

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт нефти и газа  
Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой  
Мухамедханов  
подпись инициалы, фамилия  
«20» июня 2016 г.

### БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

18.03.01 «Химическая технология»

Экспериментальное исследование по выбору оптимальных технологических параметров процесса коксования для получения кокса электродного качества из западносибирской нефти

Научный руководитель/  
руководитель Мухамедханов

доцент, к.т.н.  
должность, ученая степень

М.А. Худолей

инициалы, фамилия

Выпускник Мухамедханов - 20.06.16  
подпись, дата

А.В. Распопина  
инициалы, фамилия

Консультант:

Экспериментальная часть  
наименование раздела

Мухамедханов - 20.06.16  
подпись, дата

С.С. Косицына  
инициалы, фамилия

Нормоконтролер

Мухамедханов  
подпись, дата

доцент, к.т.н.

должность, ученая степень

М.А. Худолей  
инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
**«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
Институт нефти и газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и углеродных  
материалов

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий кафедрой

*Пар Твердохлебов.*  
подпись Пар инициалы, фамилия  
10 июня 2016г.

**ЗАДАНИЕ  
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ  
в форме бакалаврской работы**

Студенту Распопиной Анне Владимировне.

Группа НБ 12-08 Направление (специальность) 18.03.01

«Химическая технология».

Тема выпускной квалификационной работы «Экспериментальное исследование по выбору оптимальных технологических параметров процесса коксования для получения кокса электродного качества из западносибирской нефти».

Утверждена приказом по университету № 6141/с от 10.05.2016.

Руководитель ВКР М.А. Худолей, старший преподаватель БК ХТПЭ и УМ, доцент, кан. тех. наук, ИНиГ СФУ.

Исходные данные для ВКР учебная и научная литература, интернет ресурсы. Перечень разделов ВКР Реферат. Содержание. Введение. 1 Литературный обзор. 2 Описание эксперимента. 3 Результаты экспериментов. 4 Обсуждение результатов. Заключение. Список сокращений. Список использованных источников.

Перечень графического материала 14 слайдов Microsoft PowerPoint.

Руководитель ВКР

подпись

М.А. Худолей

инициалы и фамилия

Задание принял к исполнению

А.В. Распопина

подпись, инициалы и фамилия студента

«10» июль 2016 г.

## **РЕФЕРАТ**

Выпускная квалификационная работа по теме «Экспериментальное исследование по выбору оптимальных технологических параметров процесса коксования для получения кокса электродного качества из западносибирской нефти» содержит 55 страниц текстового документа, 14 иллюстраций, 17 таблиц, 30 использованных источников.

**ЗАМЕДЛЕННОЕ КОКСОВАНИЕ, НЕФТЬЯНОЙ КОКС, ЭЛЕКТРОДНЫЙ КОКС, ТЯЖЕЛЫЙ ГАЗОЙЛЬ, КОЭФФИЦИЕНТ РЕЦИРКУЛЯЦИИ, ЗОЛЬНОСТЬ, СЕРНИСТОСТЬ, ЛЕТУЧИЕ ВЕЩЕСТВА, ИСТИННАЯ ПЛОТНОСТЬ.**

Целью работы является установление зависимости физико-химических свойств нефтяного кокса от технологических параметров процесса коксования и определение оптимальных параметров процесса с получением нефтяного кокса электродного качества из западносибирской нефти.

Задача работы заключается в проведении серии экспериментов с пробами прямогонного и вторичного сырья при варьируемых температуре и коэффициенте рециркуляции, анализе полученного кокса на соответствие требованиям ГОСТ 22898-78.

В результате проведения работы были выявлены зависимости выхода и физических свойств получаемого кокса от технологических параметров процесса: температуры и коэффициента рециркуляции.

В итоге был проведен анализ и дано обоснование полученных зависимостей. Также был предложен ряд рекомендаций по оптимизации работы промышленных установок замедленного коксования с получением кокса электродного качества.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Литературный обзор.....	6
1.1 Состояние процесса коксования.....	6
1.2 Виды установок и технологий коксования.....	7
1.3 Комбинация установок замедленного коксования с катализическими процессами.....	11
1.4 Нефтяные коксы.....	13
1.4.1 Рынок нефтяного кокса .....	14
1.4.2 Факторы, влияющие на выход и качество нефтяного кокса.....	17
1.4.3 Физико-химические характеристики и пути улучшения качества нефтяного кокса.....	20
1.5 Алюминиевая промышленность Красноярского края.....	22
1.6 Характеристика западносибирских нефтей.....	26
2 Описание эксперимента.....	28
2.1 Описание лабораторной установки коксования.....	28
2.2 Описание эксперимента.....	29
2.3 Анализируемые показатели качества полученного кокса.....	30
3 Результаты экспериментов.....	30
3.1 Выход продуктов коксования.....	30
3.2 Результаты анализов кокса.....	31
4 Обсуждение результатов.....	36
4.1 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на выход продуктов коксования.....	36
4.2 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на сернистость кокса.....	38
4.3 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на зольность и содержание летучих веществ в коксе.....	39
4.4 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на истинную плотность кокса.....	42
4.5 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на содержание металлов в коксе.....	44
Заключение.....	49
Список сокращений.....	52
Список использованных источников.....	53

## ВВЕДЕНИЕ

Состояние нефтеперерабатывающей отрасли на сегодняшний день таково: существует необходимость производства нефтепродуктов высокого качества, соответствующих экологическим требованиям и эксплуатационным характеристикам. При этом, одной из главных задач является углубление переработки и вовлечение в нее остаточного сырья. Наблюдаемая тенденция к утяжелению нефтяного сырья также обостряет проблему переработки тяжелых нефтяных остатков.

В связи с этим, большой интерес представляет введение в эксплуатацию процессов переработки, позволяющих перерабатывать тяжелое сырье с высоким выходом целевых продуктов, таких как: каталитический или гидрокрекинг, висбреинг и, в том числе, процесс коксования, позволяющий перерабатывать большой спектр остаточного сырья.

Варьируя состав сырья, тип нефтяных остатков, вовлекаемых в процесс и технологические параметры, можно получать с различным выходом бензиновые и дизельные фракции, а также кокс различного качества.

Состояние российского рынка нефтяного кокса характеризуется острой нехваткой качественного кокса, пригодного для производства анодов и анодной массы для алюминиевой промышленности. В России только три нефтеперерабатывающих завода (НПЗ) имеют возможность вырабатывать малосернистые коксы. Приемлемое для алюминиевой промышленности качество исходного сырья на данный момент достигается кондиционированием различных коксов. Однако дефицит, сложившийся на внутреннем рынке России, приводит к необходимости работать с зарубежными поставщиками и покупать нефтяной кокс должного качества зачастую по завышенным ценам.

В Красноярском крае находится один из крупнейших потребителей электродного кокса в России – Красноярский алюминиевый завод. В этой связи представляется актуальным исследование возможности получения кокса электродного качества из западносибирской нефти, перерабатываемой на Ачинском НПЗ и определение оптимальных параметров процесса.

Целью данного исследования является установление зависимости материального баланса процесса коксования от глубины отбора используемого сырья и таких технологических параметров как температура и коэффициент рециркуляции. Также, необходимо выяснить, как влияют параметры процесса на основные физико-химические характеристики кокса. Помимо этого требуется установить, возможно ли получение кокса электродного качества из западносибирской нефти, определить оптимальные параметры процесса для получения такого кокса с максимальным выходом.

Задачи исследования состоят в:

- проведении серии экспериментов с пробами нефтяных остатков различной глубины отбора, при варьируемых температуре и коэффициенте рециркуляции;

– проведение анализов полученного кокса на соответствие его качества основным показателям, предъявляемым алюминиевой промышленностью к электродным коксам;

– выявление зависимостей выхода кокса и его свойств от варьируемых технологических параметров и определение их оптимальных значений, при которых будет возможно получение кокса требуемого качества.

Новизна исследовательской работы заключается в том, что впервые получены зависимости выхода продуктов коксования при коксовании тяжелых остатков западносибирских нефлей различной глубины отбора: гудрона и мазута. Помимо этого, получены данные о качестве коксов, получаемых из этих нефей.

Результаты, полученные в ходе научной работы, могут быть использованы для дальнейшего исследования процесса коксования: его механизма, влияния технологических параметров на выход и качество продуктов, влияния типа используемого сырья. Результаты также могут быть использованы в промышленности, в частности, на НПЗ, имеющих в своем составе установку коксования. Помимо этого, результаты исследования позволяют говорить о целесообразности введения установки коксования в схему Ачинского НПЗ, однако, следует учитывать, что введение установки коксования обосновано только после введения в схему завода установки каталитического или гидрокрекинга. Во-первых, перерабатываемые на данном НПЗ нефти позволяют получать электродный кокс без дополнительного гидрооблагораживания сырья, что снимает нагрузку с установок гидроочистки. Во-вторых, в непосредственной близости находится Красноярский алюминиевый завод, который является вторым в мире по количеству производимого алюминия, уступая лишь Братскому алюминиевому заводу. Помимо этого, вблизи находятся Саяногорский, Новокузнецкий и Хакасский алюминиевые заводы. Близость Ачинского НПЗ к ним позволила бы также значительно снизить транспортные затраты. Все это обуславливает теоретическую и практическую значимость научной работы.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Состояние процесса коксования

Процесс коксования – один из важных и рентабельных процессов углубления переработки нефти, обеспечивающий получение (наряду с коксом) дополнительных дистиллятных продуктов. Основное целевое назначение – производство крупнокускового нефтяного кокса. Это один из самых динамично развивающихся процессов в мировой нефтепереработке [1].

Процесс замедленного коксования (ЗК) тяжелых нефтяных остатков (ТНО) 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%. Основным назначением процесса замедленного коксования за рубежом является максимальная выработка дистиллятов для последующего получения из них моторных топлив (МТ), а получаемый топливный кокс рассматривается, как побочный продукт, и все современные зарубежные технологии ЗК направлены на снижение его выхода [2]. В таблице 1 приведены данные о динамике развития мощностей коксования в мире.

Таблица 1 – Динамика развития мощностей коксования

Регион, страна	Мощность коксования, млн. т/% к переработке нефти						
	1999г.	2000г.	2001г.	2002г.	2003г.	2004г.	2005г.
Северная Америка	122,4/ 12,2	122,6/ 12,2	127,2/ 12,7	130,3/ 12,9	135,5/ 13,3	137,6/ 13,4	142,1/ 13,8
США	117,7/ 14,2	117,9/ 14,2	122,4/ 14,7	125,6/ 15,1	130,8/ 15,6	132,9/ 15,8	136,3/ 16,2
Канада	2,3/2,4	2,3/2,4	2,3/2,4	2,3/2,4	2,3/2,3	2,3/2,3	2,7/2,7
Страны АТР	27,9/3	28,4/2,9	29,2/3	30,1/3,1	30,2/3,1	30,4/3,1	37,4/3,7
Китай	16,4/ 7,6	15,8/ 7,3	16,8/ 7,7	17,7/ 7,8	17,7/ 7,8	17,7/ 7,8	15,4/ 6,6
Япония	3,7/1,5	5,1/2,1	5,1/2,1	5,1/2,1	5,2/2,2	5,2/2,3	5,3/2,3
Западная Европа	16/2,1	19,3/2,6	19,5/2,6	18,4/2,5	18,4/2,5	17,6/2,4	18,7/2,5
Италия	2,8/2,1	2,8/2,2	2,8/2,2	2,8/2,3	2,8/2,3	2,8/2,3	2,8/2,3
Германия	7,1/6,3	7,2/6,3	7,4/6,5	6,2/5,5	6,2/5,5	4,7/4	5,7/4,9
Великобритания	3,9/4,2	3,9/4,4	3,9/4,4	3,8/4,2	3,8/4,2	3,8/4,1	3,8/4,1
Испания	1,8/2,6	1,8/2,6	1,8/2,6	1,8/2,6	1,8/2,6	2,7/3,9	2,7/3,9
Нидерланды	2,3/3,6	2,3/3,6	2,3/3,6	2,4/3,8	2,4/3,7	2,4/3,7	2,4/3,7
СНГ	12,7/2,9	12,7/2,9	12,7/2,9	12,7/3	12,7/3	12,7/3	12,8/3,1
Итого в мире	205,6	216,1	223,3	226,2	236,4	239,5	252,9

Популярность процесса ЗК связана с тем, что в этом процессе наряду с получением нефтяного кокса реализуется ряд технологий, обеспечивающих его широкое применение в производстве МТ:

- высокоэффективная термодеасфальтизация нефтяных остатков;
- деметаллизация нефтяного сырья.

В таблице 2 приведены мощности основных установок замедленного коксования (УЗК) НПЗ России.

Таблица 2 – Мощности основных установок замедленного коксования нефтеперерабатывающих заводов России

НПЗ	Тип установки коксования	Объём переработки сырья, тыс. т	Объем производства кокса, тыс. т	Выход кокса от сырья, % масс.
Новокуйбышевский	21-10/5К	1153,5	392,2	34
Ангарский	21-10/3М	1095,2	339,5	31
Новойл	21-10/3М	415,5	136,5	32
Уфанефтехим	21-10/300	437,8	136	31
Волгоградский	21-10/300 21-10/600	752,2	203,1	27
Пермский	21-10/3М	1028,1	267,2	26
Омский	21-10/3М	548,2	148	29

Процесс также позволяет перерабатывать многие образующиеся нефтешламы и другие отходы в топливный кокс, газообразные продукты, пригодные для производства МТ.

Наличие установки высокой производительности в схеме завода позволяет наиболее быстро адаптироваться к изменению состава сырья, поскольку коксовые числа продуктов коксования и содержание в них металлов практически одинаковы как при переработке мазутов, так и при переработке асфальтов, как малосернистых нефтей, так и высокосернистых нефтей.

На УЗК можно перерабатывать сырье с широким диапазоном свойств: от дистиллятов до гудронов, крекинг-остатков, асфальтов, битуминозных песков, продуктов нефтехимии, углехимии и ожигения углей [3].

Причины медленного внедрения процесса в схемы НПЗ России связаны как с субъективными так и с объективными причинами, наиболее существенными являются следующие:

- низкий уровень автоматизации и механизации трудоемких операций;
- загрязнение окружающей среды – пыль, водные стоки содержат фенолы, коксовую мелочь, нефтепродукты;
- короткие межремонтные пробеги, частые трудоемкие ремонты;
- отсутствие сбыта кокса с повышенным содержанием серы;
- в процессе не вырабатывается ни одного готового продукта;
- необоснованно жесткие требования основных потребителей нефтяного кокса [4].

## 1.2 Виды установок и технологий коксования

Существует три разновидности установок коксования:

- периодическое коксование;
- полупериодическое (замедленное) коксование;
- термоконтактное коксование (ТКК) или непрерывное коксование.

В процессе периодического коксования сырьё загружается в куб диаметром 2-6 м и осуществляется его постепенный нагрев, при температуре 350°C из сырья начинают выделяться жидкие и газообразные продукты. При 400-450°C температура стабилизируется и протекают основные реакции. Продукты распада далее охлаждаются и конденсируются, газообразные отделяются от жидких. В жидкой фазе постепенно образуется кокс. После прекращения реакции коксообразования в этом же аппарате при необходимости производится прокалка кокса (графитизация). После прокалки кокс из куба выгружается механически. Процессы периодического коксования неэффективны и строятся в исключительных случаях.

