УДК 665.64

Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья

И. Р. Хайрудинов, М. М. Ахметов, Э. Г. Теляшев

ИЛЬДАР РАШИДОВИЧ ХАЙРУДИНОВ — доктор химических наук, главный научный сотрудник ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». Область научных интересов: нефтепереработка, нефтехимия.

МАРС МАХМУДОВИЧ АХМЕТОВ — доктор технических наук, заведующий лабораторией технологии углеродных материалов ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». Область научных интересов: углеродные материалы на основе нефтяных коксов.

ЭЛЬШАД ГУМЕРОВИЧ ТЕЛЯШЕВ — доктор технических наук, директор ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». Область научных интересов: нефтепереработка, нефтехимия, процессы глубокой переработки нефти.

450065 г. Уфа, ул. Инициативная, д. 12, ГУП «Институт нефтехимпереработки», тел. (3472)42-24-73, (3472)42-25-11, факс (3472) 43-31-16, E-mail inhp@inhp.ru, telyashev@inhp.ru

В последние годы достаточно регулярно состояние коксового производства в России обсуждается на отраслевых совещаниях и конференциях специалистов нефтеперерабатывающей, алюминиевой и электродной промышленности [1, 2]. Поэтому статистические данные, приводимые различными аналитиками, известны широкому кругу специалистов как нефтеперерабатывающей, так и других отраслей.

В частности, по данным на начало 2002 г. специалистами Минэнерго РФ отмечалось, что при объеме переработки 5,2 млн. т нефтяного сырья производится 984 тыс. т нефтяных коксов и в перспективе к 2005 г. ожидалось достижение уровня выработки кокса 1080 тыс. т/год. Анализ, выполненный в нашем институте, показывает, что уже в 2004 г. отмеченный уровень выработки кокса был перекрыт и для этого потребовалось переработать менее 4 млн. т сырья коксования.

На сегодня в России эксплуатируется восемь установок замедленного коксования различной мощности,

суммарная их загрузка сырьем в 2004 г. составила 3906 тыс. т (табл. 1), производство кокса было доведено до 1089 тыс. т, средний выход кокса по заводам составил 27.9% (масс.).

В настоящее время производство нефтяных коксов на предприятиях России характеризуется следующими особенностями.

- 1. Повсеместно на НПЗ отмечается значительное утяжеление сырья коксования. Заводы отрасли провели модернизацию вакуумных блоков на установках АВТ, в результате этого в их балансе накапливаются значительные объемы тяжелых гудронов с высокой плотностью и коксуемостью.
- 2. Появился рынок сбыта продукции вторичных каталитических процессов (отходов масляного и топливного производства) экстрактов селективной очистки, тяжелых газойлей. Они уже не подвергаются термическому крекингу для получения на их основе более низкосернистого крекинг-остатка желательной добавки к сырью процесса замедленного коксования.

 Таблица 1

 Показатели переработки сырья коксования на нефтеперерабатывающих заволах России за 2004 г.

Нефтеперерабатывающие предприятия	Тип установки замедленного коксования	Объем переработки сырья, тыс. т	Объем производства кокса, тыс. т	Выход кокса от сырья, % масс.	
ООО «ЛУКОЙЛ — Волгограднеф- гепереработка»	21-10/300 21-10/600 21-10/7	259,3 481,9 236,7	66,7 127,7 62,6	25,7 26,5 26,4	
ООО «ЛУКОЙЛ-Пермьнефтеорг - синтез»	21-10/3 M	921,4	236,8	25,7	
ОАО «Ангарская нефтехимиче- ская компания»	21-10/3 M	537,4	148,4	27,6	
ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ»	$21-10/3\mathrm{M}$	616,1	174,3	28,3	
ОАО «Ново-Уфимский НПЗ»	21-10/300	415,5	136,5	32,9	
ОАО «Новокуйбышевский НПЗ»	21-10/5K	437,8	136,0	31,1	
	Всего	3906,0	1089,0	27,9	

Сырье для получения кокса

Рассмотрим специфику обеспечения коксовых установок сырьем.

