

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

<https://makston-engineering.ru/>

**MASTER**

**Discipline: PROCESS:** coal tar, coal pakes, oil pakes, delayed coking

**Name:** [Alexander.gadetskiy@inbox.lv](mailto:Alexander.gadetskiy@inbox.lv)

**Sign.**

**Date:** 25.10.2016

**ОБНОВЛЕНО:** 30.03.2023



**Исходные данные на проектирование. Переработка каменноугольных смол и пеков. Производство обычных и сверхвысококачественных пековых коксов.**



## Содержание

1. Введение. Каменноугольные смолы и пеки.....	
2. Принципиальные технологические решения процессов переработки. BFD схемы процессов. Материальные балансы.....	
3. Описание процессов переработки каменноугольных смолы.....	
4. Описание процессов переработки мягких каменноугольных пеков.....	
5. Качество сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.....	
6. Сравнительные характеристики пековых и нефтяных коксов и углеродных продуктов получаемых из них.....	
7. Оценка операционных затрат ( в границах BL).....	
8. Оценка капитальных затрат ( в границах BL).....	
9. Технологическая схема переработки каменноугольных смол и пеков на выпуск ординарных и сверхвысококачественных пековых коксов.....	

## Приложения:

Приложение 1. Техническое задание.

Приложение 2. Производители коксов для металлургии и сопутствующей продукции: бензол, фракции: фенольную, антраценовую, нафталиновую, пиридиновая, хинолиновая, электродные и каменноугольные пеки и т.д. Россия и Украина.

Приложение 3. Аналогично Приложению 2. США, Китай, ЕС, Япония, Корея, ЮАР, Индонезия и т.д.

Приложение 4. Качество сопутствующей продукции.

Приложение 5. Химические составы КУС, СТРМТ и СТРНТ, а также фракционный состав смол.

## Принятые сокращения

КУС – каменноугольная смола

СТРНТ – Coal-tar pitch high temperature высокотемпературный каменноугольный пек

СТРМТ – Coal-tar pitch medium temperature среднетемпературный каменноугольный пек

БТК – бензол, толуол, ксилольная фракция

ПАУ – полиароматические углеводороды

ХЗК – химически загрязненная канализация

QI вещества – вещества не растворимые в хинолине

Dividing Wall Column (DWC) – колонна с вертикальной перегородкой

## 1. Введение. Каменноугольные смолы и пеки

Представленное обновление исходных данных на проектирование, первая версия была выпущена в 2016 году, является обобщением работ близкой тематики, которые выполнялись за период 2016-2023 годы.

В 2019 году для СНГ выполнялся концептуальный проект по переработке КУС при мощности по сырью 25 тыс. т/год и использованию жидких продуктов в качестве компонентов моторных топлив <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-45-new>

В 2020 году для угольной компании <https://odisha.gov.in/> Индии выполнялся концептуальный проект переработки КУС при мощности по сырью 40-45 тыс. т/год и получению высококачественных пеков.

Каменноугольная смола (КУС), образуется в процессе переработки коксующихся углей для получения металлургического кокса и является неизбежным продуктом высокотемпературной деструкции при коксовании угольных шихт. При объеме мирового рынка металлургического кокса в 2015 г. около 700 млн. т/год, производство каменноугольной смолы составило 21-35 млн. т/год. В России, по итогам 2013-2015 годов выпуск каменноугольной смолы составил 1.0-1,5 млн. т/год, при выпуске кокса около 30 млн. т/год. В настоящее время вырабатываемые в России объемы КУС распределяются следующим образом:

- 60% перерабатываются производителями на собственных коксохимических мощностях, но схема полного цикла разделения имеется только на Нижнетагильском металлургическом комбинате.

- 15-20% периодически поставляются на внутренний рынок, а при отсутствии потребления перенаправляется на экспорт

- 20-25% экспортируется в Нидерланды, Бельгию, Данию, Латвию и др. для переработки и производства: индено – кумароновых смол, диспергаторов, суперпластификаторов, фенолов, ксилолов, ксиленолов и крезолов, большая часть из этой продукции возвращается в Россию.

**Данные приведенные по рынку и распределению не обновлялись.**

Сырьевой базой для коксохимических предприятий России являются коксующиеся угли шести угольных бассейнов: Кузнецкий, Печорский, Донецкий (месторождения Ростовской области), Южно-Якутский, Улуг-Хемский и Карагандинский (импорт из Казахстана). Выход каменноугольной смолы не превышает 3-5% от массы угольной загрузки и определяется содержанием летучих компонентов в шихте, конструкцией печей и условиями коксования. Поэтому содержание в шихте углей марок Г, ГЖО, ГЖ («газовые» угли) должно быть максимально возможным, хотя с точки зрения получения металлургического

кокса первые две марки относятся к слабо коксующимся и ограниченно пригодным. Таким образом, необходимость максимального выхода и качества КОС, а в последующем и пека не всегда корреспондируется с выпуском качественного металлургического кокса.

Основными производителями коксов для металлургии являются, **Приложение 2.**

////////////////////////////////////

////////////////////////////////////

В 70 – 80 г. развитие коксохимических мощностей в СССР достигло своего пика и заняло одно из ведущих мест в мире по объемам и глубине переработки. Это было связано, как с увеличением доли «газовых» углей в составе шихты, особенно для предприятий Украины, так и с внедрением большегрузных печей и увеличением температуры коксования. Переработка КУС была сосредоточена на получение каменноугольного пека, нафталиновых, антраценовых, фенольных фракций, сырья для технического углерода. На предприятиях СССР в химические продукты перерабатывалось до 70-75% от объема выпускаемой смолы, в то время, как среднемировой показатель переработки, не превышает 50% объясняется это тем, что часть коксовых цехов работают без выделения смолы, как товарного продукта, а сжигание предусмотрено в процессе производства кокса. В России показатель переработки снизился до 60%, но, тем не менее, превышает среднемировой уровень. Технологические схемы СССР, а в последствии России и СНГ не предусматривали сжигания значительных объемов КУС, что является положительным фактором, как в экологическом плане, так и в отношении сохранения ценного углехимического сырья.

Принципиальное отличие в подходах к переработке каменноугольных смол между Российскими и зарубежными компаниями, заключается в следующем: в России на двенадцать коксохимических предприятий приходится восемь установок для переработки КУС. В Германии на восемнадцать коксохимических предприятий приходится всего две установки для переработки КУС. В США и Канаде на 23 коксохимических предприятий приходится восемь установок для переработки КУС. Принцип планирования и размещения Российских, а ранее Советских производств предполагал, что каждое коксохимическое производство должно было иметь собственную переработку КУС и пеков.