В качестве сырья процесса применяются гудроны и полугудроны установок атмосферной перегонки нефти, асфальты с установок деасфальтизации гудронов, другие остаточные нефтяные фракции.

Когда целевым назначением процесса является получение нефтяного кокса, желательно, чтобы в сырье было максимальное содержание полициклических ароматических углеводородов (ПЦА), при этом образуется кокс хорошего качества. Если в сырье много смолисто-асфальтеновых веществ, то выход кокса больше, но по структуре такой кокс не удовлетворяет требованиям норм.

Когда целевым назначением процесса является углubление переработки нефти, то в сырье желательными компонентами являются парафины, циклоалканы, которые наиболее склонны к реакциям распада.

В сырье ограничивают содержание серы, так как в процессе коксования она переходит в основном в кокс, повышая его реакционную активность.

В зависимости от разновидности коксования температура процесса составляет 450-510° С.

На УЗК температура ограничивается возможностью закоксовывания змеевиков печей. На установках ТКК температура ограничивается протеканием вторичных реакций разложения бензина и легких дистиллятов. Нижний предел температуры ограничивается малой скоростью основных реакций.

Наибольшее распространение в промышленности получил процесс замедленного коксования.

Реакторы УЗК представляют собой необогреваемые пустотельные цилиндры диаметром 6-12 м и высотой 25-30 м. Схема процесса представлена на рисунке 1.

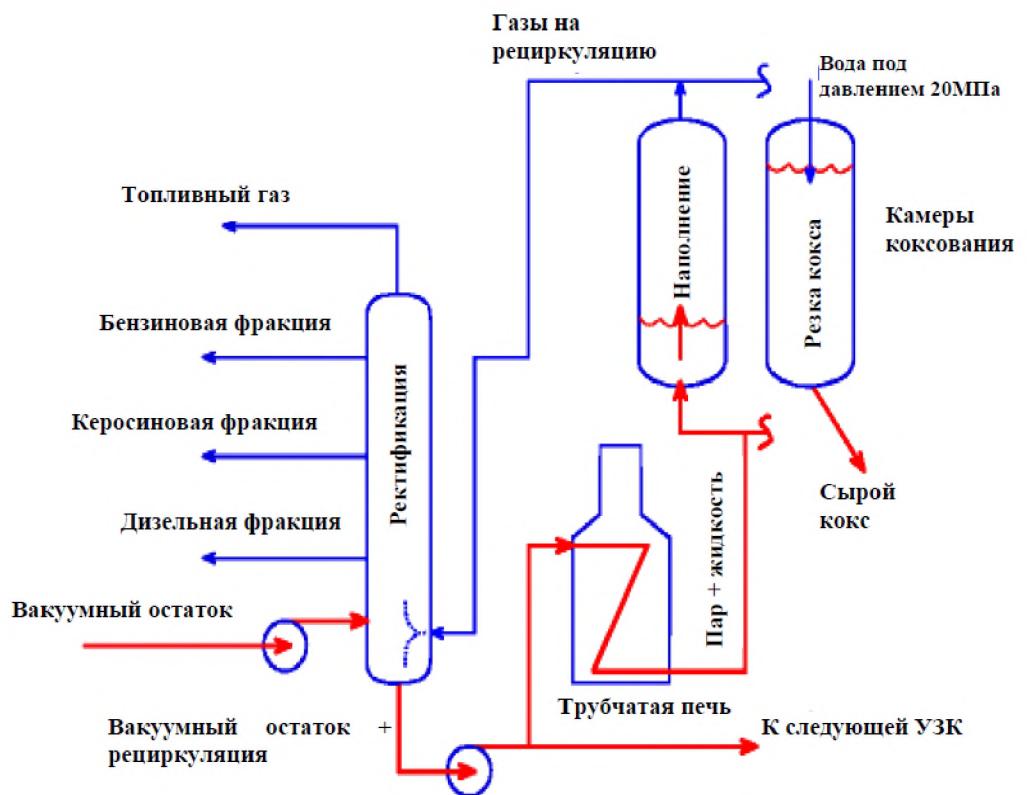


Рисунок 1 – Схема процесса замедленного коксования

Сырье параллельными потоками проходит печи, где нагревается до 300°C, и направляется в ректификационную колонну, куда из реакторов поступают парообразные продукты процесса коксования и водяной пар. В результате контакта с горячими продуктами происходит нагрев сырья и испарение легкой его части, тяжелая часть продуктов при этом конденсируется. В кубе колонны формируется вторичное сырье, содержащее рециркулят. Вторичное сырье с куба колонны насосом параллельными потоками направляется в печи. На входе в печи в сырье добавляют воду, которая, испаряясь, увеличивает скорость прохождения потока сырья через реакционные змеевики печи. Температура на выходе из печей составляет 490-510°C. С такой температурой сырье попадает в реакторы, которые работают периодически. Там происходит однократное испарение и в жидкой фазе начинается реакция уплотнения, приводящая к образованию кокса. Вначале тепло затрачивается на прогрев камер и испарение сырья, что замедляет процесс разложения. В результате постепенного накопления коксообразующих веществ в жидким остатке он превращается в кокс. По мере заполнения камер коксом свободный реакционный объем уменьшается и одновременно увеличивается средняя температура коксования. Чем выше температура нагрева сырья, тем меньше опасность «переброса» остатка из реактора в колонну и тем лучше качество получаемого кокса. Процессы поликонденсации, свойственные коксообразованию, протекают с выделением тепла, но поскольку коксование сопровождается и реакциями разложения, суммарный тепловой эффект отрицателен. В итоге пары, выходящие из реактора, имеют температуру на 30-

50 °С ниже, чем температура ввода сырья в реактор. В паровой фазе протекают реакции распада. Газообразные продукты направляются в куб ректификационной колонны в качестве острого орошения, где формируется вторичное сырье. Постепенно происходит заполнение реактора коксом и когда высота коксового слоя достигает 2/3 высоты реактора, подачу сырья переключают во второй реактор и готовят его к выгрузке. С целью удаления из пор кокса жидких углеводородов в реактор подают воду. За счет испарения воды происходит охлаждение реактора и десорбция жидких и газообразных продуктов. Эти продукты с водяным паром направляются на блок фракционирования в колонну. Сверху колонны отводятся пары бензина, газ, и водяной пар, которые после охлаждения в конденсаторе-холодильнике поступают в водогазоразделитель, с низа которого дренируется вода. Бензин поступает на орошение верха колонны, а балансовое количество во фракционирующем абсорбере. В блоке фракционирования из продуктов коксования выделяют через отпарные колонны основной ректификационной колонны тяжелый и легкий газойль, сухой газ выводят сверху фракционирующего абсорбера, стабильный бензин снизу, а рефлюкс сверху колонны стабилизации. В реакторе после заполнения слоя кокса водой подачу воды прекращают, открывают люки и дренируют воду. Выгрузка кокса осуществляется путем его гидроудаления, которая по технологии проведения состоит из двух стадий: первая стадия включает бурение скважины в коксовом массиве по всей высоте реактора диаметром 120-150 мм, на второй осуществляется полное удаление (резка) кокса из реактора. Через скважину опускают гидравлический резак и струей воды под давлением 15,0 МПа режут слой кокса снизу вверх. Образующиеся при этом куски складируют.

После выгрузки кокса люки реактора закрывают. Реактор пропаривают водяным паром, при этом происходит разогрев реактора. Водяной пар направляют в адсорбер, где происходит конденсация жидких углеводородов и водяного пара, и затем в реактор подают сырье. Цикл работы реактора составляет 24-32 часа.

В связи с уменьшением реакционного объема по мере заполнения реактора, повышается средняя температура, процесс коксообразования ускоряется, коксовый слой становится более плотным, содержание летучих в нем уменьшается. Данные о зависимости характеристик коксового слоя от температуры нагрева представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость характеристик коксового слоя от температуры нагрева

Показатели	Температура нагрева сырья, °С		
	490	500	510
Выход летучих, % масс.	10,0	7,8	6,4
Временное сопротивление раздавливанию, кгс/см <sup>2</sup>	50	80	100
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0,7	0,85	0,95
Пористость, %	50	40	33

Для поддержания температуры в реактор иногда подают пары тяжелого газойля (ТГ) с температурой кипения 490-510°C в течение 6 часов после заполнения реактора.

В таблице 4 приведен примерный материальный баланс процесса ЗК гудрона.

Таблица 4 - Примерный материальный баланс процесса замедленного коксования гудрона

Продукты	Выход, % масс.
Газ	8,2-13,2
Бензин	4,0-15,5
Лёгкий газойль	18,3-35,0
Бензин+ ЛГ	23,0-49,1
Тяжелый газойль	14,1-35,0
Кокс	25,7-33,0
Потери	0,7-3,9

К достоинствам процесса можно отнести возможность переработки различных заводских остатков и возможность получения продуктов заданного качества. К недостаткам – периодичность работы реакторного блока, трудоемкость операции выгрузки кокса и малый межремонтный пробег (6-12 месяцев), причиной этого является закоксовывание змеевиков печей. Эти проблемы могут быть легко устранены, если организовать непрерывный вывод кокса из зоны реактора.

Бензин коксования, как правило, содержит много серы, ненасыщенных углеводородов (алканов, диенов) и химически нестабилен. Октановое число (ОЧ) низкое - около 60 %. Бензин подвергают облагораживанию, например, гидроочистке (ГО). После ГО, с целью повышения октанового числа, бензин подвергают риформингу.

Лёгкий газойль (ЛГ) коксования (200-350° С) химически нестабилен, содержит ненасыщенные углеводороды и много серы, поэтому подвергается ГО и используются как компонент дизельных топлив (ДТ).

ТГ (с температурой кипения выше 350° С) также содержит много серы и ненасыщенные углеводороды. Обычно его используют как компонент котельных топлив [5].

### 1.3 Комбинация установок замедленного коксования с каталитическими процессами

Наиболее широкое распространение получила схема, представленная на рисунке 2:

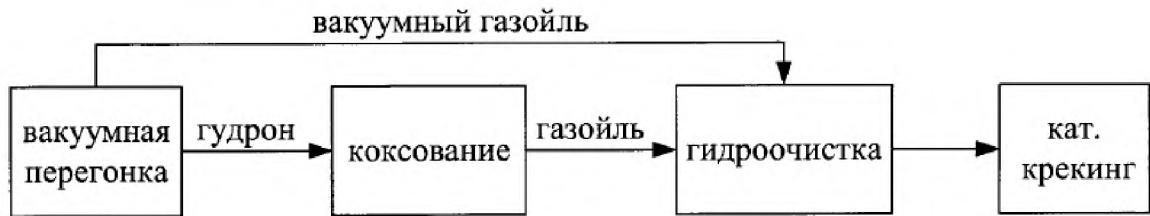


Рисунок 2 – Схема комбинации установки замедленного коксования и установки каталитического крекинга

Имеется опыт по гидробессериванию остатков с последующим коксированием обессеренного остатка, схема которого представлена на рисунке 3:

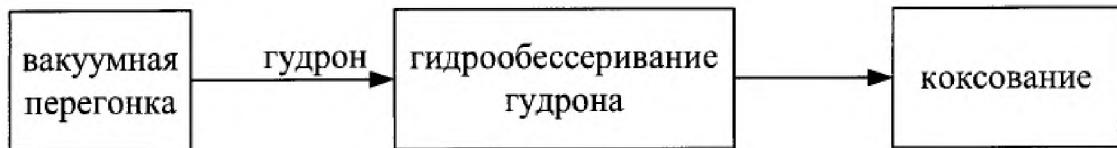


Рисунок 3 – Схема комбинации гидробессеривания и коксования

Процесс реализован фирмой «Шеврон» в г. Паскагуле, США, однако схема широкого распространения не получила: большие расходы катализатора и сложности с коксированием гидробессеренного сырья из-за быстрого закоксовывания печей.

Интересная комбинация при переработке венесуэльской нефти реализована в Хьюстоне на заводе Shell, где простираена крупнотоннажная УЗК после которой смесь газоильей подвергается гидрокрекингу (ГК), при этом кокс реализуется как отход по цене значительно ниже стоимости нефти, экономика обеспечивается реализацией продуктов ГК и каталитического крекинга (КК) [4]. Комбинация УЗК с ГК представлена на рисунке 4.

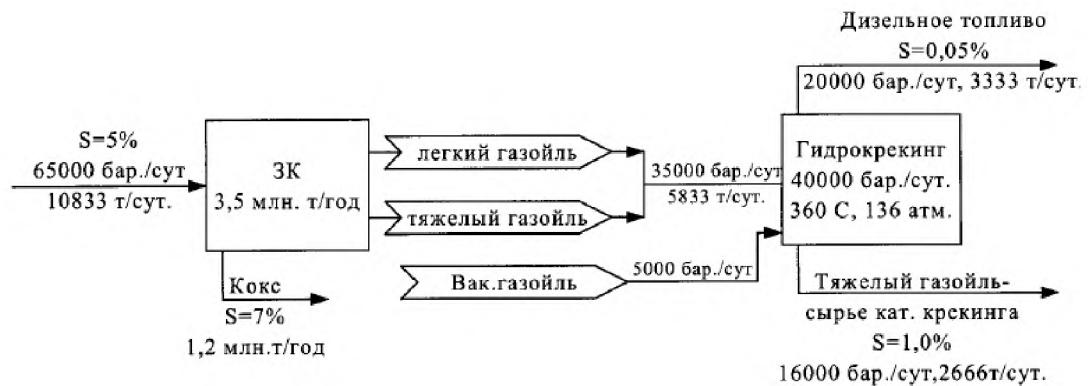


Рисунок 4 – Комбинация установки замедленного коксования с гидрокрекингом

## **1.4 Нефтяные коксы**

Нефтяные коксы представляют собой пористую твердую неплавкую и нерастворимую массу от темно-серого до черного цвета. Состоят из высококонденсированных высокоароматизированных полициклических углеводородов с небольшим содержанием водорода, а также других органических соединений. Элементный состав сырого или непрокаленного нефтяного кокса: 91-99,5% углерода, 0,035-4% водорода, 0,5-8% серы, суммарное содержание азота и кислорода 1,3-3,8%. Остальное – металлы. Нефтяной кокс является сложной дисперсной системой, в которой дисперсная фаза состоит из кристаллических образований разных размеров и упорядоченности во взаимном расположении молекул и пор. Дисперсионная среда, заполняющая поры кристаллитов – непрерывная газообразная или жидккая фаза, из которой формируются адсорбционно-сольватные слои, или сольватокомплексы. Пространственное расположение углерода упорядочено во фрагменты графита, причем расстояние между атомами углерода в плоскости в несколько раз меньше, чем между плоскостями. Степень упорядоченности зависит от сырья и технологии его подготовки. Так, прямогонные ТНО дают малоупорядоченную структуру, а дистиллятные крекинг-остатки – высокоупорядоченную. Степень упорядочения влияет на способность графитации нефтяных коксов и свойства полученного графита [6].

