

УДК 665.63766.048.5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА (ОБЗОР)

© 2016 г. В. М. Капустин, О. Ф. Глаголева

РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: ofprof@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2014 г.

Проанализировано состояние и развития процесса коксования нефтяных остатков в мире и в России, сделан акцент на увеличении роли этого процесса в решении задачи углубления переработки нефти. Приведены теоретические представления о термических превращениях тяжелого нефтяного сырья, о структуре основных коксогенов – асфальтенов, рассмотрены результаты исследований в области образования кокса как побочного и (в большей степени) как целевого продукта, дано понятие о моделях структуры кокса. Рассмотрены особенности процесса коксообразования в нефтяных остатках различного химического состава, способы регулирования термоустойчивости сырья, выхода и качества кокса путем различных внешних воздействий.

Ключевые слова: глубина переработки нефти, нефтяной кокс, тяжелое остаточное сырье, асфальтены, надмолекулярные структуры, устойчивость к расслоению на фазы, термические превращения, структура кокса.

DOI: 10.7868/S0028242116010032

Решение актуальной задачи углубления конверсии и повышения эффективности переработки нефти в нашей стране осложняется недостаточным количеством производственных мощностей по облагораживанию и переработке нефтяных остатков, а также изношенностью имеющихся основных фондов. По объему переработки нефти Россия за последние годы переместилась на третье место (после США и Китая), однако по уровню развития вторичных процессов переработки находится лишь в шестом десятке государств, имеющих нефтяную промышленность [1].

Основной вклад в повышение конверсии нефти призвана сыграть переработка тяжелого остаточного сырья и, в частности, коксование, которому в настоящее время во всем мире придается большое значение как по причине необходимости утилизации тяжелых остатков с получением максимального количества дистиллятов и последующего производства моторных топлив, так и для получения кокса заранее заданного качества для использования в различных отраслях промышленности. За последнее пятилетие мировые мощности установок коксования выросли с 2 до 13 млн баррелей в сутки. До 2011 г. по объему продаж нефтяного кокса лидировали США. Позже на первое место вышел Китай. Другими крупными производителями нефтяного кокса являются Венесуэла, Индия, Бразилия и Канада. По прогнозам BusinessStat в 2018 продажи нефтяного кокса в мире достигнут 180 млн т в год [2–4].

В странах с развитой нефтепереработкой мощности коксования сбалансированы с мощностями каталитического крекинга и гидрокрекинга, что обеспечивает практически безостаточную переработку нефти и позволяет существенно экономить сырую нефть.

В России в течение многих лет общий объем сырья коксовых установок держится на уровне примерно 6.5 млн т в год, что составляет лишь около 2% от мощности первичной переработки нефти. Поэтому потребности отечественной металлургии (в частности, алюминиевой) и других отраслей в коксе постоянно растут, и на сегодня объемы отечественного производства этого продукта не могут удовлетворить потребности экономики, кокс приходится импортировать. По этой причине объемы производства планируется повышать, и к 2020 г. удвоить. Низкосортные нефтяные коксы в мире широко используются в качестве топлива. Порошкообразный нефтяной кокс находит применение как топливо, в частности, в цементной промышленности. За рубежом в последние годы все более активно проводится сжигание кокса в котлах с циркулирующим кипящим слоем для производства тепловой энергии, однако в России топливный кокс не находит применения, что тормозит развитие процесса коксования.

В нашей стране в ближайшее время намечено строительство новых и реконструкция существующих установок коксования на следующих НПЗ

(в скобках приведены годовые мощности установок в млн т): Ачинский (1), Омский (2), Пермский (1.6), Салаватский (1), Нижнекамский (2). На Туапсинском и Московском НПЗ намечено строительство установок непрерывного коксования (флексикокинг) по 2 млн т в год [5].

Следует отметить, что имеющиеся в России производственные мощности процесса коксования не вносят существенного вклада в углубление переработки нефти в целом по стране, хотя коксование является одним из освоенных и экономичных процессов переработки тяжелого остаточного сырья. Известно, что именно те НПЗ, которые имеют в своем составе установки коксования, характеризуются величинами глубины переработки нефти, превышающими средний показатель по стране (71–72%), а именно: Уфанефтехим – 92%, Пермский – 85%, Омский – 84%, Волгоградский – 82%, Ново-Уфимский – и Ангарский – 78% [6].

В процессе коксования может перерабатываться тяжелое сырье с высоким содержанием серы и металлов. Однако для получения кокса как целевого продукта с заранее заданными свойствами сырье необходимо подбирать или специально готовить.

Кроме прямогонного остатка атмосферной перегонки нефти, а также остатка вакуумной перегонки на НПЗ образуется еще целый ряд остатков и тяжелых фракций: крекинг-остатки, тяжелые газойли, смолы пиролиза, асфальт деасфальтизации гудрона, экстракты масляного производства и др. Все эти продукты (некоторые из них являются побочными) представляют собой сложное в технологическом смысле сырье. Такие виды сырья отличаются ярко выраженной склонностью к физическим межмолекулярным взаимодействиям, что обусловлено повышенной концентрацией смолисто-асфальтеновых веществ, высокой коксуемостью, высоким содержанием серы, азота, тяжелых металлов. Кроме того – это высоковязкие свобододисперсные, а иногда структурированные связно-дисперсные системы. Все это требует научного подхода к переработке таких систем и проблеме их смешения для использования в качестве исходного сырья и(или) товарной продукции. В частности весьма серьезным является вопрос о создании стабильных композиций как исходного сырья, так и получаемых продуктов, устойчивых к расслоению на фазы, к повышенному коксоотложению в трубах нагревательной аппаратуры, к закоксовыванию и отравлению катализаторов и т.п.

