

М.С. Морозов, И.Б. Подвинцев

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», Пермь, Россия

А.С. Ширкунов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ТЕМПЕРАТУРЫ КОКСОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ
ОСУШКИ НЕФТЯНОГО КОКСА**

Рассмотрена проблема повышенного остаточного содержания влаги в нефтяном коксе, обусловленная технологией его производства на установках замедленного коксования – применением воды для выгрузки его из коксовых камер.

Не удаленная на оборудовании узла хранения и погрузки свободная влага приводит к появлению ряда эксплуатационных проблем для перевозчиков и потребителей кокса.

Степень обводненности кокса главным образом зависит от его гранулометрического состава, пористости и размеров пор, которые определяются составом сырья, технологическими параметрами процесса коксования и гидровыгрузки кокса.

Целью данной работы являлось определение влияния температуры коксования на свойства кокса и скорость его обезвоживания.

Проведен лабораторный эксперимент по обезвоживанию кокса, моделирующий промышленные условия. Для этого навески различных проб кокса помещались в ванну с фиксированным количеством воды, выдерживались определенное время, после чего смоченные пробы кокса перемещались на сетку для свободного отстаивания от воды. Через определенные интервалы времени фиксировалась потеря массы частично обезвоженного образца.

Результаты выполненных анализов свидетельствуют о том, что снижение температуры в коксовых камерах реакторов приводит к уменьшению размера пор и большему содержанию летучих, что в итоге выражается в сниженной скорости обезвоживания продукта. Общая смачиваемость и относительная скорость обезвоживания кокса в основном определяются наличием в нем мелкой фракции (менее 8 мм).

Таким образом, снижение температуры нагрева сырья в печах оказывает негативное влияние на процесс обезвоживания кокса и характеристики конечного продукта.

Ключевые слова: установка замедленного коксования, нефтяной кокс, обезвоживание.

M.S. Morozov, I.B. Podvintsev

ООО «LUKOIL-Permnefteorgsintez», Perm, Russian Federation

A.S. Shirkunov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

STUDY OF THE INFLUENCE OF COKING TEMPERATURE ON PETROLEUM COKE DEWATERING

The problem of high residual water content in petroleum coke was studied. It is caused by coke production technology that utilizes water for coke extraction from reactors.

Residual water that has not been removed from coke can cause a number of issues for coke transporters and consumers.

Residual water content in coke is influenced by its particle size distribution, porosity, and pore size, which depends on feedstock composition, delayed coker unit operating practice and water cutting parameters.

In this paper the influence of coking temperature on product properties and its dewatering speed has been studied.

Laboratory experiment on coke dewatering that simulates industrial production was conducted according to following technique. Different coke samples were placed in bath with certain amount of water, kept in it for some time and then placed on grid for water separation. Change of mass was determined after certain time intervals.

Results of experiments shows that decrease of coking temperature can cause decrease of coke pore size and increase content of volatile components in it. This leads to low coke dewatering speed and increased residual water content. Total coke wettability and dewatering speed mostly determined by content of fine fraction (less than 8 mm) in it.

Thus, decrease of coking temperature has negative impact on coke dewatering and quality of end product.

Keywords: *delayed coker unit, petroleum coke, dewatering.*

Влажность нефтяного кокса обусловлена технологией его производства на установках замедленного коксования (УЗК) – применением воды для выгрузки его из коксовых камер. Повышенное содержание влаги в коксе создает ряд эксплуатационных проблем для перевозчиков и потребителей кокса. Не удаленная на оборудовании узла хранения и погрузки свободная влага попадает в полувагоны и вызывает смерзание кокса по пути доставки к потребителю. Кроме того, при прокаливании обводненного кокса повышается расход топлива на 10–20 % и снижается производительность прокालочных установок [1].

По представлению П.А. Ребиндера, все виды связи воды с твердым зернистым материалом (в том числе коксом) делятся на три категории.

К первой категории относится химически связанная вода, содержащаяся в строго молекулярных соотношениях. Химическая связь имеет достаточно высокую прочность и разрушается только в результате прокалики или химических реакций.

Ко второй категории относится физико-химически связанная влага – адсорбционная. Адсорбционная влага удерживается под действием сил притяжения молекул, находящихся в поверхностном слое частиц материала, и молекул водяного пара окружающей среды. Частичное удаление адсорбционной влаги из кокса происходит путем испарения.

К третьей категории относится влага, удерживаемая физико-механическими силами, – капиллярная и гравитационная (поверхностная). Капиллярная влага образуется на границе раздела трех фаз под действием капиллярных сил. Такая влага удаляется в результате испарения, механического воздействия, свободного отставания [2].

