

Т. О. Масленникова (магистрант), А. Ф. Кагарманова (магистрант),
А. Ш. Фазылов (инж.), В. П. Запорин (к.т.н., доц.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВОВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА В СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА УСТАНОВКАХ ВИСБРЕКИНГА

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: t.o.maslennikova@yandex.ru

T. O. Maslennikova, A. F. Kagarmanova, A. Sh. Fazylov, V. P. Zaporin

STUDY OF THE POSSIBILITY OF INVOLVING HEAVY PYROLYSIS RESIN IN THE RAW MATERIAL FOR OBTAINING PETROLEUM SINTERING ADDITIVES AT WISEBRAKING PLANTS

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: t.o.maslennikova@yandex.ru

Рассмотрена возможность производства нефтяных спекающих добавок (НСД) к угольным шихтам из тяжелых нефтяных остатков. В качестве сырья использован остаток висбрекинга гудрона, который подвергался вакуумной перегонке на лабораторной установке AutoMaxx 9400 и в смеси с тяжелой смолой пиролиза (ТСП) при различном соотношении. Определены физико-химические свойства полученного пека: температура размягчения, коксующесть, спекающая способность, выход летучих веществ, плотность, содержание общей серы, пенетрация. Проведен анализ способов получения спекающих добавок: увеличение глубины вакуумной перегонки, ужесточение режима и вакуумирование в смеси с ТСП. Сделаны выводы о возможности производства спекающей добавки предложенным способом.

Ключевые слова: вакуумная перегонка; висбрекинг; коксование; коксохимия; нефтяная спекающая добавка; нефтепереработка; спекание угля; тяжелая смола пиролиза; тяжелые нефтяные остатки; угольная шихта.

Коксохимическая промышленность – важнейшая отрасль отечественного производства, обеспечивающая сырьем (кокс, пек) черную и цветную металлургию. При производстве доменного кокса в угольных шихтах основным компонентом являются коксовые (К) и жирные (Ж) марки углей, которые обеспечивают хорошие вы-

The article deals with the problem of production of oil sintering additives (OSA) to coal batches from heavy oil residues. The residue of tar visbreaking was taken as a raw material for research. The visbreaking residue was subjected to vacuum distillation on an AutoMaxx 9400 laboratory unit alone and mixed with heavy pyrolysis tar (HPT) at various ratios. The physicochemical properties of the resulting pitch, namely the softening point, coking capacity, sintering ability, volatile matter, density, total sulfur content, penetration, have been determined. The analysis of methods for obtaining sintering additives was carried out: increasing the depth of vacuum distillation, tightening of the regime and evacuation in a mixture with HPT. Conclusions are drawn about the possibility of producing a sintering additive by the proposed method.

Key words: coal charge; coal sintering; coke chemistry; coking; heavy oil residues; heavy resin pyrolysis; oil refining; petroleum sintering agent; vacuum distillation; visbreaking.

ходные характеристики получаемого продукта, отвечающие современным требованиям, и спекаемость шихты. Однако ввиду ограниченных ресурсов высококачественных углей¹⁻³ давно наблюдается дефицит такого вида сырья. По этой причине в угольные шихты вводят различные углеродные добавки, в том числе нефтяного происхождения взамен различных марок углей. Для оптимизации состава угольной шихты и улучшения качествен-

Дата поступления 20.01.23

ных характеристик получаемого доменного кокса взамен углей марки Ж вводят углеродную добавку НСД^{1,3}. Она характеризуется высоким содержанием конденсированных ароматических структур, за счет чего при коксовании образуется мезофаза, связывающая частицы угля между собой^{4,5}. НСД характеризуется также донорно-водородными свойствами, выступая донором водорода при термодеструкции, в результате образуется большое количество жидких нелетучих продуктов, необходимых для спекания угольной шихты с образованием прочного и качественного металлургического кокса^{6,7}.

Исследования по использованию нефтяных остатков в коксохимической промышленности в качестве компонентов угольных шихт при производстве металлургического кокса известны с 1970-х гг. Так, в работах^{8–11} показана эффективность использования коксовой мелочи в роли отощающей добавки, нефтяного кокса в роли коксующей добавки^{12–14}, нефтяных спекающих добавок взамен жирных и коксующих марок углей^{15–19} с сохранением или улучшением качества металлургического кокса. При производстве добавок к угольным шихтам возникает ряд сложностей, но это направление утилизации тяжелых нефтяных остатков остается перспективным, обладая большим потенциалом для изучения и разработок.