Разработка способов воздействия на степень дисперсности тяжелых видов сырья, а, следовательно, на их макросвойства (устойчивость к расслоению, структурно-механические (реологические) и другие свойства открывает возможность влиять на физико-химические процессы терми-

ческих и термо-каталитических превращений при переработке нефтяных остатков. Воздействуя на степень дисперсности, можно управлять выходом и качеством образующихся продуктов [12]. Большой проблемой является опасность закоксовывания труб нагревательной аппаратуры при переработке такого сырья. Но наряду с задачей подавления коксоотложений существует и задача управления процессами образования кокса определенной структуры с целью получения углеродистого продукта с заранее заданными свойствами.

Коксование позволяет не только получать ценный продукт – кокс, востребованный во многих отраслях промышленности, но реализовать целый ряд технологий, которые обеспечивают широкое применение этого процесса в производстве моторных топлив, улучшения и экологической обстановки и санитарных условий НПЗ. Процесс коксования является мощным «санитаром» на НПЗ. Образующиеся нефтешламы и другие отходы перерабатываются на установках замедленного коксования с получением топливного кокса. При использовании нефтяного кокса в качестве энергетического топлива резко снижается загрязнение окружающей среды. Например, при сжигании 6 млн т топочного мазута с содержанием серы 3 мас. % в окружающую среду выбрасывается 180 тыс. т в год серы в виде сернистых соединений. При коксовании такого же количества мазута образуется около 700 тыс. т в год нефтяного кокса с содержанием серы 3.5 мас. %, при сжигании которого образуется 49 тыс. т в год серы в виде сернистых соединений, что значительно ниже объема выбросов в окружающую среду при сжигании мазута. Это обстоятельство используется заводами, и многие строят собственные энергетические установки, используя кокс в качестве топлива. В США около 30 тепловых электростанций переведено на сжигание нефтяного кокса в смеси с каменным углем, что полностью решает проблему сбыта нефтяного кокса, гарантирует круглогодичную бесперебойную работу заводов. Кроме того, кокс может храниться довольно длительное время, проблема его вывоза не столь актуальна по сравнению с вывозом мазута.

Процесс коксования может рассматриваться как процесс деасфальтизации и деметаллизации нефтяных остатков. Если исходное сырье имеет коксуемость 25–30%, то продукты коксования – не более 0.3–0.55%. При исходном содержании металлов в сырье до 300 ppm в продуктах коксования этот показатель не превышает 35 ppm, то есть практически все металлы переходят в кокс и могут быть извлечены из коксовой золы по имеющимся и используемым в некоторых странах технологиям.

При исходном содержании металлов в сырье до 300 ppm в продуктах коксования этот показатель не превышает 35 ppm, то есть практически

все металлы переходят в кокс и могут быть извлечены из коксовой золы по имеющимся и используемым в некоторых странах технологиям [13].

Большой вклад в разработку научных основ, освоение и развитие технологии термического крекинга индивидуальных углеводородов и нефтяных остатков, а также промышленного процесса коксования и прокаливания кокса внесли отечественные ученые М.Д. Тиличев, А.Н. Саханов, С.Н. Обрядчиков, А.Ф. Красюков, М.Е. Левинтер, Е.В. Смидович, З.И. Сюняев, Р.Н. Гимаев, Р.З. Магарил и др. В мировой науке с момента зарождения термических процессов большое внимание уделялось изучению превращения индивидуальных углеводородов и гетероатомных соединений, их смесей, а также проблеме получения кокса заданной структуры. В 60–70-е годы прошлого века большой вклад в разработку научных основ формирования кокса различной структуры и изучения мезофазных превращений внесли ученые Великобритании и Японии [14, 15].

Особенности термических превращений высокомолекулярных соединений нефти. Роль асфальтенов в физико-химических превращениях в процессе карбонизации сырья

Термолиз тяжелого нефтяного сырья – сложный физико-химический процесс, представляющий собой совокупность параллельных и параллельно-последовательных реакций и фазовых превращений. В результате собственно крекинга образуется целая гамма продуктов, более легких, чем исходное сырье, а реакции уплотнения, конденсации приводят к образованию углеродистого продукта – кокса.

Основными коксогенами сырья являются смолисто-асфальтеновые вещества. Образование кокса при термическом разложении углеводородов в жидкой фазе проходит через несколько последовательных стадий, приводящих в конечном итоге к продукту, практически лишенному водорода – коксу. Образующиеся промежуточные асфальтены в значительной степени отличаются от природных (нативных) асфальтенов, а именно – имеют существенно более низкую молекулярную массу, большую степень конденсации ароматических структур, менее растворимы в нормальных алканах, характеризуются наличием двойных связей [15]. Кроме того, нативные асфальтены имеют значительно больше алифатического углерода. Эти различия в строении природных и вторичных асфальтенов отражаются на кинетике реакций поликонденсации, на выходе, структуре и свойствах образующегося кокса. Отметим полидисперсность асфальтенов [16], что также в значительной степени сказывается на формировании конечного продукта – кокса.

Непосредственно переходить в кокс могут только относительно высокомолекулярные вещества, способные давать сшитый полимер через стадию образования продуктов конденсации, имеющих развитую систему сопряженных π -связей. Большинство ученых склоняется к мнению, что конденсация асфальтенов, при которой начинается коксообразование, соответствует концентрации, при которой начинается выделение фазы асфальтенов с последующим интенсивным коксообразованием [16, 17].

