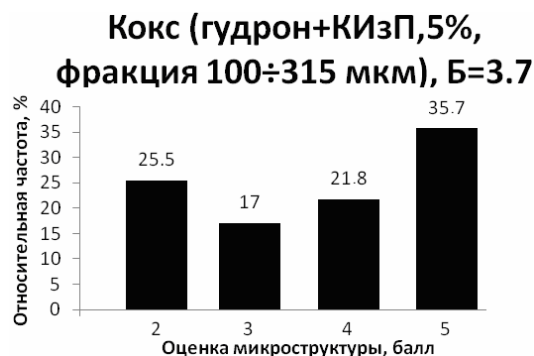
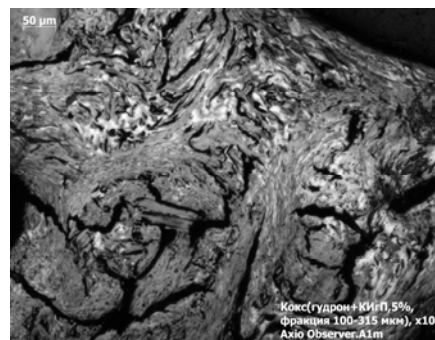
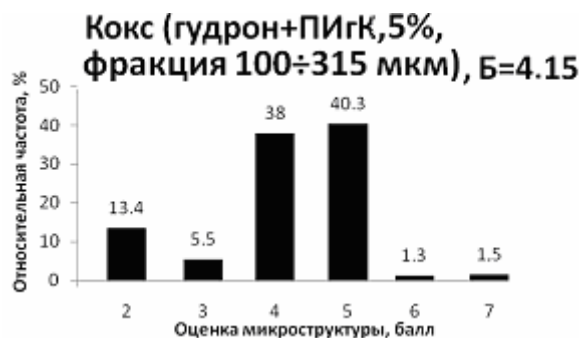


Рис. 2 (продолжение). Гистограммы распределения структурных составляющих коксов, полученных при использовании сырья с 5% добавкой крупнодисперсной фракции (100÷315 мкм) различной природы, и их микроструктура: в) добавка КИГП; г) добавка КИзП.

Введение ультрадисперсной добавки (фракция <50 мкм) в количестве 5% масс. приводит к уменьшению среднего балла микроструктуры на 22–30%, что говорит об образовании коксов с более изотропной структурой. Возможно, это связано с увеличением удельной поверхности вводимой добавки [1].

Однако при этом не наблюдается влияния структуры самой добавки. Независимо от природы кокса-добавки, средний балл микроструктуры полученных коксов примерно равен 2.8 – 3.1, а картина распределения структурных составляющих коксов практически идентична (рис. 3).

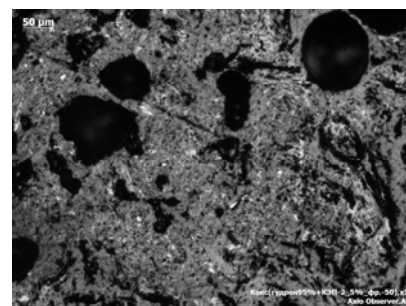
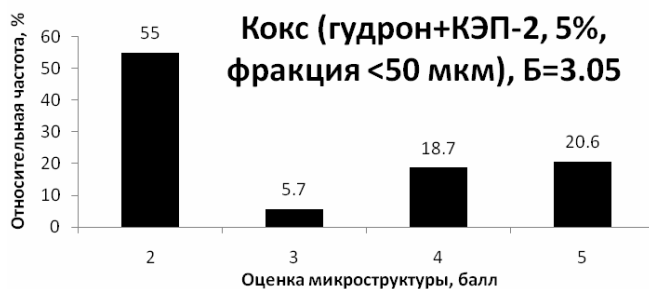
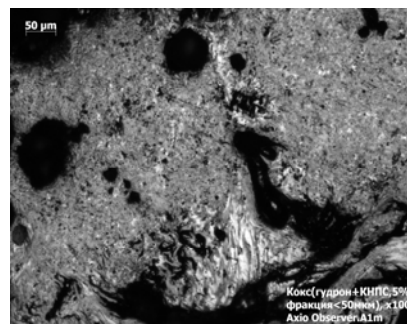
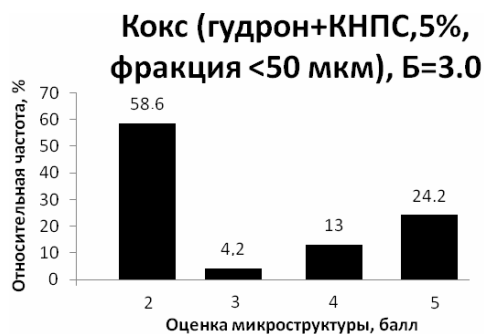


Рис. 3. Гистограммы распределения структурных составляющих коксов, полученных при использовании сырья с 5% добавкой ультрадисперсной фракции (<50 мкм) различной природы, и их микроструктура: а) добавка КНПС; б) добавка КЭП-2.