Степень обводненности кокса главным образом зависит от его гранулометрического состава, пористости и размеров пор, которые определяются составом сырья, технологическими параметрами процесса коксования и гидровыгрузки кокса.

Целью данной работы являлось определение влияния температуры коксования на свойства кокса и скорость его обезвоживания.

Для выполнения работы был проведен отбор усредненных проб кокса после выгрузки из камер Р-1, 2, 3, 4, работающих при различной температуре, на промышленной двухпоточной установке замедленного коксования (УЗК) по следующей методике. В равных количествах

смешивался кокс, отобранный с верха середины и низа коксовых камер. После этого для каждой усредненной пробы выполнялся рассев на фракции: менее 8 мм, от 8 до 20 мм, более 20 мм.

Результаты анализа для кокса из камер Р-1, 2 и Р-3, 4 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты анализов кокса с камер двух потоков УЗК

Показатель	Анализируемая фракция	Кокс с Р-1, 2	Кокс с Р-3, 4	
Механическая прочность, кг/см ²	Усредненная фракция*	22	22,85	
Содержание летучих соединений, %	Усредненная фракция	14,75	11,7	
	Фракция менее 8 мм	16,65	13,35	
Содержание остаточной влаги, %	Усредненная фракция	0,15	0,3	
	Фракция менее 8 мм	0,06	0,04	
Удельная поверхность, м ² /г	Усредненная фракция	0,7	0,5	
Гранулометрический состав, %:	Усредненная фракция			
		– менее 8 мм	53	51
		– 8–20 мм	17	23
		30	26	
Температура сырья на входе в камеры, °С	–	498	501	
Температура паров верха коксовых камер, °С	–	415	423	

*Под усредненной фракцией понимается проба полученная смешением равного количества кокса с верха, середины и низа реактора.

По данным табл. 1 видно, что в коксе с Р-1, 2 по сравнению с коксом с Р-3, 4 содержание летучих соединений выше на 3 %, незначительно больше и доля мелкой фракции.

Проведен лабораторный эксперимент по обезвоживанию кокса, моделирующий промышленные условия. Для этого навески различных проб кокса массой 335 г помещались в ванну с фиксированным количеством воды (585 г), выдерживались определенное время, после этого смоченные пробы кокса перемещались на сетку для свободного отстаивания от воды. Через определенные интервалы времени фиксировалась потеря массы частично обезвоженного образца. Обезвоживание кокса к определенному периоду времени отстоя определялось как отношение потери массы отстоявшегося образца к приросту массы образца за время смачивания в ванне.

На рисунке представлена зависимость обезвоживания кокса от времени отстоя. Для экспериментов были взяты пробы мелкой фрак-

ции (менее 8 мм), средней фракции (8–20 мм) реакторов Р-1, Р-3, а также усредненная проба фракции до 20 мм реакторов первого потока (Р-1, 2) и второго потока (Р-3, 4) с учетом фактического гранулометрического состава усредненной пробы. Крупная фракция для экспериментов не использовалась, так как она обладает наибольшей скоростью обезвоживания и ее наличие не является лимитирующим фактором процесса отстоя.

На основании данных рисунка можно сделать следующие выводы.

Фракция кокса размером до 8 мм обладает наименьшей скоростью обезвоживания и является лимитирующей, т.е. определяет время отстаивания суммарной фракции. Наклон кривых скорости обезвоживания суммарной фракции до 20 мм различных реакторов близок к кривым скорости обезвоживания фракции до 8 мм различных реакторов.

В процессе лабораторного обезвоживания проб кокса с различных реакторов можно выделить 4 периода:

1) 0–5 мин. Наибольшая скорость обезвоживания. Определяется отстоем неадсорбированной (поверхностной) влаги с внешней поверхности кокса;

2) 5–15 мин. Снижение скорости обезвоживания. В этот период основная масса неадсорбированной влаги отделилась, начинается выделение адсорбционной влаги. Скорость обезвоживания определяется скоростью выхода влаги из пор;

3) 15–20 мин. Основная масса адсорбционной влаги покинула поры. Увеличение скорости обезвоживания на этом периоде обусловлено началом отделения адсорбционной влаги с внешней поверхности кокса;

4) более 20 мин. Скорость обезвоживания снижается и остается постоянной длительное время. Происходит отделение остатков влаги с внутренней поверхности кокса.

В промышленных условиях последовательность и соотношение продолжительностей данных периодов сохраняется, однако общая продолжительность периодов существенно выше, так как больше объем кокса и размеры площадки по сравнению с лабораторными экспериментами.