В **Таблице 1, Приложение 3** приведены наиболее известные переработчики каменноугольных смол и пеков США, Китай, ЕС, Япония, Корея, ЮАР, Индонезия и т.д.

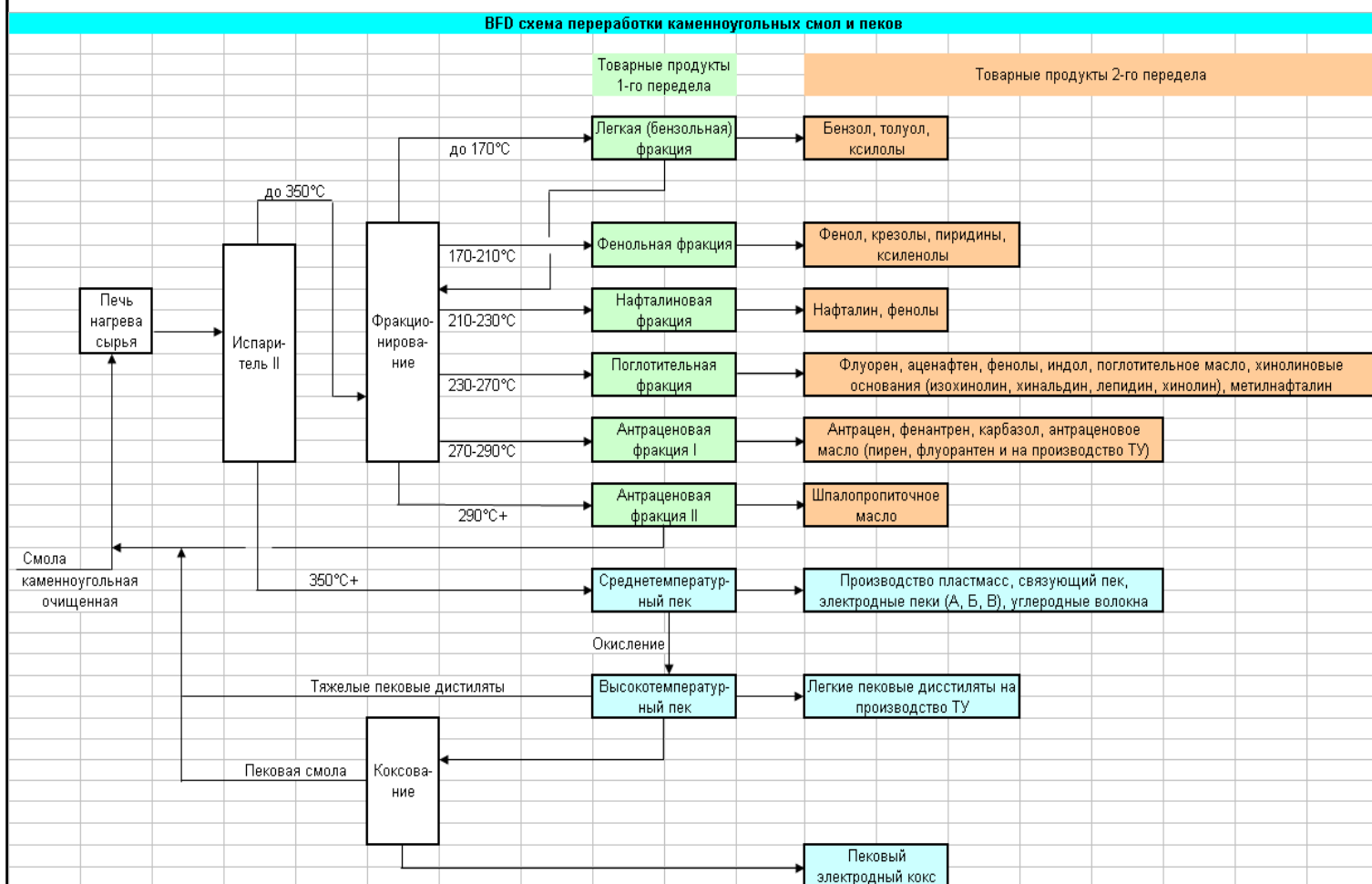
Процесс коксования пеков СТРМТ разделяется на два типа: камерное и замедленное. Камерное, по сути своей, это коксование в кубах, а разница определяется исключительно отраслевой терминологией, **в таблице и приложении показано только замедленное коксование.**

Таблица 1.

## 2. Принципиальные технологические решения процессов переработки. BFD схемы процессов. Материальные балансы

В практике по переработке КУС известно не менее десяти принципиальных технологических решений, существенно отличающихся между собой по конфигурации процесса, и каждое из этих решений реализовано в промышленности. Именно поэтому на **Схеме 1** показан самый общий вариант процесса, отражающий все возможности для получения, как индивидуальных химических веществ, так и продуктов переработки пеков.

Схема 1.



Важным моментом в процессе переработки является качество поставляемой КУС по содержанию воды растворенных солей и зольности. При отгрузке смолы на экспорт очистка от воды, солей и твердых частиц производится на коксохимическом предприятии, т.е смола по своим характеристикам соответствует показателям **Приложение 4**, в этом

случае потребителю для подготовки смолы к фракционированию достаточно одного Испарителя II, как это и указано на **Схеме 1**.

В случае, если на переработку поступает смола не очищенная, то в схему встраивается нейтрализатор, а для обезвоживания еще один Испаритель I, первой ступени, в котором при температуре 110-130°C происходит испарение влаги и одновременно удаляется большая часть легкой (БТК) фракции в виде водного азеотропа «сырого» бензола.

Таким образом, при поступлении в переработку очищенной смолы потребитель не дополучает и основную часть БТК фракции, количество которой может достигать 1% от массы неочищенной смолы.

Выделение пека из КУС производится на Испарителе II второй ступени при температуре 310-330°C, в некоторых схемах в кубовую часть испарителя подается острый пар с температурой 380-400°C, а также предусмотрен дополнительный отбор антраценовой фракции для снижения нагрузки на основную колонну фракционирования. Выделяемый пек, если не предусмотрена его дальнейшая переработка, охлаждается в пекотушителях до температуры 140-160°C и после этого отправляется на гранулирование.