Сырьем коксования на заводах Новокуйбышевска и Перми являются сернистые гудроны. С 2005 г. ООО «ЛУКОЙЛ-Пермьнефтеоргсинтез» перестал вовлекать в сырье коксования как добавку к гудрону дистиллятный крекинг-остаток. На Омском НПЗ в качестве сырья при коксовании используются гудрон, газойль каталитического крекинга и тяжелый газойль. На установках коксования ООО «ЛУКОЙЛ-ВНП» традиционно в качестве сырья используется смесь гудрона, асфальта, экстракта «Дуасол» и дистиллятного крекинг-остатка (ДКО). На ОАО «АНХК» коксованию подвергают смесь гудрона со смолой пиролиза, иногда в нее добавляют газойль каталитического крекинга. На ОАО «НУНПЗ» в коксование вовлекаются гудрон, асфальт, тяжелый газойль каталитического крекинга, дистиллятный и остаточный крекинг-остатки.

Основные показатели работы коксовых установок в России

В табл. 2 представлены усредненные годовые материальные балансы коксовых установок России. Основная задача, решаемая сегодня на заводах, — это утилизация значительных ресурсов тяжелых гудронов. При этом отмечается невысокий выход светлых дистиллятов (бензин, легкий газойль) и высокий выход

тяжелого газойля, используемого чаще всего как котельное топливо.

В табл. 3 приведены данные по содержанию серы и ванадия в нефтяных коксах различных производителей.

На сегодня отечественного производства нефтяных коксов с содержанием серы в пределах 0,5—1,0% не существует. Из общего баланса производимого кокса только около половины содержит менее 1,5% серы. Низкосернистый кокс имеет также пониженное содержание ванадия и используется в алюминиевой промышленности, и только небольшая его часть может быть вовлечена в электродное производство как «подшихтовка» к малосернистым коксам, например, пековым. Основная масса кокса с содержанием серы от 2,0 до 2,8% не пригодна для электродной и малопригодна для алюминиевой промышленности.

Перспективы развития производства кокса

Перспективные технические решения для создания отечественных производств электродных коксов, разработаны в ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». Они предусматривают подготовку малосернистого сырья коксования за счет вовлечения остатков процессов нефтехимии и альтернативных источников сырья; строительство новой крупнотоннажной установки замедленного коксования на Комсомольском НПЗ; организацию коксового производства на малотоннажных коксовых установках из прямогонных мазутов малосернистых нефтей.

Таблица 2

Материальные балансы коксования*

Продукты коксования		X				
	Волгоград	Пермь	Ангарск	Омск	Уфа	Новокуйбышевск
Газы	10,7	8,7	12,5	8,3	8,0	11,4
Бензин	11,7	16,3	15,0	8,6	3,8	10,2
Легкий газойль	30,7	22,9	27,2	18,3	19,3	31,1
Тяжелый газойль	19,9	25,5	16,3	34,1	35,0	14,6
Кокс суммарный	26,3	25,7	26,8	28,3	32,9	31,1
Потери	0,7	0,9	2,2	2,4	1,0	1,6
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

^{*} Выходы продуктов указаны в массовых единицах на 100 массовых единиц исходного сырья

Таблица З

Предприятие	Массовая доля, %			
	серы	ванадия		
ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»	1,47—1,48	0,015		
ООО «ЛУКОЙЛ-Пермьнефтеоргсинтез»	2,60—2,70	до 0,025		
ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»	1,45—1,50	0,015		
ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ»	1,45—1,50	0,015		
ОАО «Ново-Уфимский НПЗ»	2,00—2,50	до 0,030		
ОАО «Новокуйбышевский НПЗ»	2,80	до 0,040		

Показатели качества нефтяных коксов, произведенных в России

Таблица 4

Состав сырья и качество получаемых коксов

Показатели	Смесь малосернис	того ДКО и смолы	Смесь сернистого ДКО и смолы		
	І образец	II образец	III образец		
Выход летучих веществ, %(масс.)	4,6	4,1	3,9		
Содержание серы, %(масс.)	0,32	0,34	0,43		
Действительная плотность, кг/м ³	2130	2120	2116		
Микроструктура, баллы	5,4	5,3	5,1		
Выход кокса на сырьевую смесь, %(масс.)	29,5	29,6	31,0		

Рассмотрим эти предложения более подробно. Специалистами Института проведены пилотные испытания процесса коксования смесей смолы пиролиза этиленового производства и дистиллятного крекингостатка (ДКО). В результате подбора состава сырья определены пределы изменения качества получаемых коксов (табл. 4) и найдены условия получения вполне качественного игольчатого кокса.

