

ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАЛОСЕРНИСТОГО КОКСА

А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, В.В. Васильев

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия, 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2, e-mail: cadaga@mail.ru

Аннотация. В работе исследуется возможность получения высококачественного игольчатого кокса из тяжелой нефти Ярегского месторождения. Предложена схема переработки этой нефти, включающая процессы деасфальтизации, гидроочистки, замедленного коксования, деметаллизации и термодеструктивных процессов или газификации. Приведены исследования физико-химических свойств и группового углеводородного состава нефти и получаемого гудрона.

Ключевые слова: тяжелая нефть, ярегская нефть, игольчатый кокс, деасфальтизация, деметаллизация, химический состав, замедленное коксование.

Процесс замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков является одним из наиболее эффективных и дешевых процессов нефтепереработки, целью которого служит углубление переработки нефти с получением нефтяных коксов и продуктов дистилляции. По данным [1] производство нефтяного кокса в 2012 г. составило: в мире – 60 млн. т, в США – 36 млн. т, в России – 1 млн. т. Помимо США, ведущие позиции в мире по мощностям коксования занимают Китай (15,4 млн. т), Венесуэла (8,8 млн. т) и Германия (5,7 млн. т).

Мировой выпуск углеродных материалов различного качества распределяется следующим образом (табл. 1).

Таблица 1

Производство углеродных материалов в мире

Наименование продукта	% от общего производства
Кокс анизотропной структуры (игольчатый)	5
Кокс мозаичной структуры (рядовой)	75
Кокс изотропной структуры (в том числе кокс связующего)	13
Другие углеродные продукты (пековый кокс, стеклоуглерод, углеродные волокна)	7

В России основным назначением процесса замедленного коксования до недавнего времени было получение малосернистого нефтяного кокса в соответствии с требованиями ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные малосернистые» [2], который устанавливает 8 марок нефтяных коксов в зависимости от технологии изготовления и области применения (производство углеродных конструкционных материалов, графитированной продукции, абразивов и использование в

алюминиевой промышленности). К исследуемым показателям для оценки качества нефтяного кокса относятся: содержание влаги, летучих веществ, серы, кремния, железа, ванадия, зольность, истираемость, действительная плотность после прокаливания.

Для увеличения выработки нефтяного кокса установки эксплуатировались при высоком давлении и коэффициенте рециркуляции, длительных циклах заполнения коксовых камер, а для удовлетворения нормативных требований к качеству получаемого кокса осуществлялись тщательный подбор и подготовка сырья коксования и, даже, отдельная переработка сернистой и малосернистой нефти [3]. В этой связи установки замедленного коксования строились только на тех НПЗ, где была доступна местная малосернистая нефть (Баку, Красноводск, Гурьев, Херсон, Волгоград, Фергана) или была обеспечена поставка западносибирской малосернистой нефти (Ангарск, Омск, Павлодар).

В настоящее время на российские заводы нефть поставляется, главным образом, по системе магистральных нефтепроводов АК «Транснефть», в которых смешиваются нефти, обладающие различным составом и физико-химическими свойствами, особенно содержанием серы. С целью снижения данного показателя в получаемых нефтепродуктах возможно использование методов, позволяющих предварительно извлечь серу из продуктов переработки нефти (гидрообессеривание, гидрокрекинг, экстракция, деасфальтизация), но это значительно усложняет технологическую цепочку процессов и требует больших капитальных и эксплуатационных затрат.

Коксы, получаемые из остатков сернистой нефти, вызывают коррозию оборудования, повышенное количество трещин в электродных изделиях, разрушение огнеупорной кладки печей прокаливания, что ограничивает сферу их использования. Основные требова-

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

ния, предъявляемые к ним алюминиевой промышленностью – это хорошая электропроводность, низкое содержание ванадия, титана, хрома и марганца (не более 0,01%).

По содержанию серы коксы принято разделять на – малосернистые с массовой долей серы не более 1 % (электроды, конструкционные материалы); – среднесернистые с массовой долей серы не более 1,5 % (аноды для производства алюминия, карбида); – сернистые с массовой долей серы не более 4 % (после удаления серы могут использоваться в качестве сырья для выпуска анодов); – высокосернистые с массовой долей серы не менее 4% (восстановитель и сульфидирующий агент).

При анализе изменения качества получаемого кокса на отечественных НПЗ выявлено повышение содержания серы, что подтверждается данными World Energy Outlook 2014, по оценкам которых добыча тяжелой сернистой и высокосернистой высоковязкой нефти возрастает с каждым годом (рис. 1) и к 2035 году составит более 50%.

