

Снижение выбросов в окружающую среду при производстве нефтяного кокса на установках замедленного коксования

© 2020. И. Ю. Шлёкова, к. б. н., доцент,
А. И. Кныш, к. с.-х. н., доцент, заведующий кафедрой,
Омский государственный аграрный университет им. П. А. Столыпина,
644008, Россия, г. Омск, Институтская площадь, д. 1,
e-mail: iyu.shljokova@omgau.org

Проанализированы источники выбросов в окружающую среду (ОС) с установки замедленного коксования, работающей на смесевом сырье – гудрон в смеси с тяжёлым газойлем крекинга. Определён вклад технологических блоков в суммарный выброс производственного объекта и установлен основной источник выбросов в ОС. Наибольшее количество выбросов возникает при работе реакторного блока установки. Разработаны мероприятия по снижению выбросов с реакторного блока. Определён фракционный состав и плотность сконденсировавшихся продуктов из коксовых камер в различные периоды цикла коксования. Установлена возможность их вовлечения в основной поток лёгкого газойля коксования, используемый в качестве компонента товарного дизельного топлива. Несконденсировавшиеся продукты из коксовых камер представляют собой углеводородный газ с частицами кокса и следами воды. Разработаны мероприятия по повышению качества газообразных продуктов для направления их на установки газофракционирования и исключения выбросов в атмосферу. Предложена схема блока утилизации продуктов прогрева камер, пропарки и охлаждения кокса. При реализации мероприятий количество выбросов в ОС с установки снизится более, чем на 50% при одновременном увеличении выпуска высокомаржинальных нефтепродуктов.

Ключевые слова: замедленное коксование, промышленные выбросы, утилизация газообразных продуктов коксования, кокс.

Reducing emissions to the environment in the production of petroleum coke on delayed coking units

© 2020. I. Yu. Shlekova ORCID: 0000-0002-0257-7976
A. I. Knysh ORCID: 0000-0003-1050-4504
Omsk State Agrarian University named after P. A. Stolypin,
1, Institutskaya Ploshchad, Omsk, Russia, 644008,
e-mail: iyu.shljokova@omgau.org

The sources of emissions to the environment from the delayed coking unit operating on the mixed raw material (tar mixed with heavy cracking gas oil) have been analyzed. The contribution of technological units to the total emissions of the production facility has been determined and the main source of emissions to the environment has been established. The greatest amount of emissions occurs during the reactor unit operation. The technological scheme of the delayed coking unit is analyzed. The measures to reduce emissions from the reactor unit are developed. The fractional composition and density of condensed products from the coke oven chambers were determined at various times during the coking cycle. The products studied are a mixture of gasoline and gas oil (diesel) fractions. When preparing and studying a mixture of light gas oil coking with condensed oil products from the coke ovens, the possibility of their involvement in the main stream of light gas oil coking used as a component of commercial diesel fuel has been established. Non-condensed products from coke oven chambers are hydrocarbon gas with particles of coke and traces of water. Measures have been developed to improve the quality of gaseous products for directing them to gas fractionation units and to eliminate emissions into the atmosphere. The environmentally safe and economically feasible scheme of the block utilization of the products of heating chambers, steaming and cooling of coke is proposed. After the implementation of measures, the amount of emissions to the environment from the installation will decrease by more than 50% while simultaneously increasing the output of high margin oil products.

Keywords: delayed coking, industrial emissions, utilization of gaseous coking products, coke.

Нефтяной кокс – востребованный продукт переработки нефти, применяемый в качестве сырья для изготовления электродов, восстановителя при выплавке алюминия из руд, топлива для металлургических заводов, а также для получения карбидов, изготовления проводников и огнеупоров. Кокс получают в процессе коксования тяжёлых нефтяных остатков при температуре 450–520 °С. Процесс коксования является одним из экономически целесообразных путей переработки тяжёлых остатков, позволяющих при минимуме затрат дополнительно получать ценные нефтепродукты и, тем самым, увеличивать глубину переработки нефти [1–3].