Также следует отметить, что в период отделения поверхностной влаги (интервал 0–10 мин), когда скорость обезвоживания максимальна, различий между скоростью обезвоживания кокса с камер различных потоков не зафиксировано. Это обусловлено тем, что на ее ско-

рость отделения практически не оказывает влияния структура кокса (его объем пор и удельная поверхность).

В период времени 10–15 мин с начала отстоя наблюдаются различия в скорости обезвоживания кокса с камер различных потоков. Скорость обезвоживания кокса всех исследованных фракций с камер второго потока (камеры Р-3, 4, отличавшихся более высокой температурой при проведении процесса коксования) выше, чем с камер первого потока (Р-1, 2).

Это указывает на наличие затруднений при выходе влаги из пор кокса, которые могут быть связаны с уменьшением их размеров при работе на пониженной температуре, а также с повышенным содержанием летучих веществ.

В период времени с 15 мин после начала отстоя скорость обезвоживания для кокса с разных потоков одинакова, так как здесь она преимущественно определяется насыпной плотностью, а не характеристиками внутренней поверхности.

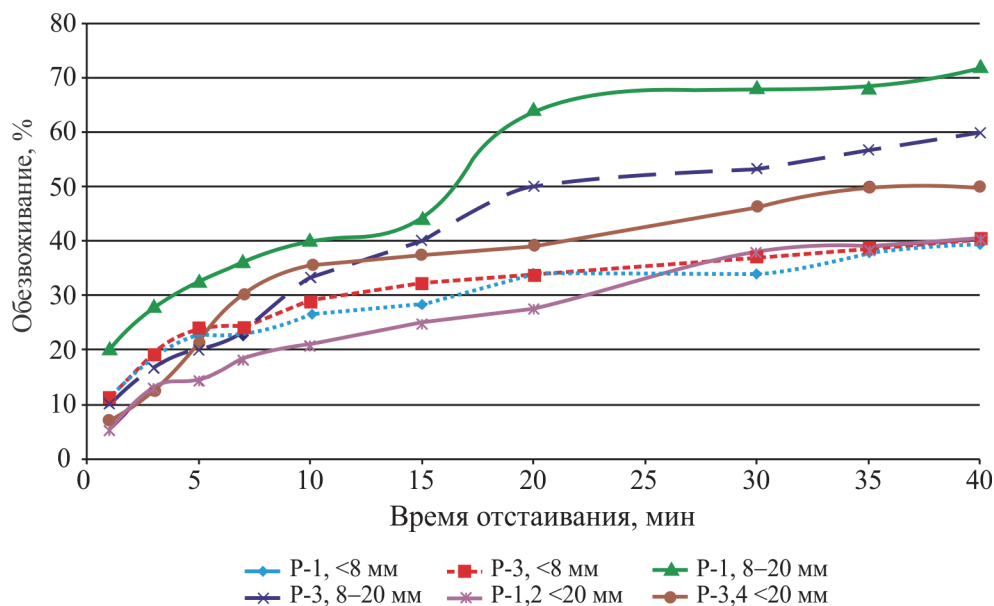


Рис. Кинетика процесса обезвоживания фракций кокса, полученного при различных условиях коксования

Процент обезвоживания к 40 мин с начала отстоя в коксе средней пробы с коксовых камер Р-1, 2 на 10 % ниже, чем в коксе с Р-3, 4, что объясняется замедлением процесса на стадии отделения основной адсорбционной влаги (10–15 мин) для кокса Р-1, 2.

В табл. 2 представлены общие результаты экспериментов за основной период отделения влаги из кокса.

Таблица 2

Результаты экспериментов по лабораторному обезвоживанию кокса

Показатель	Расчетная формула*	Номер коксовой камеры и вид анализируемой фракции					
		Р-1 <8 мм	Р-3 <8 мм	Р-1 8–20 мм	Р-3 8–20 мм	Р-1, 2 <20 мм	Р-3, 4 <20 мм
Увеличение массы после смачивания, %	$\frac{m_{\text{см}} - m_0}{m_0} 100 \%$	17	23	7	9	16	20
Средняя относительная скорость обезвоживания, %/мин ²	$\frac{(m_{\text{кон}} - m_{\text{см}})}{(m_{\text{см}} - m_0) \cdot \tau} 100 \%$	0,97	1,25	1,70	1,42	0,86	0,97
Обезвоживание, %**	$\frac{(m_{\text{кон}} - m_{\text{см}})}{(m_{\text{см}} - m_0)} 100 \%$	39	41	71	60	40	45

* Условные обозначения в расчетных формулах: m_0 – масса исходного сухого образца кокса, г; $m_{\text{см}}$ – масса образца кокса после смачивания, г; $m_{\text{кон}}$ – масса смоченного образца кокса после отстаивания в течение периода времени τ ; τ – время отстаивания, мин; ** данные показатели определены для продолжительности отстаивания, $\tau = 40$ мин

По данным табл. 2 можно сделать следующие выводы.