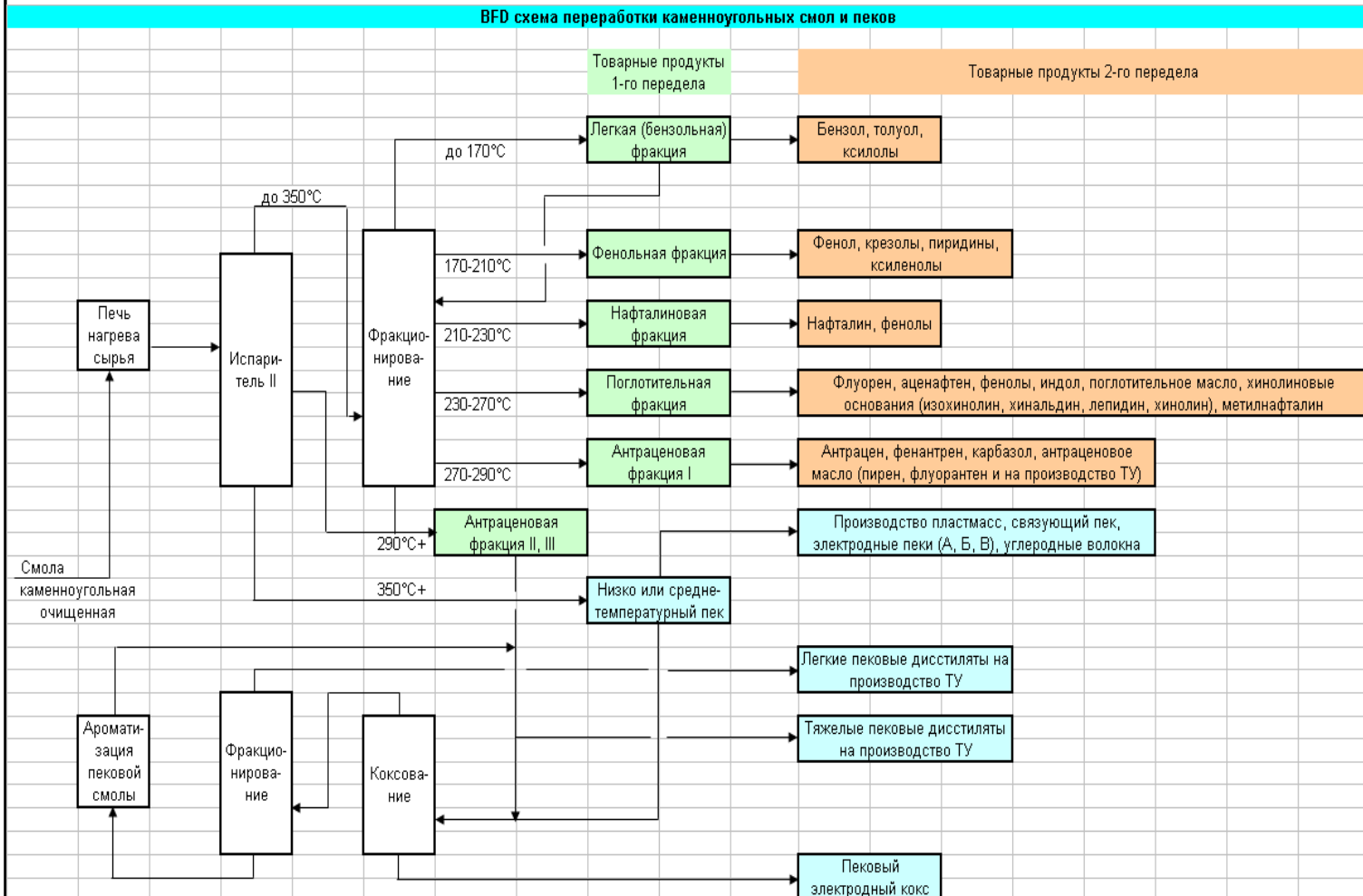
Получаемые при переработке КУС среднетемпературные пеки (СТРМТ) имеют следующее применение:

- связующие для леточной массы
- сырье для антифрикционных углеродных материалов
- сырье для электроэрозионного графита
- связующие для конструкционных углеграфитовых материалов
- связующие для производства электрощеток
- связующие для графитированных электродов большого сечения
- связующие для предварительно обожженных анодов
- связующие в углеродистых изделиях для футеровки доменных печей
- связующие для конверторных огнеупоров
- сырье для углеродных литейных форм
- связующее для дорожных покрытий (дорожные дегти)
- сырье для пековолоконных труб
- компонент лаков и препарированных смол
- сырье для углеродного волокна

Для получения высокотемпературных пеков (СТРНТ) с температурой размягчения 140-150°C используется окисление СТРМТ воздухом. Полученные СТРНТ являются сырьем для процесса коксования с получением электродных пековых коксов.

Получение электродного кокса в процессе коксования СТРМТ без дополнительного окисления показано на **Схеме 2**.

**Схема 2.**



В **Таблицах 2, 3, 4** приведены химические составы КУС, а также составы СТРМТ и СТРНТ, в **Таблице 5** приведен фракционный состав смол. Все данные предоставляются по факту оригинальных анализов от различных производителей, **Приложение 5**

**Таблица 2.**



**Химический состав каменноугольной смолы от различных производителей**

Наименование	1	2	3	4	5	6	7
Фенол, инден, кумарон							
Крезолы, анилин, тетралин							
Нафталин							
α и β-Метилнафталины, индол, хинолин							
Дифенил							
Диметилнафталины, метилиндол							
Диметилнафталины							
Аценафтилен, диметилнафталин							

Аценафтен							
Дифениленоксид							
Флуорен							
Метилфлуорены, нафтолы							
Дифениленсульфид							
Антрацен, фенантрен							
Карбазол							
Метилантрацены, метилфенантрены							
2-Фенилнафталин							
Флуорантен							
Пирен							
Бразан, бензофлуорены							
Ретен; 2, 12-дигидротетрацен							
Бензодифениленсульфид; 9-фенилантрацен							
Хризен							
Бензофлуорантены							
Бензопирены							
Перилен; 2, 3-бензантрацен							
Пицен							
Коронен и более конденсированные углеводороды							
Количество компонентов не растворимых в толуоле и хинолине, т.е не идентифицированных							
<b>Итого</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>
Количество идентифицируемых компонентов в смоле, %							

Таблица 3.