Выбор способа коксования зависит от конечной цели процесса. В настоящее время на 95% установок получения кокса реализуется технология замедленного коксования, при которой основной целью процесса является получение кокса. Применение технологии замедленного коксования позволяет получить различные марки нефтяного кокса, значительно увеличить глубину переработки нефти и повысить экологическую безопасность производства при вовлечении в сырьё отходов нефтепереработки [4–6].

При этом установки замедленного коксования (УЗК) являются серьёзным источником загрязнения окружающей среды (ОС). В результате деятельности установки регистрируются выбросы углеводородных газов и коксовых частиц в атмосферу, а также образование сточных вод с высоким содержанием нефтепродуктов, механических примесей и соединений серы (сульфиды, сульфаты). Это связано, прежде всего, с особенностями реализации процесса замедленного коксования в промышленном масштабе. Безусловно, существует техногенная нагрузка, возникающая при работе любого технологического оборудования, печей, которая постоянно снижается при применении новых технологий и газообразного печного топлива. Стандартные приёмы повышения экологической безопасности в настоящее время активно реализуются на всех установках нефтеперерабатывающих заводов. Но каждая установка и процесс имеют свои особенности и УЗК – не исключение. На УЗК основным продуктом является кокс, частички которого попадают во все жидкие и газообразные продукты установки, ухудшая их качество, а также образуют отложения кокса в аппаратах и оборудовании [7, 8].

Работа установки осуществляется в циклическом режиме. Процесс замедленного кок-

сования является непрерывным по способу подачи сырья и по выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодическим – по способу выгрузки кокса из камер. На УЗК вторичное сырьё для коксования получают в ректификационной колонне. С блока ректификации отводится углеводородный газ, бензин, лёгкий и тяжёлый газойль. Кубовый продукт колонны через блок печей направляется в реакторный блок. Коксовые камеры работают по циклическому графику и в них последовательно чередуются циклы коксования, охлаждения и пропарки кокса, его выгрузки и прогрева камер. При заполнении камеры сырьём на 70–80% по высоте поток сырья переводится в другую камеру. При коксовании пары продуктов непрерывно отводятся из камер в сырьевую ректификационную колонну, а утяжелённый остаток остаётся в необогреваемой камере и превращается в кокс. Заполненную коксом камеру продувают водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые продукты направляются в сырьевую ректификационную колонну пока кокс не охладится до 400 °С, после чего поток паров отключают и направляют в скруббер. Водяным паром кокс охлаждается до 200 °С, после чего в камеру подаётся вода. После бурения и извлечения кокса камера ставится на пропарку и далее на прогрев [9, 10].

Типичный цикл работы коксовой камеры реакторного блока составляет 48 ч, 24 из которых отводится на заполнение камеры сырьём и коксование и около 15 ч на прогрев, пропарку камер и охлаждение кокса [11]. Нефтепродукты, образующиеся в течение 15 ч, имеют непостоянный состав и достаточно низкое качество. При прогреве коксовых камер, пропарке и охлаждении кокса возникают значительные потери нефтепродуктов (2–9% масс. на сырьё), нерационально с экономической точки зрения используются углеводородные потоки и оборотная вода, загрязняются атмосферный воздух и сточные воды [7, 8].

В связи с этим весьма актуальна разработка мероприятий по утилизации жидких и газообразных нефтепродуктов, образующихся при прогреве камер, пропарке и охлаждении кокса УЗК.

Объекты и методы исследований

Состав и количество выбросов с различных УЗК существенно отличается в зависимости от вида сырья, перерабатываемого на установке. В статье рассмотрена двухблочная УЗК, ра-

ботающая на сырье, представляющем смесь гудрона установок атмосферно-вакуумной трубчатки, гудрона и тяжёлого газойля каталитического крекинга. Основной источник выбросов с установки определён расчётным методом.

Для разработки схемы блока утилизации выбросов была учтена цикличность работы установки и исследованы сконденсировавшиеся нефтепродукты (образцы № 1–3), образующиеся при прогреве камер, пропарке и охлаждении кокса УЗК нефтеперерабатывающего завода: образец № 1 – охлаждение коксовых камер, образец № 2 – прогрев коксовых камер, образец № 3 – пропарка кокса. За период исследования (в течение 5 месяцев) было отобрано 30 проб нефтепродуктов (по 10 проб в каждый цикл работы коксовых камер).