Асфальтены в большей или меньшей степени (в зависимости от состава дисперсионной среды и внешних факторов) диспергированы в сплошной углеводородной фазе с помощью смол и полициклических ароматических углеводородов.

Ряд исследователей проводил моделирование структур асфальтеновых молекул по исходным данным, полученным на основании спектрального и элементного анализа, а также на значении средней молекулярной массы, с использованием метода компьютерного моделирования силового поля молекулы [18]. Исследование асфальтенов, выделенных из остатка выше 510°C одной из венесуэльских нефтей, позволило установить структуру асфальтеновых молекул, которая содержит конденсированные ароматические ядра в центре с небольшим числом насыщенных колец и короткими боковыми заместителями. Такая модель получила название “континентальной” [19].

Другой тип структуры асфальтеновой молекулы был предложен авторами [20] при исследовании асфальтенов, осажденных из битумов Атабаски (Канада). Согласно полученным данным, молекула этих асфальтенов состоит из небольших ароматических кластеров, соединенных метиленовыми, сульфидными, сложно-эфирными и кислородными мостиками. Периферийные заместители включают неразветвленные и разветвленные алифатические группы, гидроксильные, карбоксильные группы и др. Подобные структуры асфальтеновых молекул получили название “архипелага”.

Предложенные модели основаны на результатах изучения природных асфальтенов, которые содержатся в остаточном прямогонном нефтяном сырье, полученном из нефтей конкретных месторождений. Однако трудно распространить эти сведения на все асфальтены без учета методик их выделения, исходной нефтяной системы, из которой они выделены и др.

При крекинге как остаточного, так и дистиллятного сырья образуются асфальтены вторичного происхождения, значительно отличающиеся от природных. Молекулярная масса их ниже по сравнению с природными, и тем ниже, чем глубже протекал крекинг. Так, для одного и того же сырья (смесь татарских нефтей) асфальтены, содержащиеся в мазуте, имели молекулярную массу ~2500, а

асфальтены, содержащиеся в остатке после неглубокого крекинга гудрона, всего 1300. Асфальтены, выделенные из смол пиролиза, в зависимости от жесткости процесса, имели еще меньшую молекулярную массу (330–380) [21]. Пониженная по сравнению с природными молекулярная масса вторичных асфальтенов объясняется менее сложными составом и структурой их молекул. Более высокое содержание углерода в асфальтенах вторичного происхождения свидетельствует о значительном преобладании в них ароматических структур и о малом содержании боковых алкильных цепочек. В любом случае асфальтены как самые высокомолекулярные соединения нефти и нефтяных остатков являются причиной формирования нефтяных дисперсных систем уже при обычных комнатных температурах. Асфальтены вследствие множественных межмолекулярных взаимодействий образуют агрегаты с размерами до нескольких десятков нанометров. Нефтяные дисперсные системы, содержащие такие агрегаты, можно отнести к объектам супрамолекулярной химии.

В работах [16, 21–23], посвященных изучению агрегации асфальтенов в модельных и природных нефтяных системах и исследованию фазового поведения нефтей в широком диапазоне температур и давлений, получена зависимость дипольного момента асфальтенового кластера от его массы (количества составляющих его наноагрегатов), предложен показатель коллоидной стабильности нефтей, учитывающий их компонентный состав.

Несмотря на прогресс в изучении строения и взаимодействия асфальтеновых молекул, по мнению авторов работы [18], современных знаний недостаточно для управления фазовым поведением асфальтенов. Тем не менее на основе имеющихся данных по влиянию внешних воздействий (добавок, присадок, смешением сырьевых и продуктовых потоков, ультразвука, магнитных, электрических полей и т.п.) на макросвойства асфальтен-содержащих нефтяных дисперсных систем можно ускорять или замедлять процессы осаждения асфальтенов, образования асфальто-смолисто-парафиновых отложений, а также процессы коксообразования в нефтяном сырье при его нагреве. С помощью различных факторов можно влиять на кинетику зарождения и роста мезофазы при нагреве нефтяного сырья.

Поскольку асфальтены в большой степени имеют ароматическую природу, то и растворимость их в ароматизированной среде можно повысить, диспергируя асфальтеновые надмолекулярные структуры. И, наоборот, с целью их осаждения используют нормальные алканы. Таким образом, поведение агрегатов асфальтенов в значительной степени зависит от состава и свойств дисперсионной среды.

Очень важной проблемой в технологии переработки нефти и нефтяных остатков, а также в

приготовлении товарных нефтепродуктов путем смешения различных компонентов является стабильность (устойчивость, или совместимость) углеводородных смесей. На нерастворимости асфальтенов в нормальных алканах основан процесс пропановой (или бутановой, бензиновой) деасфальтизации гудрона. В парафинистой лиофобной дисперсионной среде асфальтеновые частицы дисперсной фазы коагулируют, образуют флоккулы, которые выпадают в виде рыхлого осадка. Происходит фазовое расслоение системы. При нагреве асфальтен-содержащего сырья, особенно в парафинистой среде, неустойчивость системы влечет за собой закоксовывание змеевиков печи и других аппаратов технологических установок. При выделении асфальтенов из раствора в случае “плохого” растворителя в парафинистой дисперсионной среде образование кокса ускоряется.

