

ПРОЦЕССЫ КОКСОВАНИЯ

ПЛАН ЛЕКЦИИ

- 1 Теоретические сведения
- 2 Основные факторы процесса
- 3 Установка замедленного коксования (УЗК)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

- 1 *Процессы коксования* нашли наиболее широкое распространение среди термических процессов.
- 2 *Решается 2 задачи:*
 - Получение нефтяного кокса
 - Углубление переработки нефти
- 3 *Спрос на нефтяной кокс:*
 - Производство высоколегированной стали, цветных металлов, электроэнергии
 - Развитие реактивной техники, аппаратостроения, атомной энергетики и т.п.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

- 1 **Сырьё:** гудрон, мазуты, крекинг-остатки, экстракты масляного производства, асфальты деасфальтизации, тяжелая смола пиролиза и др.
- 2 Разновидности процесса коксования:

Периодическое (в кубах)

Полупериодическое (замедленное или в необогреваемых коксовых камерах) .

Непрерывное (в «кипящем» слое)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Периодическое коксование (в кубах)

- Простой и старый способ
- Применяется для получения электродного кокса (крупнокускового)
- Процесс не перспективен – малая производительность и небольшой срок службы коксовых кубов, большие энергозатраты на выгрузку кокса

Непрерывное коксование (в «кипящем» слое)

- Целевое назначение – газ, жидкие продукты
- Частицы кокса – 0,1-0,5 мм
- Кокс получается порошкообразный

В России – ТКК

За рубежом (США) – система «флюид»

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Периодическое коксование. Этапы.

- 1 Сырьё загружается в куб ($d = 2-6$ м).
 - 2 Постепенный нагрев.
 - При $t=350$ °С из сырья выделяются жидкие и газообразные продукты.
 - При $t=400-450$ °С температуру стабилизируют и протекают основные реакции.
 - 3 Продукты распада охлаждают и разделяют.
 - 4 В жидкой фазе образуется кокс.
 - 5 После прекращения реакции коксообразования производится прокалка кокса.
 - 6 По окончании прокалки кокс выгружают механически.
- * - процесс неэффективен, неэкономичен. Строится в исключительных случаях.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Требования к коксу

1 Гранулометрический состав:

- Целевая фракция (кусковой кокс) – размер частиц > 25 мм.
- Орешек – размер частиц **8-25 мм.**
- Мелочь – размер частиц **< 8 мм.**

2 Содержание серы:

- Малосернистые – **$S < 1$ %.**
- Среднесернистые – **$S = 1-1,5$ %.**
- Сернистые – **$S = 1,5-4$ %.**
- Высокосернистые – **$S > 4$ %.**

3 Зольность:

- Малозольные – **до $0,5$ %.**
- Среднезольные – **$0,5-0,8$ %.**
- Высокозольные – **более $0,8$ %.**

4 Содержание летучих – **не более $6,5-10$ %** и т.д.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ КОКСА

- **В** производстве анодной массы и обожженных анодов для алюминиевой промышленности и графитированных электродов для электродуговых печей в производстве разных видов ферросплавов, карбида кальция и т.д.



*Гранулы диаметром: 32 - 45 мм,
длина макс. 250 мм*



*Брикеты размером: 90 x 90 x 45 либо 50 x 35 мм
Цилиндры диаметром: (мм) Ø 550, Ø 700, Ø 900, Ø 1000*

- **Ш**ирокое применение находит нефтяной кокс при изготовлении конструкционных материалов:
 - **В** производстве цветных металлов, кремния, абразивных (карбидных) материалов;
 - **В** химической и электротехнической промышленности;
 - **В** космонавтике, в ядерной энергетике и др.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

КОКС

- Восстановитель и проводник электрического тока
- Восстановитель при осуществлении ряда химических процессов: производство электродной продукции, абразивных материалов, карбидов, процесса горения
- Восстановитель и сульфидирующий агент при шахтной плавке некоторых видов окисленных руд цветных металлов, в производстве сероуглерода, сульфида натрия
- Сырье для производства конструкционных материалов