Для оценки возможности вовлечения сконденсировавшихся продуктов прогрева в поток лёгкого газойля коксования в лабораторных условиях была приготовлена смесь лёгкого газойля коксования со сконденсировавшимися продуктами из коксовых камер в соотношении 4:1 (согласно расчётам): образец № 4 – лёгкий газойль коксования из ректификационной колонны, образец № 5 – смесь лёгкого газойля коксования со сконденсировавшимися продуктами из коксовых камер.

Определение плотности и фракционного состава сконденсировавшихся продуктов из коксовых камер осуществлялось по стандартным методам испытания нефтепродуктов, регламентируемых ГОСТ, ASTM. Плотность нефтепродуктов определялась по ASTM D 1298

[12]. Фракционный состав лёгкого газойля и продуктов из коксовых камер определялся на автоматизированном аппарате для определения фракционного состава нефтепродуктов для лёгких нефтепродуктов согласно ASTM D86 [13].

Статистическую обработку проводили с помощью пакетов прикладных программ «Statistica» и «Microsoft Office Excel». Достоверность различий определяли по t-критерию Стьюдента.

По полученным экспериментальным данным, с учётом качества потоков УЗК разработана модель блока утилизации продуктов прогрева коксовых камер, пропарки и охлаждения кокса в среде Hysys. Программный пакет Aspen Hysys широко применяется в нефтегазовой отрасли для создания стационарных моделей на этапе эскизного проектирования технологических систем, анализа состояния аппаратов и предупреждения неисправностей, оптимизации режимов функционирования системы, планирования и управления предприятием.

Результаты и обсуждение

На каждом блоке установки присутствуют один или несколько источников выбросов. При анализе работы исследуемой УЗК и литературных данных установлено, что основными источниками загрязнения ОС являются газообразные продукты реакторного блока (при отсутствии эффективной схемы их утилизации), дымовые газы блока печей, вещества, выделяемые вентиляционными системами насосных станций и резервуарами,

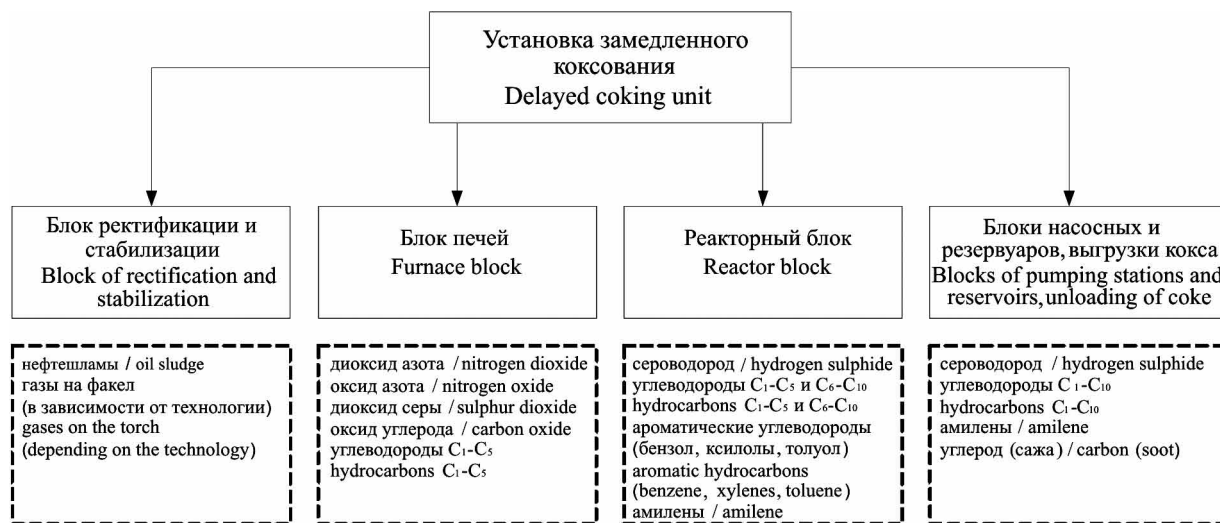


Рис. 1. Основные группы загрязняющих веществ, попадающих в окружающую среду с установки замедленного коксования
 Fig. 1. The main groups of pollutants entering the environment from the delayed coking plant