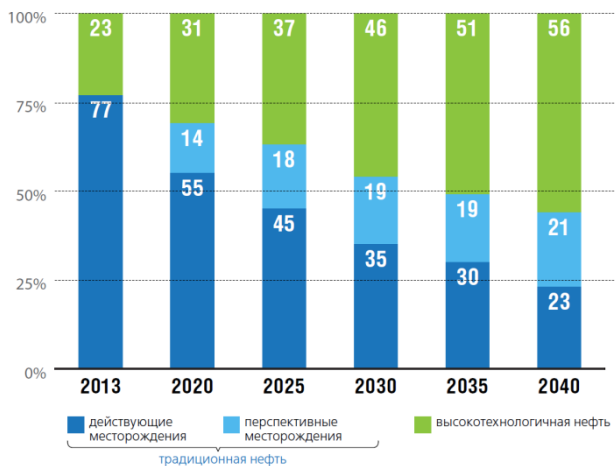


Рис. 1. Прогноз добычи нефти World Energy Outlook 2014

В зарубежных странах термические процессы, особенно замедленное коксование, являются наиболее популярными процессами для переработки тяжелых нефтей, большая часть которых поступает на рынок из Мексики, Венесуэлы и Канады.

В сентябре 1998 г. компания Sinker заключила контракт с компанией Foster Wheeler на строительство 6-камерной установки замедленного коксования (УЗК) и газоразделения в городе Хосе, Венесуэла для переработки экстра-тяжелых нефтей месторождения бассейна р. Ориноко.

В ноябре 1998 г. компания Exxon приобрела лицензию на процесс замедленного коксования для переработки импортируемой тяжелой нефти месторождения Майя мексиканской компании Petroleos Mexicanos, а компания Coastal Refining and Marketing заключила контракт с компанией Bechtel на проектирование УЗК в Корпус Кристи для переработки тяжелой венесуэльской нефти.

Российская Федерация также обладает значительными ресурсами тяжелых нефтей и природных битумов, основные запасы которых приходится на Волго-

Уральскую, Западно-Сибирскую и Тимано-Печорскую нефтегазоносные провинции.

Тимано-Печорская провинция содержит в себе 136 нефтяных месторождений, каждое из которых имеет свои отличительные характеристики, но особый интерес представляет собой Ярегское месторождение, открытое в 1932 г. вблизи г. Ухты. Это единственное месторождение в России, разрабатываемое термощахтным способом, а нефть данного месторождения является уникальной по своему химическому составу и физико-химическим свойствам. Она обладает высокими показателями вязкости (3500 мПа·с) и плотности (944 кг/м³) ввиду значительного содержания ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ и малого содержания светлых фракций, выкипающих до 350 °С (28% масс.) (рис. 2).

Дистиллятные фракции ярегской нефти обладают низкими температурами застывания и начала кристаллизации, что обусловлено незначительным содержанием в них парафиновых углеводородов (табл. 2).

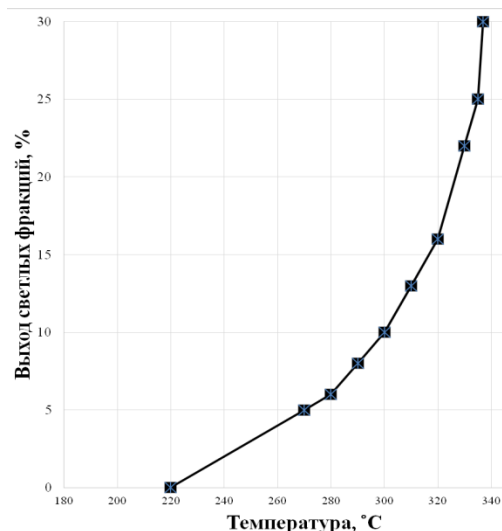


Рис. 2. Зависимость выхода светлых фракций ярегской нефти от температуры.

Также характерным для ярегской нефти является резкое снижение вязкости при повышении температуры (рис. 3) [4].