Кокс используется для получения анодной массы в производстве алюминия, графитированных электродов дуговых печей в сталеплавильном производстве, для получения сульфидизаторов в цветной металлургии (для перевода оксидов металлов или неметаллов в сульфиды с целью облегчения их последующего извлечения из руд, в частности, в производстве Cu, Ni и Co). Кроме того, в химическом производстве нефтяной кокс применяется в качестве восстановителя, например, в производстве BaS<sub>2</sub> из барита, при получении CS<sub>2</sub>, карбидов Ca и Si. Специальные сорта кокса применяются как конструкционный материал для изготовления коррозионно-устойчивой аппаратуры. В пищевой промышленности кокс используется при производстве сахара для замены доменного кокса. Низкокачественный сернистый кокс применяется в качестве топлива [7].

Основные производители нефтяного кокса в РФ:

- ОАО "Роснефть-Ангарская НХК" (Ангарск, Иркутская обл.);
- ОАО "Роснефть-Комсомольский НПЗ" (Комсомольск-на-Амуре, Хабаровский край);
- ОАО "Роснефть-Новокуйбышевский НПЗ" (Новокуйбышевск, Самарская обл.);
- ООО "Лукойл-Волгограднефтепереработка" (Волгоград);
- ООО "Лукойл-Пермнефтеоргсинтез" (Пермь);
- ОАО "Газпромнефть-Омский НПЗ" (Омск);
- ОАО "НОВОЙЛ" (Уфа, Республика Башкортостан);
- ОАО "Уфанефтехим" (Уфа, Республика Башкортостан);

– ОАО "Завод "Сланцы" (Сланцы, Ленинградская обл.).

По содержанию серы коксы подразделяют на: малосернистые (до 1%), сернистые (до 2 %) и высокосернистые (более 2%). По содержанию золы коксы делятся на: малозольные (до 0,5%), среднезольные (0,5-0,8%), высокозольные (более 0,8%). По гранулометрическому составу на: кусковой (фракция с размером частиц более 25 мм), "орешек" (6-25 мм), мелочь (менее 6 мм) [6].

### **1.4.1 Рынок нефтяного кокса**

Традиционно за рубежом основным сырьем УЗК являются ТНО 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 ЗК является одним из самых дешевых и экономически выгодных процессов по углублению переработки нефти.

Производимый на НПЗ РФ нефтяной кокс ни по объемам, ни по качеству не удовлетворяет требованиям потребителей. В РФ эксплуатируется всего 9 установок общей мощностью ~ 5,5 млн тонн/год по сырью. Все установки, за исключением УЗК на ОАО «Уфанефтехим», пущенной в августе 2009 г., были построены еще в СССР, эксплуатируются от 30 и более лет, поэтому и морально, и физически устарели.

В 2010 г. в РФ было выработано ~ 1,3 млн тонн нефтяного кокса, тогда как потребность алюминиевой промышленности составляет ~ 2,0 млн т/г. Недостающее количество нефтяного кокса закупается по импорту. Прогноз производства нефтяного кокса в РФ и потребность в нем представлены на рисунке 5.

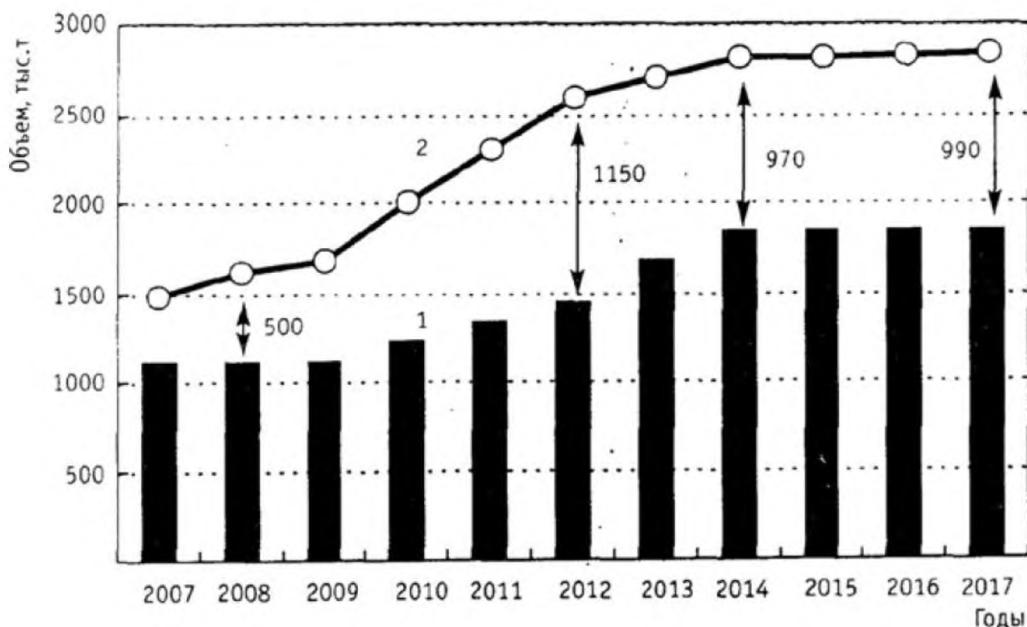


Рисунок 5 – Прогноз производства нефтяного кокса в РФ и потребность в нем

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 УЗК, или сталкиваются с проблемой реализации полученной продукции и вынуждены снижать мощности эксплуатируемых установок по сырью, или должны переходить на выработку топливного кокса.

Однако, за счет конденционирования (смешения) коксов от различных поставщиков с различным содержанием серы достигается приемлемое для нужд алюминиевой промышленности качество исходного сырья. Анализ динамики изменения качества сырья коксования на НПЗ показывает, что содержание серы в нефтяных коксах растет и будет повышаться в будущем [2].

Основные потребители нефтяного кокса в РФ: Алюминиевые и электродные предприятия (ОАО «Красноярский алюминиевый завод», ОАО «Новочеркасский электродный завод» и другие).

Данные о дефиците кокса на внутреннем рынке РФ представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Дефицит кокса на внутреннем рынке РФ

Тип кокса	Недостаток кокса, тыс. т
Для производства электродов	350
Для сталеплавильной промышленности	150
Для алюминиевой промышленности	1100
Для остальных отраслей	600

Существует острая нехватка нефтяного кокса на внутреннем рынке России (приблизительно 2-2,5 млн. т. в год). Значительная часть недостающего нефтяного кокса импортируется (из Китая, Японии, Румынии). В России почти не производится нефтяной кокс с содержанием серы менее 1% для электродной продукции, электродные заводы РФ вынуждены покупать этот кокс у зарубежных поставщиков по завышенным ценам. Недостаток такого типа коксов исчисляется в 300-350 тысячах тонн в год. В России почти не производится нефтяной кокс с анизотропной структурой, из которых изготавливаются электроды высших сортов для электросталеплавильной промышленности. Недостаток такого типа коксов исчисляется в 100-150 тысячах тонн в год. Имеется существенный недостаток нефтяного кокса, использующийся для производства анодов и анодной массы в алюминиевой промышленности. Недостаток оценивается в 1,1-1,4 млн.т.

Наибольшую стоимость – порядка 30 тысяч рублей за тонну прокаленного кокса - имеют игольчатые коксы, предназначенные для производства высших сортов графитированных электродов. Их стоимость более чем в 3,5 раза превышает стоимость рядовых коксов – порядка 8 тысяч рублей - которые используются для производства анодов для алюминиевой отрасли. Стоимость электродных коксов в 6-10 раз превышает стоимость топливных коксов. Стоимость прокаленного кокса для алюминиевой отрасли увеличивается в 2,5-4 раза по сравнению с сырьем. Налицо эффективность производства прокаленного кокса. Электродные коксы хорошего качества для электродной и алюминиевой отраслей становятся дефицитными во всем мире и цена их постоянно растет. По сведениям специалистов алюминиевой отрасли, цена на электродный кокс в ближайшие три года увеличится в 2,5-3 раза. Это значительно стимулирует производство электродного кокса и компенсирует дополнительные затраты на производство кокса повышенного качества [6].

Большинство производителей прокаленного анодного кокса сконцентрировано на побережье Мексиканского залива, поэтому ценообразование привязано к этому региону. Транспортные расходы – существенная составляющая, влияющая на конечную цену, которую производитель получает за свой кокс. Кроме транспортных расходов, цену на кокс обуславливают перспективы рынка срочных сделок и содержание примесей в коксе. Цена на высококачественный сырой анодный кокс составляет 70-90 долл. за сухую короткую тонну (dry short ton – DST; DST = 907,18 кг). Анодный кокс наименее желательного качества (с содержанием серы до 5%, летучих веществ до 12,5%, ванадия до 400 г/т) стоит, в зависимости от состояния рынка, 40-70 долл. за короткую тонну.

Расходы могут составлять существенную часть цены. Если брать за точку отсчета побережье Мексиканского залива, цены на топливный кокс с индексом размалываемости 40 и содержанием серы 6% масс. составляют 5-20 долл./DST. Кокс с индексом размалываемости 50 и содержанием серы 4,5% масс. ценится на 5-10 долл. выше. Низкосернистый кокс с западного побережья США обычно на 10 долл. дороже, чем кокс побережья Мексиканского залива с содержанием

серы 4,5% масс. Однако рынок топливного кокса неустойчив и цены могут колебаться между крайними значениями, иногда за считанные месяцы [8].

#### **1.4.2 Факторы, влияющие на выход и качество нефтяного кокса**

Выход продуктов коксования и их качество зависят от состава и качества перерабатываемого сырья – индивидуальных нефтяных остатков или их смесей.

На качество продуктов наиболее существенное влияние оказывает групповой углеводородный состав сырья, прежде всего содержание ПЦА. Групповой состав ТНО определяет свойства как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость сырья в процессе термолиза. При термолизе ароматизированного сырья, образовавшиеся асфальтены более длительное время находятся в объеме без осаждения в отдельную фазу и претерпевают более глубокие химические превращения (обрыв боковых цепей, образование крупных блоков поликонденсированных ароматических структур и т.д.) В результате образуются более упорядоченные карбоиды и кокс с лучшей кристаллической структурой [9].

Задачу увеличения выхода целевых продуктов и улучшения их качества на УЗК решают путем подбора оптимального состава сырья либо введения в него дополнительных компонентов и регулирования кинетики крекинга и коксообразования [10].

Состав сырья оказывает значительное влияние на качество производимого кокса. Практически все тяжелые металлы сырья переходят в виде примесей в кокс. Соединения серы и азота реагируют с образованием широкого спектра соединений, которые переходят в продукты и отходящий газ [8].

Существует возможность регулирования выхода продуктов коксования за счет изменения глубины концентрирования гудрона в процессе вакуумной перегонки. Установлено, что при утяжелении гудрона происходит снижение выхода дистиллятных продуктов, ухудшение качества кокса по содержанию серы и примесей. Наоборот, при снижении глубины концентрирования гудрона увеличивается содержание в нем легкокипящих фракций, что приводит к нестабильной работе ректификационной колонны, наблюдается уменьшение выхода кокса, снижение его механической прочности и, как следствие, повышение количества коксовой мелочи. Кроме этого, уменьшение глубины концентрирования гудрона на установках атмосферной перегонки нефти сопряжено с сокращением отбора вакуумных дистиллятов, являющихся сырьем для производства таких ценных продуктов, как масла и высокооктановые бензины.

Ряд исследований показали возможность регулирования выхода и качества продуктов коксования за счет добавления к гудрону различных остатков процессов вторичной переработки нефти – тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК), экстрактов селективной очистки масел (ЭСОМ), дистиллятного крекинг-остатка, деасфальтизата, масляных вакуумных

погонов. При вовлечении данных компонентов в основном происходит перераспределение выхода продуктов в сторону увеличения выхода либо тяжелого газоилья коксования (ТГК), либо кокса.

Анализ литературных данных также показывает, что выход дистиллятных продуктов при коксовании ЭСОМ, ТГКК и тяжелой пиролизной смолы (ТПС) значительно превосходит выход данных продуктов при переработке гудронов за счет снижения выхода кокса и газа. При этом выход дистиллятных продуктов повышается в ряду смесь ЛГ/ТГ → ЭСОМ → ТПС → ТГКК, соответственно, пропорционально происходит снижение выхода кокса, а выход газа уменьшается.

Природа сырья коксования определяет микроструктуру нефтяного кокса, видимую в оптический микроскоп. Микроструктуры разных коксов отличаются степенью анизотропии, которая оценивается в баллах от 0 до 7,0 соответственно для полностью изотропных шот-коксов и анизотропных игольчатых коксов.

Из сырья с преобладанием парафиновых структур получается кокс преимущественно волокнистой структуры в отличие от кокса, полученного из сырья с преобладанием наftenовых и ароматических структур. Кокс из масел с преобладанием парафиновых структур имеет игольчатое строение, содержит щелевые широкие поры, состоит из длинных частиц, что отражает рост карбоидных образований преимущественно в длину; кокс из асфальтенов имеет оплавленную (шот) изотропную структуру и является результатом роста плотных коллоидных образований равномерно по всем направлениям; коксы из смол занимают промежуточное положение между маслами и асфальтенами, имеют губчатую с невысокой степенью анизотропии структуру с включением волокнистых образований.

Микроструктура коксов определяет их физико-механические характеристики и способность к графитации. Игольчатые анизотропные коксы имеют вдоль и перпендикулярно оси кристаллитов различные значения механической прочности, электро- и теплопроводности, коэффициента термического расширения. Хорошо графитируются и используются в производстве графитовых электродов для мощных электродуговых печей. Для производства игольчатых коксов подбирают специальные виды малосернистого сырья, что существенно увеличивает их стоимость. Ввиду низкой механической прочности и высокого коэффициента термического расширения игольчатые коксы непригодны для использования в анодах алюминиевых электролизеров.

Наиболее подходят по стоимости и свойствам для производства анодов алюминиевых электролизеров губчатые коксы. Губчатые коксы получают из смешанных видов сырья, имеют хорошую электропроводность, приемлемую прочность, невысокий коэффициент термического расширения и удобны в обработке.

**Давление в камере коксования.** При увеличении давления растет выход кокса и газов, но суммарный выход жидких продуктов коксования уменьшается. Это обусловлено увеличением степени пиролиза высококипящих

фракций, которые превращаются в легкие продукты и кокс. Качество кокса с ростом давления улучшается: снижается содержание асфальтенов и металлических примесей. Большинство УЗК предназначены для получения максимального выхода жидких продуктов и, соответственно, проектированы на минимально возможное давление [11].

Температура, как параметр управления процессом, позволяет обеспечить не только требуемую скорость термолиза, а, прежде всего, регулировать соотношение между скоростями распада и уплотнения и между скоростями реакций поликонденсации. При пониженных температурах, ввиду малой скорости реакций деструкции в продуктах термолиза преобладают нафтено-ароматические структуры с короткими алкильными цепями, которые будут препятствовать дальнейшим реакциям уплотнения и формированию мезофазы. При температурах выше оптимальной скорости реакций деструкции и поликонденсации резко возрастают. Вследствие мгновенного образования большого числа центров кристаллизации коксующийся слой быстро теряет пластичность, в результате чего образуется дисперсная система с преобладанием мелких кристаллов. Возникающие при этом сшивки и связи между соседними кристаллами затрудняют перемещение и рост ароматических структур. Более упорядоченная структура кокса получается при средних температурах коксования ( $480^{\circ}\text{C}$ ), когда скорости реакций деструкции и уплотнения соизмеримы с кинетикой роста мезофазы [9].