Уменьшение коксообразования в трубах печи коксовой установки может быть достигнуто повышением коэффициента рециркуляции, добавлением высокоароматизированных продуктов (экстрактов маслблока, остатков смолы пиролиза и др.). Эффект добавления таких продуктов может объясняться как их высокой термической стабильностью, так и диспергированием асфальтеновых надмолекулярных структур [12–14].

Высокие требования предъявляются к стабильности сырья термических и термокаталитических процессов, сырья для производства технического углерода, нефтяного кокса, а также к продуктам нефтепереработки, например, таким как крекинг- и висбрекинг-остатки, используемым как бункерное, котельное, печное топливо. Конечная температура нагрева остаточного сырья в печи висбрекинга и коксования не должна превышать определенного максимально допустимого значения, выше которого происходит забивание труб печи коксом. Также следует отметить, что получаемый на установках висбрекинга топочный мазут нестабилен, что приводит к закоксовыванию топливных форсунок в процессе их эксплуатации. Стабильность также весьма важна при получении многоступенчатого-сверхтонкораспыленного остаточного топлива (MSAR), водобитумных, парафиновых эмульсий и пр. [24–26].

В многочисленных работах [12, 14] показано, что введение ароматических компонентов в нефтяной остаток (в определенной концентрации) позволяет диспергировать систему, обеспечивая технологичность остаточного сырья, подвергаемого нагреву в трубчатой печи, за счет снижения коксоотложения. Это в свою очередь увеличивает время непрерывной работы печи и соответственно установки в целом.

Использование ультразвука определенной частоты, магнитного поля, электроимпульсное и другие виды воздействий также могут способ-

ствовать диспергированию структурных единиц в нефтяных дисперсных системах [27–32].

Большие возможности в регулировании устойчивости нефтяных систем открываются при использовании различных поверхностно-активных веществ, присадок, которые уже в малых концентрациях значительно изменяют свойства нефтяной дисперсной системы [33, 34].

Ряд исследований посвящен влиянию твердых добавок — измельченных частиц кокса, торфа, отработанных катализаторов, отходов обогащения руд и др. на процессы коксообразования. В этом случае при нагреве сырья кокс откладывается на поверхности частиц твердой фазы, которая выносятся из печи вместе с жидким потоком, что уменьшает закоксовывание змеевика и влияет на структуру получаемого кокса. Кроме того, при термодеструкции органоминеральных добавок образуются соединения — доноры водорода, которые насыщают непредельные углеводороды и к тому же могут способствовать снижению содержания серы в коксе [35, 36].

Определение и регулирование кинетической устойчивости необходимо для оценки склонности асфальтен-содержащих нефтепродуктов к расслоению на фазы при хранении (задача повышения устойчивости) или при деасфальтизации гудрона (напротив, задача понижения устойчивости). Существенное значение имеет определение устойчивости в условиях температур крекинга, при которых происходит непрерывное изменение состава нефтяного сырья, накопление вторичных асфальтенов. Критерием высокотемпературной устойчивости (или термоустойчивости) сырья может служить время до начала образования твердых сажеобразных частиц — карбонидов, появление которых в системе совпадает с началом интенсивной коагуляции асфальтенов и выделением их в отдельную фазу. Этот момент фиксируется при определенной для данного сырья минимальной допустимой стабильной температуре продуктов на выходе из реактора, которая достигается по мере закоксовывания последнего. Таким образом, термоустойчивость сырья тем выше, чем выше минимальная стабильная температура.

Важно подчеркнуть, что повышая фактор устойчивости по асфальтенам (отражающий склонность асфальтенов к осаждению, определяемый по соотношению концентрации асфальтенов в верхнем и нижнем слое образца) при комнатной температуре, можно повысить и термоустойчивость сырья, то есть допустимую температуру нагрева без заметного коксообразования. Повышая коллоидную устойчивость сырья различными приемами, можно в значительной степени снизить коксообразование на поверхности нагревательной аппаратуры. Устойчивое к расслоению (однородное) сырье дает кокс более упорядоченной струк-

туры и более однородный по своим физическим свойствам по всему объему коксового слоя в реакторе установки замедленного коксования.

Особенности структуры, свойств и способов получения коксов различного назначения

При выборе способа (технологии) коксования необходимо учитывать цель процесса: если целевым продуктом является кокс, выбирают периодическое или замедленное (полунепрерывное) коксование. В настоящее время в большинстве стран используется хорошо изученная технология замедленного коксования, так как это основной процесс производства крупнотоннажного кускового кокса для металлургии. В этой технологии особое внимание уделяется качеству сырья. Наиболее подходящим сырьем для такого производства являются остатки вторичного происхождения (дистиллятный крекинг-остаток, тяжелый газойль каталитического крекинга, смола пиролиза). При использовании в качестве сырья прямогонного вакуумного остатка (гудрона) предпочтение отдается остаткам малосернистых нефтей. Использование технологии замедленного коксования способствует решению и задачи углубления переработки нефти, так как не только позволяет получить компоненты моторных топлив (после их облагораживания), но и пополняет ресурсы сырья таких процессов, как каталитический крекинг и гидрокрекинг.

Если основной целью коксования является углубление переработки нефти, а не получение коксов с заданными свойствами, следует остановиться на непрерывном коксовании. Наибольший эффект по выходу дистиллятов достигается при использовании непрерывного коксования в кипящем слое кокса-теплоносителя (Fluidcoking) или при использовании аналогичного процесса, но с присоединением стадии газификации кокса (Flexicoking). В последнем случае выход кокса может быть сведен практически к нулю, что обеспечивает безостаточную переработку нефти. В процессах непрерывного коксования кокс является побочным продуктом, поэтому в этом случае лучше использовать остатки сернистых и высокосернистых нефтей с высоким содержанием металлов [37].