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Сырьё

1 **Целевое назначение** – **получение кокса**:

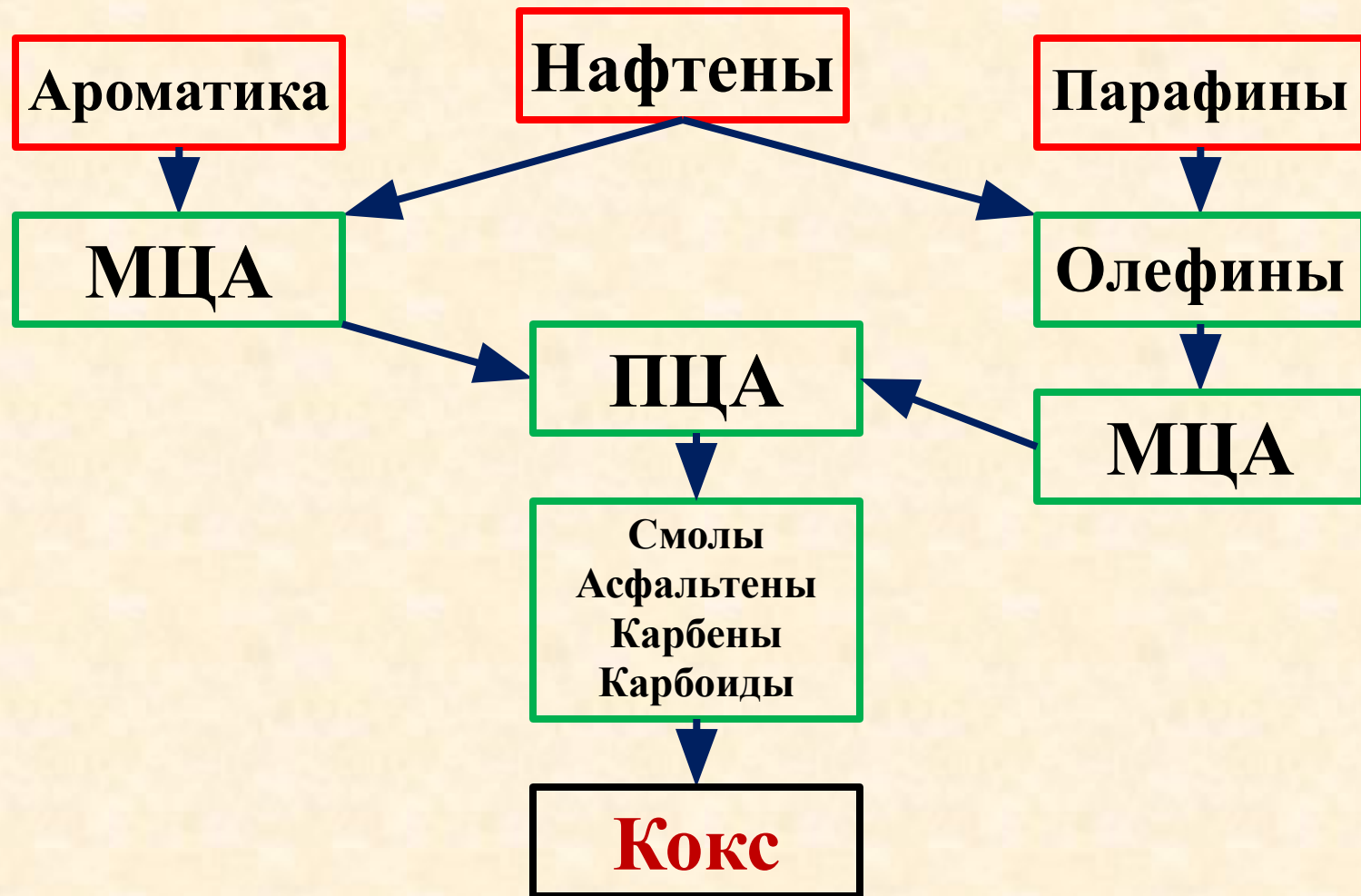
- Много ПЦА – кокс хорошего качества.
- Много САВ – кокса больше, но качество хуже.