**Химический состав каменноугольных пеков от различных производителей**

Наименование	1	2	3	4	5	6	7
Нафталин							
α-, β-метилнафталины и диметилнафталины							
Аценафтен							
Дифениленоксид							
Флуорен							
Дифениленсульфид							
Антрацен, фенантрен							
Карбазол							
Метилантрацены, метилфенантрены							
2-фенилнафталин							
Флуорантен							
Пирен							
Бразан							
Бензофлуорены							
Ретен							
5, 12-дигидротетрацен							
Бензодифениленсульфид; 9-фенилантрацен; 1,2-бензантрацен							
Хризен							



Тетрацен							
Бензофлуорантены							
3, 4-Бензопирен							
Перилен							
2, 3-бензатрацен							
Пицен							
Коронен							
Количество компонентов не растворимых в толуоле и хинолине, т.е не идентифицированных							
<b>Итого</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>
Количество идентифицированных компонентов в пеке, %							

Таблица 4.



Химический состав каменноугольных пеков (низко-, средне- и высокотемпературных)			
Наименование	Т размягчения °С		
	80-85	100-110	140-150
Инден			
Нафталин			
Аценафтен, дифенил			
Аценафтилен, флуорен			
Антрацен, фенантрен			
Метилфенантрены, фенилнафталины			
4-кольчатая ароматика (периконденсированная)			
4-кольчатая ароматика (катаконденсированная)			
Метиленхризены, фенилантрацены, бензо (g, h, i) флуорантены			
5-кольчатая ароматика (периконденсированная)			
5-кольчатая ароматика (катаконденсированная)			
Бензо - (g, h, i) - перилены			
6-кольчатая ароматика (периконденсированная)			
6-кольчатая ароматика (катаконденсированная)			
Коронен			
Дибензо - (g, h, i) перилены			
Дибензоперилены			
Кислородсодержащие соединения			
Серосодержащие соединения			
Азотосодержащие соединения			
<b>Остаток</b>			
<b>Итого</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Таблица 5.



Выход фракций из каменноугольной смолы от различных производителей						
Фракция	1	2	3	4	5	6
Легкая (БТК)						
Фенольная						
Нафталиновая						

Поглотительная						
I Антраценовая						
II Антраценовая						
Пек						
<b>Итого</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Совместная переработка нефтяного и каменноугольного сырья на установках замедленного коксования не является редкостью и может быть разделена по трем направлениям.

1. Переработка НЕ ароматических нефтяных остатков совместно с пеками (не более 15%), не влияет на качество бензинов и газойлей коксования, но улучшает качество нефтяного кокса.

2. Переработка СТРМТ или СТРНТ совместно с НЕ ароматическими нефтяными остатками (не более 20%) не влияет на качестве получаемых пековых коксов и пековых дистиллятов.

3. Переработки СТРМТ или СТРНТ с высоко ароматическими нефтяными остатками в различных соотношениях предназначено для получения специальных коксов, в том числе и для углеродной продукции двойного назначения, что зафиксировано в Резолюции Совета Безопасности ООН №1540, Регламенте Совета ЕС № 428/2009. Частично материалы приведены <https://makston-engineering.ru/kontseptualnyy-proyekt-3>



В **Таблице 6** приведен материальный баланс фракционирования очищенной КУС, именно поэтому содержание легкой фракции очень мало, так при очистке на коксохимическом предприятии эта фракция полностью удаляется в виде «сырого» бензола.

**Таблица 6.**

<b>Фракционирование очищенной каменноугольной смолы из углей бассейнов</b>			
<b>Сырье</b>	<b>т/год</b>	<b>%</b>	<b>Примечание</b>
Смола каменноугольная	200,000.00	100.00%	
<b>ИТОГО сырье</b>	<b>200,000.00</b>	<b>100.00%</b>	
Фракция легкая (БТК)	220.00	0.11%	
Фракция фенольная	2,160.00	1.08%	
Фракция нафталиновая	21,800.00	10.90%	
Фракция поглотительная	19,520.00	9.76%	
Фракция антраценовая I	18,000.00	9.00%	
Фракция антраценовая II	16,840.00	8.42%	Сырье ТУ, коксования
Фракция антраценовая III	9,720.00	4.86%	На коксование
Пек среднетемпературный	111,740.00	55.87%	На коксование
<b>ИТОГО продукция</b>	<b>200,000.00</b>	<b>100.00%</b>	

В **Таблице 7** приведен материальный баланс процесса с выделением пековых дистиллятов как сырья для технического углерода.

Таблица 7

<b>Замедленного коксования каменноугольного пека с выпуском коксов и сырья для технического углерода.</b>			
<b>Сырье</b>	<b>т/год</b>	<b>%</b>	<b>Примечание</b>
Пек среднетемпературный	111,740.00	92.00%	
Фракция антраценовая III	9,720.00	8.00%	100.00
<b>ИТОГО сырье</b>	<b>121,460.00</b>	<b>100.00%</b>	<b>100.00</b>
Газы коксования	6,510.26	5.36%	В топливную сеть
Пековые дистилляты	42,875.38	35.30%	Сырье ТУ
Кокс пековый	71,418.48	58.80%	
Потери и влага пирогенетическая	655.88	0.54%	
<b>ИТОГО продукция</b>	<b>121,460.00</b>	<b>100.00%</b>	

В **Таблице 8** приведен материальный баланс процесса с ароматизацией пековых дистиллятов для получения максимального количества пековых коксов

Таблица 8

<b>Замедленного коксования каменноугольного пека с максимальным выпуском коксов</b>			
<b>Сырье</b>	<b>т/год</b>	<b>%</b>	<b>Примечание</b>
Пек среднетемпературный	111,740.00	80.80%	
Фракция антраценовая II	16,840.00	12.18%	
Фракция антраценовая III	9,720.00	7.03%	
<b>ИТОГО сырье</b>	<b>138,300.00</b>	<b>100.00%</b>	
Газы коксования	13,595.27	9.83%	
Пековые дистилляты	0.00	0.00%	
Кокс пековый	123,713.95	89.45%	
Потери и влага пирогенетическая	990.77	0.72%	
<b>ИТОГО продукция</b>	<b>138,300.00</b>	<b>100.00%</b>	

**Внимание!** Использование процесса ///, например, при получении коксов для графитовых изделий, используемых в атомной энергетике ///.

### 3. Описание процессов переработки каменноугольных смолы

Фракционирование КУС производится по одному из перечисленных вариантов:

- одноколонная атмосферная
- двухколонная атмосферно-вакуумная
- многоколонная атмосферная

и схема ректификации с рециркуляцией пека.

Используемые схема должны отвечать, как можно большему числу из перечисленных требований:

- максимальное использование тепла вторичных потоков
- гибкость в управлении процессом путем применения стриппингов

- использование второго питания колонн и дополнительного тепла в виде парогазовых потоков коксования

- переход к многоколонным системам для ректификации с многократным непрерывным испарением.