Электродный кокс, получаемый на установках замедленного коксования, должен соответствовать определенным показателям содержания серы, металлов, летучих веществ, иметь определенную структуру, а также гранулометрический состав для приготовления шихты и взаимодействия с пеком-связующим (на чем основано приготовление анодов и электродов или других изделий на основе кокса).

Полученные на установках замедленного коксования коксы подвергаются специальной стадии прокаливания (высокотемпературной обработке

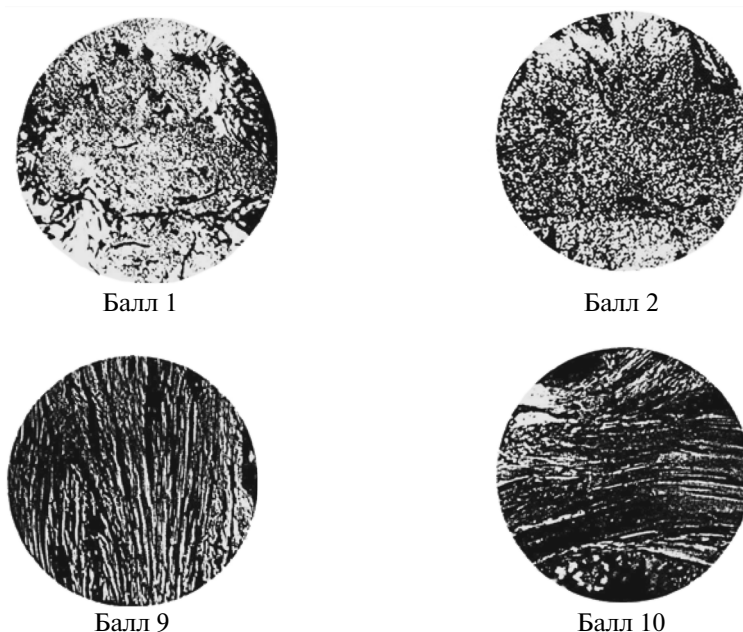


Рис. 1. Срезы различных видов коксов, сделанные при увеличении 100, и оценка их структур по 10-балльной шкале.

при 1000–1300°C) для удаления летучих соединений, при этом несколько снижается содержание серы и упорядочивается структура кокса. Высокотемпературная обработка углеродистых материалов при 2300–3000°C (графитирование) – необходимый этап получения основы для изготовления электродной продукции.

Подготовленность нефтяных коксов к графитированию оценивается по степени упорядоченности структуры (текстуры) по ГОСТ 26132-84. Коксы различаются по структуре, которая оценивается по 10-балльной шкале: чем ближе структура кокса к идеально анизотропной – игольчатой, тем выше балл (рис. 1), тем лучше графитируется кокс.

Структуры изотропных коксов с “жесткими” поперечными связями (сферолитовая, точечная структура) оцениваются ближе к единице (1 и 2 балла). Такие коксы вырабатывают из сырья с высоким содержанием углерода, с определенной структурой и расположением ароматических колец, например из тяжелой смолы пиролиза, содержащей твердые сажеобразные частицы – карбоиды [38].

В отличие от них анизотропные коксы (рис. 1, баллы 9 и 10) характеризуются высокой подвижностью слоев в кристаллах кокса во время прокаливания, что достигается в частности низкой концентрацией кислорода, серы и других примесей. Такие коксы иногда называют “мягкими”.

Коксы для производства токопроводящей электродной продукции (особенно графитированных электродов дуговых печей в сталеплавильной промышленности) должны обладать лучшей графити-

руемостью, чем коксы для производства углеродных конструкционных материалов. В первом случае наиболее предпочтительным является кокс анизотропной структуры, в идеале – игольчатый (для электродов большого сечения), во втором – изотропной, точечной (или сферолитовой) структуры, обладающий большей механической прочностью. Между этими крайними значениями структурных особенностей располагаются коксы смешанной, губчатой структуры (рядовые коксы).

Для производства анизотропного (в идеале игольчатого) кокса необходимо использовать только специально подготовленное сырье – малосернистое, с низким содержанием металлов, высокоароматизованное с определенной регулярной структурой ароматических углеводородов такие как дистиллятные крекинг-остатки, декантированный газойль каталитического крекинга с предварительной гидроочисткой сырья и др.

Сырье для кокса анизотропной структуры должно быть не только высокоароматизованным, низкосернистым и не иметь в своем составе тяжелых металлов, но и содержать конденсированные ароматические молекулы с короткими боковыми радикалами. Такими видами сырья являются, например, дистиллятные крекинг-остатки, декантированные (отделенные от катализаторной пыли) тяжелые газойли каталитического крекинга. Благоприятная молекулярная структура сырья способствует формированию совершенной гексагональной углеродной сетки, близкой к структуре графита [39].

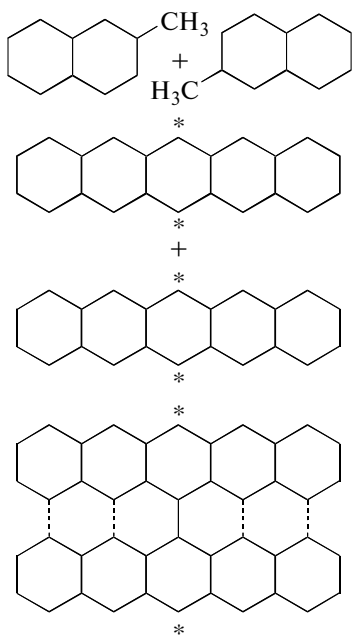


Рис. 2. Стадии формирования молекулярной структуры сырья.