1. Увеличение массы кокса после смачивания для мелкой фракции (<8 мм) больше, чем для средней. Это объясняется большей площадью поверхности кокса мелкой фракции, на которой удерживается вода при извлечении кокса из ванны.

Величина смачиваемости мелкой фракции кокса определяет значение данного показателя для усредненной фракции.

2. Смачиваемость образцов кокса реакторов второго потока выше, чем для образцов кокса первого потока. Кокс первого потока обладает повышенным содержанием летучих соединений, которые обладают гидрофобными свойствами, что является вероятной причиной его меньшей смачиваемости.

3. Средняя относительная скорость обезвоживания для мелкой фракции существенно ниже, чем для средней фракции. Соответственно, обезвоживание мелкой фракции лимитирует процесс в случае усредненной фракции.

4. Кокс второго потока обладает как большей смачиваемостью, так и большей скоростью обезвоживания. Это в итоге приводит к тому, что остаточное содержание влаги в коксах обоих потоков через 40 мин после начала эксперимента практически одинаковое.

Таким образом, в ходе работы были выявлены следующие закономерности процесса обезвоживания кокса:

1. Снижение температуры в коксовых камерах реакторов, вероятно, приводит к уменьшению размера пор и большему содержанию летучих, что в итоге выражается в сниженной скорости обезвоживания продукта.

2. Общая смачиваемость и относительная скорость обезвоживания кокса в основном определяются наличием в нем мелкой фракции (менее 8 мм).

3. Лабораторный эксперимент позволил проанализировать смачивание и обезвоживание различных коксов в сравнении между собой. В промышленных условиях смачиваемость кокса, вероятнее всего, будет сопоставима с результатами лабораторных определений. Однако скорость обезвоживания кокса в реальных условиях будет ниже, за счет некоторого уплотнения кокса при хранении в отвалах.

4. Процесс уплотнения, в свою очередь, также зависит от гранулометрического состава кокса, поскольку высокое содержание мелкой фракции приводит к большей слипаемости продукта и, соответственно, снижает скорость удаления из него воды.

В связи с этим можно заключить, что, наряду с качеством исходного сырья установки, коэффициентом рециркуляции и продолжительностью коксования, температура в коксовых камерах также является важным параметром, воздействующим на скорость обезвоживания кокса, а значит, и качество товарного продукта. Таким образом, снижение температуры нагрева сырья в печах оказывает негативное влияние на процесс обезвоживания кокса.

Список литературы

1. Волошин Н.Д. Сушка нефтяного кокса // Химия и технология топлив и масел. – 1981. – № 3. – С. 17.
2. Тихонов А.А. Перспективы осушки нефтяного кокса на установках замедленного коксования // Мир нефтепродуктов. – 2012. – № 2. – С. 18.

References

1. Voloshin N.D. Sushka nefryanogo cocsa [Petroleum coke dewatering]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*, 1981, no. 3, p. 17.
2. Tikhonov A.A. Perspektivy osushki nefryanogo cocsa na ustanovkakh zamedlennogo cocsovaniya [Advances in petroleum coke dewatering in delayed coker units]. *Mir nefteproduktov*, 2012, no. 2, p. 18.

Получено 15.06.2013

Об авторах

Морозов Максим Сергеевич (Пермь, Россия) – инженер-технолог 1-й категории опытно-исследовательского цеха ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614000, г. Пермь, ул. Промышленная, 84, e-mail: MorozovMS@yandex.ru).

Подвинцев Илья Борисович (Пермь, Россия) – начальник опытно-исследовательского цеха ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (614000, г. Пермь, ул. Промышленная, 84, e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Ширкунов Антон Сергеевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: ashirkunov@rambler.ru).

About the authors

Morozov Maksim Sergeevich (Perm, Russian Federation) – Process Engineer, R&D Department, ООО “LUKOIL-Permnefteorgsintez”, (Promyshlennaya st., 84, Perm, 614000, Russian Federation; e-mail: MorozovMS@yandex.ru).

Podvintsev Ilya Borisivich (Perm, Russian Federation) – Head of R&D Department ООО “LUKOIL-Permnefteorgsintez” (Promyshlennaya st., 84, Perm, 614000, Russian Federation; e-mail: lukpnos@pnos.lukoil.com).

Shirkunov Anton Sergeevich (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: ashirkunov@rambler.ru).