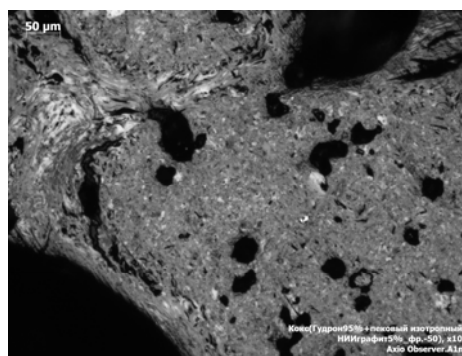
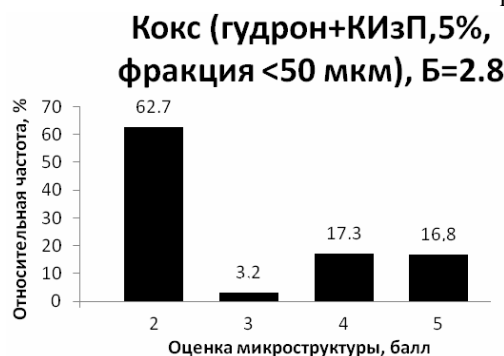
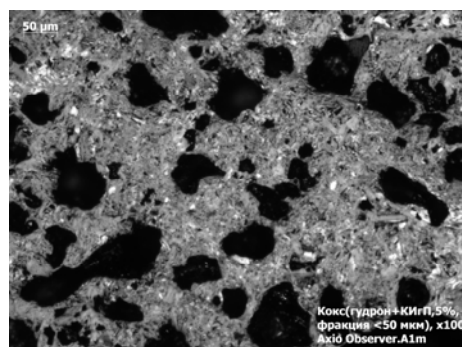
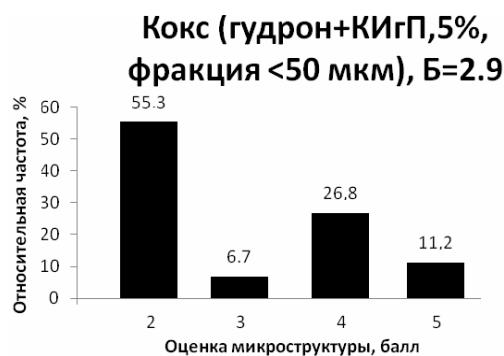


Рис. 3 (продолжение). Гистограммы распределения структурных составляющих коксов, полученных при использовании сырья с 5% добавкой ультрадисперсной фракции (<50 мкм) различной природы и их микроструктура: в) добавка КИгП; г) добавка КИзП.

При увеличении содержания добавки в исходном сырье наблюдается влияние природы кокса-добавки на структуру полученных коксов. Так, при увеличении содержания добавки изотропных коксов (КНПС и КИзП) до 10% масс. средний балл микроструктуры снижается на 35% до 2.6 (рис. 4, табл. 2). Увеличение до 10% содержания добавки игольчатого кокса КИгП приводит к росту среднего балла микроструктуры полученного кокса по сравнению с баллом микроструктуры у кокса на основе сырья с 5% добавкой КИгП. Однако он остается ниже балла микроструктуры кокса, полученного на основе гудрона без добавки (3.7 и 4.0, соответственно).

Действительная плотность всех коксов, полученных из модифицированного сырья, ниже, чем у кокса из гудрона, что говорит об увеличении доли изотропной структурной составляющей в структуре этих коксов (табл. 2). Добавление к сырью коксования кокса КНПС приводит к снижению значений $d_{\text{и}}$ до 2.10–2.11 г/см³. Действительная плотность коксов, полу-

ченных коксованием гудрона с добавками кокса КЭП-2, составила 2.10–2.12 г/см³. Причем наибольшее значение $d_{\text{и}}$ наблюдается при введении крупнозернистой добавки, что характерно и для добавок пекового кокса различной природы (2.12 и 2.10 г/см³ для КИгП и КИзП, соответственно). Добавление к сырью коксования кокса КИгП приводит к небольшому снижению $d_{\text{и}}$ до значений 2.11–2.12 г/см³. Добавка кокса КИзП приводит с ростом ее содержания к снижению действительной плотности до 2.07 г/см³.

Таким образом, показано, что введение добавок кокса в сырье коксования оказывает существенное влияние на морфологию образующегося кокса. В частности, отмечено уменьшение среднего балла микроструктуры кокса на 22–30% при введении ультрадисперсной добавки (фракция <50 мкм) с 4.0 до 2.6–3.0; в случае введения кокса КИзП достигается снижение действительной плотности с 2.13 до 2.07 г/см³. Также показано влияние природы и дисперсности добавки на морфологию образующегося кокса.

Таблица 2. Влияние добавок к сырью на свойства кокса.