Наибольшим потенциалом для промышленного производства НСД обладают следующие нефтепродукты: остатки крекинга, тяжелая смола пиролиза (ТСП) и асфальт деасфальтизации гудрона после его термообработки²⁰.

ТСП является высокоароматизированной, малосернистой и после вакуумной перегонки обладает высокой температурой размягчения. В системе вакуумный остаток висбрекинга–ТСП смола выступает в роли сильного растворителя, что влечет за собой изменение размеров сложных структурных компонентов дисперсной системы, и, в зависимости от нужной концентрации растворителя, повышает межмолекулярное взаимодействие, ускоряет процессы термополиконденсации и полимеризации. Молекулы смолы пиролиза, которые обладают ненасыщенными связями и склонны к реакциям уплотнения, активно внедряются в

молекулы остатка висбрекинга, что сопровождается уменьшением сольватных слоев сложных структурных единиц²¹.

В настоящее время количество котельного топлива на заводах уменьшается, так как его производство снижает глубину переработки нефти. Поэтому поиск и исследование альтернативных возможностей использования остатка висбрекинга в промышленности вызывает интерес. Ввиду того, что остаток наиболее близок к мезогенной части углей (высокое содержание смолисто-асфальтеновой части), он потенциально является хорошим сырьем для производства НСД, как и смола, побочно выделяющая при пиролизе. В настоящей работе решается задача получения НСД «симбиозом» этих двух продуктов, что дает благоприятный прогноз по их синергетическому действию. Утилизация остатков нефтепереработки таким способом положительно сказывается на экологии за счет снижения вредных выбросов, решает проблему дефицита отдельных марок углей и позволяет получать готовый товарный продукт на установке висбрекинга.

С целью изучения влияния ТСП на получение спекающей добавки с необходимыми характеристиками при смешении с вакуумным остатком висбрекинга был проведен ряд экспериментов, включающий вакуумную перегонку исходного сырья, в том числе и в смеси с ТСП, и определение показателей качества продукта.

Материалы и методы исследования

Все исследования проводились на базе Уфимского государственного нефтяного технического университета. Для анализа качества получаемых продуктов нами применялись стандартные методики: спекающая способность по методу Рога; выход летучих веществ, коксуемость по методу Конрадсона, температура размягчения по методу «кольцо и шар» и пенетрация.

В качестве исходного сырья для получения НСД взят вакуумный остаток висбрекинга (ВОВ) из одной партии с ПАО-АНК «Башнефть-Новый», полученный из гудрона, физико-химические свойства которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства исходного вакуумного остатка висбрекинга

Показатель	Метод испытания	Значение
Спекающая способность по методу Рога (1:5), ед.	ГОСТ 9318-79	66.40
Коксуемость, % мас.	ГОСТ 19932-99	29.00
Выход летучих веществ, % мас.	ГОСТ 9921-73	76.56
Плотность, г/см ³	ГОСТ 3900-85	1.08
Содержание серы, % мас.	ГОСТ 1437-75	3.47
Температура размягчения, КиШ, °С	ГОСТ 11506-73	62.30
Пенетрация, ед. на 0.1 мм при 50 °С	ГОСТ 32154-2013	15

Физико-химические свойства спекающих добавок, полученных в ходе исследований

Показатели НСД	Характеристика НСД					
	Исходное сырье	ВОВ	ВОВ-1*	5% ТСП	10% ТСП	15% ТСП
СС, % мас.						
1:5	66.4	74.4	89.6	80.8	81.0	81.2
1:7	-	42.4	71.9	57.2	57.6	58.2
Коксуемость, % мас.	29.0	38.1	44.9	43.0	43.0	43.3
Выход летучих веществ, % мас.	76.6	70.8	70.5	70.2	71.6	69.8
Содержание серы, % мас.	3.47	3.62	4.21	3.77	3.79	3.70
Пенетрация, 1-0.1 мм при 50 °С	15.0	5.0	5.0	3.0	3.0	3.0
T _{киш} , °С	62.0	101.0	108.0	104.0	108.0	106.0
Выход, % мас.	-	78.8	-	73.7	71.4	69.2

* Продукт получен при более жестких условиях процесса висбрекинга

Дистилляция остаточного сырья проводилась в соответствии с ASTM D5236 в вакууме²² на лабораторной установке AutoMaxx 9400.