При постоянных давлении и коэффициенте рециркуляции выход кокса с увеличением температуры в камере коксования снижается. Так как суммарный тепловой эффект коксования отрицательный, для завершения процесса необходима теплота, которую обеспечивает печь. Если температура слишком низка, реакция протекает недостаточно глубоко и происходит образование битума или полуоксида. Если же она слишком высокая, то образуется очень твердый и трудноудаляемый из камеры кокс. Высокие температуры также усиливают коксообразование в трубах змеевиков печи и соединительных трубопроводах [8].

Температура коксования определяет содержание летучих в сыром коксе. Высокая температура коксования приводит к снижению содержания летучих веществ и повышению прочности коксового пирога. Твердый кокс плохо разрушается при резке водой, что может привести к серьезным проблемам при выгрузке кокса из колонны. Тем не менее, для кокса из легкого сырья достижение приемлемого уровня летучих (не более 10%) требуется повышение температуры коксования на  $5\text{-}10^{\circ}\text{C}$  по сравнению с тяжелым сырьем. При низкой температуре коксования повышается уровень летучих и увеличивается размолвность кокса [11].

Коэффициент рециркуляции влияет на структуру выхода продуктов также, как и давление: при его увеличении возрастает выход кокса и газа, а выход пентана и более тяжелых жидкостей снижается [8]. Увеличение коэффициента рециркуляции приводит к снижению содержания в коксе

ванадия и никеля, увеличивает анизотропию кокса и уменьшает его прочность [11].

Газойлевая фракция коксования содержит в своем составе около 30-40% ПЦА, поэтому рециркуляция этой фракции позволяет ароматизировать и повысить агрегативную устойчивость вторичного сырья и улучшить условия образования надмолекулярных образований и структуру кокса. Однако чрезмерное повышение коэффициента рециркуляции приводит к снижению производительности установок по первичному сырью и по коксу и возрастанию эксплуатационных затрат. Это оправдано лишь в случае производства высококачественного, например, игольчатого кокса. Процессы коксования прямогонных остаточных видов сырья рекомендуется проводить с низким коэффициентом или без рециркуляции газойлевой фракции [11].

**Время коксования.** Обычно время коксования занимает от 12 до 24ч. Длительность коксования определяется общей производительностью НПЗ. Сокращение времени коксования по требованию основной технологии приводит к увеличению содержания летучих веществ в зеленом коксе, снижению плотности и увеличению пористости прокаленного кокса. Особенно это сказывается на качестве кокса, который расположен в верхнем слое реактора. Поскольку увеличение температуры коксования способствует уменьшению содержания летучих веществ, то сокращение времени может быть компенсировано увеличением температуры [13].

#### **1.4.3 Физико-химические характеристики и пути улучшения качества кокса**

Потребительские и экологические свойства кокса зависят от состава и характеристик сырья коксования (природы исходной нефти, способа получения нефтяных остатков) и метода коксования. Для получения коксов с заданными свойствами необходимо подбирать соответствующий вид сырья и подготовить его к коксование. В зависимости от назначения к коксам предъявляются различные требования, которые регламентируются ГОСТ 22898 и различными техническими условиями.

Одним из наиболее важных показателей качества, по которому классифицируют коксы, является содержание в них серы. Повышенное ее содержание вызывает коррозию оборудования, повышенную трещиноватость электродных изделий, увеличение выброса вредных веществ в атмосферу. При переходе от класса малосернистых коксов к сернистым и высокосернистым резко снижается цена электродного кокса. Помимо содержания серы к коксам в соответствии с нормативно-технической документацией предъявляют требования по следующим показателям:

- зольность, которая характеризует содержание в коксе балластных и вредных примесей;
- массовая доля металлов (в первую очередь ванадия, никеля), ухудшающих как качество получаемого алюминия, так и процесс электролиза;

- истинная плотность после прокаливания.

Кроме того, в настоящее время в нормативно-технической документации появляются дополнительные требования к эксплуатационным характеристикам кокса:

- удельное электрическое сопротивление кокса;
- реакционная способность, определяющая угар кокса при прокалке в печах;
- коэффициент термического расширения, который во многом определяет работоспособность и экономическую эффективность работы оборудования, агрегатов и систем на предприятиях алюминиевой промышленности;
- механическая прочность и истираемость;
- структура кокса, которая определяет вышеперечисленные свойства, и зависит от углеводородного состава сырья и технологических параметров процесса коксования.

Для повышения качества кокса и его цены необходима разработка технических мероприятий по снижению содержания в нем серы, нежелательных примесей, улучшению структуры, и связанных с ней эксплуатационных характеристик.

Для снижения содержания в коксе серы, металлов и улучшения его микроструктуры существуют следующие пути:

- введение в сырье коксования компонентов определенного углеводородного состава и пониженным содержанием серы и металлов. Предварительное удаление серы из сырья коксования;
- термохимические, термические и химические методы удаления избытка серы и металлов путем обработки сырья или полученного сернистого кокса;
- получение малосернистого кокса при коксении сернистого сырья путем удаления серы непосредственно в процессе ЗК [12].

Для решения проблемы качества и выхода продуктов, сопутствующих переработке очень тяжелого сырья низкого качества, всё шире применяется его гидрооблагораживание перед подачей на УЗК. Этот процесс сокращает содержание серы, металлов, углеродного остатка в сырье. В результате снижается выход, повышается качество кокса и возрастает выход жидких продуктов высокой чистоты [8].

Прокаливание также является одним из способов улучшения качества нефтяных коксов. В процессе происходит высвобождение метильных групп и водорода, присоединенных к ароматическим кольцам. Прокаленный кокс представляет собой практически чистый углерод с очень низким содержанием водорода. Прокаливание снижает содержание влаги и летучих веществ в коксе и улучшает его физические характеристики. Правильно прокаленный кокс механически прочен и обладает высокой электропроводностью, что важно для его применения в алюминиевой и сталелитейной отраслях промышленности [8].

Государственное унитарное предприятие «Институт нефтехимпереработки» совместно с ООО «ЛУКОЙЛ – Пермнефтеоргсинтез» были проведены исследования по подбору сырья коксования из потенциально возможных сырьевых компонентов, имеющихся на ООО «ЛУКОЙЛ – Пермнефтеоргсинтез» для улучшения качества электродного кокса, получаемого на УЗК.

С целью определения количественного соотношения между продуктами, вовлекаемыми в сырье коксования для улучшения качества получаемого электродного кокса, были выполнены эксперименты по коксованию на лабораторной установке различных сырьевых композиций.

На основании опытов по коксованию образцов сырьевых компонентов и их композиций на лабораторной установке была рекомендована сырьевая смесь, позволяющая улучшить качество электродного кокса, следующего состава: гудрон АВТ-1 – 30%, гудрон АВТ-4 – 4-10%, гудрон АВТ-5 – 50%, экстракты – 10% и рисайкл (ТГК) – 1,4. При этом, дальнейшие исследования показали, что сокращение коэффициента рециркуляции с 1,4 до 1,1 сократило время достижения закоксовывания трубы змеевика лабораторной проточной установки термического крекинга в 1,3 раза, следовательно, необходимо в нагревательных печах при получении электродного кокса выдерживать величины коэффициента рециркуляции не ниже 1,4.

Исходя из полученных данных был рекомендован следующий состав смеси: гудрон АВТ-1 – 30%, гудрон АВТ-4 – 10%, гудрон АВТ-5 – 50%, экстракты – 10%, рисайкл (ТГК) – 1,4 при получении кокса электродного качества, отвечающего требованиям ТУ 0258-128-00148636-2003, температура потока на выходе из печи 500-505°C и давление в пределах 0,4-0,5 МПа.

В ходе исследования было установлено, что на каждые 2 ч сокращения длительности цикла коксования приходится увеличение выхода летучих веществ в коксе на 1%.

Проведенные эксперименты по определению влияния температуры на выход летучих веществ в коксе и механическую прочность кокса показали, что увеличение температуры коксования на 10°C, при всех прочих равных условиях, снижает выход летучих веществ в коксе на 2% и повышает механическую прочность кокса. Также было установлено, что уменьшение разницы температур верха и низа кубика до 6°C снижает значение выхода летучих веществ в коксе на 2% [13].

## 1.5 Алюминиевая промышленность Красноярского края

Удельный вес Красноярского края в промышленности Российской Федерации составляет 4%, а Восточно-Сибирского экономического района - 40%. В настоящее время цветная металлургия обеспечивает более половины объема промышленного производства края, почти 4/5 регионального экспорта и 30% налоговых поступлений в краевой бюджет. На регион приходится около четверти производимого первичного алюминия в России (3% мирового

производства). Около 90% производимой на предприятиях цветной металлургии региона продукции идет на экспорт. Наличие значительных запасов тяжелых цветных металлов, огромный гидроэнергетический потенциал, рентабельность производства даже при высоких транспортных затратах на доставку продукции на основные рынки сбыта обусловили доминирующее положение этой отрасли в структуре региональной экономики. Крупнейшие металлургические предприятия алюминиевой промышленности Красноярского края:

- Красноярский алюминиевый завод (КрАЗ);
- Ачинский глиноземный комбинат (АГК);
- Красноярский металлургический завод (КрАМЗ);
- строящееся предприятие - Богучанский алюминиевый завод мощностью 588 тыс. тонн в год.

Крупнейший представитель металлургического производства ОАО «РУСАЛ Красноярск» — занимает 4 место в рейтинге 400 крупнейших по объему реализации компаний Сибири. Красноярский алюминиевый завод был введен в эксплуатацию в 1964 году. По объему выпуска продукции КрАЗ является вторым алюминиевым заводом мира: в 2008 году он выплавил более 1 млн тонн первичного алюминия.

На долю Красноярского завода приходится 24% всего производимого в России алюминия и 2,5% мирового производства. Завод расположен рядом с Красноярской ГЭС и потребляет около 70% от общего объема производимой станцией электроэнергии. На предприятии работают 4700 человек.

Важнейшими факторами, определяющими технический уровень, экономику и экологию электролитического получения алюминия, являются мощность и степень совершенства применяемых в промышленности металлургических агрегатов - алюминиевых электролизеров. В отечественной алюминиевой промышленности, так же как и в мировой металлургии алюминия, применяются три типа алюминиевых электролизеров: с предварительно обожженными анодами и с самообжигающимся анодом с верхним (ВТ) и боковым (БТ) токоподводом.

По «Плану развития металлургической промышленности России до 2010 года» отмечено, что в производстве алюминия долю металла, полученного в усовершенствованных электролизерах с предварительно обожженными анодами и по технологии "сухой" и "полусухой" анод, планировалось довести до 75-80%. Производство алюминия на электролизерах с самообжигающимся анодом типа ВТ и БТ связано со сравнительно высоким уровнем выбросов в окружающую среду вредных веществ, в частности, фторидов и смолистых погонов, ряд компонентов которых обладают канцерогенной опасностью [14].

Исходным сырьем для получения алюминия служит (криолит, фтористый алюминий) и анодная масса. Эти материалы периодически в процессе эксплуатации загружаются в электролизер. Полученный металл – алюминий – направляется в специальных ковшах в литейное отделение, где осуществляется выплавка металла и приготовление сплавов. Литейное отделение выдает

потребителю готовую продукцию. В процессе электролиза выделяются: пыль неорганическая, диоксид серы, оксид углерода, фтористые газообразные соединения, фториды неорганические, плохо растворимые смолистые вещества. В качестве основного углеродистого сырья для производства анодной массы используется сырой прокаленный кокс, а также каменноугольный пек в качестве связующего. Основные технологические операции производства анодной массы осуществляются в следующем порядке. Кокс подвергают предварительному дроблению и прокаливанию при температуре от 1200°C до 1350°C для удаления влаги, повышения его плотности, электропроводности и снижения реакционной способности. Прокаленный кокс дробят, размалывают и рассеивают на классы различной крупности. Далее кокс дозируют, подогревают и перемешивают со связующим. Полученную массу формируют в брикеты, охлаждают в воде и направляют на склад. Готовую анодную массу направляют в электролизные корпуса. Процесс производства анодной массы сопровождается выделением следующих загрязняющих веществ: коксовой пыли, диоксида серы, оксидов азота, окиси углерода, бензапирена и смолистых веществ [15].

Требования к качеству кокса для производства анодов представлены в таблице 6. Большое число представленных показателей говорит о том, что оценка технологической пригодности нефтяного кокса для производства алюминия – задача многофакторная. Единственного показателя, который однозначно определял бы качество нефтяного кокса, нет. Качество кокса определяется совокупностью показателей, которые зависят от качества исходной нефти и условий ее переработки [11].

В таблицах 6,7 приведены показатели качества кокса, их влияние на технологию производства алюминия и влияние технологии на свойства прокаленных коксов.

Таблица 6 – Показатели качества кокса и их влияние на технологию производства алюминия

Свойства кокса, регламентируемые в мировой практике	Единицы	Типичные значения	Влияние на технологию			
			чистота металла	расход углерода	выход по току	экология
<b>Зеленый кокс:</b>						
Содержание влаги	%	5-12				
Содержание летучих	%	8-12	-	+	-	+
Содержание обмасливающего агента	%	0,10-0,30	-	-	-	+
<b>Фракционный состав:</b>						
+8мм	%	10-20				
8-4мм	%	15-25	-	+	-	-
4-2мм	%	15-25	-	+	-	-
2-1мм	%	10-20	-	+	-	-
<1-0,5мм	%	10-20	-	+	-	-
<b>Прокаленный кокс:</b>						

Окончание таблицы 6

Свойства кокса, регламентируемые в мировой практике	Единицы	Типичные значения	Влияние на технологию			
			чистота металла	расход углерода	выход по току	экология
Размольность	-	70-90	-	+	-	-
Действительная плотность	кг/дм <sup>3</sup>	2,05-2,10	-	+	-	-
Удельное электросопротивление	мкОм*м	460-540	-	-	+	-
Реакционная способность в CO <sub>2</sub> : потери при 1000°C	%	3-15	-	+	+	-
Реакционная способность в воздухе при 525°C	%/мин	0,05-0,3	-	+	-	-
Размер кристаллита	А	25-32	-	+	+	-
Содержание золы	%	0,10-0,20	+	+	+	-
Примеси:						
S	%	0,5-3,5	+	-	-	+
V	ppm	30-350	+	+	+	-
Ni	ppm	50-220	+	+		
Si	ppm	50-250	+			
Fe	ppm	50-400	+			
Na	ppm	30-120		+		
Ca	ppm	20-100		+		
P	ppm	1-10			+	

Таблица 7 – Влияние технологии на свойства прокаленных коксов

Показатель	Влияющие факторы
Действительная плотность	Конечная температура и время прокаливания
Удельное электросопротивление	Конечная температура и время прокаливания
Объемная плотность (ВНП)	Исходное сырье, содержание летучих, режим прокаливания
Содержание примесей	
Сера, никель, ванадий	Природа исходной нефти, условия дистилляции и коксования
Железо	Природа исходной нефти, качество обессоливания, транспортировка и переработка кокса
Кремний	Системы транспортировки и складирования
Кальций	Качество технологической воды (охлаждение и резка сырого кокса, охлаждение после кальцинации)
Натрий	Качество технологической воды (охлаждение и резка сырого кокса, охлаждение после кальцинации). Качество обессоливания нефти
Грансостав	Природа исходной нефти, условия дистилляции и коксования, истирания при транспортировке, сегрегация
Реактивность в воздухе	Качество технологической воды (охлаждение и резка сырого кокса, охлаждение после кальцинации). Содержание металлов. Условия кальцинации
Реактивность в CO <sub>2</sub>	Содержание серы и поверхностных примесей (натрий, калий)

Многофакторная зависимость качества кокса от природы исходной нефти, условий коксования, прокаливания, обработки, транспортировки делает получение необходимого для технологии продукта со стандартными свойствами практически невозможным. Поэтому ведущие мировые производители алюминия, как правило, имеют собственные R&D-центры и оценивают технологическую пригодность коксов по результатам испытаний опытных образцов анодов, изготовленных в лабораторных условиях [11].