Таблица / Table

Фракционный состав и плотность исследуемых продуктов и смеси
Fractional composition and density of the studied products and mixtures

Показатель / Parameter	Образец / Sample				
	1	2	3	4	5
Плотность при 20 °С, г/см ³ Density at 20 °C, g/cm ³	0,8655 ±0,0232	0,8656 ±0,0168	0,8657 ±0,0405	0,8587 ±0,0837	0,8601 ±0,1012
Температура начала кипения, °С Initial boiling point, °C	101±2	104±3	106±1	158±2	154±4
50% отгона получено при температуре, °С 50% distillate obtained at a temperature of, °C	247±3	249±4	253±7	241±1	244±6
95% отгона получено при температуре, °С 95% distillate obtained at a temperature of, °C	348±2	351±1	350±4	334±3	342±7
Температура конца кипения, °С The temperature of the end boiling point, °C	360	360	360	348±2	352±8
Получено отгона при температуре 360 °С, % The obtained distillate at a temperature of 360 °C, %	97,5±1,5	97±1,1	97±1,9	–	–

Примечание / Note: $p \leq 0,05$. Прочерки в таблице обозначают, что измерение не проводилось / Dashes in the table indicate that the measurement was not performed.

а также сажа с блока выгрузки и транспортирования кокса [9, 14].

Основные группы загрязняющих веществ исследуемой УЗК представлены на рисунке 1.

При работе УЗК по типовой распространённой схеме не осуществляется квалифицированная утилизация продуктов прогрева камер, пропарки и охлаждения кокса и в атмосферный воздух направляется сероводород, углеводороды C_1-C_{10} , ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы) и амилены. При направлении продуктов прогрева на свечу возникает вторичное загрязнение атмосферы в результате сжигания указанных выше соединений.

По произведённым расчётам установлено, что наибольший вклад в суммарный выброс вносят выбросы с реакторного блока – 56,7%. Выбросы с блока печей составляют 29,5% от общего количества и 13,8% выбросов приходится на блок ректификации, выгрузки, насосные станции и резервуары.

Результаты определения фракционного состава и плотности сконденсировавшихся (жидких) продуктов из коксовых камер в различные периоды цикла коксования, лёгкого газойля коксования, а также смеси газойля со сконденсировавшимися продуктами из камер коксования представлены в таблице.

Очевидно, что нефтепродукты (образцы № 1–3) представляют собой смесь бензиновой и газойлевой (дизельной) фракций.

Для оценки возможности вовлечения сконденсировавшихся продуктов в поток лёгкого газойля коксования в лабораторных

условиях была проанализирована смесь лёгкого газойля коксования с продуктом из камер. Фракционный состав и плотность смеси соответствуют требованиям к компонентам дизельного топлива, следовательно, полученную смесь можно направлять на установки гидроочистки. В сконденсировавшемся продукте содержится вода и частицы кокса. Вода может быть отделена в резервуарном парке установок гидроочистки, а частицы кокса устранены с помощью специальных технических решений моделируемого блока утилизации (необходимо предусмотреть использование циклонов).

Несконденсировавшиеся продукты представляют собой углеводородный газ с частицами кокса и некоторым количеством воды. Данный поток без очистки и осушки применять в качестве топлива или направлять на фракционирование невозможно, так как это негативно скажется на работе оборудования. Именно поэтому он направляется на свечу или в атмосферный воздух. Подобное решение является нецелесообразным как с экологической, так и с экономической точки зрения.

Для получения газа удовлетворительного качества и отказа от его направления в атмосферу/на свечу, рационального использования сконденсировавшихся продуктов (направление светлых нефтепродуктов на приготовление котельного топлива) необходима организация блока утилизации выбросов.

