

УДК 66.02

Г.Г. Валявин, д.т.н.; В.П. Запорин, к.т.н.; Р.Г. Габбасов; Т.И. Калимуллин, УГНТУ

ПРОЦЕСС ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ И ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ КОКСОВ, СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫХ ПО ПРИМЕНЕНИЮ

Процесс замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков является одним из самых эффективных и недорогих технологических процессов, но Россия отстает по мощности от США. Мировой рынок нефтяного кокса постоянно растет, по некоторым сортам кокса в России наблюдается острый дефицит, особенно сложно с выработкой игольчатого кокса. Необеспеченность промышленности специальными сортами кокса создает угрозу национальной безопасности России. Также возникают трудности с реализацией нефтяного кокса с повышенным содержанием серы.

Процесс замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков с получением нефтяных коксов и дистиллятных продуктов является одним из самых эффективных и недорогих технологических процессов, обеспечивающих углубление переработки нефти. Так, в США мощности коксования по сырью на перерабатываемую нефть составляют ~ 17%, тогда как в РФ ~ 2,5%, соответственно, глубина переработки нефти в США ~ 95%, в РФ ~ 72% (рис. 1). Основным назначением процесса замедленного коксования за рубежом является максимальная выработка дис-

тиллятов для последующего получения из них моторных топлив, а получаемый так называемый топливный кокс рассматривается как побочный продукт, и все современные зарубежные технологии замедленного коксования направлены на снижение его выхода. Тем не менее за счет постоянного строительства новых и реконструкции действующих установок [1] мировой рынок нефтяного кокса постоянно растет: в 1996 г. было произведено 35 млн т кокса, в 2000 г. – 48 млн т кокса, в 2004 г. – 60 млн т кокса, в 2010-м – 80 млн т кокса, а по прогнозным оценкам, в ближайшие

годы его производство превысит 100 млн т в год.

Для целевого применения в алюминиевой и электродной промышленности за рубежом используется всего ~ 25% производимого кокса (рис. 2), и, по прогнозам, это количество со временем не изменится (рис. 3).

В бывшем СССР основным назначением процесса замедленного коксования было получение малосернистого нефтяного кокса для алюминиевой промышленности в соответствии с требованиями ГОСТа 22898-78. Для увеличения выработки кокса установки эксплуати-

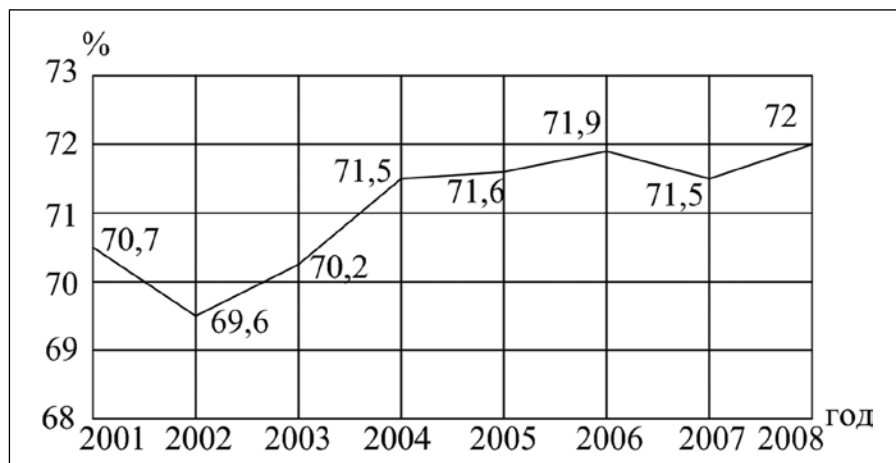


Рис. 1. Глубина переработки нефти в РФ

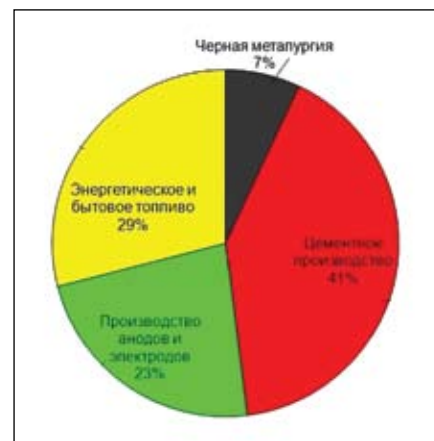


Рис. 2. Структура потребления нефтяного кокса

ровались при высоком давлении и коэффициенте рециркуляции, длительных циклах заполнения коксовых камер, а для удовлетворения нормативных требований к качеству получаемого кокса осуществлялись тщательный подбор и подготовка сырья коксования и даже отдельная переработка сернистых и малосернистых нефтей [2].