Результаты и обсуждение

Исходное сырье (остаток висбрекинга) подвергалось дополнительной глубоковакуумной перегонке при остаточном давлении 0.5 мм рт. ст. до температуры начала кипения 540 °С. При этих режимных параметрах работы вакуумной колонны к исходному сырью добавляли ТСП в соотношении 5, 10 и 15 % мас. Результаты лабораторного анализа полученных остатков в представленной работе отражены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что с добавлением ТСП к исходному сырью увеличивается температура размягчения, спекающая способность и коксуемость, снижается выход летучих веществ и пенетрация.

Утяжеление исходного сырья при увеличении глубины вакуумной перегонки улучшает необходимые свойства спекающей добавки за счет увеличения доли смол, асфальтенов и карбоидов. Следует принимать во внимание сложность и энергоемкость глубоковакуумной перегонки, что усложняет реализацию технологии в промышленных масштабах.

Улучшение качества НСД может быть достигнуто за счет ужесточения технологического режима на установке висбрекинга. Полученная таким способом добавка получается несколько лучшего качества, но более жесткие условия эксплуатации установки предопределяют преждевременное закоксовывание технологического оборудования, что сокращает его межремонтный пробег.

При добавлении смолы пиролиза к остатку висбрекинга образец после вакуумной перегонки получается в твердом виде, показатели пенетрации при всех соотношениях отвечают необходимому уровню, что обеспечивает предотвращение слеживаемости при транспортировке и хранении.

Консистенция добавок характеризуется температурой размягчения выше 100 °С, что подтверждает результаты пенетрации.

Оценка спекающей способности образцов показала высокие результаты и обеспечивает возможность их применения в качестве компонентов угольных шихт в доменном производстве кокса. Исходный пек, полученный при стандартном режиме висбрекинга, обладает низкой спекаемостью. Наилучшим результатом обладает пек с содержанием 10% мас. пиролизной смолы. Анализ продуктов, полученных при другом соотношении ТСП, показал незначительно отличающиеся сопоставимые результаты.

Выход летучих веществ снизился и достиг верхнего предела, отвечающего нормам качества. Увеличение коксуемости благоприятно влияет на выход кокса. Все показатели отвечают требованиям, разработанным ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»²³.

Принимая во внимание одинаковую продолжительность вакуумной перегонки как индивидуального исходного сырья, так и в смеси с ТСП, и относительно небольшую разницу в спекающей способности глубоковакуумных остатков, можно сделать вывод о нецелесообразности в предварительной глубоковакуумной перегонке остатка висбрекинга.

Таким образом, добавление тяжелой смолы пиролиза к остатку висбрекинга дает положительный результат при получении спекающих добавок, полученный остаток соответствует установленным нормам качества для НСД. Наиболее оптимальным количеством добавки ТСП является 10% мас., так как при дальнейшем его увеличении до 15% мас. не наблюдается значительных изменений анализируемых физико-химических свойств.

При сравнении спекающих добавок, полученных различными способами, показано, что более выгодным процессом их производства является вовлечение к остаткам крекинга тяжелой смолы пиролиза.