2 **Целевое назначение** – **углубление переработки нефти**:

- желательные компоненты – парафины, циклоалканы, т.е. склонные к реакциям распада.

3 Чем меньше серы, тем выше качество кокса.

ОБРАЗОВАНИЕ КОКСА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ УГЛЕВОДОРОДОВ



ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

- Качество сырья влияет на коксообразование в змеевике печи
- Сырье содержащее
 - Смолы, асфальтены – коксогенные компоненты (используют - увеличение скорости движения сырья по трубам, турбулизатор)
 - Асфальтены и недостаток ПЦА – низкая агрегативная и кинетическая устойчивость – коксообразование, прогар труб печей

- Выход кокса

$$\chi = 1,5 - 1,6K (\% \text{масс.})$$

K – коксуемость _ сырья

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Температура

Составляет **450-510 °C**

- чем выше температура

на **УЗК** – закоксовывание змеевиков, меньше содержание летучих в коксе, выше его механическая прочность, образование в камере некондиционного (гроздевидного) кокса при **ТКК** – вторичные реакции разложения газов и бензинов.

- чем ниже температура – меньше скорость основных реакций.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

Составляет

на УЗК - **0,35-0,4 МПа**

на ТКК - **0,7-1,0 МПа**

- *чем выше давление* - сложность
аппаратурного оформления

- *чем ниже давление* - меньше скорость
основных реакций

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Кратность циркуляции непревращенного сырья

0,2-0,6

- *Низкие значения соответствуют* – остаточному сырью (гудроны, остатки висбрекинга) при получении рядового кокса
- *При получении игольчатого кокса используют* ароматизированное дистиллятное сырье с рециркулятом

5 Время пребывания сырья в реакционной зоне

около 12 ч

6 Объемная скорость подачи сырья

- для прямогонных остатков – 0,12-0,13 ч⁻¹
- для крекинг-остатков – 0,08-0,1 ч⁻¹

УСТАНОВКА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ (УЗК)

