

УДК 665.777.4

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА

Х.Д.Ибрагимов, Н.М.Сеидов, З.М.Ибрагимова, Г.Ф.Гасимова,
С.М.Алескерова, В.Ш.Агаев

*Институт нефтехимических процессов им.Ю.Г.Мамедалиева АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: Gulnar_qasimova@rambler.ru*

Рассмотрены методы проведения процессов замедленного коксования из имеющихся отходов производства различных НПЗ. Приведены комбинации, составленные из различных компонентов сырья коксования. Выявлены основные параметры, влияющие на выход и качество образующегося кокса.

Ключевые слова: нефтяной кокс, процесс замедленного коксования, отходы производства НПЗ

Нефтехимия, базирующаяся на продуктах переработки нефти и природного газа, относится к числу наиболее быстро развивающихся отраслей промышленности. Увеличение производства и улучшение качества продукции нефтеперерабатывающей промышленности является важнейшей задачей научно-технического комплекса нашей республики. В условиях продолжающегося увеличения доли переработки нефтяного сырья в промышленности такие процессы как каталитический крекинг, гидрокрекинг и коксование приобретают все возрастающее значение. Коксование – важный и сравнительно недорогой процесс глубокой переработки нефти. Общее число установок коксования в мире превышает 160. Наибольшее их число в США – около 70, в Китае – 24, в России – всего 8, в Азербайджане 2 [1, 2].

Кокс, в частности, электродный и игольчатый относится к числу продуктов, спрос на которые непрерывно возрастает с бурным развитием новых отраслей промышленности – металлургической, электротехнической и др. Процесс коксования, в связи с этим, приобретает все большее значение – как единственный углубляющий процесс нефтепереработки для получения этого ценного продукта. В связи с возросшим спросом на нефтяной электродный кокс, переработка тяжелых нефтяных остатков до кокса напрямую связана с вопросом их полезного использования [3].

Согласно программе «Энергоэффективная экономика ТЭК» глубина переработки нефти в 2010 г. составляла 75%, к 2020г. – должна увеличиться до 85% при улучшении качества выпускаемой продукции. Этих показателей невозможно достичь без введения в схемы действующих и строящихся нефтеперерабатывающих заводов установок коксования.

Процесс замедленного коксования является одним из основных и относительно недорогих процессов углубления переработки нефти. В этом процессе высокомолекулярная часть (асфальтены, смолы, полициклические ароматические углеводороды) нефтяных остатков с низким содержанием водорода и высоким содержанием серы, азота и металлов крекируется с превращением в твердый продукт полимеризации и поликонденсации – кокс и легкие продукты – газ, бензин, легкий и тяжелый газойли [4].

На установках замедленного коксования (УЗК) можно перерабатывать сырье с широким диапазоном свойств: от дистиллятов до гудрона, крекинг-остатков, асфальтенов, битумных песков, продуктов нефтехимии, углехимии и ожижения углей. В мировой нефтепереработке нет процесса, который бы позволял в одну стадию перерабатывать нефтяные остатки в топлива и при этом был бы экономичным и пригодным для массового использования. Самое широкое распространение получила комбинация замедленного коксования с каталитическим крекингом, гидроочисткой

или гидрокрекингом. Кроме того, целесообразно применение способа гидрообессеривания с последующим коксованием обессеренного остатка [5].

Проведя серию исследований, авторы [6] пришли к заключению о том, что установки замедленного коксования в составе нефтеперерабатывающих заводов могут работать по двум вариантам: с получением максимального количества либо кокса, либо светлых дистиллятов. Выбор сырья для УЗК особенно важен, поскольку решающим образом влияет на выход и качество кокса. Кроме того, авторами предлагается несколько способов снижения содержания серы в коксе, а именно:

- добавлением присадок (преимущественно карбонатов и гидроксидов щелочных металлов) к сырью коксования;
- гидрированием остаточного сырья;
- обессериванием коксов с применением различных добавок;
- прокаливанием кокса при 1400-1600°C;
- добавлением к сырью коксования высокоароматических продуктов переработки нефти и нефтехимии.

Задачу получения кокса марок КЗА и КНГ - как целевого продукта можно решить, используя технологию замедленного коксования. Следует отметить, что при производстве кокса улучшенной структуры, в частности, игольчатого - наиболее ценного сорта, стоимость 1 т которого после прокаливания составляет 500 долл. и более, помимо технологического режима процесса необходимо учитывать состав и происхождение сырья коксования [1, 7].

