

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСТАТКОВ ГИДРООЖИЖЕНИЯ УГЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО КОКСА

Хухрин Е.А., Ризванов И.В., Запорин В.П., Валявин Г.Г., Ахметов А.Ф.

Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

ООО «Алитер-Акси»

193230, Санкт-Петербург, ул. Дыбенко, д.7, khukhrin@aliter.spb.ru

Проблема производства высококачественного анодного кокса для алюминиевой промышленности стоит сейчас очень остро. Так, например, после объединения ведущих российских компаний по производству алюминия «Русал» и «Суал», заявленная суммарная мощность выпуска алюминия составит 4 млн. тонн/год. Соответственно для этого потребуется 2 млн. тонн/год технического кокса. Отечественные НПЗ выпускают в сумме только 1 млн. тонн/год кокса отвечающего требованиям предприятий цветной металлургии.

В связи с этим был проведен анализ использования остатков гидроожижения углей, как альтернативный источник сырья для установок замедленного коксования.

Целью исследований было оценить пригодность остатка гидроожижения углей как сырья установки замедленного коксования с оценкой качества получаемых продуктов и возможности их использования в производстве моторных топлив.

Исследования проводились на пилотной установке периодического типа (с разовой загрузкой сырья ~1,0 кг), моделирующей промышленную УЗК по материальному балансу и качеству получаемых продуктов. Опыты проводились при атмосферном давлении и давлении 0,1 Мпа.

Характеристики исходного и утяжеленного в лабораторных условиях остатков приведены в табл.1.

В табл. 2-4 приведены материальный баланс и некоторые физико-химические характеристики получаемых продуктов. Для сравнения

приведены характеристики, материальный баланс и качество продуктов коксования гидроочищенного мазута, сопоставимого с остатком гидроожижения по фракционному составу и содержанию серы.

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод, что остаток гидроожижения углей можно перерабатывать методом замедленного коксования (при условии снижения содержания мехпримесей) с получением дополнительного количества моторных топлив и остродефицитного малосернистого кокса для алюминиевой и электродной промышленности.

Учитывая низкое серосодержание в коксе, получаемом из остатка гидроожижения, и его достаточно высокую структурированность (оценка микроструктуры 4,7–4,9 балла), остаток был оценен с позиций пригодности его для производства кокса для графитированных электродов, т. е. типа игольчатого, производство которого в РФ из нефтяного сырья полностью отсутствует, а потребность оценивается в ~70–100 тыс. тонн в год.

С этой целью были хроматографически выделены и с использованием ЯМР-спектроскопии изучены отдельные составляющие фракции. Изучена динамика мезофазных превращений и газовыделения в процессе карбонизации. С использованием этих методов традиционно дается оценка сырья для производства игольчатого кокса.

Изучение групповых компонентов остатков с позиции «средних молекул» позволяет дать оценочный прогноз о типах углеводородов, содержащихся в остатках, и пригодность для получения ИК (игольчатого кокса).

Изучение мезофазных превращений: скорость роста отдельных сфер, особенности их коалесценции с образованием дисклинаций, — позволяет оценить реакционную способность исходного сырья и предположить о структуре получаемого ИК.

Газовыделение при карбонизации также позволяет оценить реакционную способность сырья и, кроме того, является одним из факторов,

способствующих процессу ориентации мезофазных сфер с образованием анизотропной структуры.

Проведенные исследования позволили установить пригодность остатков гидрооживления углей для производства игольчатого кокса.

Таблица 1

**Физико-химическая характеристика исходного остатка гидроожижения углей
и его утяжеленных остатков**

Наименование показателей	Остатки гидроожижения углей				Остаток выше 390°C от гидроге- низации мазута западно- сибирской нефти
	Исходный	Утяжеленные в лабораторных условиях			
		Выше 400°C	Выше 450°C	Выше 475°C	
Плотность, г/см ³	0,9752	0,9909	1,0285	1,0712	0,9510
Молекулярная масса	363	401	470	509	473
Коксуемость, % масс.	7,0	10,0	18,5	28,7	6,1
Элементный состав, % масс.:					
С	85,5	86,7	87,1	86,1	86,9
Н	10,50	10,4	9,8	8,7	11,90
S	0,87	0,86	0,88	0,95	0,74
N	0,37	—	—	—	0,28
Зольность, % масс	0,05	—	—	—	0,008
Содержанке механических примесей, % масс	0,53	—	—	—	отс.
Групповой углеводородный состав, % масс.					
— парафино-нафтеновые углеводороды	37,1	32,4	24,2	18,0	34,5
— ароматические углеводороды, в т. ч.:	38,3	36,3	38,6	35,8	48,9
— легкие	8,5	9,3	9,5	6,6	25,2
— средние	7,8	2,8	3,9	1,9	5,9
— тяжелые	22,0	24,2	25,2	27,3	17,8
— смолы	20,7	23,9	28,4	35,1	13,5
— асфальтены	3,9	7,4	8,8	11,1	3,1
Фракционный состав:					
— температура нк, °С	359	—	—	—	328
— до 375°C выкипает, %	8,5	—	—	—	—
— до 400°C выкипает, %	29,0	—	—	—	8
— до 450°C выкипает, %	67	—	—	—	40
— до 500°C выкипает, %	82,5	—	—	—	66
— до 525°C выкипает, %	86	—	—	—	78
Содержание, % масс.					
V	2 10 ⁻⁴	—	—	—	5 10 ⁻⁴
Ni	2,5 10 ⁻⁴	—	—	—	5 10 ⁻⁴
Выход, % масс. на исходный остаток	100,0	70,4	33,4	23,0	