## 1.6 Характеристика западносибирских нефтей

В зависимости от географического расположения нефтяных месторождений, геологического возраста и глубины залегания нефти Западной Сибири значительно различаются по физико-химической характеристике и по качеству получаемых из них нефтепродуктов.

Нефти месторождения Приуральской нефтегазовой области являются малосернистыми (0,23-0,55%), смолистыми (смол силикагелевых 7,3-10,5%, асфальтенов 0,82-1,49%, коксуемость 2,08-2,68%, и парафинистыми 1,58-3,65%). Содержание светлых дистиллятов, выкипающих до 350°C, составляет 47,5-58,8%.

Нефти основных месторождений Сургутского свода, расположенных в западной части области, являются наиболее тяжелыми (относительная плотность  $\rho_4^{20}$  достигает 0,900; выход светлых фракций до 350°C не превышает 43%), смолистыми (смол силикагелевых 23%) и сернистыми (серы от 1,5% до 2,0%).

Нефти месторождений, расположенных в восточной части области, на Нижневартовском своде (самотлорская, аганская и др.) по сравнению с нефтями Сургутского свода имеет меньшую относительную плотность (не более 0,875), содержат больше лёгких фракций (85-63%), и являются менее сернистыми (0,56-1,10%) и менее смолистыми (силикагелевых смол не более 12%).

Среди нефтей Западной Сибири особое положение по физико-химическим характеристикам и углеводородному составу занимают нефти Северной и Каймысовской областей.

Нефть Русского месторождения является малосернистой (0,35%), смолистой (смол силикагелевых 9,6%, асфальтенов 1,01%) и малопарафинистой (парафина 0,50%). Нефть тяжелая (относительная плотность 0,932). Содержание светлых фракций невысокое: до 200°C – 2,2%, до 350°C – 30,2%.

Нефти двух других месторождений северной области (губкинская, новопортовская) также являются малосернистыми (0,13-0,14%), но и содержат значительно больше парафина (7,65-8,80%) и светлых фракций (до 350°C – 69,0-62,2%).

Нефть Айяунского месторождения, расположенного на Верхнедемьянском мегавале Каймысовской области, получена, как и русская нефть, из сеноманских отложений с глубины 992-984 м. Айяунская нефть

является тяжелой (относительная плотность 0,958) и малопарафинистой (0,80%). В отличие от русской нефти она содержит больше серы (1,50%) и смолисто-асфальтеновых веществ (смол силикагелевых 26,9%, асфальтенов 6,90%) и меньше светлых фракций (до 350°C – 14,8%).

Нефти Западной Сибири значительно отличаются по качеству в зависимости от приуроченности залежей к тем или иным стратиграфическим подразделениям вне зависимости от расположения месторождений на сводах и валах. Нефти юрских горизонтов отличаются малым содержанием серы (0,2-0,6%) и высоким выходом светлых фракций, выкипающих до 350°C (55-68%). Нефти валанжинского и готерив-барремского горизонтов, по сравнению с нефтями юрского горизонта, содержат больше серы (до 2%), смол силикагелевых (до 23%) и значительно меньше фракций, выкипающих до 350°C (39-52%). Из нефтей валанжинского горизонта лишь мегионская, самотлорская, советская имеют значительно меньшее содержание серы (1,10-0,93%) и более высокое содержание фракций, выкипающих до 350°C – 58-62%.

Нефти сеноманских отложений отличаются весьма малым выходом светлых фракций до 350°C – 14-30% и более высокими плотностями (относительная плотность  $\rho_4^{20}$  0,932-0,958; нефти малопарафинистые 0,5-0,8%.

Бензиновые фракции западносибирских нефтей имеют низкие октановые числа (26-67) вследствие высокого содержания парафиновых углеводородов.

В бензиновых фракциях из нефтей, расположенных на Шаймском мегавале и Нижневартовском своде, значительно выше содержание нафтеновых углеводородов (30-47%), что предопределяет лучшие качества сырья для каталитического риформинга по сравнению с аналогичными фракциями нефтей, расположенных на Сургутском своде (содержание нафтеновых углеводородов 20-29%). Наибольшим содержанием нафтеновых углеводородов отличаются бензиновые фракции губкинской (26-47%) и особенно новопортовской (55-65%) нефтей.

Лёгкие керосиновые дистилляты большинство нефтей Западной Сибири отличаются невысоким содержанием серы (до 0,10%), отсутствием меркаптановой серы и хорошими фототермическими свойствами.

Вследствие высоких температур застывания дизельных фракций из западносибирских нефтей можно получать в основном летние виды ДТ, которые характеризуются высокими цетановым числом (ЦЧ) (45-60). Исключение составляют дизельные дистилляты, выделенные из нефтей сеноманского яруса, ЦЧ которых значительно ниже (33-38).

Из большинства нефтей Западной Сибири могут быть получены топочные мазуты марок 40,100 и 200. Мазуты из нефтей Сургутского свода содержат больше серы (2,3-2,7%) по сравнению с мазутами Сургутского свода содержат больше серы (2,3-2,7%) по сравнению с мазутами остальных нефтей. Наименьшим содержанием серы отличаются мазуты русской нефти (0,41-0,49%). Выход их составляет 54-75%, считая на нефть.

Большинство нефтей Западной Сибири является хорошим сырьем для получения дистиллятных и остаточных базовых масел [16].

Окончание таблицы 17

Номер пробы	Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в коксе, %	Содержание железа в коксе, %
4	0,040	0,0310
5	0,065	0,0505
6	0,065	0,0505
7	0,049	0,0381
8	0,028	0,0217
9	0,042	0,0326
10	0,050	0,0388
11	0,013	0,0101

#### 4 Обсуждение результатов

##### 4.1 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на выход продуктов коксования

Исходя из полученных данных, выход газообразных продуктов составил 6-15%, выход жидких продуктов 72-86%, выход кокса 7-17%.

На основании полученных зависимостей материального баланса процесса от температуры, можно сделать вывод, что увеличение температуры процесса в промежутке 480-500°C, в общем случае, приводит к увеличению выхода жидких продуктов, снижению выхода газообразных веществ и кокса, что согласуется с литературными данными.

Зависимость выхода кокса от температуры процесса представлена на рисунке 7.

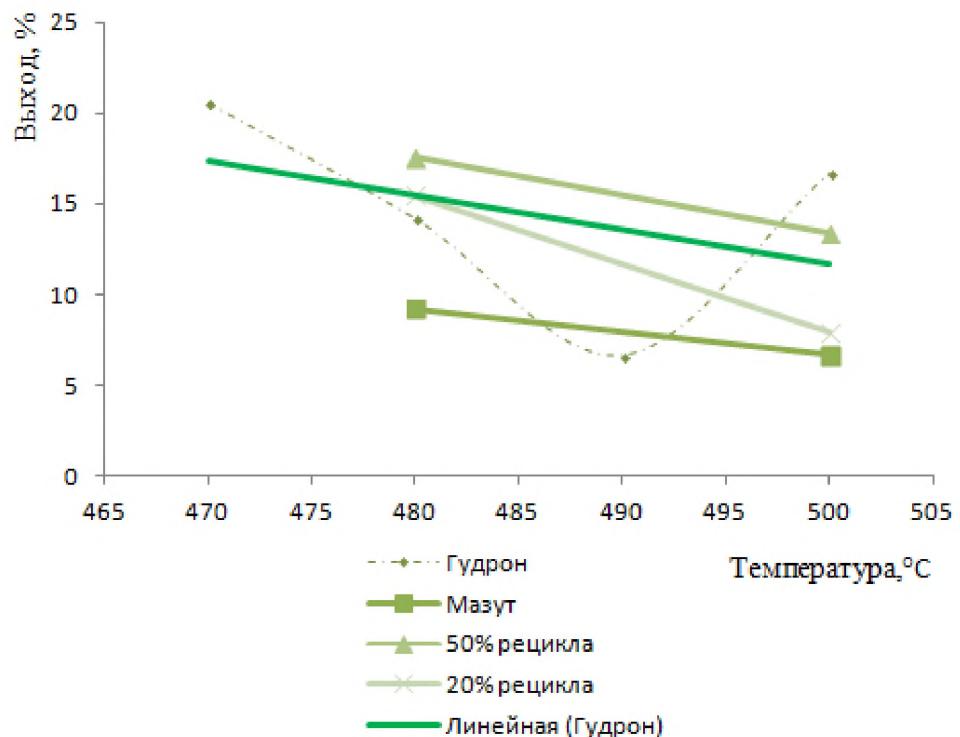


Рисунок 7 – Зависимость выхода кокса от температуры

Увеличение выхода жидких продуктов связано с изменением кинетики коксообразования и крекинга и обусловлено, по-видимому, тем, что с повышением температуры интенсифицируются эндотермические реакции крекинга, в результате этого, в реакционной смеси преобладают парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые структуры. Такие структуры обладают плохой растворяющей способностью по отношению к асфальтенам, что приводит к их выпадению из раствора уже при малых концентрациях. Из-за большого числа центров кристаллизации, коксующийся слой теряет пластичность, а образующиеся сшивки и связи между кристаллами препятствуют превращению асфальтенов в карбены и карбоиды и, как следствие, тормозят коксообразование, за счет чего снижается выход кокса.

Коксование мазута, по сравнению с гудроном, позволяет получить больший выход жидких продуктов, так как этот вид сырья является менее концентрированным, содержит в своем составе больше легких фракций (бензиновых, керосиновых и дизельных) и меньше коксообразующих веществ.

Вовлечение в процесс 20% рециркулята практически не влияет на выход газообразных продуктов, по сравнению с выходом продуктов коксования гудрона, но снижает выход жидких продуктов и увеличивает выход кокса. Вовлечение же 50% приводит к значительному снижению выхода газов, незначительному увеличению выхода жидких продуктов и также увеличивает выход кокса (по сравнению с показателями по гудрону). Такие результаты можно объяснить концентрированием в ТГК, являющимся рециркулятом, полициклических ароматических структур, которые несколько тормозят реакции термодеструкции и поликонденсации и способствуют повышению кинетической и термической устойчивости системы. ПЦА и смолы хорошо растворяют асфальтены, поэтому выпадение асфальтенов из карбонизирующегося раствора происходит только при превышении их пороговой концентрации. Далее, в этой среде зарождается фаза анизотропной кристаллической жидкости – мезофаза. Последующее нахождение асфальтенов в растворе в молекулярно-диспергированном состоянии способствует отщеплению боковых цепей, формируя мезофазу с более совершенной структурой, улучшая качество конечного продукта (кокса).

По полученным зависимостям можно сделать вывод о том, что оптимальное значение коэффициента рециркуляции, при котором будет снижен выход газов, но при этом увеличен выход дистиллятов и кокса, должно лежать в пределах 30-40%. Такой коэффициент должен обеспечить оптимальные ароматизированность и агрегативную устойчивость сырья без возрастания эксплуатационных затрат и значительного снижения производительности установки.

Увеличение температуры коксования для первичного сырья дает увеличение выхода бензиновой фракции при коксовании гудрона и мазута, добавление 20% и 50% рециркулята при повышении температуры снижает выход. В общем, рециркулятные пробы давали меньший выход бензина в сравнении с выходом его из первичного сырья.

Выход ЛГ аналогично выходу бензинов увеличивается при повышении температуры для первичного сырья и снижается для смесей с ТГ. Почти не изменился выход для 50%-ной рециркулятной пробы и снизился для 20%-ной.

Выход ТГК при коксования первичного сырья снизился на 10,82% при коксовании гудрона и на 20,54% при коксовании мазута. Введение в гудрон 20% ТГ при повышении температуры позволило увеличить выход ТГ на 17,5%. Изменение температуры не повлияло на выход ТГ при коксовании пробы наполовину состоящей из рециркулята, однако в целом, значения выхода ТГ из этой пробы были выше.

#### 4.2 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на сернистость кокса

Руководствуясь полученными зависимостями содержания серы в коксе от температуры проведения процесса, представленными на рисунке 8, можно сделать однозначный вывод: повышение температуры коксования приводит к уменьшению содержания серы в получаемом коксе.

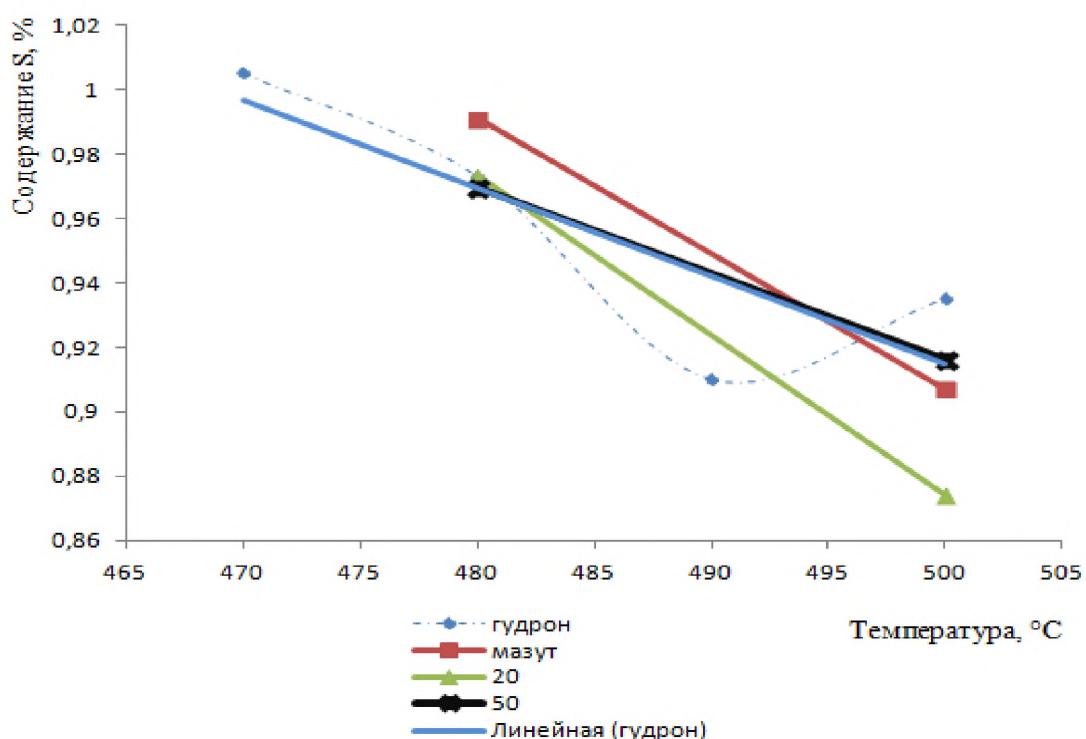


Рисунок 8 – Содержание серы в коксе

Содержание серы в одиннадцати полученных образцах кокса составило 0,87-1%, что удовлетворяет требованиям к электродным коксам по ГОСТ [18]. Такое низкое содержание серы обусловлено, в первую очередь, качествами используемого сырья. Использованные мазут и гудрон являются остатками переработки малосернистых западносибирских нефтей.