**Подготовка смолы к переработке.** Содержание влаги и золы в смоле, поступающей на переработку достигает 4% и 0,1%, соответственно. Подготовка смолы к ректификации включает следующие технологические операции: прием и хранение смолы, усреднение состава, обезвоживание, обессоливание и обеззоливание. Усреднение состава смолы при ее хранении является важным технологическим этапом в подготовке сырья. Температура для удаления надсмольной воды при хранении КУС может достигать 70-80°C, дренирование осуществляется с верхней части резервуара с использованием сифонов. Надсмольные воды содержат значительные количества // приводит к образованию кислот корродирующих оборудование и коммуникации.

Обеззоливание заключается в удалении грубодисперсной фазы, в которой сосредотачивается до 70% всей золы, процесс осуществляется на складе хранения одновременно с процессами обезвоживания и обессоливания. Повышенная зольность смолы ухудшает качество пека и приводит к забивке труб печей и трубных пучков теплообменников.

Показателем гомогенного состава смолы является содержание в ней нафталина. Изменения содержания нафталина в разных партиях смолы // влекут за собой колебания режима в процессе ректификации.

**Ректификация каменноугольной смолы.** Смола со склада хранения подается насосом в печь, где нагревается до 125-135°C. Непосредственно перед печью в смолу дозируется // удаления солей. Подогретая смола поступает в Испарителя I (первой ступени). Пары бензол – толуольной фракции и воды с температурой 100-110°C из Испарителя I поступают в конденсатор и далее стекают в емкость, работающую по разделу фаз. Бензол – толуольная или бензольная составляющая отправляются на склад хранения «сырого» бензола, а водная фаза в ХЗК.


Обезвоженная смола из нижней части Испарителя I насосом подается в конвекционную, а затем в радиантную секцию трубчатой печи, где нагревается до 395-405°C и поступает на вторую тарелку Испарителя II (второй ступени). В кубовой части Испарителя II происходит // В нижнюю часть Испарителя II подается перегретый пар //°C от пароперегревателя трубчатой печи, для более полной отгонки легких фракций от мягкого пека. Жидкий пек по уровню в кубе Испарителя II откачивается насосом в пековый парк, либо на окисление, либо на коксование. В большинстве технологий

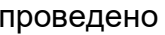
на третьей тарелке Испарителя II предусматривается отбор Антраценовой фракции III, которая может являться сырьем для производства ТУ или дополнительным для коксования, как правило, после . Орошение Испарителя II Антраценовой фракции II, обычно предусматривается, ее подача производится насосом из флегмовой емкости ректификационной колонны. Пары с верха Испарителя II с температурой 330-350°C поступают за счет разницы давлений на питательную тарелку ректификационной колонны. В куб колонны подается перегретый водяной пар от пароперегревателя трубчатой печи, для более полной отгонки легких фракций от тяжелых кубовых продуктов.


В ректификационной колонне в виде боковых погонных отбираются фракции: Антраценовая I, Поглощительная, Нафталиновая, Фенольная, которые после охлаждения отводятся в соответствующие сборники фракций и откачиваются на склады хранения. Антраценовая фракция II выводится по уровню с куба колонны и после охлаждения подается на орошение Испарителя II, а балансовые количества выводятся на склад.

Пары легкой фракции и воды с верха колонны с температурой 120-125°C поступают в конденсатор и далее стекают в емкость, работающую по разделу фаз, бензол-толуольная или бензольная фракция подается на ректификационную колонну в виде флегмы, а балансовое количество отправляется на склад хранения «сырого» бензола, водный слой сливается в ХЗК.

#### 4. Описание процессов переработки мягких каменноугольных пеков

Официально принято считать, что первая промышленная установка замедленного коксования коксохимического сырья, а именно СТРМТ, производительностью 75 т.т/год пекового кокса была построена в Японии в 1968 г. . Еще через два года была введена в эксплуатацию вторая установка, работающая по такой же технологии, производительностью 120 т.т/год пекового кокса. Установки для переработки СТРМТ получаемого из бурого угольных и сланцевых смол. Были построены примерно в это же время.

Исследование процесса замедленного коксования коксохимического сырья в СССР было проведено , схема мало, чем отличалась от схемы «Луммус», обратное утверждение также будет верным, потому что в любом случае в основе находился процесс замедленного коксования, который эксплуатировался в СССР с 1955 года.

Принципиально схема, разработанная , а также зарубежные аналоги имеют следующий технологический порядок. Смола, подаваемая из хранилища, подвергается нейтрализации, затем освобождается от воды и легких масел путем нагрева в трубчатой печи с испарителем I ступени.

Обезвоженная смола после нагрева до 310-320°C в трубчатой печи поступает в испаритель II ступени в кубовой части которого и происходит отделение мягкого пека от более легких фракций каменноугольной смолы.

Мягкий пек после испарителя II подается в печь, где нагревается до 350-370°C и поступает в колонну подготовки сырья, где его температура повышается до 380-400°C за счет ////////////////. Кубовый продукт колонны подается насосом в змеевики печи, где нагревается до 510-520°C и далее в одну из камер коксования. В качестве сырья коксования дополнительно к мягкому пеку используется //////////////// КУС до 370°C.

Скорость отложения кокса в трубах печи для мягкого пека меньше, чем для нефтяного сырья, это объясняется ////////////////. Порядок подачи водяного пара и присадок, снижающих закоксовывание аналогичен нефтяному сырью.

Вспенивание при коксовании СТРМТ является существенной проблемой иногда заполнение камеры не превышает ////////////////. Выбор антипенных присадок производится на основе рекомендаций поставщиков, которые, анализируя сырье коксования, подбирают оптимальную марку присадки, что позволяет уменьшить вспенивание сырья и тем самым избежать уноса и отложения частиц кокса в аппаратуре и трубопроводах. Кроме того, подача антипенной присадки улучшает ////////////////. При низких температурах нагрева, //////////////// около 12%. Повышение температуры коксуемой массы //////////////// до 8,0%.

Образующиеся в процессе коксования пары фракций направляются //////////////// и возвращаются на коксование. С верха колонны отводятся газы, пары поглотительной фракции и воды и поступают в систему аппаратов воздушного охлаждения и водяных холодильников, конденсат по уровню в емкости подается в колонну фракционирования КУС, а также используется, в качестве флегмы ////////////////. Не сконденсированные газы из сепаратора подаются на аминную очистку и далее в топливную сеть завода. С целью увеличения выхода кокса некоторая часть (до 30%) кубового продукта колонны подготовки сырья ////////////////. Увеличение коэффициента //////////////// повышает выход кокса на 4-5%. Повышение давления в камерах коксования также способствует увеличению выхода кокса и снижению содержания летучих в нем.