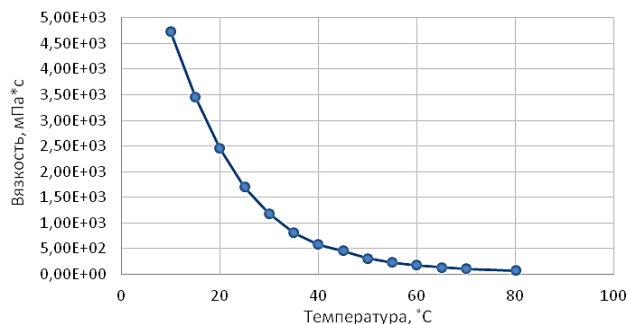


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости ярегской нефти от температуры

До 2000-х гг. из вакуумных дистиллятов ярегской нефти получали трансформаторное, медицинское, осевое масла, а остаток использовался в качестве сы-

рья для окисленного битума. В настоящее время эта нефть смешивается с легкими нефтями Тимано-Печорской провинции и в виде смеси транспортируется на экспорт по магистральным трубопроводам АК «Транснефть», теряя свои исходные свойства как ценное сырье для производства высококачественной продукции.

В данной работе рассматривается возможность получения высококачественного нефтяного кокса из вакуумного остатка (выкипающего выше 530 °С) тяжелой нефти Ярегского месторождения.

Компонентный состав нефти включает углеводородную (основной структурный каркас) и гетероатомную (смолы, асфальтены) части. Смолисто-асфальтеновая часть ярегской нефти составляет практически 1/2 часть от суммы всех соединений. На качество получаемых нефтепродуктов большое влияние оказывает химическая природа нефти, особенно содержание неуглеводородных компонентов в тяжелых нефтяных остатках и их состав [6]. Формирование дисперсной фазы в нефтяных системах обусловлено различной склонностью углеводородов и неуглеводородных соединений к межмолекулярным взаимодействиям, а образование межфазных слоев определяется природой и адсорбционными свойствами асфальтенов. Все асфальтены обладают низкой адсорбционной активностью по отношению к алканам. С увеличением степени ароматичности асфальтенов повышается их адсорбционная способность к аренам и гетероциклическим соединениям [7].

Поэтому целесообразно было провести определение и анализ химического состава ярегской нефти, для которого использовали препаративную хроматографию и хромато-масс-спектрометрию.

Капиллярная хроматография проводилась по известной методике [5], включающей в себя растворение пробы нефти 40-кратным объемом парафинового растворителя, фильтрование через 16 часов, заполнение хроматографической колонки силикагелем марки СКГ, адсорбцию мальтенов нефти из раствора в гексане на силикагеле, экстрагирование из силикагеля фракции парафино-нафтеновых углеводородов путем вымывания гексаном, экстрагирование ароматических веществ смесью гексана и бензола, экстрагирование смолистых веществ смесью бензола и этилового спирта при объемном соотношении растворителей 1:1. Далее был исследован химический состав выделенных компонентов ярегской нефти с использованием метода хромато-масс-спектрометрии, основанный на ионизации молекулы органического соединения с последующей его идентификацией.

Химический состав тяжелой высоковязкой ярегской нефти представлен в таблице 2.

Рассмотрен вариант получения кокса из вакуумного остатка ярегской нефти (выкипающий выше 530 °С), выделенного путем перегонки на вакуумном дистилляционном анализаторе MP 632 Herzog. Основные свойства нефти и вакуумного остатка приведены в таблице 3.

Исходя из таблиц 2 и 3 можно сделать вывод о том, что нефть Ярегского месторождения относится к нафтено-ароматическому типу нефти.

Таблица 2

Химический состав ярегской нефти

Соединение	Содержание, % масс.
Линейные парафины	3,78
Изопарафины	8,97
Ароматические соединения (производные бензола)	12,58
Ароматические соединения (производные нафталина)	7,59
Ароматические соединения (гибридные производные бензола и нафталина)	6,57
Антрацен, фенантрен	9,85
Гетероатомные соединения	10,39
Изопреноидные соединения	9,95
Нафтеновые соединения с 1 кольцом	5,97
Нафтеновые соединения с 2 кольцами	10,56
Нафтены со спиро-строением	10,89
Нафтеновые соединения с 3 кольцами	2,9

Таблица 3

Характеристика ярегской нефти и ее вакуумного остатка

Показатель	Ярегская нефть	Вакуумный остаток ярегской нефти
Выход на нефть, % масс.	-	61,2
Плотность, кг/м ³ при температуре 20°С	944	984
Содержание серы, % масс.	1,23	1,18
Температура застывания, °С	-18	35
Температура вспышки, открытый тигель, °С	-	296
Температура вспышки, закрытый тигель, °С	142	-
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	-	16,8
Содержание насыщенных соединений, % масс.	24	24
Содержание ароматических соединений, % масс.	36	33
Содержание смол, % масс.	23	21
Содержание асфальтенов, % масс.	17	22