Авторы статьи [8] утверждают, что выбор сырья для установок замедленного коксования (УЗК) особенно важен, поскольку оказывает значительное влияние на выход и качество нефтяного кокса. По мнению этих исследователей традиционно лучшим сырьем для коксования считалась смесь крекинг-остатков процесса термокрекинга дистиллятного и остаточного сырья и гудрона в соотношении 70:30%. На данном сырье наблюдается наибольший выход кокса (28-30%) высокого качества,

соответствующего всем требованиям ГОСТ-22898 на коксы нефтяные малосернистые КЗА.

Подбор индивидуального или многокомпонентного смесового сырья с целью регулирования селективности процесса замедленного коксования по различным продуктам является одной из главных задач любого НПЗ. Проведены исследования по определению выхода и качественных показателей получаемых продуктов при коксовании различных нефтяных остатков и побочных продуктов нефтехимии:

- легкий гудрон (ЛГ)
- тяжелый гудрон (ТГ)
- тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГКК)
- асфальт процесса деасфальтации гудрона
- экстракт селективной очистки масел (ЭСОМ)
- тяжелая смола пиролиза (ТСП).

Результаты экспериментов показывают, что выход кокса из прямогонных остатков возрастает с утяжелением сырья - от легкого гудрона к асфальту. Причем, выход кокса определяется не только коксуемостью сырья, но и его групповым углеводородным составом. Так, при низкой коксуемости 1-2% масс. ЭСОМ и ТГКК, отличающихся повышенным содержанием полициклических ароматических соединений и смол, выход кокса превышает данный показатель почти в 10 раз. В то же время для прямогонных нефтяных остатков выход кокса превышает коксуемость в 2 раза. Высокий выход кокса при максимальном выходе светлых нефтепродуктов наблюдается при коксовании ТСП. Наименьший выход кокса получен при коксовании ТГКК. Установлено, что при введении в прямогонные нефтяные остатки ТСП становится возможным регулирование селективности процесса коксования по целевым продуктам.

Дальнейшее регулирование выхода и качества продуктов возможно за счет введения в процесс замедленного коксования дополнительно-воздействующих

факторов. Одним из этих дополнительных факторов является водород, действие которого и исследовалось на регулирование выхода продуктов коксования и распределение в них сернистых соединений [2, 8].

Кокс с низкой зольностью был получен при коксовании дистиллятного сырья вторичного происхождения - экстракта тяжелого газойля коксования ферганского нефтеперерабатывающего завода, а также из деасфальтизата, используемого как компонент сырья коксования. Процесс замедленного коксования термокрекированного сырья на установках, работающих с низким коэффициентом рециркуляции, осложняется в связи с интенсивным закоксовыванием реакционного змеевика печи и сокращением межремонтного пробега. С увеличением коэффициента рециркуляции создаются благоприятные условия для роста кристаллитов кокса в объеме, в результате кокс образуется с более упорядоченной структурой [9].

Специалистами [10] проведены

пилотные испытания процесса коксования смесей смолы пиролиза этиленового производства и дистиллятного крекинг-остатка. В результате подбора состава сырья определены пределы изменения качества получаемых коксов и найдены условия получения вполне качественного игольчатого кокса.

Предложен способ получения сырья для производства электродного кокса из коксохимической смолы [11] после ее гидрогенизационного облагораживания с участием мелкокристаллических соединений Mo, Ni, Fe и других металлов наноразмеров, соизмеримых с размерами молекул сырья, которые способствовали равномерному распределению катализатора во всем объеме сырья при его нагреве. Гидрогенизаты смолы после фильтрации подвергали дистилляции, и остаток использовали в качестве сырья для получения кокса. С этой целью остатки подвергали коксованию в лабораторных условиях при температуре 625°C для сырья с молибденовым катализатором и 620°C с никелевым катализатором, табл.1.

Таблица 1. Выход и характеристика продуктов коксования фракции с температурой кипения выше 280 °С

Катализатор	Выход продуктов, масс. %			Характеристика кокса		
	кокс	жидкие	Газ + потери	A ^c , %	S _{общ} , %	V ^t , %
Молибденовый	42.2	50.5	7.3	0.20	0.14	6.3
Никелевый	46.0	41.3	12.7	0.30	0.16	8.4

Далее образцы кокса были прокалены при 1300°C в течение 5 ч в соответствии с ГОСТ22898-78 для последующего определения показателей, табл.2.