Модель блока утилизации продуктов прогрева коксовых камер, пропарки и охлаждения кокса разработана авторами в среде Hysys. В модели предусмотрены мероприятия по

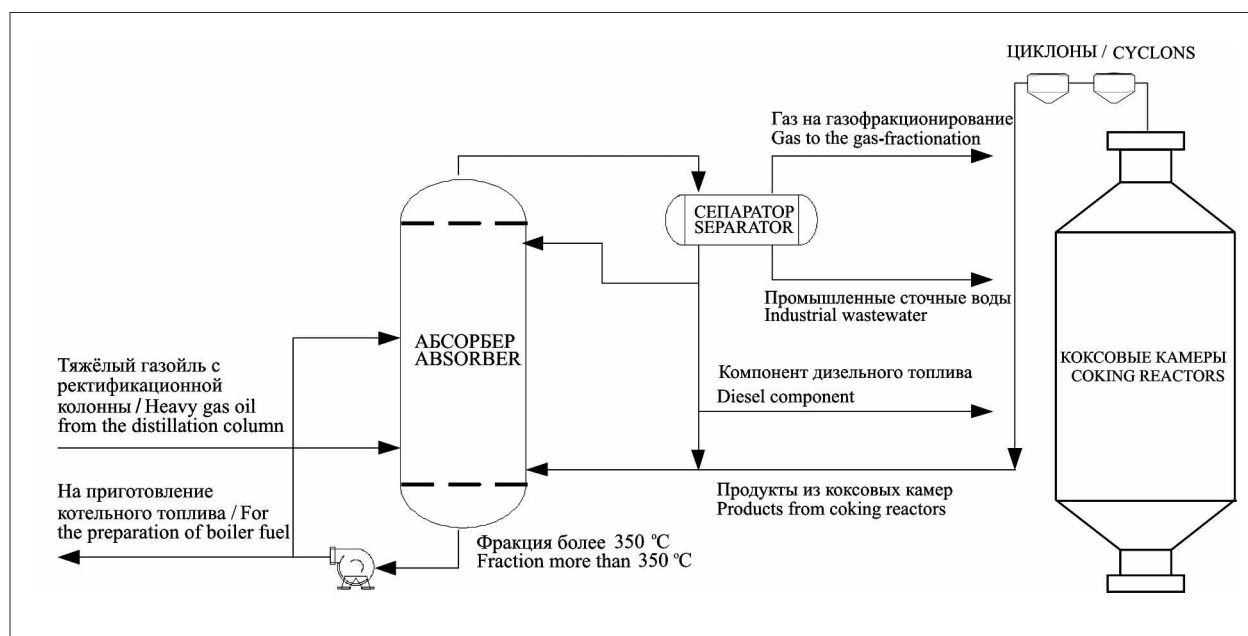


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема блока утилизации продуктов прогрева камер, пропарки и охлаждения кокса
 Fig. 2. Schematic flow diagram of the unit recycling products heating chambers, steaming and cooling coke

повышению качества газа для перехода его из категории «выбросы» в категорию «товарные нефтепродукты» или «технологическое печное топливо». Температурный режим работы блока и технология утилизации в целом разработаны с учётом качества нефтепродуктов и применяемой технологической схемы исследуемой УЗК.

В блоке утилизации предусмотрена колонна-абсорбер с каскадными, клапанными и ситчатыми тарелками, ёмкость-сепаратор и циклонные сепараторы на выходе с коксовых камер. Принципиальная технологическая схема предлагаемого блока утилизации приведена на рисунке 2.

Продукты прогрева с температурой менее 400 °С направляются под нижнюю тарелку колонны-абсорбера через циклонные фильтры для удаления основной массы коксовых частиц. В абсорбер также направляется расчётное количество тяжёлого газойля коксования с ректификационной колонны. Температура тяжёлого газойля коксования составляет 300–350 °С, что позволит поддерживать оптимальный режим в нижней части колонны (с учётом периодичности поступления продуктов из камер).