Как известно, наиболее склонны к реакциям уплотнения и образования кокса ароматические углеводороды. Предельные или парафиновые углеводороды способны только к реакциям распада и не вступают в реакции уплотнения. Нафтены занимают промежуточное положение. Непредельные углеводороды играют значительную роль в процессах коксообразования, особенно когда они вступают в реакции соединения с ароматическими углеводородами. Конденсированные ароматические соединения, находясь в зоне высоких температур, продолжают уплотняться, и таким образом появляются еще более высокомолекулярные соединения, представляющие собой смолы, асфальтены и, наконец, карбены и карбоиды (кокс). Таким образом, кокс, полученный из ярегской нефти, будет обладать высоким качеством, ввиду значительного содержания ароматических соединений в исходном сырье.

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

В таблице 4 приведены нормы и требования к физико-химическим показателям качества игольчатого кокса по ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия».

Таблица 4
Нормы и требования к физико-химическим показателям качества игольчатых коксов

Наименование показателя	Норма для марки электродного кокса		
	КНГ ОКП 02 58210115	КЗГ ОКП 02 58210132	КНА ОКП 02 58210121
Массовая доля общей влаги, %, не более	3,0	3,0	3,0
Массовая доля летучих веществ, %, не более	8,0	9,0	8,0
Зольность, %, не более	0,5	0,6	0,5
Массовая доля серы, %, не более	1,0	1,0	1,0
Массовая доля мелочи (куски размером меньше 8 мм), %, не более	10,0	10,0	10,0
Действительная плотность после прокаливания при 1300°C в течение 5 ч, г/см ³	2,08-2,13	2,08-2,13	2,08-2,13
Массовая доля, %, не более:			
Кремния	-	-	0,04
Железа	-	-	0,05
Ванадия	-	-	0,012

Из табл. 3 следует, что, при незначительном снижении содержания серы вакуумный остаток из ярегской нефти может являться хорошим сырьем для получения высококачественного нефтяного кокса. Для снижения этого показателя до требуемых норм можно использовать способ, описанный в [8, 9]. Однако плотность предлагаемого сырья ниже плотности нефтепродуктов, указанных в табл. 4, а содержание асфальтенов практически одинаково, что подтверждает факт возможного использования вакуумного остатка из ярегской нефти в качестве исходного сырья для получения высококачественного кокса.

Учитывая, что сернистые нефти характеризуются низкой термической стабильностью, уже в интервале температур 250-300 °С при длительном нагревании становятся заметны процессы уплотнения и крекинга смол с образованием, главным образом, асфальтенов, а также разложение сераорганических соединений. При температурах 350-400 °С эти процессы идут весьма интенсивно. Кроме того, в процесс уплотнения и деструкции вовлекаются высокомолекулярные конденсированные ароматические углеводороды и более тяжелые сераорганические соединения. В результате получают тяжелые нефтяные остатки с высоким содержанием асфальтенов. Процесс карбонизации (первичные асфальтены – вторичные асфальтены – карбены – карбоиды – кокс) сопровождается уменьшением массы и объема молекул, упорядочением трехмерной структуры в направлении образования

столбчатой графитоподобной упаковки поликонденсированных гексагональных карбоциклических пластин [6].

Содержащиеся в ярегской нефти металлы (ванадий, никель и др.) при высокотемпературных процессах практически полностью переходят в конечный продукт – кокс. Вопрос извлечения металлов из структуры нефти и нефтяных остатков является важной задачей нефтепереработки [10].

Для этого в настоящее время используются различные современные методы [11, 12]:

– экстракционный (удаление металлов в составе смолисто-асфальтеновых веществ, отделяемых от нефтяного сырья с помощью коагулянтов);

– адсорбционный (выделение металлов из нефтяного сырья с помощью адсорбентов, дополняемое термообработкой);

– каталитический (разрушение металлосодержащих соединений в присутствии расщепляющего катализатора и осаждение металлов на нем);

– гидрогенизационный (разрушение металлосодержащих соединений гидрогенизационной переработкой и осаждение металлов на катализаторе);

– термический (термическое разрушение металлосодержащих соединений и концентрирование металлов в остатках термолиза, в коксе);

– комбинированный (разрушение металлосодержащих соединений гидрогенизационной переработкой без катализатора).