Литература

1. Григоров А.Б., Зеленский О.И. Спекающие органические добавки в шихту для коксования // Кокс и химия. – 2013. – №7. – С.27-32.
2. Хайрудинов И.Р., Садыков Р.Х., Галеев Р.Г. Применение нефтяной спекающей добавки в производстве кокса // Кокс и химия. – 1988. – №9. – С.11-12.
3. Васильев Ю.С., Дроздник И.Д., Юрина Л.В. Применение нефтяных спекающих добавок в шихтах коксования // Кокс и химия. – 1989. – №12. – С.4-6.
4. Ольферт А.И., Сухов Е.А. Спекание углей в присутствии мезогенных углеводородных веществ // Кокс и химия. – 1987. – №9. – С.6-13.
5. Ольферт А.И., Фасенко К.А., Америк Ю.Б. Мезогенные нефтяные продукты в качестве спекающего компонента угольных композиций // Кокс и химия. – 1986. – №3. – С.7-12.
6. Ольферт А.И., Сухов Е.А. Спекание углей в присутствии мезогенных углеводородных веществ // Кокс и химия. – 1987. – №9. – С.6-13.
7. Ольферт А.И., Фасенко К.А., Америк Ю.Б. Мезогенные нефтяные продукты в качестве спекающего компонента угольных композиций // Кокс и химия. – 1986. – №3. – С.7-12.
8. Унтербергер О.Г., Кошкарров В.Я., Страхов В.М. Получение литейного кокса из шихты с участием нефтекоксовой мелочи // Кокс и химия. – 1988. – №12. – С. 13-17.
9. Кошкаророва М.Е., Данильян П. Г., Кошкарров В.Я. Высокосернистый нефтяной кокс как отошающий компонент угольной шихты // Кокс и химия. – 1981. – №9. – С. 24-26.
10. Кошкарров В.Я., Вдовиченко Н.С., Кошкаророва М.Е. Использование нефтекоксовой мелочи в шихте для коксования // Кокс и химия. – 1982. – №3. – С.25-26.
11. Вдовиченко Н.С., Кошкарров В.Я., Кошкаророва М.Е. Исследование особенностей процесса коксования углей с нефтяным коксом // Кокс и химия. – 1982. – №8. – С.14-17.
12. Глянченко В.Д., Страхов В.М. Специальные виды кокса и заменители кокса для недоменных производств // Кокс и химия. – 2003. – №5. – С.18-23.
13. Улановский, М.Л. О свойствах кокса из смеси слабоспекающихся углей с пеком / М.Л. Улановский, Ю.В. Дьяченко // Кокс и химия. – 1993. – №2. – С.25-28.
14. Триска А., Шуберт К. Металлургический кокс из шихт с участием нефтяного кокса и его поведение в доменных печах // Кокс и химия. – 1967. – №9. – С.52.
15. Хайрудинов И.Р., Галеев Р.Г., Садыков Р.Х. Промышленные испытания нефтяных спекающих добавок из тяжелых остатков сернистых нефтей // Кокс и химия. – 1989. – №10. – С.20-22.
16. Ольферт А.И., Фасенко К. А., Америк Ю. Б. Мезогенные нефтяные продукты в качестве спекающего компонента угольных композиций // Кокс и химия. – 1986. – №3. – С.7-12.
17. Ольферт А.И., Сухов Е.А. Спекание углей в присутствии мезогенных углеводородных веществ // Кокс и химия. – 1987. – №9. – С.6-13.
18. Хайрудинов И.Р., Садыков Р.Х., Галеев Р.Г. Применение нефтяной спекающей добавки в производстве кокса // Кокс и химия. – 1988. – №9. – С.11-12.

References

1. Grigorov A.B., Zelenskii O.I. [Organic clinkering additives in coking batch: a review]. *Coke and Chemistry*, 2013, vol.56, no.7, pp.248-252.
2. Khayrudinov I.R., Sadykov R.Kh., Galeev R.G. *Primenenie neftyanoy spekayushchey dobavki v proizvodstve koksa* [Application of petroleum sintering agent in coke production]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1988, no. 9, pp.11-12.
3. Vasil'ev Yu.S., Drozdник I.D., Yurina L.V. *Primenenie neftyanykh spekayushchikh dobavok v shikhtakh koksovaniya* [Application of petroleum sintering additives in coking charges]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1989, no.12, pp.4-6.
4. Ol'fert A.I., Sukhov E.A. *Spekanie ugley v prisutstvie mezogennykh uglevodorodnykh veshchestv* [Sintering of coals in the presence of mesogenic hydrocarbon substances]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1987, no.9, pp.6-13.
5. Ol'fert A.I., Fassenko K.A., Amerik Yu.B. *Mezogennyye neftyanye produkty v kachestve spekayushchego komponenta ugol'nykh kompozitsiy* [Mesogenic oil products as a sintering component of coal compositions]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1986, no.3, pp.7-12.
6. Ol'fert A.I., Sukhov E.A. *Spekanie ugley v prisutstvie mezogennykh uglevodorodnykh veshchestv* [Sintering of coals in the presence of mesogenic hydrocarbon substances]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1987, no.9, pp.6-13.
7. Ol'fert A.I., Fassenko K.A., Amerik Yu.B. *Mezogennyye neftyanye produkty v kachestve spekayushchego komponenta ugol'nykh kompozitsiy* [Mesogenic oil products as a sintering component of coal compositions]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1986, no.3, pp.7-12.
8. Unterberger O.G., Koshkarov V.Ya., Strakhov V.M. *Poluchenie liteynogo koksa iz shikhty s uchastiem neftekoksovoy melochi* [Obtaining foundry coke from a charge with the participation of petrocake fines]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1988, no.12, pp.13-17.
9. Koshkarova M.E., Danil'yan P. G., Koshkarov V.Ya. *Vysokosernistyi neftyanoy koks kak otoshchayushchiy komponent ugol'noy shikhty* [High-sulfur petroleum coke as a lean component of a coal charge]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1981, no.9, pp.24-26.
10. Koshkarov V.Ya., Vdovichenko N.S., Koshkarova M.E. *Ispol'zovanie neftekoksovoy melochi v shikhte dlya koksovaniya* [Use of petrocake fines in coking charge]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1982, no.3, pp.25-26.
11. Vdovichenko N.S., Koshkarov V.Ya., Koshkarova M.E. *Issledovanie osobennostey protsessa koksovaniya ugley s neftyanym koksom* [Study of the features of the process of coking coal with petroleum coke]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1982, no.8, pp.14-17.
12. Glyanchenko V.D., Strakhov V.M. *Spetsial'nye vidy koksa i zameniteli koksa dlya nedomennykh proizvodstv* [Special types of coke and coke substitute for bewildered industries (review)]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 2003, no.5, pp.18-23.
13. Ulanovskiy M.L., D'yachenko Yu.V. *O svoystvakh koksa iz smesi slabospekayushchikhsya ugley s pekom* [On the properties of coke from a mixture of weak coals with pitch]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1993, no.2, pp.25-28.