Основные блоки

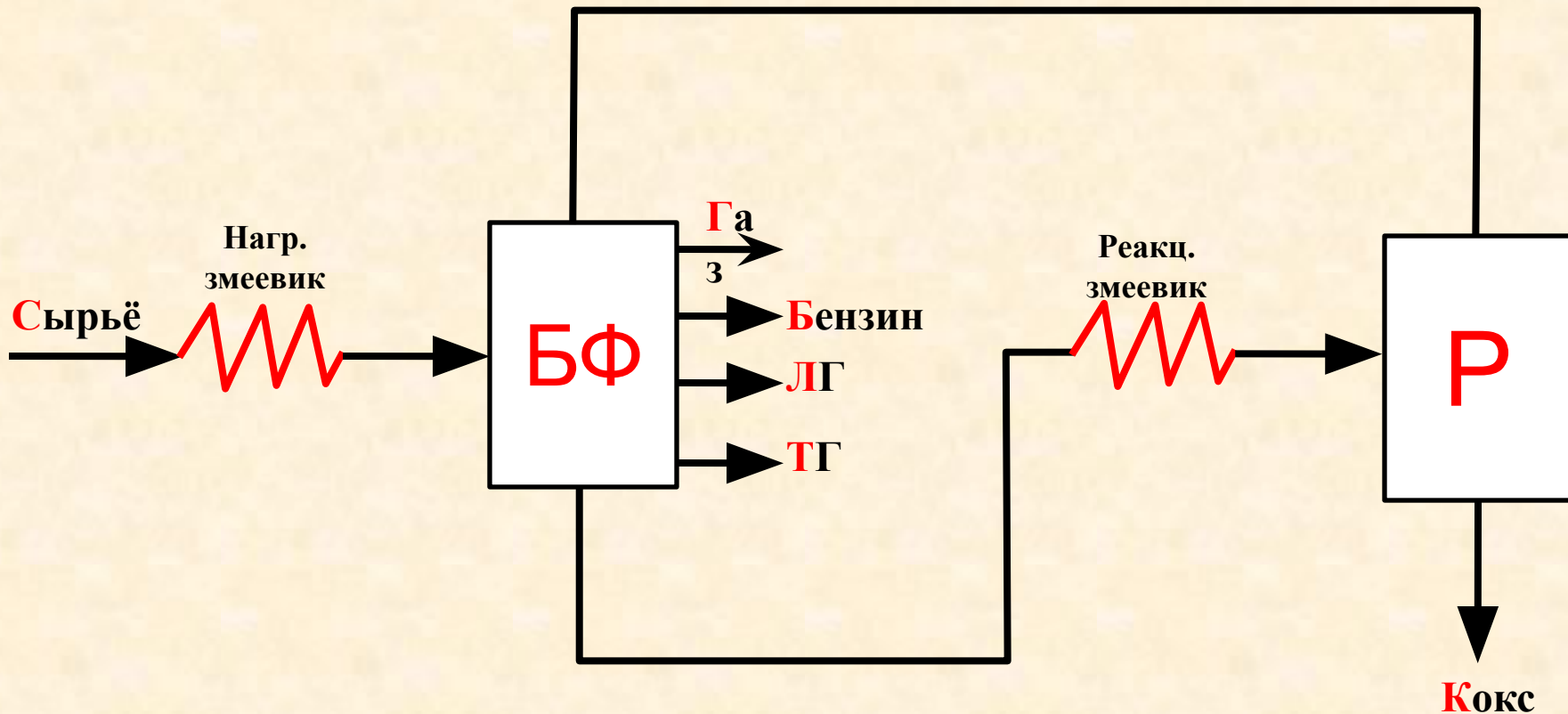
технологических схем УЗК:

- Нагревательный
- Реакционный
- Фракционирующий
- Механический

УЗК

Блок-схема процесса УЗК

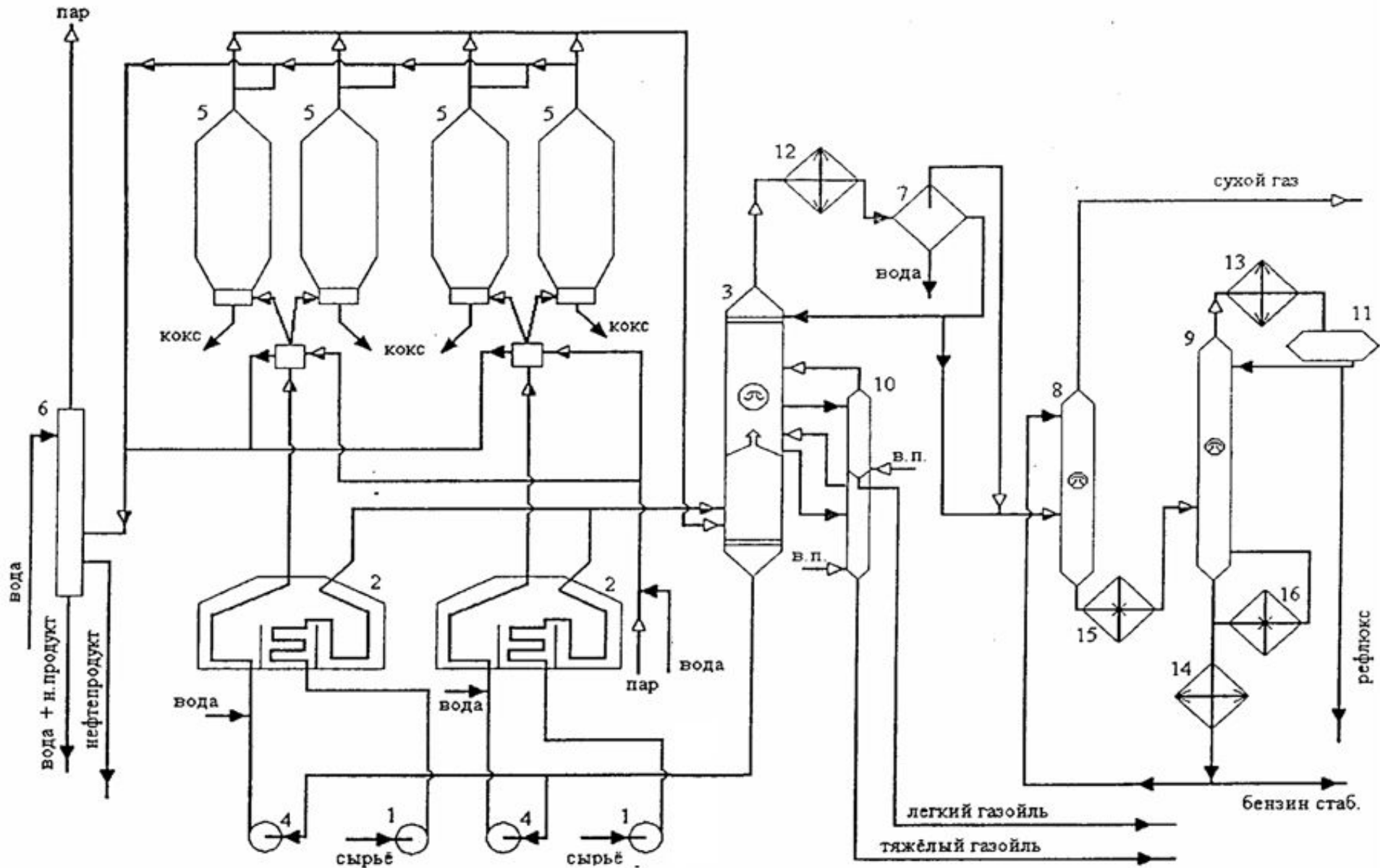
Продукты крекинга



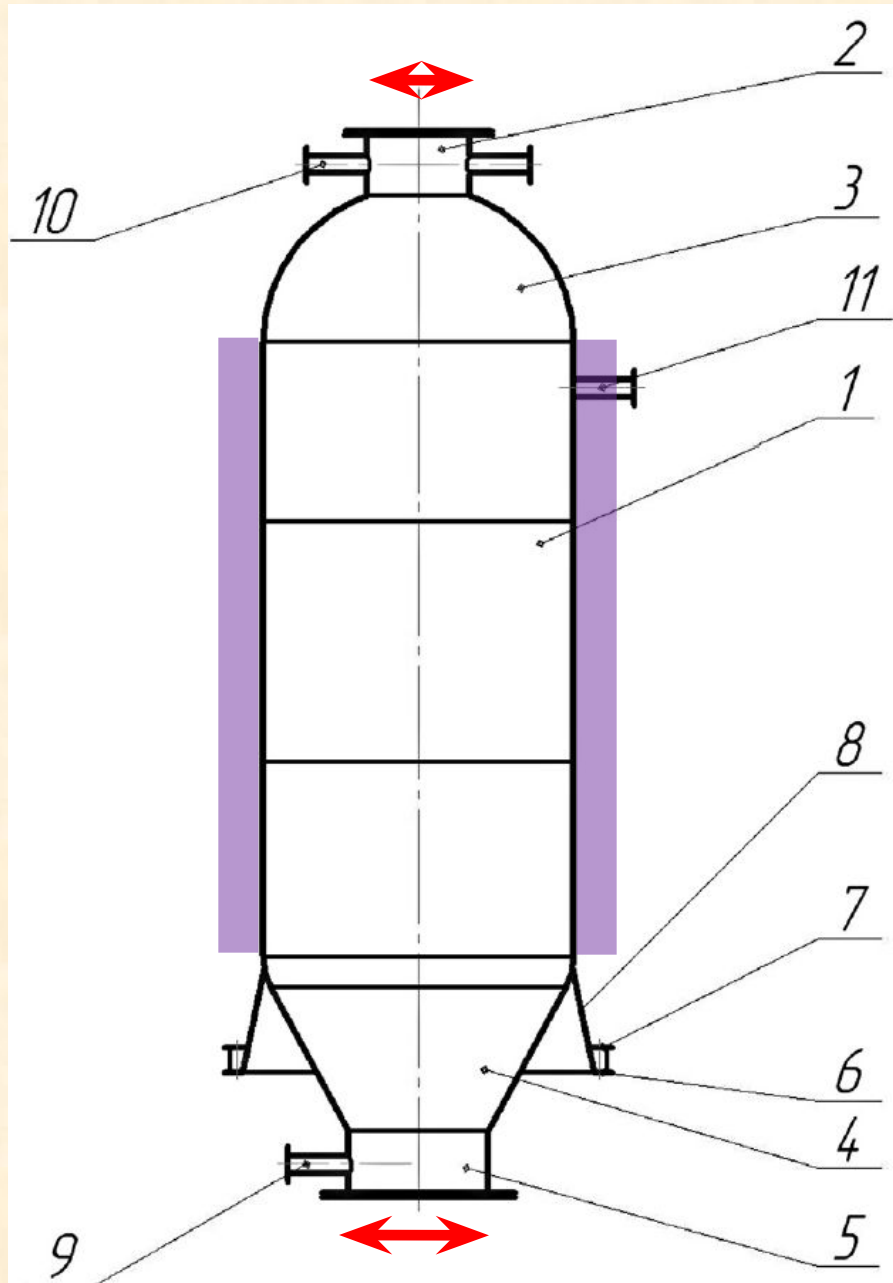
УЗК

1. Реакторы представляют собой ***не обогреваемые пустотелые цилиндрические аппараты.***
2. Вначале ***тепло затрачивается на прогрев камер*** и испарение сырья, что ***замедляет процесс разложения.***
3. В результате постепенного накопления коксообразующих веществ в жидком остатке он превращается в кокс.
4. ***По мере заполнения камер коксом*** свободный реакционный объем уменьшается и ***одновременно увеличивается средняя температура коксования.***
5. ***Чем выше температура нагрева сырья,*** тем меньше опасность «переброса» остатка из реактора в колонну и тем лучше качество получаемого кокса.
6. Процессы поликонденсации, свойственные коксообразованию, протекают с выделением тепла, но поскольку коксование сопровождается и реакциями разложения, ***суммарный тепловой эффект отрицателен.***