Набор показателей, контролируемых для оценки кокса для алюминиевой промышленности, обычно включает следующие показатели: содержание влаги, летучих веществ, золы, серы, металлов, истинную плотность, удельное электросопротивление, гранулометрический состав (табл. 1).

Имеющиеся данные о влиянии свойств и составе нефтяных коксов свидетельствуют, что наиболее существенное влияние как на технологию производства анодной массы, так и на расход оказывают следующие показатели (см. табл. 2).

Традиционно как за рубежом, так и в РФ основным сырьем установок замедленного коксования являются тяжелые нефтяные остатки от переработки нефтей: гудроны, асфальты деасфальтизации, остаточные экстракты очистки масел и т.д. То есть основные физико-химические и эксплуатационные свойства получаемого нефтяного кокса определяются свойствами поступающего на установку остатка, качество которого, в свою очередь, полностью определяется качеством исходной нефти.

В этой связи в случае переработки на конкретном НПЗ малосернистой нефти задача обеспечения алюминиевой и электродной промышленности качественным коксом гармонично сочетается с задачами нефтеперерабатывающей промышленности, для которой процесс замедленного коксования является одним из самых дешевых и экономически выгодных процессов по углублению переработки нефти [4].

Производимый на НПЗ РФ нефтяной кокс ни по объемам, ни по качеству не удовлетворяет потребностям потребителей. В РФ эксплуатируется всего 9 установок общей мощностью ~ 5,5 млн т/г по сырью [2]. Все установки, за исключением УЗК на ОАО «Уфанефтехим», пущенной в августе 2009 г., были построены еще в СССР, эксплуатируются

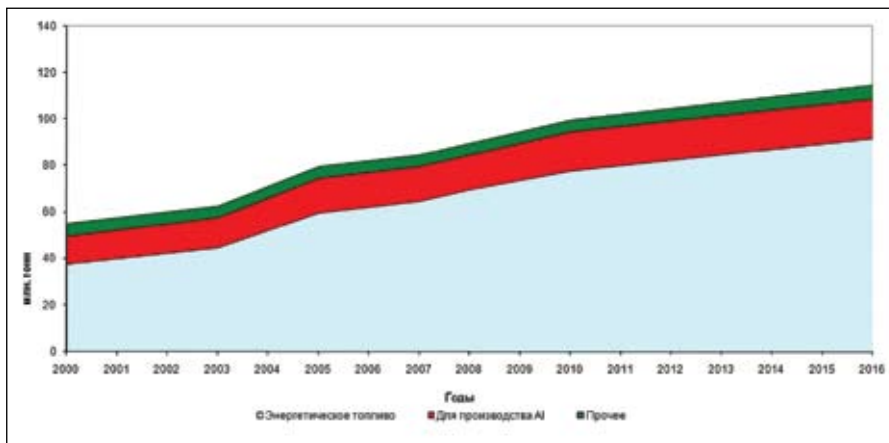


Рис. 3. Состояние и прогноз объемов производства нефтяного кокса в мире до 2016 г.

от 30 и более лет, поэтому и морально, и физически устарели.

В 2010 г. в РФ было выработано ~ 1,3 млн т нефтяного кокса, тогда как потребность алюминиевой промышленности составляет ~ 2,0 млн т/г. Недостающее количество нефтяного кокса закупается по импорту (рис. 4). Малосернистый нефтяной кокс с содержанием серы до 1,5% имеют возможность вырабатывать три НПЗ: в Волгограде, Омске, Ангарске, что обусловлено переработкой на этих НПЗ малосернистых западносибирских нефтей.