Таблица 2. Характеристика прокаленных при 1300°C коксов

Катализатор гидрооблагораживания	Истинная плотность, г/см ³	ТКЛП при 20-400°C•10 ⁻⁶ л/К	УЭС, мкОм•м	Оценка микроструктуры, средний балл
Молибденовый	2.14	0.84-1.4	53	4.9
Никелевый	2.11	1.42-1.84	43	5.0

Как видно из таблицы, кокс, полученный из сырья с молибденовым катализатором, имеет высокий показатель истинной плотности, характерный для игольчатых коксов, истинная плотность

кокса из сырья с никелевым катализатором более характерна для рядового неизотропного кокса. Для обоих коксов определены низкие значения ТКЛП и УЭС, характерные для коксов с высокой степенью

текстурированности. Оценка микроструктуры коксов, определенная по ГОСТ 26132-84, составила в среднем 4.9-5.0 баллов при распределении структурных составляющих: с оценкой 5 баллов (крупноволокнистая, лепестковая, с размерами волокна 35-70 мкм без какой-либо ориентации структурных элементов) – 95.8%; и с оценкой 6 баллов (мелкоигольчатая, с наличием групп ориентированных волокон с размерами 70-200 мкм) – 4.2 %. После термической обработки при $2000 \pm 30^\circ\text{C}$, для полученных коксов был определен параметр $\sin^2\alpha$, характеризующий способность кокса к графитации. Его значение для игольчатого кокса Сопосо SP составляет 0.95-0.97, для изотропного кокса КНПС 0.81-0.83. Исследуемые авторами образцы по параметру $\sin^2\alpha$ 0.93 ± 0.01 занимают промежуточное положение между игольчатым и изотропным коксом, но ближе к соответствующему показателю игольчатого кокса. Исследования показали потенциально высокие возможности получения из коксохимической смолы кокса улучшенной структуры при изменении самого способа коксования, например, методом замедленного коксования, так как в реакторе замедленного коксования текстурированность кокса повышается.

Производимый на НПЗ «Азернефтьяг» [12] электродный кокс характеризуется низким содержанием серы и металлов биогенного происхождения – ванадия, никеля, железа, что особенно важно для алюминиевой промышленности. По результатам проведенных авторами исследований ими было рекомендовано вовлечение в сырье двух компонентов – тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК) и тяжелой смолы пиролиза (ТСП). Это позволяет получить положительные результаты, а именно:

- введение в гудрон ТСП (5.3, 8.7 % мас.) и ТГКК (6.7 % мас.) позволяет снизить содержание серы в нефтяном коксе в среднем с 1.51 до 1.31-1.33 % мас.;
- добавление в гудрон ТСП и ТГКК в меньшем количестве (соответственно 4.5 и

2.3 % масс.) приводит к снижению содержания серы в среднем с 1.51 до 1.41 % мас.;

- введение в гудрон только одного компонента ТСП (5.7 % мас.) также позволяет снизить содержание серы в среднем с 1.51 до 1.35 %;

- оптимальное содержание компонентов в смесевом сырье для получения малосернистого нефтяного кокса составляет: ТСП – 6-8% мас. и ТГКК – 5-10% масс.

При этом отмечено улучшение таких показателей качества электродного кокса, как содержание тяжелых металлов (ванадий, никель), зольность и действительная плотность после прокаливания. Изменение данных показателей связано с тем, что ТСП и ТГКК содержат по сравнению с гудроном в 10-20 раз меньше ванадия и кремния и 2-3 раза зольных соединений и больше полиароматических углеводородов.

Авторами [13] предложен способ получения электродного кокса улучшенной структуры, в частности, анизотропного кокса для производства электродов из дистиллятного крекинг-остатка с высоким выходом 26.2-30.8% и низким содержанием серы 0.87-1.0%. В результате экспериментального коксования получен электродный кокс с механической прочностью гораздо выше рядового, с повышенной оценкой микроструктуры 4.8-5.0 баллов, содержанием серы 1.12-1.28%. Проведенные исследования свидетельствуют о перспективности организации производства малосернистых анизотропных коксов с целью повышения рентабельности производства нефтяных коксов в компании ЛУКОЙЛ.

Исследован [14-16] процесс гидрококсования сернистых нефтяных остатков для получения малосернистого электродного кокса. Процесс проводился в две стадии: замедленное коксование и гидроочистка. Выявлено, что кокс гидрококсования имеет улучшенные показатели качества: содержание летучих веществ – 3-5% против 8-9%, механическая прочность – 13.5-18 МПа против 4.6-6 МПа. Для снижения содержания металлов в коксе до значения, требуемого для анодного кокса, в гудрон был добавлен крекинг-остаток в соотно-

шении 2:1. При 460°C и 0.1-0.2 МПа на первой стадии, 500 °С, 1.2 МПа и подаче водорода 33.3 ч⁻¹ на второй стадии получен кокс с содержанием серы и ванадия, отвечающий требованиям ГОСТ 22898-78.