Обработка кокса, полученного из СТРМТ практически ничем не отличается от обработки кокса из нефтяного сырья. Кокс в камере коксования пропаривается, охлаждается водой, режется гидрорезаком и подается на открытую площадку, где равномерно распределяется грейферным краном и выдерживается для обезвоживания. Затем кокс разделяется на грохоте 1 на фракции 0-250 и > 250 мм, которые отдельно дробятся до фракции 0-70 мм. Получаемый кокс имеет большой выход летучих веществ, поэтому он

подвергается прокалке в отдельной прокалочной печи, после этого кокс охлаждается и подается в закрытый бункерный склад.



Соотношение в цене продаж сырого каменноугольного кокса, т.е не разделенного на фракции, кокса, разделенного на фракции 0-250 и > 250 мм, кокса дробленого до фракции 0-70 мм и кокса прокаленного, составляет 1,0:1,15:1,3:2,5. **Данные не обновлялись.**

**Внимание!** На постсоветском пространстве не существовало промышленных установок замедленного коксования каменноугольных пеков, но данные полученные на пилотных установках оказались вполне сопоставимыми с данными от промышленных установок Японии и Европы.

Технологические параметры работы УЗК с использованием в качестве сырья мягких пеков и высокоароматического нефтяного сырья очень близки между собой. По мнению разработчиков моделей для процесса замедленного коксования, мягкий пек можно считать оптимальным сырьем, так как он дает достаточной высокий коксовый остаток при хороших реологических свойствах, не содержит низкокипящих масел, что исключает возможность возникновения высоких давлений в аппаратуре при нагреве до 400-500°C, в состав мягкого пека входят антраценовые фракции, которые при термохимических превращениях переходят в пек, а затем в кокс.

## 5. Качество сырья, полуфабрикатов и готовой продукции

В **Таблице 9, Приложение 4** представлены качественные показатели по всем возможным продуктам, которые могут быть получены при перегонке КУС и переработке каменноугольных пеков. По основному сырью, а также по пекам и коксам приведены сравнительные показатели для заводов **Mitsubishi Chemical, Япония.**

**Таблица 9**



## 6. Сравнительные характеристики пековых и нефтяных коксов и углеродных продуктов, получаемых из них

В **Таблице 10** представлены характеристики каменноугольного пекового кокса, полученного на пилотной установке. Для сопоставления приведены анализы пековых коксов от компаний «Mitsubishi Chemical Holdings Group Sakaide Plant» и «Nittetsu Chemical Industrial Co», а также нефтяного кокса УЗК полученного из тяжелых высокоароматических нефтяных остатках. Как следует из приведенных данных, различия в качественных

показателях по сырым коксам, минимальные, а после прокалки разница в качестве сопоставима с уровнем погрешности анализов.

Таблица 10.

<b>Сравнительная характеристика пековых и нефтяных коксов замедленного коксования</b>				
Показатель	Пековые коксы			Нефтяной кокс Красноводского НПЗ
	Пилотная установка //////////	Mitsubishi Chemical, Япония	RÜTGERS Group, Польша	
<b>Не прокаленный</b>				
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	1.412/1.411*	1.145	1.345	1.405
Летучие вещества, % масс	10.9/11.9	8.10	8.40	7.09
Сера, % масс	0.6/0.6	0.22	0.31	0.42
Зольность, % масс	0.27/0.33	0.25	0.34	0.12
Пористость зерен фракции 4-6 мм, %	4.6/6.0	н/д	н/д	н/д
<b>После прокалки до 1300°С</b>				
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2.034/2.061	2.016	2.045	2.035
Сера, % масс	0.51/0.56	0.21	0.30	0.40
Удельное электросопротивление, мкОм-м	707.8/645.7	654.60	569.0	480.0
Индекс прочности к дроблению, %	74.1/69.8	68.30	64.8	67.3
Индекс истираемости, %	15.8/15.2	17.90	18.8	18.9
Пористость зерен фракции 4-6 мм, %	18.5/29.0	20.40	14.7	20.2
В числителе показатели с рециклом, в знаменателе без рецикла				

В **Таблице 11** приведены характеристики анодной массы, полученной при использовании прокаленного кокса, полученного на пилотной установке. Для сопоставления приведены анализы пековых коксов от компаний «Mitsubishi Chemical Holdings Group Sakaide Plant», а также нефтяного кокса УЗК полученного из тяжелых высокоароматических нефтяных остатках.

Таблица 11

<b>Сравнительная характеристика анодной массы полученной из пековых и нефтяных коксов замедленного коксования</b>			
Показатель	Пековые коксы		Нефтяной кокс Красноводского НПЗ
	Пилотная установка //////////	Mitsubishi Chemi- cal, Япония	
<b>Необожженная масса</b>			
Содержание связующего, % масс.	28.1/29.0	29.0	28.2
Пластичность, %	60.9/58.7	54.0	64.3
Коэффициент текучести	20.2/1.95	0.00	1.68
Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	1.754/1.754	1,737.00	1.762
Пористость, %	9.9/11.8	4.5	7.2
Выход летучих веществ, % масс.	15.6/15.0	15.5	15.1
Зольность, % масс.	0.41/0.56	0.47	0.49
<b>Обоженная масса</b>			
Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	2.027/2.009	1.989	2.013
Пористость, %	27.0/28.3	24.5	26.1
Зольность, % масс.	0.55/0.60	0.59	0.76
Удельное электросопротивление, мкОм-м	56.0/62.5	63.0	63.7



Механическая прочность, МПа	43.6/41.0	43.0	44.8
на сжатие			
на разрыв	13.0/14.1	13.70	12.90
Модуль нормальной упругости, МПа	3496/2393	4903	4358
Газопроницаемость, см/мин	10.21	0.00	0.00
Усадка, %	0.35	0.58	0.58

В **Таблице 12** приведены характеристики анодной массы, полученной при использовании прокаленного кокса, полученного на пилотной установке. Для сопоставления приведены анализы пековых коксов от компаний «Mitsubishi Chemical Holdings Group Sakaide Plant», а также нефтяного кокса УЗК полученного из тяжелых высокоароматических нефтяных остатках.

Таблица 12.