Длинные алкильные цепи алкил-ароматических углеводородов сырья препятствуют образованию упорядоченной решетки кокса. Напротив, формированию анизотропной структуры кокса способствуют би- и трициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями (рис. 2). Такие углеводороды содействуют формированию жидкокристаллической фазы – мезофазы, образование и рост которой в дисперсионной среде является предпосылкой будущей упорядоченной (в идеале игольчатой) структуры кокса.

Таким образом, для получения высокого выхода кокса определенной заданной структуры, обеспечивающей хорошие механические, тепловые и другие физические свойства, требуемые в соответствующей области потребления кокса, необходимо иметь не только высокое соотношение С/Н в сырье коксования, но и упорядоченную молекулярную структуру ароматических углеводородов, а также отсутствие гетероатомов и твердых частиц – карбидов.

Проблема получения кокса с определенными физико-химическими и механическими свойствами весьма актуальна, так как кокс является основой для изготовления углеродной продукции различного назначения. При этом в зависимости от области применения требуются подчас диаметрально противоположные свойства кокса. Так, для изготовления электродов, используемых при выплавке стали, нужен кокс анизотропной (игольчатой) структуры, а для конструкционных графитовых изделий, напротив, изотропный кокс точечной

(или сферолитовой) структуры. Для изготовления анодов, используемых при получении алюминия из глинозема (это наиболее обширная область потребления кокса), применяют кокс промежуточной структуры. Требования ко всем этим коксам существенно различаются [40, 41].

Исследование эталонных образцов кокса (сырых и прокаленных) с известными техническими характеристиками (таблица) [42], полученных из разного сырья и по разной технологии, показали, что особо ценный игольчатый кокс (образец 6) отличается высокой истинной (действительной) плотностью – 2.14 г/см³. Коксы же изотропной структуры (образцы 3 и 4) имеют низкое значение плотности (2.04–2.05 г/см³). Действительная плотность кокса связана и с его электрическими свойствами: с увеличением плотности углеродистого вещества снижается его удельное электросопротивление (растет его электропроводность), что очень важно для производства токопроводящей продукции.

Электропроводность углерода и углеродистых материалов аналогична электропроводности полупроводников. Подвижность носителей тока в полупроводниках возрастает при переходе от аморфного состояния к кристаллическому (что происходит в процессе прокалки кокса). Поскольку качественный кокс главным образом применяют в производстве токопроводящей продукции, его электрические и теплофизические свойства являются наиболее важными. Для оценки электрических и теплофизических свойств используют различные методы, описанные, например, в монографиях А.Ф. Красюкова и З.И. Сюняева [43, 44], а также такие методы исследования тяжелых остатков и углеродистых продуктов как термогравиметрический анализ и дифференциальный термический анализ) или дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [45].

Для исследованных образцов коксов наблюдалось закономерное смещение кривых ДСК в сторону высоких температур по мере увеличения в составе образца высокотемпературных форм углеродистого материала. Из сырых коксов наиболее устойчивым является КНПС изотропной структуры, что связано с исходным сырьем (смолой пиролиза жесткого режима). Очевидно, смола пиролиза, обогащенная ароматическими компонентами и твердыми частицами (карбоидами), дает кокс с высоким содержанием конденсированных структур даже без высокотемпературной прокалки материала.

Представляет интерес сопоставить термические свойства коксов с другими их физическими свойствами, например, электропроводностью. Следует ожидать наличия корреляции между структурными особенностями (компонентным составом) коксов и величиной их электропроводности, которая должна возрастать по мере увели-

Физико-химические характеристики образцов коксов

№ образца	Коксы	Действительная плотность, г/см ³	Выход летучих, мас. %
1	Кокс замедленного коксования КЗ 0-25 (сырой)	2.12	6.15
2	Кокс замедленного коксования анодный КЗА (сырой)	2.12	7.70
3	Кокс нефтяной пиролизный специальный КНПС (сырой)	2.05	3.65
4	Сланцевый изотропный (сырой)	2.04	10.60
5	Пековый прокаленный	2.07	0.07
6	Анизотропный (игольчатый) прокаленный	2.14	—

чения содержания в коксовом материале графита, удельная электропроводность которого весьма велика (приближается к таковой для металлов). Чрезвычайно высокая чувствительность электропроводности к компонентному составу делает этот метод незаменимым при контроле качественных показателей коксов и режимов их изготовления. Подобные исследования дают более детальное представление о составе кокса, что важно как в научном, так и практическом плане.

Для изучения физико-химических аспектов процесса карбонизации и их влияния на структуру кокса использовался специальный вискозиметр [46], с помощью которого измерялось время потери пластичности коксуемой массы, то есть время возрастания напряжения сдвига от минимального (4 Па) до максимального значения (80 Па), когда система практически полностью теряет подвижность в процессе нагрева и карбонизации сырья. Чем больше это время, тем более упорядочивается структура конечного продукта – кокса за счет формирования и роста жидкокристаллической фазы (мезофазы).

Известно, что зачастую для целого ряда процессов (в том числе и для процесса коксования) используются сырьевые смеси. На НПЗ также поступают обычно смеси нефтей в неконтролируемом соотношении.