Добавка	Действительная плотность $d_{\text{и}}$, г/см ³			Микроструктура, балл		
	фракция <50 мкм		фракция 100÷315 мкм	фракция <50 мкм		фракция 100÷315 мкм
	добавка 5%	добавка 10%	добавка 5%	добавка 5%	добавка 10%	добавка 5%
КНПС	2.11	2.10	2.10	3.0	2.6	3.6
КЭП-2	2.10	2.11	2.12	3.05	2.8	3.9
КИгП	2.12	2.11	2.12	2.9	3.7	4.2
КИзП	2.08	2.07	2.10	2.8	2.6	3.7

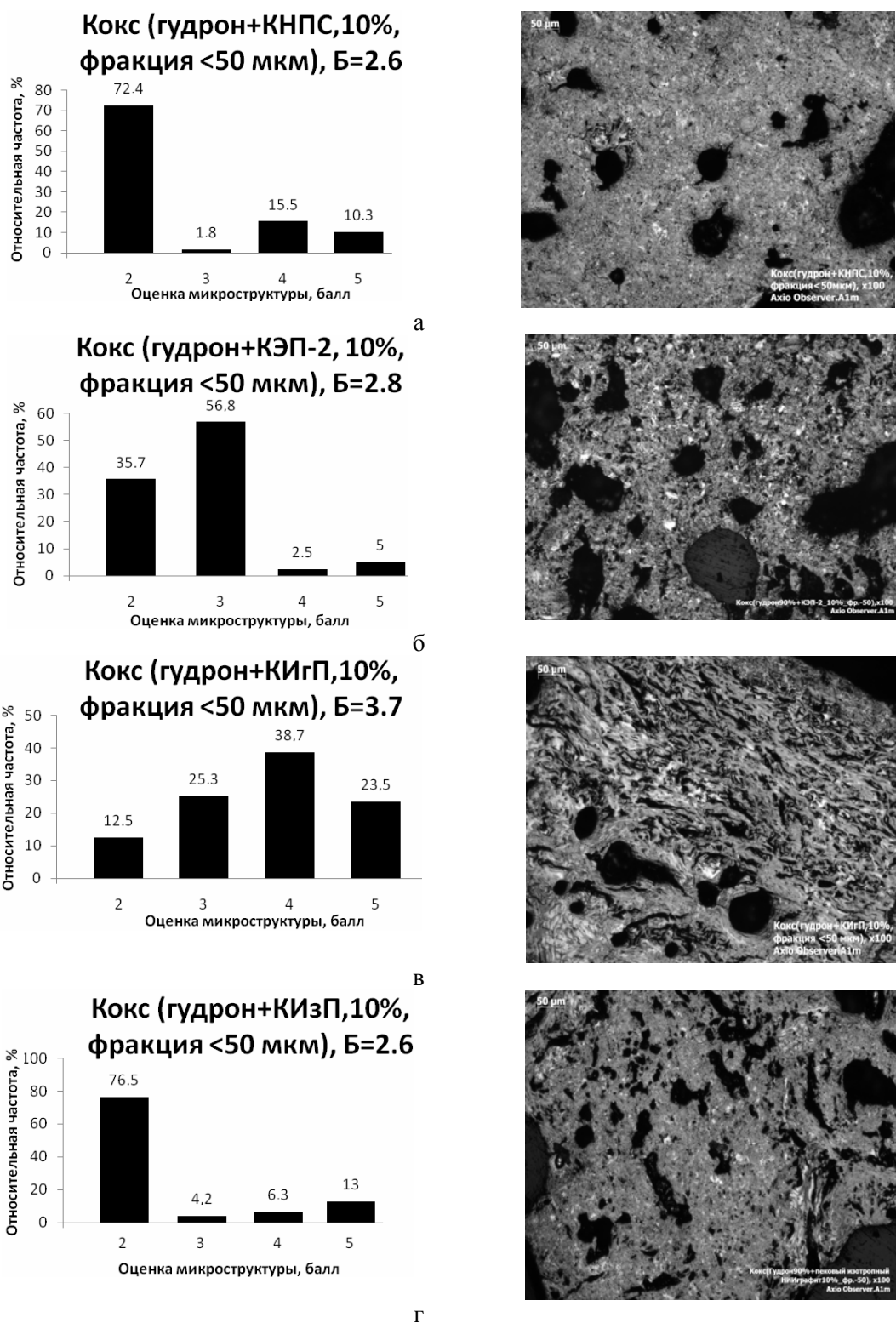


Рис. 4. Гистограммы распределения структурных составляющих коксов, полученных при использовании сырья с 10% ультрадисперсной добавкой (фракция <50 мкм) различной природы, и их микроструктура: а) добавка КНПС; б) добавка КЭП-2; в) добавка КИГП; г) добавка КИЗП.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Запорин, В.П. Новые технологии получения изотропного кокса типа КНПС / В.П. Запорин, С.В. Сухов, Ю.Г. Морошкин и др. // Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции: сб. науч. тр. – Челябинск, 2000 – С. 75-78 – Библиогр.: с. 77-78.
2. Патент US005174891. Method for producing isotropic coke / Becraft Lloyd G.; Conoco Inc. – № 785444; 29.10.1991; 29.12.1992. – 7 р.