Таблица 2

Материальный баланс коксования и качество кокса из остатков

	Сырье коксования			Требования к качеству кокса по ГОСТ 22898-78
	Остаток ожигения углей		Ост. выше 390°C от гидрогенизата мазута смеси западно-сибирских нефтей	
Давление коксования, МПа	Атмосферное	0,1	Атмосферное	Марка КЗА
Материальный баланс коксования, % масс.				
Взято:				
Сырье	100,0	100,0	100,0	
Получено:				
Газ по C ₄	5,2	8,1	8,9	
Фракция C ₅ -180°C	8,8	14,7	12,4	
Фракция 180-350°C	30,8	37,3	40,6	
Фракция 350 – КК	34,5	14,1	21,5	
Кокс	19,7	24,8	14,8	
Потери	1,0	1,0	1,8	
Качество кокса				
Массовая доля серы, %	0,74	0,88	1,0	Не более 1,50
Зольность, % масс.	0,26	0,44	0,1	Не более 0,60
Содержание, % масс. ванадия	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	Не более 0,015
Никеля	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	
Железа	$2,76 \cdot 10^{-2}$	$4,85 \cdot 10^{-2}$		Не более 0,08
Кремния	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$		Не более 0,06
Плотность действительная (после прокаливания при 1300°C в течение 5 часов), г/см ³	2,11	2,11	2,12	2,08–2,1
Оценка микроструктуры, балл	4,7	4,9	4,1	

Таблица 3

**Масс-спектральный расчет группового состава бензинов коксования ОГУ
(ASTM Д2789-697)**

Наименование компонентов	Давление коксования, МПа	
	Атмосферное	0,1
Парафины	51,72	53,35
Моноциклоалканы	26,52	26,61
Дициклоалканы	11,31	10,64
Алкилбензолы	10,45	9,39

Таблица 4

**Масс-спектральный расчет группового состава
легкого газойля коксования ОГУ**

Наименование компонентов	Давление коксования, МПа	
	Атмосферное	0,1
Парафины	29,13	28,58
Неконденсированные циклоалканы	22,75	21,47
Конденсированные циклоалканы	20,91	17,47
Алкилбензолы	5,92	5,66
Инданы, тетралины	7,64	7,91
Нафталины	6,19	7,54
Аценафтены, дифенилы	4,04	5,53
Аценафтилены	1,06	2,97
Бензтиофены	2,35	2,60

Таблица 5

Физико-химические свойства дистиллятов коксования

Наименование показателей	Сырье коксования								
	Давление коксования гидроож. углей						Остаток > 390°C гидрогенизата мазута		
	Атмосферное			0,1					
	Фракции, °С						Фракция, °С		
НК-180	180-350	>350	НК-180	180-350	>350	НК-180	180-350	>350	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Плотность, г/см ³	0,7568	0,8714	0,9515	0,7441	0,8617	0,9718	0,7457	0,8561	0,9243
Молекулярная масса	—	—	286	110	—	273	—	—	—
Элементный состав, % масс.:									
С	—	—	85,8	—	—	86,6			
Н	—	—	10,9	—	—	9,5			
S	0,30	0,92	0,80	0,28	0,81	0,96	0,09	0,42	1,28
Коксуемость, % масс.	—	—	0,40	—	—	0,56			0,22
Иодное число, г/100 г.	—	—	—	103	48	—	105	54	
Групповой углеводородный состав, %									
– парафинонафтеновые углеводороды			47,4			40,2			
– ароматические углеводороды, в т. ч.			37,7			44,9			
– легкие			6,6			5,1			
– средние			5,8			4,7			
– тяжелые			25,3			35,1			
– смолы бензольные			2,6			2,3			
– смолы спиртобензольные			12,3			12,6			