Лёгкие фракции с верха абсорбера направляются в ёмкость-сепаратор для разделения на газ, воду и нефтепродукт (фракция до 350 °С). Для регулирования температуры верха колонны-абсорбера предусмотрено острое

орошение продуктом из ёмкости-сепаратора. Также полученная фракция направляется в линию продуктов прогрева из камер для снижения температуры и создания восходящего потока паров в абсорбере. Избыток фракции до 350 °С направляется через абсорбер жирных газов в сырьевую ректификационную колонну и выводится с установки совместно с лёгким газойлем коксования для дальнейшей гидроочистки и приготовления товарных дизельных топлив. Газ из ёмкости-сепаратора направляется на газофракционирование после осушки.

Контактные устройства в абсорбер подобраны, исходя из того, что для достижения нашей цели необходимо уменьшение гидравлического сопротивления в колонне и увеличение поверхности массообмена для более чёткого разделения. В нижней части колонны предложено установить несколько каскадных тарелок, в верхней – клапанные тарелки для более чёткой ректификации, в средней – ситчатые тарелки, что позволит не только интенсифицировать процесс ректификации, но и создать отмывочно-сепарационную зону. На установках каталитического крекинга успешно используют ситчатые тарелки, составляющие отмывочно-сепарационную секцию колонны, для отмыва от катализаторной пыли. Аналогично на ситчатых тарелках будет происходить отмыв от коксовой пыли, особенно при наличии достаточного количества циркуляционного орошения. В качестве

циркуляционного орошения предлагается подавать кубовый продукт абсорбера.

Предложенная схема блока утилизации является универсальной и может быть применена на различных УЗК (в зависимости от сырья установки). Выбор оптимальных технологических параметров блока утилизации может быть выполнен в среде Hysys после исследования качества продуктов прогрева коксовых камер, пропарки и охлаждения кокса конкретной УЗК.

Технические решения по организации эффективной утилизации продуктов прогрева коксовых камер, пропарки и охлаждения кокса в специализированной литературе не представлены [5, 8, 9, 11, 14, 15]. По классической технологии продукты прогрева камер, пропарки и охлаждения кокса направляются в скруббер, в который подаётся вода для охлаждения и конденсации. Сконденсировавшиеся углеводороды вместе с водой (соляровая фракция) отводятся, несконденсировавшиеся сбрасываются на свечу. Газ сжигается или сбрасывается в атмосферу, так как содержит примеси кокса и воды, что не позволяет направлять его на газофракционирование. Сброс углеводородного газа в атмосферу осуществляется через ёмкость с организованной подачей оборотной воды. Продукт из скруббера из-за низкого качества совместно с тяжёлым газойлем коксования обычно направляется на приготовление котельных топлив [5]. Вода из скруббера с высоким содержанием нефтепродуктов и механических примесей отводится с общим потоком сточных вод установки и значительно осложняет работу очистных сооружений предприятия. Производственные сточные воды представляют собой сложную многокомпонентную смесь переменного состава, вследствие чего должны подвергаться многоступенчатой очистке. Недостаточно эффективная очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов может быть причиной биогенного загрязнения водоёмов. В настоящее время антропогенная эвтрофикация рассматривается как один из важнейших факторов негативного воздействия человеческой деятельности на водные объекты. При эвтрофикации наблюдается «цветение» воды и массовое развитие высших водных растений, в результате чего снижается рыбохозяйственный и рекреационный потенциалы водоёмов [16, 17].

Заключение

В рамках исследования установлен основной источник выбросов в атмосферу при про-

изводстве нефтяного кокса на УЗК – реакторный блок установки. Разработана схема блока утилизации выбросов для снижения нагрузки на ОС и получение дополнительного количества светлых нефтепродуктов.