Сравнительная характеристика анодной массы полученной из пековых и нефтяных коксов замедленного коксования			
Показатель	Пековые коксы		Нефтяной кокс Красноводского НПЗ
	Пилотная установка /////	Mitsubishi Chemical, Япония	
<b>Необожженные изделия</b>			
Кажущаяся плотность г/см <sup>3</sup>	1.71	1.73	1.71
<b>Обоженные изделия</b>			
Кажущаяся плотность г/см <sup>3</sup>	1.59	1.57	1.58
Удельное электросопротивление, мкОм-м	48.5	46.7	45.8
<b>Графитированные изделия</b>			
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2.19	2.18	2.21
Кажущаяся плотность г/см <sup>3</sup>	1.62	1.62	1.54
Пористость, %	26.5	27.1	29.4
Механическая прочность, МПа	30.9	23.2	27.2
на сжатие			
на разрыв			
на изгиб	3.5	7.4	2.4
Модуль нормальной упругости, МПа	9.3	13.5	9.6
Модуль нормальной упругости, МПа	2972	3630	2668
Удельное электросопротивление, мкОм-м	11.3	10.9	9.9
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$ , 1/К	5.0	5.3	3.6

Пековые дистилляты получаемые в процессе коксования СТРМТ, как замедленного, так и камерного, могут быть использованы по двум направлениям, как это и показано в материальных балансах **Таблицы 7 и 8**, либо они вовлекаются в процесс коксования, либо реализуются как сырьё для ТУ. Качество сырья для производства ТУ (сажи) определяется рядом физико-химических показателей, основным из которых является индекс корреляции, характеризующий степень ароматизации. Чем выше индекс корреляции сырья, тем выше выход и дисперсность ТУ (сажи). Для производства высокодисперсных саж, индекс корреляции должен быть не менее 120.

В **Таблице 13** приведены характеристики различных видов сырья для ТУ:

- вторая антраценовая фракция
- пековый дистиллят замедленного и камерного коксования
- тяжелый дистиллят замедленного коксования нефтяного высокоароматического сырья

Таблица 13

Сравнительные характеристики сырья для производства технического углерода			
Показатель	Антраценовая фракция II	Пековый дистиллят замедленного коксования	Тяжелые дистилляты УЗК Красноводского НПЗ
Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	1.119	1.152	1.159
Температура °С			
начало кипения	204	260	221
50% отгона	360	366	380
Коксуемость, %	1.0	1.4	1.3
Вязкость при 100°C, 10 <sup>-6</sup> м <sup>2</sup> /с.	н/д	4.5	4.3
Индекс корреляции	149.00	167.00	168.00

Как видно из **Таблицы 13**, пековые дистилляты замедленного или камерного коксования являются лучшим видом сырья по сравнению с антраценовыми фракциями и находятся на одном уровне с тяжелыми дистиллятами замедленного коксования нефтяного высокоароматического сырья.

## 7. Оценка операционных затрат процессов переработки

Операционные затраты в границах (BL), **Таблица 14**.

Таблица 14

Операционные затраты на процессы переработки каменноугольного сырья				
№ п/п	Технологическая конфигурация	Мощность установки т.т/год	Процессинг евро /т	Примечание
1	Прием и хранение смолы, усреднение состава, обезвоживание и обессоливание			На тонну смолы
2	Прием, хранение и плавление мягких пеков			На тонну пека
3	Ректификация каменноугольной смолы			На тонну смолы
4	Замедленное коксование мягких пеков (с учетом дополнения до 30% высокоароматического нефтяного сырья)			На тонну пека
5	Гидроочистка каменноугольной смолы			На тонну смолы
6	Производство водорода			
7	Сероочистка газов			
<b>A</b>	<b>Процессинг полного цикла переработки КУС для п. 1,3,4,5,6,7</b>			<b>С использованием ГО</b>
<b>B</b>	<b>Процессинг полного цикла переработки КУС для п. 1,3,4,7</b>			<b>Без использования ГО</b>
<b>C</b>	<b>Процессинг для переработки пеков п. 2,4,7</b>			

Процессинг полного цикла переработки КУС под № А используется в том случае, если к качеству коксов предъявляются повышенные требования по сере, например, использование коксов для графитовых изделий в атомной энергетике. Процессинг полного цикла переработки КУС под № В используется для получения коксов с содержанием серы определяемым качеством смолы. Процессинг под № С используется в том случае, если в качестве сырья для производства коксов на УЗК используются привозные мягкие пеки, без переработки каменноугольной смолы.