Однако большинство отечественных НПЗ перерабатывают сернистые и высокосернистые нефти, что предопределяет получение кокса с содержанием серы 3,0% и выше, в связи с чем НПЗ, имеющие в своем составе установки замедленного коксования, или сталкиваются с проблемой реализации полученной продукции и вынуждены снижать мощности эксплуатируемых установок по сырью, или должны переходить на выработку топливного кокса. Необходимо отметить, что в последние годы во всем мире ухудшается качество

Таблица 1. Единые корпоративные требования алюминиевых заводов ОАО «Русский алюминий»* к нефтяному коксу

| Показатель (наименование, ед. изм.) | Требования к коксу нефтяному | |
|--|------------------------------|-------------|
| | сырой | прокаленный |
| Массовая доля общей влаги, %, не более | 3,0 | 0,5 |
| Массовая доля летучих веществ, %, не более | 9 | 0,5 |
| Зольность, %, не более | 0,5 | 0,5 |
| Сера, %, не более | 1,5 | 1,5 |
| Никель, %, не более | 0,016 | 0,016 |
| Железо, %, не более | 0,06 | 0,06 |
| Кремний, %, не более | 0,06 | 0,06 |
| Ванадий, %, не более | 0,015 | 0,015 |
| Натрий, %, не более | 0,015 | 0,01 |
| Титан, %, не более | 0,003 | 0,003 |
| Кальций, %, не более | - | 0,03 |
| Истинная плотность, г/см ³ , марка КП-1 | - | 2,0–2,04 |
| Истинная плотность, г/см ³ , марка КП-2 | - | 2,06–2,09 |
| Объемная плотность, г/см ³ | - | 0,84–0,94 |
| Куски <8мм, %, не более | 35 | - |
| Куски <1мм, %, не более | - | 20 |
| Куски >6мм, %, не менее | - | 30 |
| Обмасливающий агент % не более | - | 0,5 |

*ОАО «Русский алюминий» потребляет свыше 80% нефтяного кокса, производимого на НПЗ РФ.

Таблица 2. Влияние качества кокса на затраты при производстве алюминия [3]

| Показатели качества кокса | Расход анодов | Расход электроэнергии | Качество металла | Экология |
|---|---------------|-----------------------|------------------|----------|
| Мех. прочность | ↑ | | | |
| Электросопротивление | | ↑↑ | | |
| Реакционная способность в воздухе и CO ₂ | ↑↑ | | | |
| Содержание летучих | ↑↑ | | | |
| Сера | ↑ | | | ↑ |
| Ванадий | ↑ | ↑ | ↑ | |
| Никель | | | ↑ | |
| Железо | | | ↑ | |
| Кремний | | | ↑ | |
| Натрий | ↑↑ | | | |

нефтяного кокса по содержанию серы, что обусловлено увеличением доли тяжелых сернистых нефтей в общем объеме добычи и переработки нефти. Однако за счет кондиционирования (смешения) коксов от различных поставщиков с различным содержанием серы достигается приемлемое для нужд алюминиевой промышленности качество исходного сырья. Так, например, по данным фирм «Петрококс Ltd» и «Сумитомо К», из 6,3 млн т/г прокаленного нефтяного кокса, используемого ими в производстве алюминия, сернистость составила:

- кокс с серой до 1,0% – 0,3 млн т, или 5,0%
 - кокс с серой 1,0–2,0% – 1,5 млн т, или 24%
 - кокс с серой 2,0–3,0% – 4,0 млн т, или 63%
 - кокс с серой более 3,0% – 0,5 млн т, или 8,0%
- Общая сера – 2,3%

Анализ динамики изменения качества сырья коксования на отечественных НПЗ показывает, что содержание серы в нефтяных коксах растет и будет повышаться в будущем.

Одним из возможных направлений квалифицированного использования сернистых и высокосернистых коксов (~ до 4,0% и выше) является коксохимическая промышленность, где нефтяной кокс используется в качестве коксующей добавки при производстве металлургического кокса [5]. Технология производства так называемой добавки коксующей – нефтяного кокса с содержанием летучих веществ 15–25%, разработанная специалистами УГНТУ, реализована в промышленном масштабе на УЗК ОАО «НОВОЙЛ» и ОАО «Уфанефтехим».