При исследовании содержания металлоорганических соединений в ярегской нефти и вакуумном остатке из нее, было определено следующее (табл. 5):

Таблица 5
Содержание металлов в ярегской нефти и ее вакуумном остатке

Содержание, ppm:	Ярегская нефть	Вакуумный остаток ярегской нефти
Сера	1,23	1,1857
Алюминий	0,007	0,0063
Кремний	0,007	0,008
Ванадий	0,016	0,032
Железо	0,0047	0,0092
Никель	0,0047	0,0102

При сравнении полученных результатов и требований по содержанию металлов в нефтяном коксе (см. табл. %) видно, что содержание кремния и железа в вакуумном остатке значительно ниже необходимых норм, в то время как значения ванадия выше.

Ввиду того, что макрочастицы асфальтенов наиболее богаты металлоорганическими микроэлементами, вопрос деасфальтизации и деметаллизации сырья коксования является наиболее актуальным для снижения концентрации ванадия, что, в свою очередь, приведет не только к получению высококачественного нефтяного кокса для алюминиевой промышленности, но и концентрата металлов с последующим выделением из него высококачественных компонентов.

Таким образом, на основании проведенных исследований была разработана принципиальная техноло-

гическая схема переработки тяжелой ярегской нефти (рис. 4) с целью получения высококачественного нефтяного кокса для алюминиевой промышленности, которая включает в себя первичную вакуумную перегонку нефти с последующей деасфальтизацией и деметаллизацией гудрона. Далее полученный деасфальтизат после предварительной гидроочистки может подвергаться процессу замедленного коксования, а выделенные асфальтены служить сырьем для последующего получения металлов и сырья процессов термодеструктивной переработки (термического крекинга, висбрекинга, пекования, коксования и окисления) или газификации.



Рис. 4. Схема переработки ярегской нефти

Исследования выполнены в рамках реализации гранта Российского научного фонда (проект № 15-17-00017).

Литература

1. **Ахметов, С.А.** Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: Учебное пособие. / С.А. Ахметов. СПб.: Недра, 2009 – 832 с.
2. ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные малосернистые».
3. **Эйгенсон, А.С.** Перспективы развития производства и применения нефтяного электродного кокса /

А.С. Эйгенсон, С.М. Слущкая, В.В. Фрязинов и др. // Сб. трудов Баш НИИ НП, вып. XIII «Проблемы развития производства электродного кокса». Уфа, 1975 г. – С. 7–13.

4. **Бойцова, А.А.** Изменение свойств тяжелой ярегской нефти под действием магнитных полей и СВЧ. / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева // Химическая технология №1, 2016 г., с. 14-18.

5. **Переверзев, А.Н.** Производство парафинов / А.Н. Переверзев, Н.Ф. Богданов, Ю.Н. Роцин – М., Химия. – 1973. – 224 с.

6. **Сергиенко, С.Р.** Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев // Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. – 269 с.

7. **Батуева, И.Ю.** Химия нефти. / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова. Л., Химия, 1984 – 360 с.

8. **Валявин, Г.Г.** Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Т.И. Габбасов, Т.И. Калимуллин // Территория нефтегаз, 2011 г. – №8. – с. 44-48.

9. Патент РФ №2079537 «Способ получения нефтяного кокса».

10. **Надиров, Н.К.** Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях / Н.К. Надиров, А.В. Котова, В.Ф. Камьянов // Алма-Ата, Наука, 1984 – 448 с.

11. **Ахметов, А.Ф.** Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков – основная проблема глубокой переработки нефти / **А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова** // Башкирский химический журнал, 2011. – №2, т. 18.

12. **Хаджиев, С.Н.** Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки / С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт. – М., Наука, 2012. – 222 с.

IMPORT-SUBSTITUTING TECHNOLOGY TO PRODUCE COKE WITH LOW CONTENT OF SULFUR

A.A. Boytsova, N.K. Kondrasheva, V.V. Vasilyev

The possibility of obtaining high-quality needle coke from heavy oil Yaregskoye field was investigated. Was made scheme for processing of this oil, including deasphalting process, hydrotreating, delayed coking, demetallization and thermdestructive processes or gasification. Research of physical and chemical properties and the hydrocarbon composition of oil and tar was done.

Keywords: heavy oil, yaregskay oil, needle coke, deasphalting demetallization, chemical composition, delayed coking.