Как видно, необходимость применения в процессе подготовки сырья дорогостоящих гидрогенизационных процессов усложняет схемы производства коксов высокого качества. Повышенное содержание в коксе серы вызывает увеличение удельного электросопротивления электродов. На стадии графитации при высоких температурах происходит вспучивание кокса, что способствует появлению большого количества замкнутых пор в образовавшемся графите, ухудшающих его качественные характеристики. Создание композиций на основе

различных видов сырья, введение высокоароматизированных добавок может стать наиболее эффективным решением указанной проблемы. С целью определения оптимального состава смесевых композиций для производства высококачественного кокса с низким содержанием серы (S<1% масс) и упорядоченной структурой, были проанализированы нефтяные остатки – тяжелая смола пиролиза от производства этилена и тяжелый газойль каталитического крекинга. Состав, свойства исходного сырья и исследованных смесевых композиций приведены в табл. 3.

Содержание карбоидов в ТСП (по ГОСТ 11858) составило 0.3% мас. Минимальное количество карбоидов, низкое содержание серы и золы позволяет использовать ТСП как благоприятный компонент сырья для получения качественного малосернистого кокса.

Таблица 3. Свойства и состав исходного сырья и образцов коксования

Показатели	ТСП	ТГКК	Образцы №	
			1	2
Плотность по ГОСТ 3900, г/см ³	1.072	0.969	1.031	1.000
Коксуемость по ГОСТ 19932, % мас.	12.85	1.88	8.47	4.94
Содержание серы по ГОСТ 1437,мас.	0.18	1.12	0.56	0.84
Зольность по ГОСТ 22692, % мас.	0.003	0.005	0.004	0.004
Групповой углеводородный состав,%мас: парафино-нафтеновые	9.4	41.4	22.6	31.9
Ароматические: легкие	1.7	3.4	2.3	2.9
средние	4.3	1.9	3.3	2.6
тяжелые	32.7	41.3	36.9	38.8
Смолы I	11.6	3.3	8.1	5.5
Смолы II	15.0	8.7	12.2	10.7
Асфальтены	25.3	Отс.	14.6	7.6

В работе исследователей [17] даны рекомендации по улучшению качества нефтяного кокса, основанные на изучении отдельных фрагментов процесса замедленного коксования. Установлено, что потенциальное содержание качественного

кокса в объеме промышленного реактора зависит от качества сырья и времени пребывания его в зоне реакции. Авторы утверждают, что одним из способов увеличения производительности УЗК является повышение уровня заполнения

реакторов сырьем коксования, которым можно уменьшить отрицательный эффект снижения производительности установок при увеличении времени заполнения реакторов. Для любого сырья коксования можно определить минимально необходимое время его пребывания в реакторах на конкретных УЗК и выявить оптимальные технологические параметры процесса замедленного коксования с целью максимального выхода высококачественного кокса.

В результате проведенных исследований [18] на лабораторной и промышленной установках коксования показаны пути получения качественного электродного кокса, удовлетворяющего ТУ 0258-128-00148636-2003, при сокращении цикла коксования до 12 часов. Установлена возможность сохранения существующего межремонтного пробега печей, физико-механических свойств кокса и выхода летучих веществ в нем путем обогащения сырья коксования остаточными экстрактами масел, подъемом температуры на выходе из печи на 10°C и улучшением теплового режима работы реактора за счет снижения температурного перепада между его верхом и низом на 6°C. Кроме того, внедрена технология гидроудаления кокса при использовании гидрорезаков с пространственной ориентацией сопел, позволяющая значительно увеличить выход крупнокусковых фракций в суммарном коксе. Внедрение усовершенствованных методов и средств гидроудаления кокса на установке «ЛУКОЙЛ–Пермнефтеоргсинтез» позволило увеличить производительность гидроудаления кокса в 1.4 раза, снизить удельные расходы воды и электроэнергии в 1.5 раза и увеличить выход электродных фракций (больше 8 мм) более чем на 3%, повысить производительность по сырью установки замедленного коксования в целом. По мнению авторов [8], существует несколько путей снижения содержания серы в коксе:

1. Добавление присадок (преимущественно карбонатов и гидроокисей щелочных металлов) к сырью коксования.

2. Гидрообессеривание нефтяных остатков, являющихся сырьем коксования.
3. Обессеривание нефтяных коксов с применением различных добавок.
4. Прокалка нефтяного кокса при температурах 1400-1600°C в высокотемпературных печах различного типа.
5. Добавление к сырью коксования (гудрону) высокоароматических продуктов нефтепереработки и нефтехимии, позволяющих снизить содержание серы (тяжелый газойль каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза, экстракт селективной очистки масел и др.).