Еще одним чрезвычайно востребованным отечественной промышленностью углеродным материалом, получаемым на

установках замедленного коксования, является игольчатый кокс. Игольчатый кокс необходим для производства крупногабаритных графитированных электродов, используемых в дуговых электросталеплавильных печах [6]. Этот кокс в России вообще не вырабатывается и закупается заводами по импорту в Америке, Англии, Японии.

Игольчатый кокс должен обладать определенными физико-химическими свойствами, обуславливающими возможность получения на его основе высококачественных графитированных электродов.

Из всего многообразия контролируемых показателей, характеризующих качество игольчатого кокса, наиболее существенными являются: действительная плотность после прокаливания, коэффициент термического расширения, содержание серы, реакционная способность, зольность. Каждый из названных показателей качества кокса имеет важное значение и оказывает глобальные технологические последствия.

ДЕЙСТВИТЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ПОСЛЕ ПРОКАЛИВАНИЯ

Высокий уровень действительной плотности (более 2,11г/см³) позволяет изготовить электродную заготовку с высокими механическими, тепло- и электропроводящими свойствами, обеспечивающими высокую термическую стойкость.

СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ

Содержание серы служит браковочным показателем и позволяет сразу исключить коксы с содержанием серы выше 1,0–1,2% из сырьевой базы электродного графита. Такие коксы вследствие нерегулируемой десульфуризации в интервале температур 1400–2000 °С подвержены необратимому увеличению объема («вспучиванию») при графитации электродных заготовок, что приводит к их растрескиванию и, как следствие, выбраковке готовых электродов.

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Это основная характеристика графитированного электрода, определяющая его термостойкость и высокую аккомодирующую способность структуры.

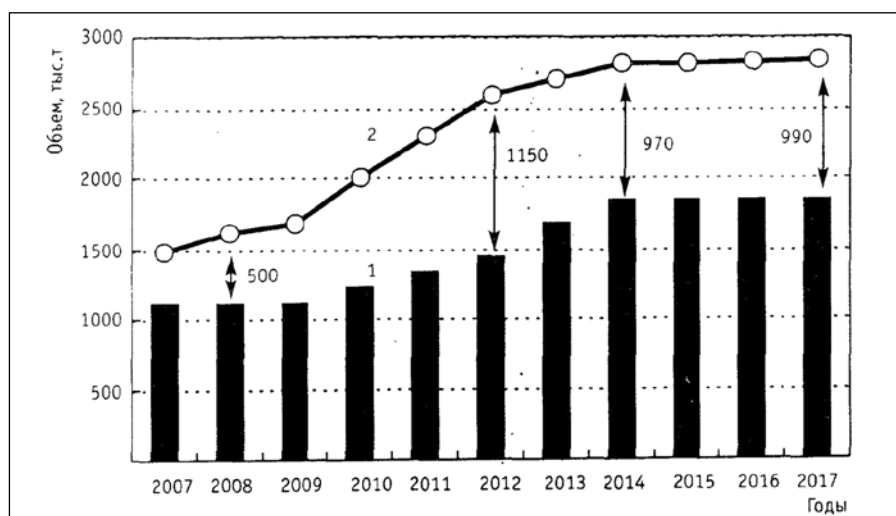


Рис. 4. Прогноз производства нефтяного кокса в РФ и потребность в нем компании «Русал»

Таблица 3. Типичные свойства основных видов сырья для производства игольчатого кокса, используемых зарубежными фирмами