Повышение температуры коксования на 10°С позволило снизить содержание серы в коксе, полученным из гудрона на 0,038%, в полученном из мазута на 0,084%. В пробах кокса с добавлением 20% и 50% рециркулята снижение составило, соответственно, 0,099% и 0,054%.

Снижение содержания серы в коксе при повышении температуры связано с усилением термической деструкции сернистых соединений, которые разлагаются до сероводорода и сероорганических соединений меньшей молекулярной массы. За счет этого облегчается их выход из коксующейся массы и, в конечном счете, происходит распределение в газообразных и жидких продуктах.

Вовлечение в сырье коксования 20% рециркулята при повышении температуры процесса до 500°С позволило уменьшить содержание серы в коксе на 0,061% по сравнению с коксом, полученным при коксировании гудрона без рецикла при той же температуре. Такой результат согласуется с литературными данными и объясняется диффузионным механизмом удаления серы из коксующейся массы в процессе формирования кокса. Коксующаяся масса из высокоароматизированного сырья имеет меньшую скорость коксообразования и дольше сохраняет свою пластичность, что упрощает диффузию сернистых соединений за пределы пластичной массы. Это подтверждается и известной закономерностью: повышенное содержание в сырье коксования карбенов, карбоидов и нативных асфальтенов, повышающих скорость коксообразования, повышает коэффициенты соотношений содержания серы в коксах к содержанию серы в сырье коксования.

Таким образом, повышение температуры процесса и введение ограниченного количества ТГ благоприятно сказывается на качестве получаемого кокса. Регулируя лишь эти 2 параметра, можно добиться требуемого качества целевого продукта по содержанию серы, это позволит снизить затраты, так как не потребуется дополнительное гидрооблагораживание сырья коксования.

#### **4.3 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на зольность и содержание летучих веществ в коксе**

В полученных одиннадцати образцах кокса зольность составила 0,34-1,03%. Таким образом, не все полученные коксы удовлетворяют требованиям по содержанию золы в соответствии с условиями ГОСТ [18] (для электродных коксов разных марок содержание золы нормируется в пределах 0,4-0,6%).

Полученные зависимости зольности кокса от температуры коксования, представленные на рисунке 9, показывают, что повышение температуры процесса приводит к значительному увеличению зольности получаемого кокса.

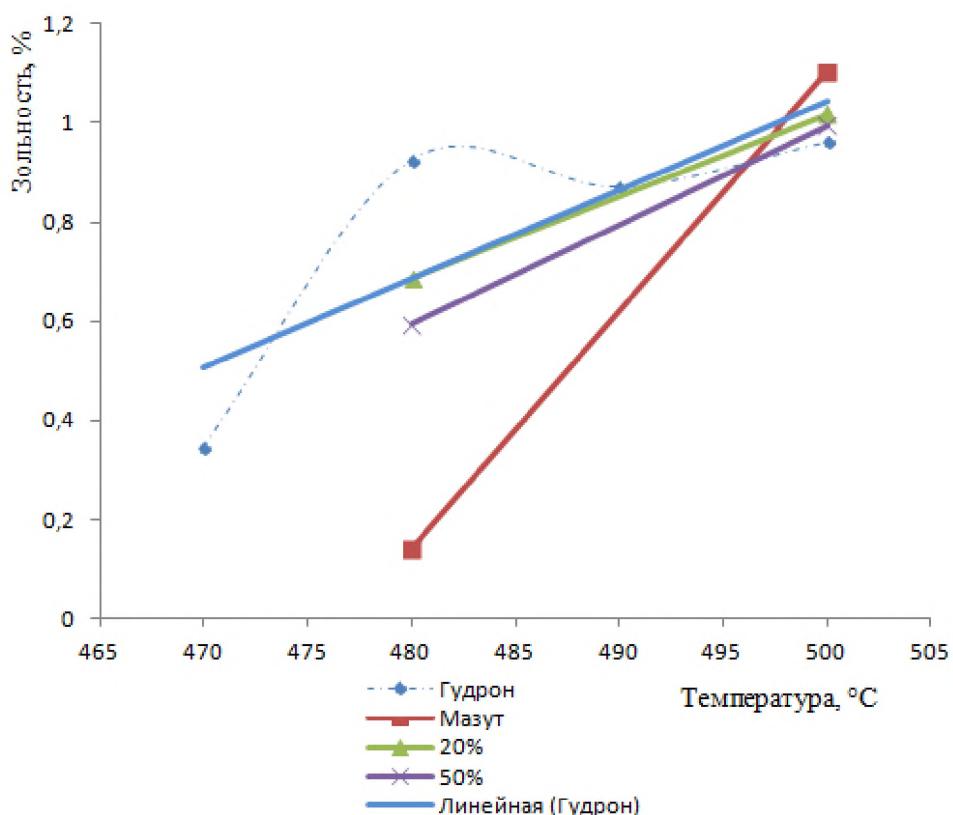


Рисунок 9 – Зависимость содержания золы в коксе от температуры коксования

При этом, коксы полученные при температуре 480°C из мазута и гудрона значительно отличаются по содержанию золы: кокс из мазута ее практически не содержит. Однако при для проб полученных при температуре 500°C результат противоположный: кокс, полученный из мазута оказался более зольным. Такой кокс содержит 1,1% золы, соответственно, не соответствует требованиям к качеству электродных коксов.

На рисунке 9 также можно видеть, что введение в сырье коксования 20% и 50% рецикла уменьшает зольность получаемого кокса.

Полученные зависимости можно объяснить тем, что металлосодержащие соединения, содержащиеся в нефти и продуктах ее переработки, при термообработке переходят в кокс и ТГ. Как было отмечено ранее, при повышении температуры процесса увеличивается выход легких дистиллятов и снижается выход ТГ, в пробах с мазутом наблюдался повышенный выход бензина и ЛГ, а также снижается выход кокса. Следовательно, повышенная зольность кокса, полученного при более высокой температуре, объясняется большим концентрированием и переходом основной массы неорганических соединений в кокс. В случае коксования пробы мазута при 500°C выход ТГ, по сравнению с пробой, коксовой при 480°C, значительно снижался аналогично выходу кокса, соответственно, концентрирование металлоорганических усиливалось и происходило именно в коксе.

Аналогичным образом объясняется влияние введения рецикла: разбавление сырья коксования и введение в него ТГК приводит к общему снижению концентрации металлосодержащих соединений в сырье, и, как следствие, снижается их содержание в коксе.

Повышение температуры коксования снижает выход летучих веществ в коксе, что подтверждается полученной зависимостью, представленной на рисунке 10, и литературными данными.

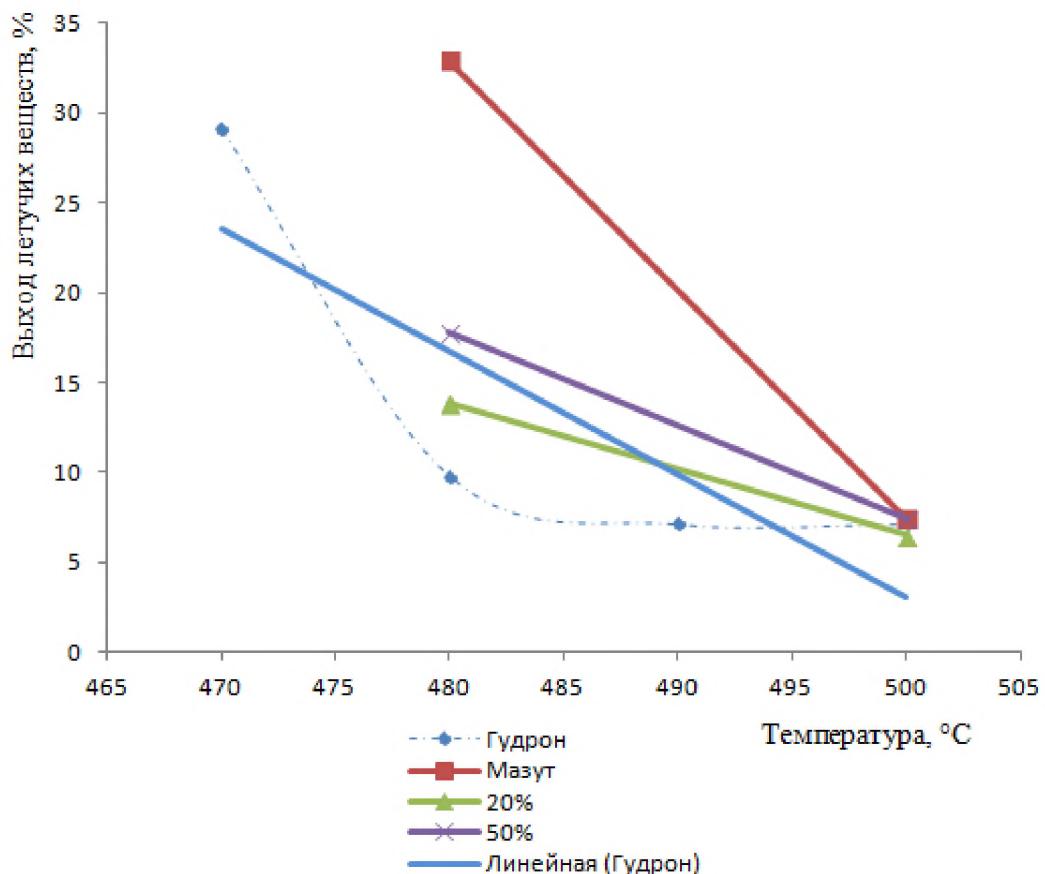


Рисунок 10 – Зависимость выхода летучих веществ от температуры

Увеличение температуры позволило снизить содержание летучих веществ в коксах, полученных из гудрона, на 3,26%, из мазута на 25,45%, в рециркулятных пробах на 7,33% и 10,33%.

Из полученных коксов по содержанию массовой доли летучих веществ только коксы № 2, 3, 6, 7, 10 удовлетворяют требованиям ГОСТ [18], остальные коксы необходимо подвергнуть прокаливанию для снижения доли летучих веществ и достижения оптимальных значений (7-9%).

Увеличение температуры процесса интенсифицирует реакции крекинга углеводородов, так как эти реакции являются эндотермичными, в соответствии с принципом Ле Шателье, повышение температуры будет способствовать протеканию реакций, идущих с поглощением тепла. Таким образом, происходит частичная деструкция нафтеновых, ареновых и парафиновых углеводородов, отщепление боковых алкильных заместителей от

ароматических колец асфальтеновых молекул, а также деструкция гетероатомных соединений, их окисление и лёгкое удаление из реакционной массы.

Все образцы, коксуемые при 500°C, показали практически идентичные результаты по содержанию летучих веществ, однако, при пониженной температуре процесса значения сильно отличаются. Наибольшим содержанием летучих веществ обладает кокс, полученный из мазута коксованием при 480°C. Такой результат объясняется большим содержанием в мазуте легких фракций и малым содержанием коксообразующих компонентов. Предшественники кокса: ПЦА, асфальтены, карбены, карбоиды более термически устойчивы, чем, например, нафтены или парафины, а значит они менее подвержены деструкции.

Образцы кокса, полученные из смесей с рециркулятом, коксуемые при 480°C показали больший выход летучих по сравнению с коксом, полученным при той же температуре из гудрона. Полученный результат можно объяснить в целом изменением условий коксообразования. С введением рецикла повышается ароматизированность сырья, а именно, содержание ПЦА и смол. В результате, улучшается растворимость асфальтенов и они выпадают из раствора только при превышении пороговой концентрации. Их последующая термическая обработка в растворе в диспергированном состоянии ведет к более полному отщеплению боковых заместителей в кольцах (за счет чего и увеличивается выход летучих веществ) и увеличению доли ароматических углеводородов в структуре асфальтенов.

Выход летучих веществ для кокса, полученного при 480°C из смеси гудрона с 50% ТГ оказался на 3,97% выше, чем для кокса, полученного из смеси гудрона с 20% ТГ, что также объясняется большим содержанием ПЦА, смол и асфальтенов в сырье и постепенной их деструкцией с отщеплением боковых алкильных заместителей в ароматических и нафтеновых кольцах.

#### **4.4 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на истинную плотность кокса**

Увеличение температуры процесса приводит к тому, что коксы, получаемые при 500°C имеют большую плотность по сравнению с коксами, полученными при 480°C. Коксы, полученные из гудрона, оказались более плотными, по сравнению с другими. На рисунке 11 представлена зависимость истинной плотности кокса от температуры коксования.

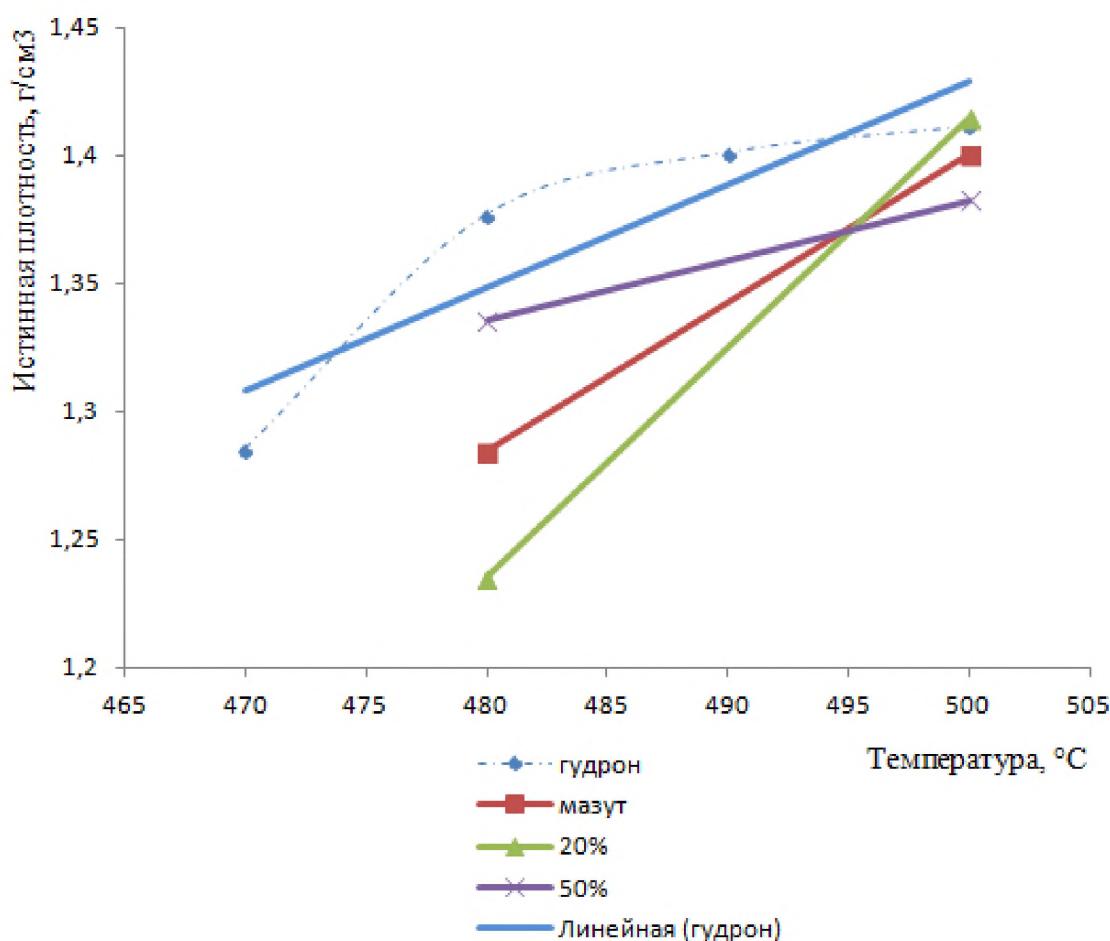


Рисунок 11 – Зависимость истинной плотности кокса от температуры коксования

Рост истинной плотности коксов при повышении температуры является следствием изменения кинетики образования кокса. Повышение температуры способствует интенсификации не только реакций крекинга, но и реакций поликонденсации. В результате, в растворе оказывается больше парафиновых и нафтено-ароматических структур, чем ПЦА, которые, в свою очередь, являются лучшими растворителями для асфальтенов. В таких условиях, асфальтены довольно быстро выпадают из карбонизирующегося раствора, образуя большое количество центров кристаллизации, между которыми возникают многочисленные связи и сшивки, коксовый пирог уплотняется.