Вовлечение данных продуктов в сырье коксования позволяет увеличить его агрегативную устойчивость и снизить скорость коксоотложения в печах коксования. Кроме того, на коксообразование в змеевиках печей основное влияние оказывает повышенное содержание щелочи в сырье коксования (в основном, гудроне), что связано с повышенным расходом щелочи при зашлаковании обессоленной нефти на некоторых установках из-за отсутствия реагентов химико-технологической защиты от коррозии. Для обеспечения стабильного получения малосернистого электродного кокса содержание компонентов в смесевом сырье должно составлять, в % мас:

Тяжелая пиролизная смола	6-8
Тяжелый газойль каткрекинга	8-12
Гудрон	
остальное	

Наличие в ТГКК большого количества парафино-нафтеновых углеводородов (41.4%) позволяет скомпенсировать недостаточную реакционную способность ТСП, а умеренное содержание серы в ТГКК и отсутствие асфальтенов положительно сказывается на качестве получаемого кокса. По данным, представленным в табл. 4, выход и качество продуктов коксования изменяется в зависимости от соотношения компонентов смесей.

Исследование смесевых композиций используемого сырья позволяет сделать

вывод о том, что пределы выбранных соотношений компонентов в смесях являются оптимальными, дальнейшее увеличение доли ТСП приведет к ухудшению структуры получаемых коксов, а включение в состав смеси более 70% ТГКК увеличивает содержание серы в

коксе. Определено, что коксованием смеси тяжелой смолы пиролиза и тяжелого газойля каталитического крекинга возможно получение качественных электродных коксов с содержанием серы мене 1.0% масс. [18].

Таблица 4. Количество и качество продуктов коксования смеси ТСП и ТГКК

Показатели	Образцы №	
	1	2
Выход дистиллята, % мас.	59.4	55.8
Фракция н.к. -200°C: выход, % мас.	12.9	14.8
плотность по ГОСТ 3900, г/см ³	0.842	0.797
октановое число	68	57
содержание серы по ГОСТ 1437, % мас.	0.27	0.41
йодное число по ГОСТ 2070, г J ₂ /100 г	83.1	85.9
Фракция 200-350°C (легкий газойль): выход, % масс	41,8	36,1
плотность по ГОСТ 3900, г/см ³	0.950	0.902
цетановое число	23	37
содержание серы по ГОСТ 1437, % мас.	0.38	0.54
йодное число по ГОСТ 2070, г J ₂ /100 г	47.4	48.1
Фракция 350°C-к.к. (тяжелый газойль): выход, % мас.	4.7	5.0
плотность по ГОСТ 3900, г/см ³	1.010	0.966
коксуемость по ГОСТ 19932, % мас.	0.64	0.57
содержание серы по ГОСТ 1437, % мас.	0.85	1.02
Кокс: выход, % масс	29.2	30.5
массовая доля летучих веществ, %	4.2	3.9
содержание серы по ГОСТ 1437, % мас.	0.62	0.98
соотношение S _к :S _с	1.11	1.21
зольность по ГОСТ 22692, % мас.	0.047	0.065
микроструктура по ГОСТ 26132, % мас.	4.4	4.6
Газы и потери, % мас.	11.4	13.7

Нефтяной кокс – основное сырье для производства анодов алюминиевых электролизеров. Качество этого кокса во многом определяет технологию, экологию и экономику производства алюминия. С точки зрения производителей алюминия, нефтяной кокс должен обладать следующими свойствами: минимальной зольностью и отсутствием каталитических примесей, высокой стойкостью к кислороду и CO₂, низкой пористостью и удельным электросопротивлением, механической прочностью и хорошей микроструктурой. Стоимость электродного кокса для

алюминиевой промышленности в зависимости от качества составляет 160-220 долл/т, игольчатого - для производства спецэлектродов - 450-500 долл/т [19-20].