По результатам этих исследований еще в 2004 г. ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ» подготовлены и переданы предложения по реализации такого процесса коксования на Волгоградском НПЗ.

Нефтяная компания «Лукойл» располагает значительными ресурсами смолы пиролиза, которые могут быть переданы Волгоградскому НПЗ по внутренним связям компании. Нужна заинтересованность самой компании в организации отечественного производства игольчатого кокса с указанными в табл. 4 показателями качества.

К сожалению, складывающаяся в России ценовая политика по сырью для производства сажи может помешать реализации этой технологии.

Еще в 1995 г. по договору с Братским алюминиевым заводом ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ» разработал технологический регламент для проектирования установки замедленного коксования с привязкой к Комсомольскому НПЗ. Исследования показали, что при существующем сырьевом обеспечении завода есть возможность производства малосернистого кокса из гудрона (табл. 5).

В 2001 г. нефтяная компания «Роснефть» организовала проведение тендера по выбору исполнителя

Таблица 5

Выход и качество кокса из гудрона ОАО «Комсомольский НПЗ»

Показатели	Значения
Выход летучих веществ, %(масс.)	5,5
Содержание серы, %(масс.)	0,69
Содержание золы, %(масс.)	0,11
Действительная плотность, кг/м ³	2093
Выход на сырье, %(масс.)	22,0

проекта строительства на Комсомольском НПЗ коксовой установки мощностью 1 млн. т/год по сырью. Но, к сожалению, решение данного вопроса было перенесено на более поздние сроки.

В 2003 г. Институтом был разработан технологический регламент для проектирования установки коксования каменноугольной смолы, включающий стадию экстракции исходной смолы и последующую стадию коксования экстракта. Такое техническое решение позволяет с этой установки выводить в виде рафината каменноугольный пек, а в виде продукта коксования — малосернистый кокс (табл. 6).

 $\it Taблица~6$ Выход и качество кокса из каменноугольной смолы

Показатели	Значения
Выход летучих веществ, %(масс.)	1,7
Содержание серы, %(масс.)	0,26
Содержание золы, %(масс.)	0,18
Действительная плотность, кг/м ³	2130
Микроструктура, баллы	5,2-5,4
Выход кокса на сырье, %(масс.)	14,8
Выход пека на сырье, %(масс.)	19,6

Данный проект был разработан применительно к сырьевой базе ОАО «Алтай-кокс» и пока находится в стадии рассмотрения у заказчика. Его отличительной особенностью является комплектование установки малогабаритными аппаратами. Полагаем, что для выпуска коксов специального назначения целесообразно, исходя из потребности в них, строительство именно установок малой мощности 100-150 тыс. т по сырью.

В настоящее время в Сибирском регионе на среднетоннажных установках АТ перерабатывают нефти с содержанием серы 0,2—0,3%, а мазуты, содержащие 0,4—0,6% серы, возвращают в нефтепровод, смешивая с нефтью. Надо рассмотреть и эти сырьевые возможности для получения малосернистого нефтяного кокса. В этой связи могут появиться новые перспективы. Институт готов при заинтересованности со стороны потенциальных заказчиков проработать технологические вопросы.

Производство нефтяного пека

Электродная промышленность России потребляет значительные количества пеков каменноугольного происхождения. Известно, что каменноугольные пеки отличаются низким содержанием серы, но высоким содержанием канцерогенов, в частности от 1 до 4% бензпиренов. Поэтому в мировой практике известны попытки перевода предприятий отрасли на использование нефтяных пеков.