7. В связи с уменьшением реакционного объема повышается средняя температура, процесс коксообразования ускоряется, коксовый слой становится более плотным. Содержание летучих в нем уменьшается.

УЗК



УЗК



Реактор УЗК

- 1 – корпус;
- 2 ,5 – верхняя и нижняя горловины ;
- 3,4 – полушаровое и конические днища;
- 6 – фундаментное кольцо;
- 7 – опорное кольцо;
- 8 – опора;
- 9 – штуцер для ввода сырья;
- 10 – штуцер для выхода паров;
- 11 – штуцер для ввода антипенной присадки.

РЕАКТОР УЗК

- После проведения опрессовки производится **прогрев камеры водяным паром.**
- При достижении стабильной температуры **начинается заполнение реактора сырьем**, нагретым в трубчатой печи до температуры 465...510 °С.
- Сырье, представляющее собой парожидкостную смесь, вводится через штуцер, расположенный в нижней горловине.
- По мере заполнения реактора происходит образование кокса (это самый длительный процесс до 50 % времени цикла).
- **Во избежание выноса пены из коксовой камеры и ее переполнения** в процессе высота заполнения контролируется с помощью радиоактивных сигнализаторов уровня.

УЗК

Изменение качества кокса в зависимости от температуры нагрева сырья при замедленном коксовании.