В настоящее время почти половину потребностей алюминиевой промышленности в коксе – около 500 тыс./год приходится удовлетворять за счет импорта. Дефицит игольчатого кокса, служащего сырьем для графитированных электродов, также восполняется импортом. В работе [22] показано, что за период создания и совершенствования технологии производства игольчатого кокса в России получено

и испытано более 10 крупных опытно-промышленных партий, в частности, на Красноводском НПЗ из малосернистого сырья, на Ново-Уфимском НПЗ (НУ НПЗ) из сернистых нефтей и в ПО «Фергананефтеоргсинтез». Игольчатый кокс из сернистых нефтей на НУ НПЗ, за исключением повышенного содержания серы, отвечал всем требованиям технического задания на разработку новой продукции «кокс нефтяной игольчатый прокаленный». По своей микроструктуре (5.6-6.0 баллов) кокс соответствовал зарубежному уровню. Однако технология получения кокса имела ряд недостатков: во-первых, после гидроочистки сырья - вакуумного газойля не удавалось снизить содержание серы в нем до необходимого количества (не более 0.3 %) для получения готового продукта с содержанием серы 0.5%; во-вторых, при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля, а также при коксовании полученного крекинг-остатка все газойлевые фракции малоароматизированы и не пригодны для выработки термогазойля; в третьих, выход кокса из крекинг-остатка гидроочищенного вакуумного газойля составляет только 21%. Компонентами сырья для производства игольчатого кокса служили: гидрогенизат вакуумного газойля сернистых западно-сибирских нефтей; гидрогенизат вакуумного газойля малосернистой варьеганской нефти; тяжелый газойль каталитического крекинга от переработки малосернистой варьеганской нефти. Полученный суммарный кокс по всем показателям качества отвечал требованиям ТУ 38.1011174-88. После процесса прокалики кокс по качеству соответствовал требованиям ТУ 38.101698-80 «Кокс нефтяной прокаленный для графитированной продукции».

В силу особенностей технологии качество нефтяного кокса является компромиссом между получением светлых нефтепродуктов и сырья для коксования. Нефтяной кокс получают коксованием остатков переработки сырой нефти. Полученный в результате коксования сырой кокс – химически стабильный и инертный материал, содержит 88-95%

углерода, 3-4 % водорода, 1-2% азота, 0.58-6 % серы и 1-7% кислорода. Для придания коксу электродных свойств его подвергают прокаливанию (кальцинации) при 1200-1300°C в прокалочных печах. Структура прокаленного нефтяного кокса состоит из кристаллитов различных размеров и ориентации.

На некоторых современных заводах сырьем для коксования служат тяжелые остатки вакуумной дистилляции нефти (гудрон, газойль) и остатки вторичной переработки: каталитического крекинга (тяжелый газойль), производства масел (деасфальтизат), а также тяжелые смолы пиролиза производства олефинов. Тяжелые остатки представляют собой смесь высокомолекулярных углеводородов и соединений, содержащих, кроме углерода и водорода, еще и гетероатомы: серу, кислород, азот и в меньших количествах металлы – ванадий, никель, кобальт, железо, молибден, титан и др. Остаточные продукты делят на ряд структурных групп (масла, смолы, асфальтены).

Масла представляют собой, главным образом высокомолекулярные углеводороды смешанного строения, в состав которых входят парафиновые, циклопарафиновые (нафтенновые) и ароматические структуры.

Асфальтены являются высокомолекулярными гетероциклическими соединениями с высокой реакционной способностью, состоящими из конденсированных структур, богатых непредельными соединениями, и представляют собой типичные коллоиды. В асфальтенах содержится большая часть гетероатомов и металлических примесей.

Смолы состоят из гетероциклических соединений меньшего молекулярного веса и меньшей степени непредельности, чем асфальтены. Смолы образуют в маслах истинные растворы и вместе с маслами составляют дисперсную среду по отношению к асфальтенам.

Изучено влияние различных факторов на качество нефтяного кокса. Как известно, глубина переработки нефти определяется температурой дистилляции. При глубокой

переработке получают остатки с большим содержанием асфальтенов, металлических примесей и серы. Металлические примеси распределяются в коксе, сера распределяется равномерно между коксом и газовой фракцией.

Микроструктуру кокса, видимую в микроскоп, определяет природа сырья. 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 углеводородов получается кокс преимущественно волокнистой структуры в отличие от кокса, полученного из сырья с преобладанием нафтеновых и ароматических структур. Кокс из масел с преобладанием парафиновых углеводородов 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 имеют губчатую структуру с невысокой степенью анизотропии и 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. 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.

Шот-коксы имеют высокую прочность, низкую размольность, трудно поддаются переработке для получения

фракций необходимого размера. Это энергетические коксы и используются как топливо.

Для производства анодов алюминиевых электролизеров наиболее подходят губчатые коксы, получаемые из смешанных видов сырья. Губчатые коксы обладают хорошей электропроводностью, приемлемой прочностью, невысоким коэффициентом термического расширения и удобны в обработке.