| Наименование показателей | Дистиллятный крекинг-остаток (ДКО) | Декантойль | Тяжелая смола пиролиза | Мягкий пек очищенной каменноугольной смолы |
|--|------------------------------------|--------------------|------------------------|--|
| Плотность, г/см ³ | 1,044–1,076 | 1,014–1,044 | 1,044–1,085 | 1,17–1,28 |
| Коксуемость, % масс. | 15–20 | 3–4 | 15–20 | 20–35 |
| Содержание серы, % масс. | 0,4–0,6 | 0,3–0,6 | 0,1–0,4 | 0,2–1,0 |
| Содержание азота, % масс. | 0,05–0,10 | 0,05–0,10 | 0,10–0,15 | 0,2–1,0 |
| Зольность, % масс. | <0,02 | 0,03–0,05 | < 0,01 | <0,03 |
| Содержание асфальтенов, % масс. (β-фракция, нерастворимые в C ₇) | 10–20 | 1–6 | 8–18 | 10–20 |
| Содержание α-фракции (нерастворимые в бензоле), % масс. | <0,2 | – | – | 0,2–1,0 |
| Содержание α ₁ -фракции (нерастворимые в хинолине), % масс. | – | – | – | 0–0,2 |
| Фракционный состав: • температура НК, °С • 50% перегоняется при, °С | 320–350 430–460 | 280–350 400–450 | 240–280 300–350 | 220–280 460–490 |

ОЦЕНКА МИКРОСТРУКТУРЫ

Разработанный в РФ метод оценки степени анизотропии коксов в баллах по ГОСТу 26132-84 позволяет проводить оценочную предварительную дифференциацию коксов по степени анизотропии микроструктуры. Данные показатели качества являются необходимыми и достаточными для

дифференциации коксов, а величина их численных значений определяет направление использования и возможную сортность получаемых графитированных электродов. Необеспечение требуемого значения какого-либо из этих показателей не позволяет использовать такой кокс для производства ответственных видов

графитированной продукции: крупногабаритных электродов и особенно ниппелей. Основным условием организации промышленного производства качественного игольчатого кокса, пригодного для получения крупногабаритных графитированных электродов, способных в электросталеплавильных печах вы-



АРМ ГАРАНТ



Электроприводы ЭВИМТА для задвижек Ду 50 - 1200 мм
Пневмоприводы ПСДС для шаровых кранов Ду 300 - 1000 мм
Монтажные, пусконаладочные, ремонтные работы
 на объектах нефтегазового комплекса

на правах рекламы

450059, г. Уфа, ул. Р. Зорге, 19/5
тел./факс: (347) 223-74-15, 223-74-17
e-mail: armgarant@ufamail.ru
www.armgarant.ru

держивать высокие токовые нагрузки, является квалифицированный подбор и подготовка исходного сырья коксования.

В качестве сырья для производства игольчатого кокса традиционно используются дистиллятные крекинг-остатки от крекирования малосернистых или гидрообессеренных газойлевых фракций прямогонного или вторичного происхождения, так называемые декантоилы – освобожденные от катализаторной пыли тяжелые газойли каталитического крекинга с современных установок типа FCC, тяжелые смолы пиролиза от производства моноолефинов, а также очищенные от хинолиннерастворимых компонентов мягкие пеки каменноугольных смол. Все эти виды сырья характеризуются высокой ароматичностью, достаточно высокой коксуемостью, низкой зольностью и низким содержанием серы (табл. 3).

С конца 1960-х гг. отечественными специалистами ведущих институтов в области нефтепереработки – ВНИИНП, БашНИИ НП, УНИ а также в области электродной промышленности – ГосНИИЭП, НИИГрафит проводились углубленные исследования по разработке теоретических основ получения и применения нефтяного игольчатого кокса из различных видов нефтяного

сырья. Одновременно вместе с исследованием теоретических основ (химизма, механизма, термодинамики и др.) формирования структурной организации игольчатого кокса, непосредственно в промышленных условиях на существующих установках отрабатывались технологии и технологические схемы производства кокса из различных видов сырья, нарабатывались опытные партии кокса (до 20 тыс. т) с последующим получением из них графитированных электродов различных сечений и их испытаниями на электрометаллургических предприятиях. На всех этапах исследований и испытаний были получены положительные результаты [7]. Тем не менее несмотря на то, что разработка технологии производства кокса игольчатой структуры» распоряжением Правительства РФ №1234-р от 28.08.2003 г. отнесена к одному из приоритетных направлений научно-технического прогресса в нефтепереработке и острую необходимость электрометаллургии в расширенном применении графитированных спецэлектродов, проблема создания мощностей по производству игольчатого кокса до сих пор не решена, что может привести к ликвидации углеродной отрасли страны и, как следствие, потере контроля России над стратегическими отраслями промышленности [8].