Принцип компаундирования нефтей и сырьевых потоков различных технологических процессов широко используется в технологии переработки нефти. Смеси представляют собой сложные системы, соотношение компонентов в которых в значительной степени влияет на баланс сил межмолекулярного взаимодействия, а также на результаты физических и физико-химических процессов их переработки.

Все реальные сложные системы находятся в равновесном состоянии или стремятся к равновесию (в тех условиях, в которых они существуют). Обычно расчет состава продуктов переработки

нефти ведется, исходя из условий равновесия при определенных температурах и давлении. Исходные системы обладают минимумом свободной энергии. Если в систему вводятся добавки, осуществляется смешение с другими компонентами или на систему оказывают какое-либо другое воздействие, то в большинстве случаев она выходит из равновесного состояния и уже не обладает минимумом свободной энергии, а характеризуется определенным ее избытком, то есть переходит в активное состояние.

На основе большого экспериментального материала было выявлено, что смеси нефтей, различных по фракционному и химическому составу, смеси нефти с газоконденсатами и другие компаунды проявляют неаддитивное изменение свойств в зависимости от соотношения компонентов, а также нелинейное поведение в процессах прямой перегонки, коксования, каталитического крекинга и др. [12, 46–49].

Промышленные установки коксования в большинстве случаев используют смеси нефтяных остатков и тяжелых фракций. Основу такой смеси составляют остатки вакуумной перегонки (гудроны). К ним могут добавляться другие компоненты, имеющиеся в распоряжении данного НПЗ. Однако необходимо учитывать влияние этих компонентов на кинетику карбонизации, на выход и качество кокса, обеспечивая оптимальное соотношение компонентов, способное дать синергетический эффект как с точки зрения снижения коксоотложений в нагревательной печи, так и в части выхода и физико-химических, физических, прочностных и других характеристик кокса.

Подбор и подготовка сырья для получения кокса игольчатой структуры

Регулировать выход и структуру кокса можно путем подбора соответствующих компонентов сырья и их оптимального соотношения. Так, на основе

реологических исследований смесей гудрона с дистиллятным крекинг-остатком (ДКО), получаемым специально для производства кокса анизотропной структуры, было показано, что использование принципа смешения позволяет экономить дефицитное дистиллятное сырье и получать кокс улучшенной структуры. Коксование в лабораторных условиях смесей гудрона с ДКО показало, что смесь, содержащая равное количество указанных компонентов, обладает максимальным значением времени потери пластичности, а полученный кокс обладает наилучшими рентгеноструктурными параметрами и имеет максимальную величину истинной (действительной) плотности, что свидетельствует о повышении степени упорядоченности его структуры по сравнению с коксом из исходных компонентов [50].

В справочнике [51] перечисляются основные виды сырья, пригодного для получения игольчатого кокса. Содержание ароматических углеводородов в сырье должно быть не менее 60 об. %, содержание серы — менее 1 мас. %, при этом величина коксемости должна быть менее 10 мас. %.

Согласно [51], для производства игольчатого кокса пригодны следующие виды сырья: остатки термического крекинга гудрона, декантированные газойли (декантойл) — тяжелая часть газойля FCC после отстоя катализаторной пыли, термически крекированный декантойл, пиролизные смолы, тяжелая пиролизная смола, термически крекированная пиролизная смола, экстракты масел, термически крекированные газойли коксования. Также могут применяться синергетические смеси: декантойл—пиролизная смола, декантойл—пиролизная смола—вакуумный остаток, декантойл—термический остаток, декантойл—термический остаток—вакуумный остаток, термически крекированный вакуумный газойль—газойль коксования, термический остаток—пиролизная смола, пиролизная смола—гидроочищенный газойль каталитического крекинга. Следует отметить, что в работе [51] подчеркивается возможность создания синергетических смесей, которые дают наилучшие результаты при их использовании. Это объясняется взаимодействием смешиваемых компонентов не просто как арифметической суммы этих составляющих, а взаимовлияющих и проявляющих при оптимальном соотношении экстремальные возможности для формирования определенной структуры кокса в соответствии с изменением баланса сил межмолекулярных взаимодействий внутри нефтяной дисперсной системы. Это дает возможность путем соответствующей подготовки сырья влиять на выход и структуру кокса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все вышесказанное свидетельствует, что процесс коксования является незаменимым как для

углубления переработки нефти, особенно в сочетании с процессами каталитического крекинга, гидрокрекинга, деасфальтизации, так и для обеспечения коксом заданного качества цветной и черной металлургии и других стратегически важных отраслей промышленности. Однако при выполнении задачи получения кокса с заданными свойствами и определенной кристаллической структурой следует учитывать особенности состава и свойств исходного сырья, а именно не только содержание, но и регулярное расположение ароматических колец в полициклических структурах, отсутствие гетероатомов, сравнительно невысокую коксемость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Левинбук М.И., Котов В.Н.* // Мир нефтепродуктов. 2015. № 2. С. 4.
2. Анализ мирового рынка нефтяного кокса в 2009–2013 гг. и прогноз на 2018 г. // Отчет BusinessStat от 18.02.2014.
3. *Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В.* // Мир нефтепродуктов. 2011. № 6. С. 22.
4. *Special Report* // Oil & Gas. 2008. № 10. С. 58.
5. *Капустин В.М.* Доклад. Материалы 14-й конференции по технологиям нефтепереработки России и стран СНГ ВВТС 2014. 10–11 сентября 2014 г.
6. *Фокин В.П., Беляев Н.А.* // Мир нефтепродуктов. 2011. № 2. С. 10.
7. *Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З.* Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 224 с.
8. *Унгер Л.Г., Андреева Л.Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск.: Наука, СО РАН, 1995. 192 с.
9. *Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979. 269 с.
10. *Капустин В.М., Гуреев А.А.* Технология переработки нефти. Ч. 2. Деструктивные процессы. М.: Химия, КолосС. 2007. 334 с.
11. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ. 1980. 179 с.
12. *Сафиева Р.З.* Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия, 1998. 447 с.
13. *Смидович Е.В.* Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. М.: ИД Альянс, 2011. 328 с.
14. *Brooks J.D., Taylor G.H.* // Nature. 1965. № 4985. P. 697
15. *Isao M., Yozo K., Yasuhiro N., Takashi O.* // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1986. № 2. P. 198.
16. *Магарил Р.З.* Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. М.: Химия, 1973. 144 с.
17. *Левинтер М.Х.* Химизм и кинетика реакций уплотнения в деструктивных термических и каталитиче-