Показатели	Температура нагрева сырья, °С		
	490	500	510
Выход летучих, % масс.	10,0	7,8	6,4
Временное сопротивление раздавливанию, кгс/см ²	50	80	100
Кажущаяся плотность, г/см ³	0,7	0,85	0,95
Пористость, %	50	40	33

* - меняется температура в реакторе в ходе процесса;

** - различия в качестве кокса по высоте и сечению реактора;

*** - подача паров тяжелого газойля.

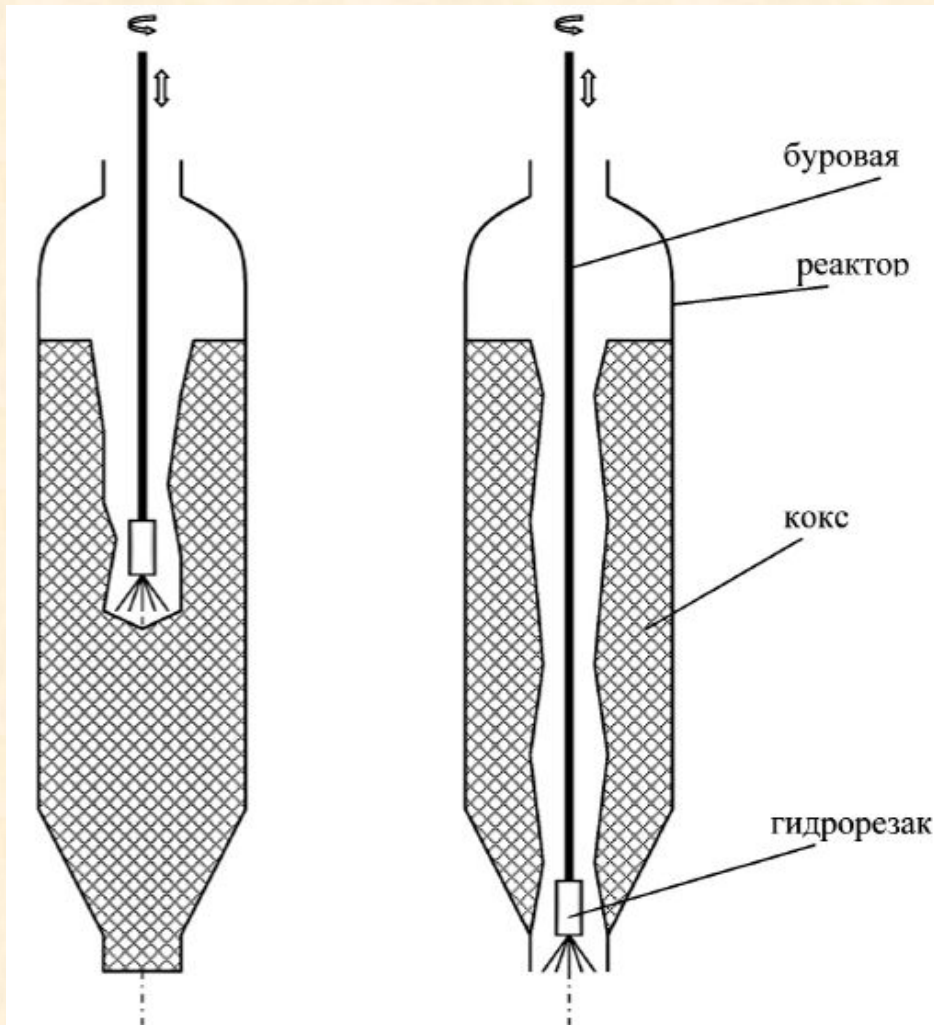
УЗК

Типичный цикл работы камер

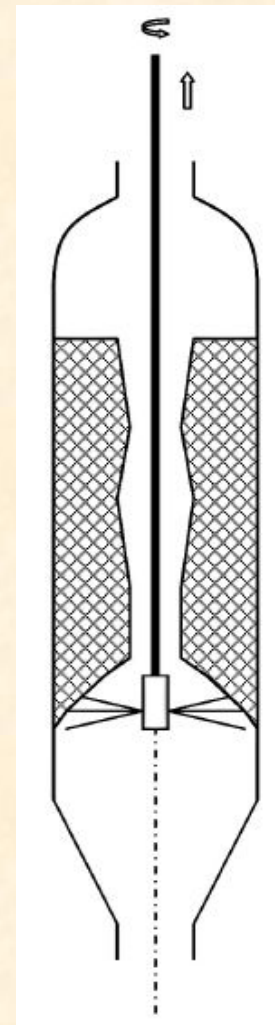
Заполнение камер сырьём и коксование	24,0
Отключение камеры	0,5
Пропаривание	2,5
Охлаждение водой кокса и слив воды	4,0
Гидравлическая выгрузка кокса	5,0
Закрытие люков и испытание паром	2,0
Разогрев камеры парами нефтепродуктов	7,0
Резервное время	3,0
Итого	48

УЗК

Стадии гидроудаления кокса из реактора



Режим бурения



Режим гидровыгрузки

ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА УЗК

Продукты, % масс.

Газ	8,2 – 13,2
Бензин	4,0 - 15,5
Легкий газойль	18,3 - 35,0
Бензин + ЛГ	23,0 - 49,1
Тяжелый газойль	14,1 - 35,0
Кокс	25,7 - 33,0
Потери	0,7 - 3,9

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

ГАЗ. Содержит много $C_1 - C_2$ (сухая часть), суммарное содержание непредельных углеводородов 25...30 %. Газ направляют на ГФУ, где выделяют ППФ, ББФ, которые используются в процессах нефтехимии и при синтезе высокооктановых добавок к бензинам.

БЕНЗИН Содержит много серы, ненасыщенных углеводородов (алкенов, диенов), химически нестабилен. Октановое число низкое около 60 %. Бензин подвергают облагораживанию – гидроочистке. После ГО с целью повышения октанового числа бензин подвергают риформингу.

ЛЕГКИЙ ГАЗОЙЛЬ 200... 350° С. Содержит ненасыщенные углеводороды, химически нестабилен, много серы, подвергаются ГО и используются как компонент дизтоплива.