Следует рассмотреть влияние некоторых параметров на выход кокса и его свойства:

1. При увеличении давления в камере коксования растет выход кокса и газов, но суммарный выход жидких продуктов коксования уменьшается. Это, видимо, связано с увеличением степени пиролиза высококипящих фракций, которые превращаются в легкие продукты и кокс. Качество кокса с ростом давления улучшается: снижается содержание асфальтенов и металлических примесей.

2. Температура коксования определяет содержание летучих соединений в сыром коксе. Высокая температура коксования приводит к снижению содержания летучих веществ и повышению прочности коксового продукта. Выгрузка же твердого кокса из колонны связана с определенными трудностями. Высокая температура также повышает риск образования кокса в трубах печи и сокращает срок их службы. Тем не менее, для кокса из легкого сырья достижение приемлемого уровня летучих (не более 10%) наблюдается при повышении температуры коксования на 5-10°C по сравнению с тяжелым сырьем. При низкой температуре коксования повышается уровень летучих и увеличивается размольность кокса. Снижение твердости кокса приводит к уменьшению среднего размера зерна и увеличению содержания мелких фракций (менее 25 мм).

3. Длительность коксования определяется общей производительностью НПЗ. Сокращение времени коксования приводит к увеличению содержания летучих веществ, снижению плотности и увеличению пористости прокаленного кокса.

Следует отметить, что сырой кокс, ввиду высокого содержания в нем летучих веществ, отсутствия электропроводности, низкой плотности и механической прочности малоприменим в производстве анодов. Перед вовлечением в производство сырой кокс проходит предварительное прокаливание при 1100-1300°C в восстановительной атмосфере, где из него удаляются влага, летучие вещества, происходит усадка и уплотнение структуры, формируется кристаллическая решетка, значительно повышается тепло- и электропроводность. Приобретение коксом электропроводности является важнейшим результатом прокаливания. Увеличение электропроводности при термообработке – общее свойство для всех углеродных материалов. Начальная электропроводность кокса формируется при 600°C в результате выделения летучих веществ и удаления периферийных атомов водорода.

Важной технологической характеристикой является реакционная способность коксов. Наибольшую долю не электрохимического расхода углерода составляют

потери при окислении. При высоких температурах углерод взаимодействует с кислородом и углекислым газом. Для уменьшения расхода углерода при электролизе желательно иметь кокс с низкой реакционной способностью. Реакционная способность кокса определяется каталитическими примесями, наиболее важные из которых сера, натрий и ванадий. Высокосернистые коксы обладают большей стойкостью к окислению в CO_2 , чем малосернистые. Жесткие требования к содержанию серы связаны с требованиями экологии и особенностями технологического процесса. Прокаленный кокс – инертный и экологически безвредный продукт по сравнению с исходным сырьем, и операции транспорта, загрузки и выгрузки его не сопряжены с экологически вредными последствиями [21].

В табл. 5 обобщены данные по влиянию технологических факторов на свойства прокаленных нефтяных коксов [19].

Таблица 5. 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	Исходное сырье, содержание летучих, режим прокаливания
Содержание примесей	
Сера, никель, ванадий	Природа исходной нефти, условия дистилляции и коксования
Железо	Природа исходной нефти, качество обессоливания, переработка кокса
Кремний	Системы транспортировки и складирования
Кальций	Качество технологической воды, охлаждение
Натрий	Качество технологической воды, охлаждение, качество обессоливания
Грансостав	Природа исходной нефти, условия дистилляции и коксования
Реактивность в воздухе	Качество технологической воды, охлаждение, содержание металлов, условия кальцинации
Реактивность в CO_2	Содержание серы и поверхностных примесей (натрий, кальций)

Таким образом, многофакторная зависимость качества кокса от природы исходной нефти, условий коксования, прокаливания, обработки и транспорти-