Плотность кокса напрямую связана с его структурой, а именно - с условиями формирования кристаллической решетки. По полученным зависимостям видно, что введение рециркулята снижает истинную плотность кокса. Так как рециркулят, добавляемый к первичному сырью, на 30-40% состоит из ПЦА, его введение интенсифицирует коксообразование и увеличивает выход кокса за счет того, что улучшаются условия надмолекулярных образований и повышается агрегативная устойчивость сырья. В процессе коксования в системе накапливаются промежуточные продукты поликонденсации, которые, достигая пороговой концентрации выпадают из

карбонизирующегося раствора, в растворе начинает зарождаться мезофаза. Асфальтены, выпавшие из раствора, подвергаясь термообработке, отщепляют алкильные заместители и формируют более плотную структуру состоящую преимущественно из голяйдерных ароматических колец. Это создает предпосылки для формирования мезофазы с более совершенной и плотной структурой. Однако для формирования такой кристаллической структуры требуется длительная термообработка асфальтенов, чтобы произошло более полное отщепление заместителей и в полной мере протекли реакции уплотнения.

Величина истинной плотности непрокаленного кокса не регламентируется ГОСТ или какими-либо другими стандартами. Она не играет большой роли для потребителей электродного кокса, так как нужная плотность достигается прокалкой. Однако чрезмерное увеличение плотности кокса может привести к трудностям, связанным с его гидрорезанием и удалением из реактора коксования, а снижение плотности кокса свидетельствует о его низком качестве.

Электродные коксы подвергаются обязательному прокаливанию (кальцинации). В процессе кальцинации кокса не только повышается его плотность, но и удаляются летучие вещества и влага, происходит уплотнение, усадка, формирование кристаллической структуры, в результате чего повышается электро- и теплопроводность.

#### **4.5 Влияние температуры и коэффициента рециркуляции на содержание металлов в коксе**

Полученные данные по содержанию оксида ванадия в коксе и зависимости, представленные на рисунке 12, показывают, что увеличение температуры процесса коксования приводит к увеличению содержания оксида в получаемом коксе.

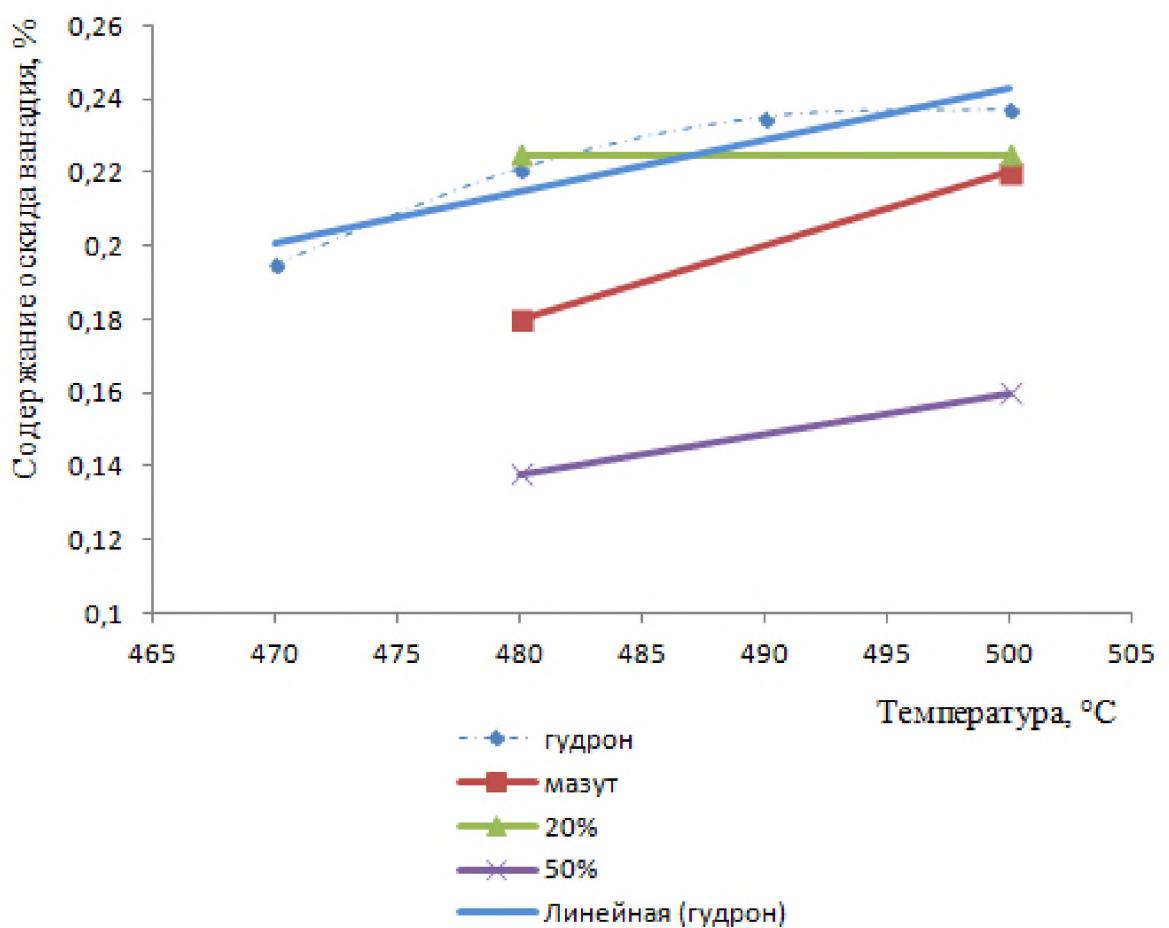


Рисунок 12 – Зависимость содержания оксида ванадия в коксе от температуры коксования

По полученным данным, на 0,02% увеличилось содержание V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в коксе, полученном из гудрона, на 0,04% в мазутном, на 0,005% в пробе кокса, полученного с добавлением 50% ТГ. Показатель для кокса, полученного из пробы с 20% рецикла, не изменился.

В общем случае, увеличение температуры повышает содержание оксида никеля в коксе. Повышение температуры коксования с 480°C до 500°C привело к тому, что содержание NiO в коксе, полученном из гудрона, на 0,008%, на 0,02% в полученном из мазута и на 0,022% в пробе, полученной из смеси с 50% рециркулята. Содержание оксида в пробе, полученной из смеси с 20% рецикла, по данным анализа, осталось постоянным. Зависимость содержания оксида никеля в коксе представлена на рисунке 13.

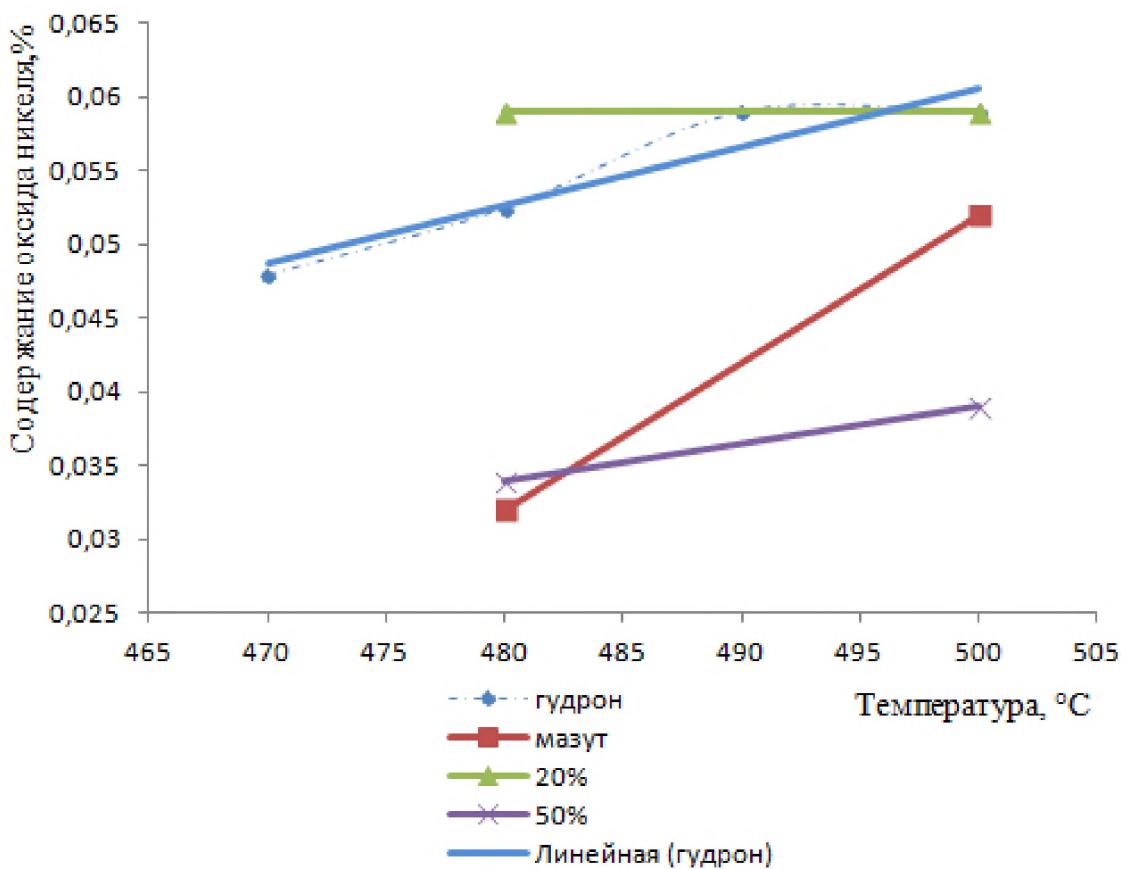


Рисунок 13 - Зависимость содержания оксида никеля в коксе от температуры коксования

Исследование зависимости содержания оксида железа в коксе от температуры коксования представлено на рисунке 14. Полученные зависимости показывают, что увеличение температуры способствует повышению содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в получаемом коксе. Так, при повышении температуры коксования на 10°C содержание оксида увеличилось на 0,026%, 0,01%, 0,015% в коксах, полученных из гудрона, мазута и пробы с 50% рециркулята соответственно. Добавление же 20% рециклия в смесь, подвергаемую коксации, никак не влияет на содержание оксида железа в коксе.

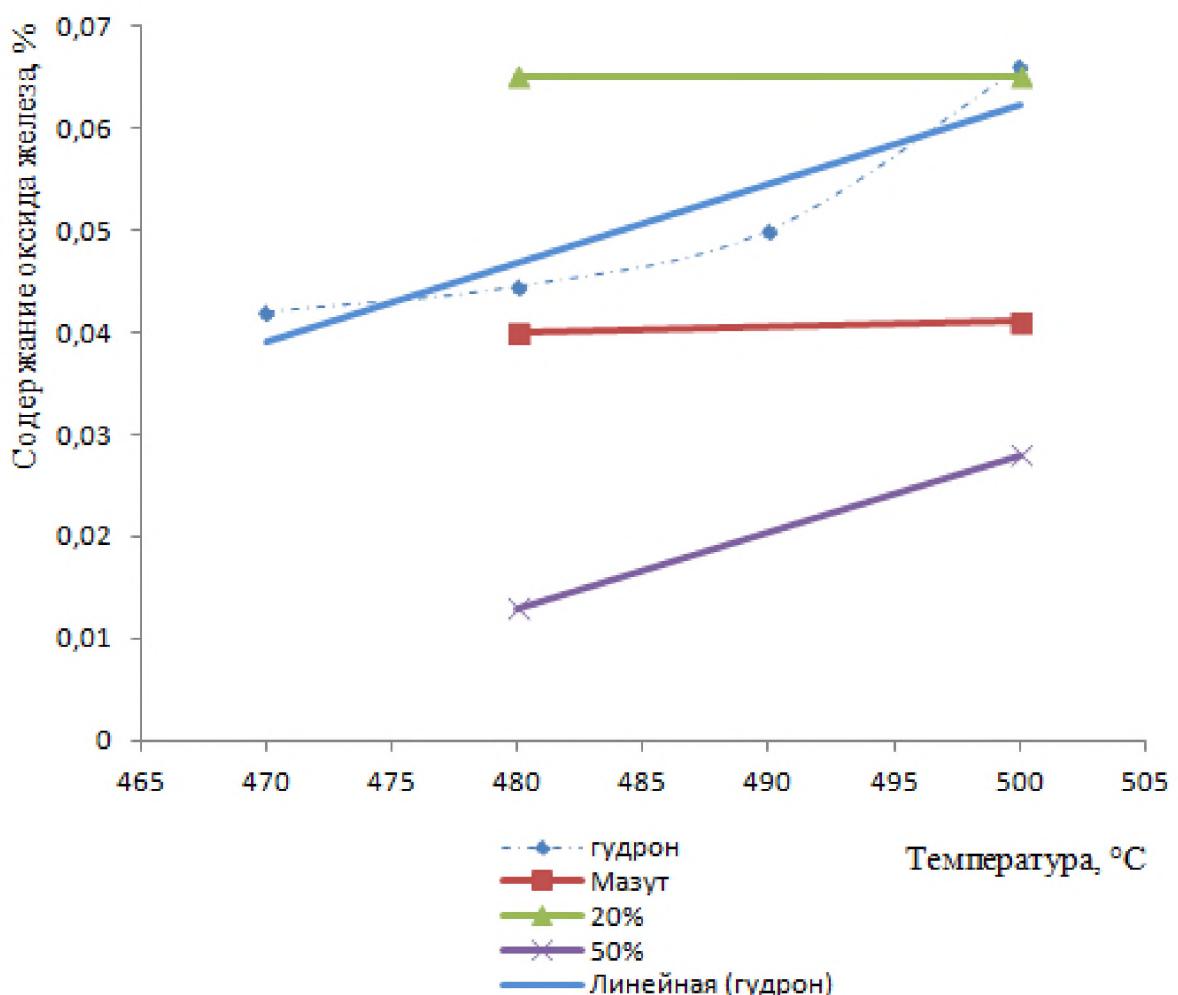


Рисунок 14 - Зависимость содержания оксида железа в коксе от температуры коксования

Общим для полученных зависимостей является увеличение содержания металлов в получаемом коксе при повышении температуры процесса. Как отмечалось ранее, все металлосодержащие соединения нефти имеют склонность переходить в кокс и лишь незначительная часть их переходит в ТГК. Увеличение температуры процесса интенсифицирует реакции крекинга и может приводить к торможению коксообразования. В результате, увеличивается выход дистиллятов (бензин, ЛГК), однако снижается выход ТГК и кокса, следовательно, увеличивается степень концентрирования металлов в коксе. Это происходит также и потому, что с повышением температуры, усиливаются реакции деструкции и окисления металлоорганических соединений, большинство продуктов этих реакций более инертны и имеют более высокие температуры кипения и разложения, соответственно, теряют способность переходить в жидкие продукты и принимают участие в формировании структуры кокса.