Положительный опыт их применения имеется в США, Канаде. В 1988-89 гг. на предприятиях Днепропетровский электродный завод и Иркутский алюминиевый завод были приняты промышленные партии нефтяных пеков фирмы «Ашланд петролеум» с температурой размягчения 65 °C и 105 °C. Их испытания прошли с положительными результатами [3].

В 1991 г. специалистами ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ» была реализована на ОАО «НУНПЗ» в опытно-промышленных масштабах технология производства нефтяного пека из крекингового сырья. Годовая выработка пека достигала 20 тыс. т. Практически весь этот пек в течение 6 лет забирал Братский алюминиевый завод. Промышленные партии этого пека испытывали на Саянском алюминиевом и Новосибирском электродном заводах, Челябинском электрометаллургическом комбинате. В целом, потребители признали целесообразность применения нефтяного пека в смеси с каменноугольным [3]. Характеристика нефтяного пека дана в табл. 7.

Таблица 7 Качество нефтяного пека ОАО «НУНПЗ»

Показатели качества	Марка А	Марка Б
Температура размягчения, °С	60—70	70—80
Содержание серы, %(масс.)	2,0-2,5	2,0-2,5
Выход летучих веществ, %(масс.)	71	68
Содержание а-фракций, %(масс.)	2,0	3,0
Содержание золы, %(масс.)	0,3	0,3

В 1997 г. в связи с изменением сырьевых потоков ОАО «НУНПЗ» прекратил выпуск такого пека.

Применение нефтяных пеков с очень низкой канцерогенностью (содержание 3,4-бензпирена до 0,15%) требует строительства отдельных малогабаритных установок термополиконденсации. В результате термополиконденсационной переработки ароматизированных видов сырья, таких как смола пиролиза, дистиллятный крекинг-остаток, можно получить очень качественные нефтяные пеки (по выходу летучих веществ, содержанию серы и α-фракций).

В пилотных масштабах на опытной базе ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ» было отработано много вариантов получения нефтяных пеков и, в частности, из пиролизного и крекингового сырья (табл. 8). По всем пекам (образцы 1-6) нами было получено положительное заключение о целесообразности их применения в электродном производстве в промышленных масштабах. Была разработана техническая документация в виде регламентов на проектирование применительно к условиям ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (образец 4) и ОАО «АНХК» (образцы 5 и 6). Однако данные технологии так и не были реализованы в силу известных обстоятельств, возникших в условиях рыночных отношений.

Резюмируя изложенное выше, отметим, что крупные компании пока не заинтересованы в реализации таких проектов. Очевидно, требуется разработка и государственная поддержка целевой программы по организации отечественного производства нефтяных электродных коксов и нефтяных пеков.

Мы готовы работать и с отдельными партнерами при появлении интереса со стороны потенциальных заказчиков к производству электродных коксов, нефтяных пеков, а также более качественных каменноугольных пеков. Институт располагает солидными заделами по технологиям производства пеко-коксовой продукции как из сырья нефтяного происхождения, так и из каменноугольных смол.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Сборник докладов Межотраслевой конференции «Нефтеперерабатывающая и алюминиевая промышленности развитие сотрудничества, оптимизация связей по поставкам нефтяного кокса». Красноярск, март 2001, 113 с.
- 2. Производство углеродной продукции. Проблемы обеспечения углеродистым сырьем. Сб. тр. РХТУ Д.И. Менделеева, 2002, вып. 1, 182 с.
- 3. Хайрудинов И.Р. и др. Опыт производства и применения нефтяных пеков. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1994, 48 с.

Таблица 8

Характеристика пилотных образцов пеков

Показатели качества	Номер образца					
показатели качества	1	2	3	оразца 4	5	6
Температура размягчения, °С	80	84	94	67	110	72
Содержание серы, %	0,2	0,3	0,3	0,55	0,31	1,28
Выход летучих веществ, %	68,5	61,6	56,4	65,5	59,1	63,1
Содержание а-фракций, %	5,7	20,2	23,9	16,8	28,3	19,8
Содержание α_1 -фракций, %	1,1	1,0	следы	следы	3,7	2,0

Примечание. Место испытаний — опытные базы отраслевых институтов: НИИ Графит — 1, 2, 3 образцы;