- ских процессах. Дисс. д.т.н. М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. 1967. 268 с.
18. *Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В.* // Успехи химии. 2011. № 80 (10) С. 1034.
 19. *Rogel E.* // Colloid Surf. 1995. № 104. P. 85.
 20. *Strausz O.P., Mojelsky T.W., Lown E.M.* // Fuel. 1992. № 71. P. 1355.
 21. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с.
 22. *Syunyaev R.Z., Likhatsky V.V.* // Energy and Fuels. 2010. № 24. P. 2233.
 23. *Safieva J.O., Likhatsky V.V., Filatov V.V., Syunyaev R.Z.* // Energy and Fuels. 2010. № 24. P. 2266.
 24. *Доменичи В.Е., Сиэли Г.М.* // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 1. С. 39.
 25. *Карпеко Ф.В., Гуреев А.А.* Битумные эмульсии. Основы физико-химической технологии производства и применения. М.: АОЗТ "Интерасфалы", 1998. 191 с.
 26. *Махин Д.Ю., Капустин В.М.* // Промышленный сервис. 2011. № 4. С. 10.
 27. *Клокова Т.П., Володин Ю.А., Глаголева О.Ф.* // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 32.
 28. *Пивоварова Н.А.* Интенсификация процессов переработки углеводородного сырья воздействием постоянного магнитного поля. Дисс. уч. ст. д.т.н. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 2005. 352 с.
 29. *Григорьев А.Л., Десятов А.В., Корба О.И.* // Мир нефтепродуктов. 2010. № 8. С. 16.
 30. *Галиев Р.Г., Луганский А.И., Мороз И.В.* // Мир нефтепродуктов. 2008. № 7. С. 16.
 31. *Бибарцева Е.Р., Горбунова Б.В., Гуреев А.А.* // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 6. С. 16.
 32. *Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н.* // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 5. С. 33.
 33. *Клокова Т.П., Глаголева О.Ф., Матвеева Н.К., Володин Ю.А.* // Химия и технология топлив и масел. 1997. № 1. С. 20.
 34. *Казакова Л.П.* Твердые углеводороды нефти. М.: Химия. 1986. 176 с.
 35. *Глаголева О.Ф., Смидович Е.В., Янсон Е.Ф.* // Химия и технология топлив и масел. 1978. № 9. С. 27.
 36. *Гольмисарян Т.Г., Горлов Е.Г., Горлова С.Е.* // Наука и технология углеводородов. 2000. № 1. С. 13.
 37. *Глаголева О.Ф.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 1. С. 18.
 38. *Сабаненков С.А., Рабинович И.С., Селиверстов М.Н.* Производство, свойства и применение нефтяного пиролизного кокса. М.: ЦНИИНефтехим, 1989. 106 с.
 39. *Рогачев С.Г., Хайбуллин А.А.* Влияние молекулярной структуры сырья на показатели процесса коксования и качество нефтяного кокса. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 52 с.
 40. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. / Под ред. В.М. Школьников. М.: Изд. центр "Техинформ", 1999. 499 с.
 41. Горючие, смазочные материалы. Энциклопедический толковый словарь-справочник / Под ред. В.М. Школьников. М.: Изд. центр "Техинформ", 2007. 736 с.
 42. *Шишкин Ю.Л., Глаголева О.Ф., Ковальчук Р.С.* // Нефть и газ (Известия ВУЗов). 2009. № 2. С. 86.
 43. *Красюков А.Ф.* Нефтяной кокс. М.: Химия. 1966. 263 с.
 44. *Сюняев З.И.* Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973. 295 с.
 45. *Шишкин Ю.Л.* // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 4. С. 48.
 46. Технологии нефти и газа: научно-технологический журнал. М: Изд-во РГУ Нефти и Газ. 2010. № 6. С. 58.
 47. *Глаголева О.Ф., Рогачев С.Г.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 4. С. 10.
 48. *Капустин В.М.* Технология переработки нефти. В 4-х частях. Ч. 1. Первичная переработка нефти. М.: КолосС., 2012. 456 с.
 49. *Капустин В.М., Сюняев З.И.* Дисперсное состояние в каталитических системах нефтепереработки. М.: Химия. 1992. 160 с.
 50. *Сюняев З.И.* Нефтяной углерод. М.: Наука. 1979. 271 с.
 51. *Мейерс Р.А.* Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. / Под ред. Глаголевой О.Ф., Лыкова О.П.. СПб.: ЦОП "Профессия", 2011. 944 с.