ТЯЖЕЛЫЙ ГАЗОЙЛЬ ВЫШЕ 350° С. Также содержит много серы, ненасыщенные углеводороды. Обычно его используют как компонент котельных топлив.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

Газ (до C4)	Заводское или печное топливо На производство водорода Производство сжиженных газов Сырье алкилирования
Бензин	На смешение с товарным бензином Заводское или товарное топливо Нефтехимическое сырье
Легкий газойль	На смешение со средними дистиллятными топливами Сырье дальнейшей переработки Нефтехимическое сырье
Тяжелый газойль	Сырье дальнейшей переработки Топочный мазут Для выработки пара Выработка электроэнергии Заводское топливо
Общий кокс	Заводское топливо для цементной промышленности Для выработки электроэнергии В производстве алюминия

УЗК

ДОСТОИНСТВА	НЕДОСТАТКИ
Возможность переработки различных заводских остатков	Периодичность работы реакторного блока
Получение товарного продукта заданного качества	Трудоёмкость операции выгрузки кокса
	Малый межремонтный пробег (6-12 мес.)
	Закоксовывание труб печи

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ УЗК

- **Введение ароматизированных добавок в сырье коксования**
 - повышает агрегативную устойчивость сырья,
 - уменьшает коксообразование в трубах печи,
 - улучшает качество кокса
- **Повышение усталостной прочности корпусов реакторов УЗК**
 - за счет снижения термических нагрузок на этапах прогрева реактора перед его заполнением и охлаждением кокса
 - на реакторах устанавливаются поверхностные термопары, фиксирующие степень неравномерности и характер изменения температуры стенок реакторов

УЗК

ОАО «Уфанефтехим»



ООО «Лукойл-ПНОС»



УЗК