19. Ольферт А.И., Нешин Ю.И., Еник Г.И. Промышленное коксование угольной шихты пониженной спекаемости с нефтяной спекающей добавкой НСД-2 // Кокс и химия.– 1990.– №10.– С.10-12.
20. Валинуров, Р.Р., Фазылов А.Ш. Нефтяные добавки в угольные шихты // LXIX International correspondence scientific and practical conference.– Лондон, 2021.– С.21-24.
21. Долматов, Л.В. Нефтяные связующие и спекающие материалы для производства коксобрикетного топлива // Кокс и химия.– 1989.– №6.– С.29-31.
22. ASTM D5236 Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method).
23. Хайрудинов И.Р. Производство нефтяной спекающей добавки – новое направление глубокой переработки сернистых нефтяных остатков // Сб. тр. БашНИИ НП.– Уфа: БашНИИ НП, 1988.– С.116-123.
14. Triska A., Shubert K. *Metallurgicheskiy koks iz shikht s uchastiem nefryanogo koksa i ego povedenie v domennykh pechakh* [Metallurgical coke from charges with the participation of petroleum coke and its behavior in blast furnaces]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1967, no.9, pp.52.
15. Khayrudinov I.R., Galeev R.G., Sadykov R.Kh. *Proyshlennye ispytaniya neftyanykh spekayushchikh dobavok iz tyazhelykh ostatkov sernistykh neftey* [Industrial tests of petroleum sintering additives from heavy residues of sour oils]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1989, no.10, pp.20-22.
16. Ol'fert A.I., Fassenko K. A., Amerik Yu. B. *Mezogenyye neftyanye produkty v kachestve spekayushchego komponenta ugol'nykh kompozitsiy* [Mesogenic oil products as a sintering component of coal compositions]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1986, no.3, pp.7-12.
17. Ol'fert A.I., Sukhov E.A. *Spekanie ugley v prisutstvi mezogennykh uglevodorodnykh veshchestv* [Sintering of coals in the presence of mesogenic hydrocarbon substances]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1987, no.9, pp.6-13.
18. Khayrudinov I.R., Sadykov R.Kh., Galeev R.G. *Primenenie neftyanoy spekayushchey dobavki v proizvodstve koksa* [Application of petroleum sintering agent in coke production]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1988, no.9, pp.11-12.
19. Ol'fert A.I., Neshin Yu.I., Enik G.I. *Proyshlennoe koksovanie ugol'noy shikhty ponizhennoy spekaemosti s neftyanoy spekayushchey dobavkoy NSD-2* [Industrial coking of low-caking coal charge with petroleum sintering additive NSD-2]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1990, no.10, pp.10-12.
20. Valinurov R.R., Fazylov A.Sh. *Neftyanye dobavki v ugol'nye shikhty* [Oil additives in coal charge]. LXIX International correspondence scientific and practical conference, London, 2021, pp.21-24.
21. Dolmatov L.V. *Neftyanye svyazuyushchie i spekayushchie materialy dlya proizvodstva koksobriketnogo topliva* [Petroleum binders and sintering materials for the production of coke briquette fuel]. *Koks i khimiya* [Coke and chemistry], 1989, no. 6, pp. 29-31.
22. ASTM D5236 Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method).
23. Khayrudinov I.R. *Proizvodstvo neftyanoy spekayushchey dobavki – novoe napravlenie glubokoy pererabotki sernistykh neftyanykh ostatkov* [Production of oil sintering additive – a new direction for the deep processing of sour oil residues]. *Sb. tr. BashNIINP* [Collection of BashNIINP Proceedings], Ufa, BashNIINP Publ., 1988, pp.116-123.