## 8. Оценка капитальных затрат на строительство.

Затраты на строительство в границах (BL), **Таблица 15.**

**Таблица 15**

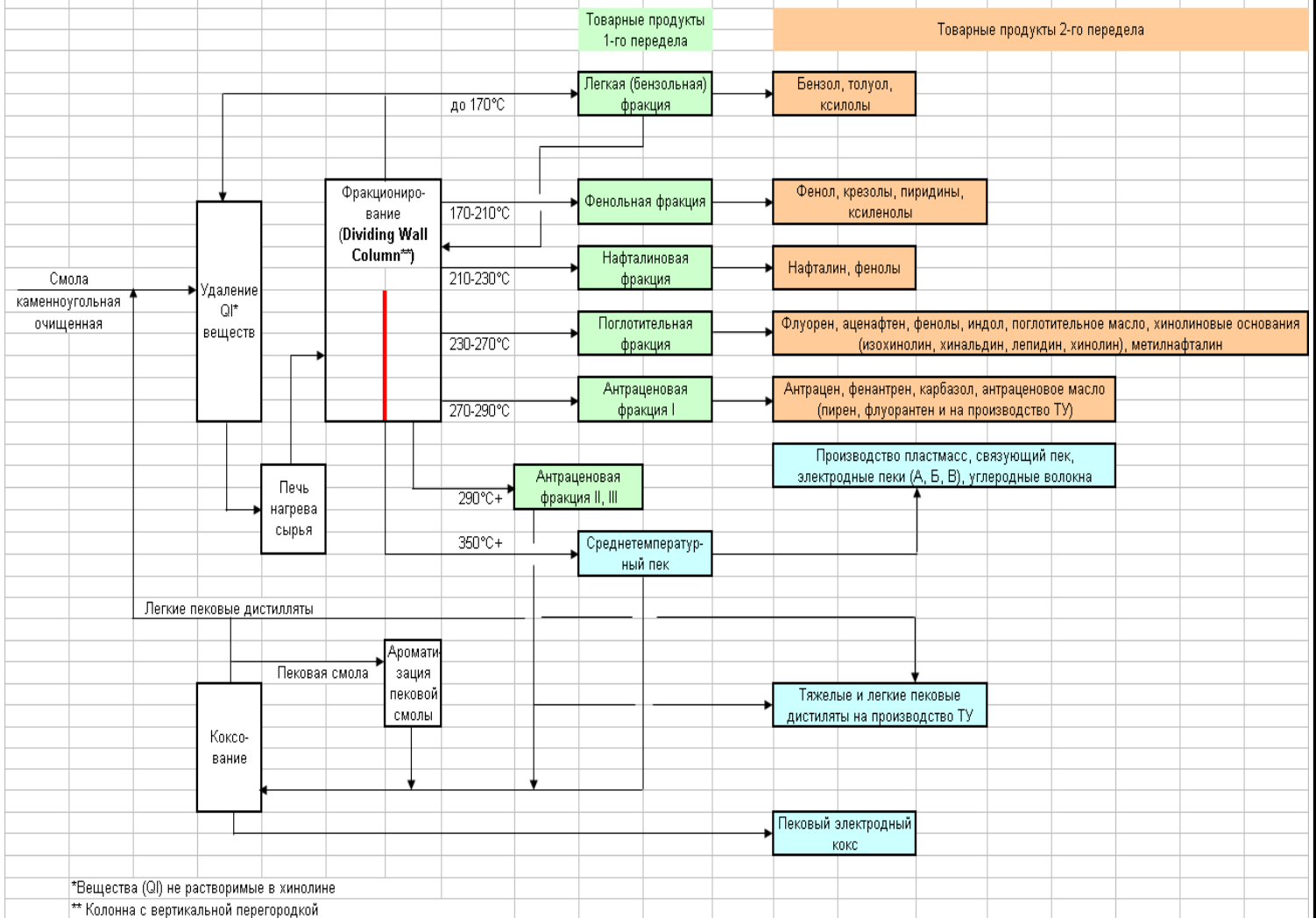
<b>Оценка капитальных затрат в границах установки фракционирования каменноугольных смол (Евро)</b>	
<b>Основное оборудование в границах установки, без ОЗХ</b>	
Монтаж основного оборудования	
Системы управления, инструменты и КиП (материалы и монтаж)	
Трубопроводы (материалы и монтаж)	
Электрические системы (материалы и монтаж)	
Строительные конструкции и эстакады	
Здания и сооружения (включая надзор)	
Благоустройство, дороги, площадки	
<b>Итого основные расходы</b>	
Инжиниринг (базовый, детальный, генеральный, без учета лицензирования)	
Управление строительством и юридические услуги	
Не предвиденные расходы	
<b>Итого косвенные расходы</b>	
<b>Всего: основные и косвенные</b>	

## 9. Технологическая схема переработки каменноугольных смол и пеков на выпуск ординарных и сверхвысококачественных пековых коксов

**9.1. Переработка каменноугольных смол и пеков с получением коксохимической продукции и высококачественных коксов** производится с использованием секции для выделения веществ не растворимых в хинолине (QI) позволило существенно повысить качество выпускаемых коксов и химических продуктов. К веществам не растворимым в хинолине относятся: мелкие частицы угля, сажи, а также карбоиды способные к полимеризации. Образующийся полимер приводит к забивке внутренних устройств аппаратов и к ухудшению качества получаемого кокса. Принципиальная схема процесса с удалением QI – веществ показана на **Схеме 3.**

**Схема 3.**

## BFD схема переработки каменноугольных смол с получением коксохимической продукции и высококачественных коксов



Принцип удаления QI веществ заключается в смешении КУС //////////. После полного перемешивания и начала осаждения раствор перекачивается в следующий смеситель с мешалкой и рубашкой охлаждения работающий //////////, консистенция осаждаемого продукта – вязкая, смолоподобная масса.

В качестве ароматического растворителя используются //////////, растворитель не должен содержать хинолиновых оснований.

В качестве алифатического растворителя используются ////////// $^{\circ}C$ .

Соотношению растворителей между собой уделяется большое значение и для каждой партии смолы это соотношение корректируется, //////////.

**Фракционирование/Dividing Wall Column (DWC)** позволяет исключить из Схем 1 и 2 Испарители первой и второй ступени, а также повысить качество фракционирования получаемых химических продуктов. Процесс ректификации в колоннах с вертикальной перегородки (DWC) начал использоваться компания БАСФ более 30 лет назад к 2006 г. в компании эксплуатировалось чуть более 50 колонн DWC, а в остальном мире всего пять

колонн аналогичной конструкции. В 2010 г., у компании БАСФ стали появляться конкуренты и количество колонн DWC в эксплуатации возросло до 125 штук. В настоящее время колонна DWC уже достаточно распространенное техническое решение и все больше привлекают внимание промышленных корпораций, наиболее крупные колонны имеют высоту до 107 м и диаметр до 6. Использование DWC позволяет снижать операционные затраты до 20% и капитальные затраты от 10 до 30% по сравнению с традиционными схемами ректификации при аналогичной мощности.

**9.2. Переработка каменноугольных смол и пеков с получением дизельной фракции, низкооктановых бензинов и сверхвысококачественного кокса** производится с использованием секции QI – веществ, которая уже была описана ранее, и последующей гидроочисткой (ГО). Процесс ГО смолы снижает содержание серы, азота, кислорода и металлов в ней, что и позволяет получать коксы чрезвычайно высокого качества. ГО осуществляется на катализаторах (////////////////////).

Использование процесса ГО КУС с целью получения моторных топлив известно более 70 лет, но его экономическая эффективность крайне невелика, возможно, что именно поэтому разработчики технологии обратили свое внимание на качество получаемого пекового кокса, и результат не заставил себя ждать, так как добавленная стоимость получаемого свехвысококачественного кокса чрезвычайно высока.

Фракционирование гидроочищенного продукта осуществляется в колонне DWC с //////////////////////, **Таблица 9.**

**Схема 4**



Пековые коксы получаемы по **Схемам 3 и 4** применяется для изготовления графитовой кладки ядерных реакторов, электродов для ионно-литиевых батарей, электрохимических конденсаторов, и т.д. Рыночная стоимость пековых коксов, получаемых из ГО сырья более чем в два раза выше чем аналогичных коксов из не гидроочищенного сырья. Пековые коксы, получаемые из сырья очищаемого с использованием секции QI – веществ по своей рыночной стоимости на порядок и более дороже, чем коксы, получаемые из сырья без использования секции QI – веществ.

### **ВЫВОДЫ,**

////////////////////////////////////