В разработанной схеме вместо традиционного скруббера предложена колонна-абсорбер с отмывочно-сепарационной зоной для разделения продуктов из коксовых камер и одновременно их дополнительным отмывом от коксовой пыли. Для уменьшения отложений кокса в колонне на выходе из коксовых камер предусмотрены циклоны. Для качественного разделения продуктов, отводимых с верха абсорбера на газ, воду и компонент дизельного топлива (фракцию до 350 °С) предусмотрена ёмкость-сепаратор. При применении данной схемы утилизации и переработки продуктов прогрева камер, пропарки и охлаждения кокса будут уловлены выбросы реакторного блока, уменьшены потери, появится возможность использовать выделенные газообразные продукты и увеличить выход светлых – получить дополнительное количество компонента дизельных топлив при снижении выработки котельного топлива. Снижение объёмов выпуска котельного топлива, в свою очередь, благоприятно скажется на состоянии ОС в связи со снижением выбросов соединений серы в атмосферу при его сжигании.

Применение предложенных мероприятий позволит снизить на 57% выбросы в атмосферу с установки замедленного коксования и одновременно получить качественные и более маргинальные продукты коксования.

References

1. Kapustin V.M., Glagoleva V.F. Physicochemical aspects of petroleum coke formation (review) // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56. No. 1. P. 1–9. doi: 10.1134/S0965544116010035
2. Vartivarian D., Andrawis H. Delayed coking schemes are most economical for heavy-oil upgrading // *Oil & Gas Journal*. 2006. V. 104. No. 6. P. 52–56.
3. Kapustin V.M. New petrochemical complexes of Russia // *World Petroleum Congress Proceedings*. 2014. No. 1. P. 267–274.
4. Kapustin V.M. New technologies of oil feedstock deep conversion // *World Petroleum Congress Proceedings*. 2014. No. 3. P. 1900–1905.
5. Manovyan A.K. Technology for processing natural energy. Moskva: Khimiya, KolosS, 2004. 456 p. (in Russian).
6. Kapustin V.M., Chernyisheva E.A., Timin E.N., Khakimov R.V. New processes and technologies com-

mercialized at the refineries of the Russian Federation // AIP Conference Proceedings "Oil and Gas Engineering, OGE 2018". 2018. Article number 020013. doi: 10.1063/1.5051852

7. Sharov S.A., Ashikhmina T.Ya. Monitoring the effective operation of the emission cleaning system by waste composition // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 4. P. 39–43 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-039-043

8. Valyavin G.G. Reduction of losses of oil products and reduction of environmental pollution on DCU. Moskva: TsNIITeneftekhim, 1982. 52 p. (in Russian).

9. Doshlov O.I., Matreninskiy K.E. Ecological problems of the delayed coking unit (DCU) in unheated chambers in the production of carbonaceous reducing agents for non-ferrous metallurgy // Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2014. No. 12 (95). P. 195–199 (in Russian).

10. Gabbasov R.G., Valyavin G.G., Zaporin V.P., Kalimullin T.I. Directions for the development of the delayed coking process in the schemes of domestic oil refineries // Neftegazovoe delo. 2010. T. 8. No. 2. P. 90–93 (in Russian).

11. Kapustin V.M., Gureev A.A. Oil refining technology. Part 2. Destructive processes. Moskva: Khimiya, Kolos, 2007. 334 p. (in Russian).

12. ASTM D 1298. Standard test method for density, relative density or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method. West Conshohocken USA: ASTM International, 1999. 8 p.

13. ASTM D 86. Standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure. West Conshohocken USA: ASTM International, 2007. 28 p.

14. Valyavin G.G., Zheleznikov N.A., Yurchenko N.F., Vetoshkin N.I., Sukhov S.V., Zaporin V.P. Reconstruction of a 21-10/6M coking plant at the Turkmenbashinsk complex of oil refineries // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2009. V. 45. No. 6. P. 402–408. doi: 10.1007/s10553-010-0164-0

15. ITS 30-2017. Information and technical reference on the best available technologies. Oil refining. Moskva: Byuro NTD, 2017. 635 p. (in Russian).

16. Shlekova I.Yu., Knysh A.I. Intensification of biological treatment of industrial wastewater in aerotanks using adsorbents // Ecology and industry of Russia. 2018. V. 22. No. 6. P. 20–25 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2018-6-20-25

17. Kutyavina T.I., Rutman V.V., Ashikhmina T.Ya., Savinykh V.P. The use of satellite images to determine the boundaries of water bodies and study the processes of eutrophication // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 3. P. 28–33 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-3-028-033