ровки делает получение необходимого для технологии продукта с необходимыми свойствами очень трудоемким, требующим дальнейших широких исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы 4-й конференции по нефтеперерабатывающим технологиям России и СНГ. Москва: 21-22 сентября 2004.
2. Nielsen R.H. Return on residue processes depends on. // Oil and Gas Journal. 2001. v. 99. №6. p. 55-57.
3. Глаголева О.Ф. Нефтяной кокс. // Химия и технология топлив и масел. 2005. №3. С. 20-24.
4. Везиров Р.Р., Султанов Т.Х., Теляшев Э.Г. Тенденции развития процесса замедленного коксования и перспективы производства электродного кокса. // Химия и технология топлив и масел. 2009. №4. С. 7.
5. Валявин Г.Г., Хухрин Е.А., Валявин К.Г. Место процесса замедленного коксования в схемах современных нефтеперерабатывающих заводов. // Химия и технология топлив и масел. 2007. №3. С. 15.
6. Юшинов А.И., Кузора И.Е., Кривых В.А., Кращук С.Г. Опыт эксплуатации установки замедленного коксования. // Химия и технология топлив и масел. 2000. №3. С. 41.
7. Кузора И.Е., Ёлшин А.И., Сливкин Л.Г. и др. Выход продуктов при коксовании нефтяных остатков различного происхождения. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. №2. С. 20.
8. Кузора И.Е., Моисеев В.М., Юшинов А.И. и др. Переработка смесового сырья на установке замедленного коксования типа 21-10/3 Ангарского НПЗ. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. №1 С. 24.
9. Дадаева Г.Ч., Гусейнова Л.В., Салимова Н.А., Абдуллаева М.Я. Влияние «эффекта ΔT » на экологические проблемы коксования смолы пиролиза. // Akademik H.Əliyevin anadan olmasının 100 illiyinə həsr olunmuş «Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi» VI beynəlxalq elmi konfransının materialları. Sumqayıt. 2007. С. 89-90.
10. Хайрудинов И.Р., Ахметов М.М., Теляшев Э.Г. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. т. L. № 1. С.25.
11. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А. и др. Новая концепция переработки коксохимической смолы. // Химия твердого топлива. 2006. №5. с. 22
12. Мирзоев Р.Ш. Комплексный подход к решению задач использования остаточных продуктов нефтепереработки. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2005. № 3. С.14.
13. Ведерников О.Г. Разработка технологии гидроудаления кокса при сокращенном цикле его получения для алюминиевой промышленности. //Автореферат. Уфа-2008.(13)
14. Валявин Г.Г., Таушев В.В. Получение малосернистого электродного кокса из сернистых нефтяных остатков. // Химия и технология топлив и масел. 1999. №5.С.16.(14).
15. Глаголева О.Ф. Кокс нефтяной. // Мир нефтепродуктов. 2009. №4. С. 28.(15).
16. Теляшев Э.Г., Хайрудинов И.Р. Нефтепереработка: новые-старые разработки. //The Chemical Journal. 2004. октябрь-ноябрь.(16).
17. Попков В.Ф., Кретинин М.В., Зарипов Н.Н. Влияние времени пребывания сырья сырья в необогреваемом реакторе на качество нефтяного кокса. //

- Химия и технологические процессы. 2006. том 4. №1.(17).
18. Золников В.В., Жирнов Б.С., Хайрудинов И.Р. Получение малосернистого электродного кокса из смесей тяжелой смолы пиролиза и тяжелого газойля каталитического крекинга. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №9. С.17.
 19. Твердохлебов В. П., Храменко С.А., Бурюкин Ф.А. и др. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства. // Journal of Siberian Federal University 4. 2010. №3. С. 369.
 20. Ахметов М.М., Ефимов В.А., Карпинская Н.Н., Зайцева С.А. Прокаленный кокс – высоко-рентабельный продукт нефтепереработки. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. №1. С. 23.(21).
 21. Бикбулатова Ф.М., Кузеев И.Р., Мовсумзаде Э.М. Опыт внедрения технологии получения игольчатого кокса из нефтей Западной Сибири на Ново-Уфимском НПЗ. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. №2. С. 28.(22).

NEFT KOKSUNUN İSTEHSALININ PERSPEKTİVLƏRİ

**H.C.İbrahimov, N.M.Seyidov, Z.M.İbrahimova, G.F.Qasimova,
S.M.Ələsgərova, V.Ş.Ağayev**

Müxtəlif NEZ-nın istehsalat qalıqlarının asta koklaşma proseslərinin aparılmasına baxılmışdır. Koklaşma xammalının müxtəlif komponentlərdən hazırlanmış kombinasiyaları təqdim olumuşdur. İstehsal olunan koksun çıxımına və keyfiyyətinə təsir edən əsas amillər müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: *neft koksu, asta koklaşma prosesi, NEZ-nın istehsalat qalıqları*

PROSPECTS FOR THE PRODUCTION OF PETROLEUM COKE

**H.D.Ibragimov, N.M.Seidov, Z.M.Ibragimova, G.F.Gasymova,
S.M.Aleskerova, V.S.Agaev**

The methods of the delayed coking process out of available waste products of various refineries have been considered. Combinations made up of various components of the raw coke are provided. Main parameters affecting the yield and quality of the resultant coke have been revealed.

Keywords: *petroleum coke, delayed coking process, waste products.*

Поступила в редакцию 03.05.2012