

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



РАХМАТУЛЛИН ИЛЬДАР РАМИЛЕВИЧ

МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Ахметов Арслан Фаритович

Уфа – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ.....	15
1.1 Первое производство нефтяного кокса	15
1.2 Первые установки замедленного коксования	16
1.3 Технология Флюидкокинг.....	18
1.4 Технология Флексикокинг	20
1.5 Зарубежные технологии процесса замедленного коксования.....	23
1.5.1 Замедленное коксование компании ABB Lummus Global Inc	23
1.5.2 Замедленное коксование компании Bechtel (ConocoPhillips)	31
1.5.3 Замедленное коксование компании Foster Wheeler	36
1.6 Становление отечественного процесса замедленного коксования	41
1.7 Конструктивное оформление реакторов на отечественных и зарубежных УЗК	53
1.8 Способы оптимизации цикла коксования	59
Выводы по главе 1	65
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	66
2.1 Объекты исследования	66
2.2 Методы исследования конструкций коксовых камер	67
2.2.1 Геометрическое моделирование и построение расчетных сеток.....	67
2.2.2 Моделирование напряженно-деформированного состояния.....	70
2.2.3 Вычислительная гидродинамика (CFD) процессов нагрева и парораспределения	72
2.2.4 Настройка решателя и граничные условия	73
2.3 Методы исследования статистики промышленной работы установки замедленного коксования.....	74
2.3.1 Анализ главных компонент (Principal Component Analysis, PCA)	74

2.3.2 Метод проекции на латентные структуры (Partial Least Squares, PLS)	76
Выводы по главе 2	79
ГЛАВА 3 МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ..	80
3.1 Моделирование отечественных коксовых камер, оснащенных боковым односторонним вводом сырья	83
3.2 Модернизация установки за счет оснащения коксовых камер традиционным центральный вводом сырья	96
3.3 Модернизация установки за счет оснащения коксовых камер двухсторонним вводом сырья.....	100
3.4 Модернизация установки за счет оснащения коксовых камер устройством центрального ввода сырья.....	104
3.5 Модернизация установки за счет разработки собственных способов организации подачи сырья	110
3.6 Модернизация установки за счет оснащения коксовых камер огнеупорным узлом ввода сырья.....	116
3.7 Модернизация опорной конструкции коксовых камер	118
Выводы по главе 3	125
ГЛАВА 4 ПРОГНОЗ КАЧЕСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА.....	127
4.1 Предпосылки для прогноза содержания летучих веществ в нефтяном коксе ..	129
4.2 Изменение качества нефтяного кокса по высоте коксовой камеры	132
4.3 Анализ и обработка исходных данных	136
4.4 Разработка модели прогноза качества нефтяного кокса УЗК	140
4.5 Техничко-экономический расчет предлагаемого решения	150
Выводы по главе 4	154
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	155
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	156

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АНК – Акционерная нефтяная компания

АО – Акционерное общество

ОНПЗ – АО «Газпромнефть – Омский НПЗ»

НК НПЗ – АО «Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод»

τ – Время заполнения, ч

X_K – Выход кокса, % масс.

ДК – Добавка коксующая

м – Единица измерения высоты и диаметра

кг/(м·с) – Единица измерения вязкости

т/м³ – Единица измерения объемной плотности кокса в коксовой камере

кг/м³ – Единица измерения плотности

м/с – Единица измерения скорости

°С – Единица измерения температуры в градусах по Цельсию

Дж/(кг·К) – Единица измерения теплоемкости

Вт/(м·К) – Единица измерения теплопроводности

ЗК – Замедленное коксование

n – Количество одновременно заполняемых камер, шт.

N – Количество рабочих дней

НИР – Научно-исследовательская работа

НПЗ – Нефтеперерабатывающий завод

НК – Нефтяная компания

ООО – Общество с ограниченной ответственностью

V_K – Объем вырабатываемого кокса за 1 цикл, м³/цикл

КНА – ООО «РН-Комсомольский НПЗ»

ОАО – Открытое акционерное общество

G – Производительность установки, т/год

ПАО – Публичное акционерное общество

США – Соединенные штаты Америки

СССР – Союз Советских Социалистических Республик

ТНО – Тяжелые нефтяные остатки

УЗК – Установка замедленного коксования

УЦВС – Устройство центрального ввода сырья

ФГБОУ ВО «УГНТУ» – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Новыйл – Филиал ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Новыйл»

УНХ – Филиал ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим»

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В соответствии с Энергетической стратегией Российской Федерации ключевым целевым показателем развития нефтеперерабатывающей отрасли к 2030 году является достижение глубины переработки нефти на уровне 90,0 %. Реализация данной стратегической задачи сопряжена с комплексом вызовов. Среди них можно выделить структурное утяжеление сырьевой базы, выражающееся в постоянном росте доли трудноизвлекаемых тяжёлых, высоковязких и высокосернистых нефтей, а также ограничения технологического характера, обусловленные современными внешнеполитическими реалиями.