ТАКИМ ОБРАЗОМ:

- в РФ глубина переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах существенно ниже, чем в развитых странах;
- в РФ имеется большой дефицит (свыше 500 тыс. т/год) малосернистого (с содержанием серы менее 1,5%) нефтяного кокса для алюминиевой промышленности (потребность свыше 2,0 млн т/г);
- в РФ не производится игольчатый кокс для изготовления крупногабаритных графитированных электродов (потребность ~ 150 тыс. т/г);
- в РФ организовано промышленное производство так называемой добавки коксующей – нефтяного кокса с содержанием летучих веществ 15–25% для коксохимической промышленности (потребность ~ 1,5 млн т/г). Необеспеченность производства углеродной продукции на основе нефтяных коксов стратегически важных отраслей промышленности (производства алюминия, электростали, конструкционного графита) создает угрозу национальной безопасности РФ. Строительство новых УЗК на НПЗ РФ позволит не только обеспечить производство углеродных материалов для различных отраслей промышленности, но и существенно увеличить глубину переработки нефти.

Литература:

1. Робинсон Б. Реконструкция установок замедленного коксования: увеличение мощности и улучшение эксплуатационных показателей. 4-я Конференция и выставка по оборудованию для нефтепереработки и нефтехимии России и стран СНГ. М., 20–21 апреля 2009 г.
 2. Эйгенсон А.С., Слуцкая С.М., Фрязинов В.В. и др. Перспективы развития производства и применения нефтяного электродного кокса. Сб. трудов Баш НИИ НП, вып. XIII «Проблемы развития производства электродного кокса». Уфа, 1975 г., с. 7–13.
 3. Янко Э.А. Требования к прокаленным нефтяным коксам для производства анодной массы и обожженных анодов. Сб. докладов межотраслевой конференции «Нефтеперерабатывающая и алюминиевая промышленность – развитие сотрудничества, оптимизация связей по поставкам нефтяного кокса». Красноярск, 27–29 марта, 2001 г., с. 33–37.
 4. Вартиварян Д. Обзор экономических показателей и технологий повышения качества тяжелой нефти. 2-я Конференция и выставка России и стран СНГ по технологиям переработки нефтяных остатков. М., 18–19 апреля, 2007 г.
 5. Патент RU №2400518, опубликовано 27.09.2010.
 6. Достижения в производстве и конъюнктура потребления электродного и игольчатого кокса в мировой практике. Тем. обзор ОАО «ЦНИИТЭнефтехим». М., 2004 г. 231 с.
 7. Валявин Г.Г. Технология промышленного производства нефтяного кокса игольчатой структуры. Производство углеродной продукции. Проблемы обеспечения углеродистым сырьем. Сб. трудов. Вып. I. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002 г., с. 51–61.
 8. Рабин П.Б., Воробьев Н.И., Сайфуллин Н.Р. и др. Проблемы кокса для производства графитированных электродов. Сб. трудов. «Современные проблемы производства и эксплуатации графитированных углеродов». Челябинск, 2000 г., с. 28–34.
- Ключевые слова:** замедленное коксование, глубина переработки, нефтяной кокс, добавка коксующая, игольчатый кокс.



ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

ГАЗОПРОВОДЫ

НЕФТЕПРОВОДЫ

ТЕПЛОПРОВОДЫ

ВОДОПРОВОДЫ

ТРУБОПРОВОДЫ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ И РЕМОНТА
ЛИНЕЙНЫХ УЧАСТКОВ ТРУБОПРОВОДОВ

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ СТЫКОВ,
КОЛЕН И ОТВОДОВ ТРУБОПРОВОДОВ

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
РЕМОНТА ПОКРЫТИЙ

ООО «ГЕФЕСТ-РОСТОВ»
344064, г. Ростов-на-Дону,
пер. Технологический, д. 5
8 (863) 277-44-01, 277-77-93
Торговый Дом, Москва
8 (499) 148-17-13, 148-49-03
Торговый Дом, Ростов-на-Дону
8 (863) 277-77-93, 277-44-01
e-mail: sales@gefestrostov.ru

www.gefestrostov.ru