Еще одна общая тенденция полученных зависимостей – меньшее содержание металлов в коксах, получаемых из мазута по сравнению с коксом, полученным из гудрона независимо от температуры процесса. Такая тенденция

весьма закономерна, потому что мазут является менее концентрированным типом сырья по отношению к гудрону, независимо от степени отгона дистиллятных фракций, он имеет более легкий фракционный состав, содержит меньше гетероатомных, металлоорганических соединений и больше дистиллятных фракций, соответственно склонен давать менее озолённые коксы. Гудрон же является в свою очередь вакуумным остатком от прегонки нефти, в нем концентрируются все металлы, содержащиеся в нефти.

Также нужно отметить, что введение 20% рецикла не отразилось на содержании оксидов никеля, ванадия и железа в коксе при повышении температуры процесса до 500°C, однако, увеличение доли рецикла до 50% в исходной смеси при повышении температуры также дало увеличение доли металлов в коксе. Но в целом, в коксах, полученных с добавлением 50% рециркулята, содержание металлов оказалось значительно более низким. Такие зависимости можно объяснить тем, что, рециркулят, является менее концентрированным сырьем, разбавляет гудрон. Содержание металлов в рециркуляте незначительно против содержания их в гудроне, поэтому при добавлении ТГК к гудрону, общая доля металлов в смеси снижается, соответственно, в коксе из этой смеси металлов будет меньше, чем в коксе, полученном из гудрона. Введение большего количества рециркулята сильнее разбавляет тяжелое сырье, следовательно, содержание металлов в конечном продукте будет ниже.

Все образцы кокса соответствуют ГОСТ [18] по содержанию железа, из них все, кроме образцов № 2, 5, 6 удовлетворяют требованиям, предъявляемым алюминиевой промышленностью (содержание железа 0,005-0,040%). Ни один из полученных коксов не соответствует требованиям ГОСТ [18] по содержанию ванадия. Содержания никеля также оказалось выше верхней границы предельного содержания (0,022%). Так как содержание металлов в коксе обусловлено лишь качеством используемого сырья, то налицо необходимость в предварительной деметаллизации или разбавлении менее концентрированными видами сырья.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования было установлено, что остатки переработки западносибирских нефтей могут быть использованы в качестве сырья процесса коксования для получения кокса электродного качества. Такое сырье позволяет получать малосернистый кокс без дополнительного его гидрооблагораживания, что значительно снижает затраты и снимает нагрузку с установок гидроочистки. Однако следует учитывать большое содержание металлов, таких как никель, ванадий и железо, являющихся вредными примесями в коксе и ухудшающими качество получаемого алюминия. Для удаления металлов потребуется либо деметаллизация сырья коксования, либо его разбавление менее концентрированными остатками или остатками каталитических и гидрокаталитических процессов переработки, сырье которых было подвергнуто предварительной деметаллизации.

На основании данных экспериментов по коксованию смесей нефтяных остатков разной глубины отбора и рециркулята была выявлена зависимость материального баланса от температуры процесса. Повышение температуры в интервале 480-500°С приводит к снижению выхода кокса и газов, но увеличивает выход жидких продуктов. Повышение температуры также оказывается и на физико-химических характеристиках получаемого кокса. Результаты анализов и полученные зависимости показывают, что повышение температуры благоприятно оказывается на таких показателях как выход летучих веществ и содержание серы. Их содержание снижается, что свидетельствует о получении кокса лучшего качества. С другой стороны, повышение температуры негативно отражается на зольности получаемых коксов: повышается содержание золы и, как следствие, металлов, являющихся нежелательными примесями.

Выявленная зависимость материального баланса от коэффициента рециркуляции показывает, что введение рецикла в смесь коксования и увеличение его доли увеличивает выход кокса, жидких продуктов и снижает выход газообразных веществ. Увеличение коэффициента рециркуляции незначительно увеличивает выход летучих веществ, снижает истинную плотность кокса. Однако в целом можно говорить о положительном влиянии увеличения коэффициента рециркуляции на физико-химические свойства кокса, так как это приводит к снижению его сернистости, зольности, содержания металлов, что является желательным, в особенности, для электродного кокса.

На основании вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что температура 490°С является оптимальной для получения кокса электродного качества с хорошим выходом. Более низкие температуры увеличивают выход, однако ухудшают качество получаемого кокса, в связи с чем появляется необходимость в облагораживании сырья коксования и последующей тщательной обработке и подготовке кокса перед его применением в качестве компонента при производстве анодной массы. Повышенные температуры

процесса хотя и увеличивают выход и благоприятно сказываются на некоторых характеристиках конечного продукта, ухудшают структуру коксового пирога и могут привести к быстрому закоксовыванию змеевиков печей и сокращению межремонтного пробега установок.

Руководствуясь полученными данными, оптимальное количество вводимого рециркулята рекомендуется поддерживать в пределах 30-40%. Такое количество вводимого рециркулята позволит в достаточной степени ароматизировать сырье для получения более качественного кокса с лучшими физико-химическими характеристиками (по сравнению с коксами, полученными из первичного сырья различной глубины отбора) и повышенным выходом. Увеличение коэффициента рециркуляции нецелесообразно, так как снижается производительность установок коксования.

Расчеты показали, что вовлечение в процесс 20% ТГК дает выход ТГ порядка 20-25%, а вовлечение 50% - 40-45%. Таким образом, введение в сырье коксования 30-40% ТГ не только улучшает выход и качество кокса, но и позволяет вовлечь все количество получаемого ТГК снова в процесс, стало быть, отпадает вопрос о способе его дальнейшей переработки и пропадает необходимость вовлекать его в котельные топлива.

Принимая во внимание все вышеизложенное, представляется перспективным и рациональным введение в схему Ачинского НПЗ УЗК, которое, однако, возможно и целесообразно только после введения установки ГК или КК. Считаю такой вывод обоснованным, так как на НПЗ перерабатываются западносибирские нефти и в ближайшие годы сырьевая база завода не изменится, а, как было установлено ранее, это сырье позволяет получать кокс электродного качества, не прибегая к серьезной и сложной подготовке сырья. Во-вторых, выработка электродного кокса позволила бы обеспечить коксом такого гиганта как Красноярский алюминиевый завод, а также Новокузнецкий, Хакасский и Саяногорский алюминиевые заводы, близкое расположение которых к Ачинскому НПЗ позволило бы дополнительно сократить транспортные расходы. В-третьих, процесс позволяет получать дополнительное количество топливных дистиллятов, являющихся компонентами товарных топлив, реализация которых, в свою очередь, и составляет основную прибыль предприятия. Помимо этого, процесс коксования позволяет вовлечь в переработку не только гудрон и мазут, но и другие тяжелые остатки процессов переработки, например, ТГ процессов КК или ГК, что улучшает качество вырабатываемого на УЗК кокса, снижает выработку котельных топлив, углубляет переработку нефти.

Ввиду отсутствия в России достаточного количества нефтяного кокса для нормального функционирования различных отраслей промышленности (превышение спроса над предложением), нефтеперерабатывающим предприятиям весьма выгодно вводить новые мощности по производству кокса. Вследствие того, что основными потребителями нефтяного кокса являются алюминиевая и электродная промышленности, целесообразнее оценивать пригодность коксов относительно требований, предъявляемых этими

отраслями. Необходимо совершенствовать процесс производства кокса, так как применение технологий, позволяющих получать качественный кокс независимо от состава нефти, решает многие проблемы в работе ряда областей: обеспечивает электродную промышленность качественным сырьем, позволяет задействовать в производстве более широкий диапазон нефтей, а также углубить процесс переработки нефти на НПЗ.

## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ**

БТ – боковой токоподвод;  
ВНП – вибронасыпная плотность;  
ВТ – верхний токоподвод;  
ГК – гидрокрекинг;  
ГО – гидроочистка;  
ДТ – дизельное топливо;  
ЗК – замедленное коксование;  
КК – каталитический крекинг;  
ЛГ – легкий газойль;  
МТ – моторное топливо;  
НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;  
ОЧ – октановое число;  
ПЦА – полициклические ароматические углеводороды;  
ТГ – тяжелый газойль;  
ТГК - тяжелый газойль коксования;  
ТГКК – тяжелый газойль каталитического крекинга;  
ТКК – термоконтактное коксование;  
ТНО – тяжелые нефтяные остатки;  
ТПС - тяжелая пиролизная смола;  
УЗК – установка замедленного коксования;  
ЦЧ – цетановое число;  
ЭСОМ – экстракты селективной очистки масел.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Сейтенова, Г. Ж. Основы нефтепереработки : учебное пособие / Г. Ж. Сейтенова. – Павлодар : Кереку, 2015. – 190 с.
- 2 Валявин, Г. Г. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г. Г. Валявин, В. П. Запорин, Р. Г. Габбасов, Т. И. Калимуллин // Территория нефтегаз. – Москва, 2011. - № 8. – С. 44-48.
- 3 Красюков, А. Ф. Нефтяной кокс : учебник / А. Ф. Красюков. — Москва : Химия, 1966. - 264 с.
- 4 Хухрин, Е. А. Место процесса замедленного коксования в схемах современных НПЗ / Е. А. Хухрин, Г. Г. Валявин, К. Г. Валявин // Нефтеперерабатывающая и алюминиевая промышленности – развитие сотрудничества, оптимизация связей по поставкам кокса. – Санкт-Петербург, докл. межотрасл. конф. Красноярск, 2001. - С. 98.
- 5 Процессы коксования. УЗК [Электронный ресурс] : Лекция по ХТТИУМ : Процессы коксования. УЗК. – Уфа, 2015. - Режим доступа: <http://www.studfiles.ru/preview/2186395>.
- 6 Обзор рынка нефтяного кокса в СНГ / Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов металлургии и химической промышленности – Москва : Инфомайн, 2011. – 195 с.
- 7 Обзор рынка нефтяного кокса (сырого и прокаленного) в СНГ / Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов металлургии и химической промышленности – Москва : Инфомайн, 2014. – 220 с.
- 8 Мейерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки : справочник / Р. А. Мейерс. – Санкт-Петербург : Профессия, 2012. – 940 с.
- 9 Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 672 с.
- 10 Теляшев, Э. Г. Нефтяной кокс в России – перспективные технологии. / Э. Г. Теляшев, И. Р. Хайрудинов, М. М. Ахметов // ГУП Институт нефтехимпереработки РБ, «Территория нефтегаз». – Уфа, 2006. - №4.
- 11 Твердохлебов, В. П. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства / В. П. Твердохлебов, С. А. Храменко, Ф. А. Бурюкин, И. В. Павлов, С. Е. Прошкин // Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. – Красноярск, 2010. - № 4. – С. 369-386.
- 12 Кузора, И. Е. Эффективность процесса замедленного коксования при многовариантных режимах работы : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.08 / Кузора Игорь Евгеньевич. – Ангарск, 2007. – 169 с.
- 13 Хайрудинов, И. Р. Пути повышения качества электродного кокса на ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» / И. Р. Хайрудинов, А. А. Тихонов, Э. Г. Теляшев, В. В. Таушев, С. А. Мустафина, А. А. Головин, А. Н. Фоминых, А. Н. Нечаев // Башкирский химический журнал. – Уфа, 2010. – Т. 17, № 4. – С. 124-128.

14 Фомин, Д. А. Алюминиевая промышленность красноярского края как предмет исследования учебного проекта по дисциплине «Химия металлов» / Д. А. Фомин, А. В. Шпильков // Сибирский федеральный университет. - С. 283-287.

15 Вайс, А. А. Природоохранные мероприятия ОАО «Красноярский алюминиевый завод» / А. А. Вайс // Научный журнал КубГАУ. – Красноярск, 2009. - № 52(8). – С. 1-7.

16 Нефти СССР. Нефти Средней Азии, Казахстана, Сибири и о. Сахалин : справочник / З. Х. Абидова [и др.]. – Москва : Химия, 1974. – 792 с.

17 ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. – Вед. – 01.01.2001 – Минск : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2001. – 24 с.

18 ГОСТ Р 22898-78 Коксы нефтяные малосернистые. – Введ. – 01.01.79. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2000. – 14 с.

19 ГОСТ Р 22692-77 Материалы углеродные. Метод определения зольности. – Введ. - 30.06.1978 – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2001. – 3 с.

20 ASTM Method D 6226 Standard Test Method for Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics. – Approved 01.04.2005. – Washington, 2005. – 7 р.

21 Ахметов, С. А. Кинетические исследования и моделирование промышленных химико-технологических процессов / С. А. Ахметов, Б. С. Жирнов, Ф. Р. Муртазин. – Уфа : Гилем, 1999. – 254 с.

22 ГОСТ 32139-2013 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. - идентичен стандарту ASTM D 4294-10 Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry ; введ. 01.07.2014. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 18 с.

23 Бикбулатова, А. М. Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования (на примере Ново-Уфимского НПЗ) : дис. ... канд. тех. наук : 02.00.13 / Бикбулатова Алина Махмутовна. – Уфа, 2002. – 98 с.

24 Сюняев, З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. – Москва : Химия, 1973. – 295 с.

25 Красюков, А. Ф. Нефтяной кокс. – Москва : Химия, 1966. – 264 с.

26 Сюняев, З. И. Нефтяной углерод. – Москва : Химия, 1980. – 272 с.

27 Мирзаев, С. С. Изучение свойств сырья и продуктов процесса замедленного коксования и производство нефтяных коксов / С. С. Мирзаев, Д. З. Ташев // Современные материалы, техника и технология. – 2013. - Т. 1, № 7. – С. 237-242.

28 Ахметов, М. М. Закономерности перехода серы из смесей нефти Западно-Казахстанского региона в сырье установки коксования и в нефтяные коксы / М. М. Ахметов, Ф. Б. Кайрлиева, А. С. Буканова, Э. Г. Теляшев, Н. Н. Карпинская // Башкирский химический журнал. – Уфа, 2009. – Т. 16, № 2. – С. 119-122.

29 Хайрудинов, И. Р. Пути увеличения производства малосернистого кокса из остатков западно-сибирских нефтей на примере ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» / И. Р. Хайрудинов [и др.] // Башкирский химический журнал. – Уфа, 2009. – Т. 16, № 4. – С. 139-144.

30 Гимаев, Р. Н. Нефтяной кокс / Р. Н. Гимаев, И. Р. Кузеев, Ю. М. Абызгильдин. – Москва : Химия, 1992. – 80 с.