В связи с этим обеспечение технологического суверенитета и создание конкурентоспособных отечественных решений для глубокой переработки нефти становится критически важным. Данный приоритет нашел отражение в перечне критических технологий, оборудования и материалов, производство которых подлежит первоочередной локализации на территории Российской Федерации до 2050 года. В указанный перечень входят процессы глубокой и вторичной переработки, в частности: гидрокрекинг вакуумного газойля и остатков, каталитический крекинг, замедленное коксование, гидроконверсия остатков, изодепарафинизация, каталитический риформинг с движущимся слоем катализатора, а также производство соответствующих катализаторов и оборудования.

Особое место в этом ряду занимает процесс замедленного коксования как один из наиболее эффективных и широко применяемых методов конверсии тяжёлых нефтяных остатков. Однако его потенциал в контексте решения стратегической задачи сдерживается как наличием практических инженерно-технических проблем, связанных с надёжностью и эффективностью работы ключевого аппарата – коксовой камеры, так и современных санкционных ограничений, приводящих к острой необходимости в импортонезависимых инженерных решениях.

Несмотря на широкий ряд представленных лицензиаров технологии замедленного коксования (в частности, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Foster Wheeler, UOP LLC, АО «Институт нефтехимпереработки», ABB Lummus Global Inc и Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions), реакционные аппараты подвержены общим дефектам и проблемам, которые связаны:

1) с температурными напряжениями, вызванными неравномерностью прогрева из-за конструкционных особенностей узла ввода сырья;

2) с рисками образования гофр и деформаций по сварным соединениям и основному металлу из-за высоких скоростей охлаждения коксовых камер, достигающих более 200 °С/ч;

3) с неравномерным качеством коксового пирога при боковом и двустороннем вводах сырья;

4) с наличием эффекта «банана» (искривления корпуса) в период процедуры охлаждения коксовых камер;

5) с ненадёжностью существующих конструкций устройств центрального ввода сырья;

6) с неконтролируемым режимом заполнения аппарата.

Активные исследования в области модернизации реакторного блока установок замедленного коксования проводились в основном в 1970 – 1990 гг. на базе коксовых камер диаметром 5,0–5,5 м. Последние монографии по этой тематике были опубликованы в 2009 – 2010 гг. За последние 16 лет на территории Российской Федерации были построены новые мощности, оснащённые реакционными аппаратами большего диаметра ($\geq 7,0$ м). Таким образом, существует научно-технический пробел, на устранение которого направлена настоящая работа, заключающийся в отсутствии validated (проверенных) моделей температурных полей и конструктивных решений, необходимых для минимизации термических напряжений в процессе коксования.

Степень разработанности темы

В области модернизации установок замедленного коксования широко известны работы И.Р. Кузеева, Е.А. Филимонова, Ю.М. Абызгильдина, В.М. Кретирина, Н.Т. Походенко, Б.И. Брондз, В.И. Егорова, представленные в тематических обзорах и монографиях. Однако эти исследования требуют актуализации с учётом новых технических решений зарубежных лицензиаров и актуального опыта эксплуатации коксовых камер за период 2010 – 2026 гг.

В области прогнозирования выхода нефтяного кокса и его структуры широко известны труды В.П. Запорина, М.Ю. Доломатова, С.В. Сухова, Г.Г. Валявина, К.Г. Валявина, А.Ф. Красюкова, З.И. Сюняева, Е.В. Смидович, Б.К. Америк, Я.А. Ботникова, Р.Н. Гимаева, М.Х. Левинтера, Р.З. Магарила, С.А. Ахметова, Р. Франклина, В.И. Касаточкина, А.С. Фиалко. Также существуют разработанные зависимости Гери и Хэндверка, Мейплза, Шаброна и Спайта, Кастильони и др.

Данные научные исследования имеют фундаментальный характер, и при их применении к расчётам для действующих промышленных установок наблюдается определённая погрешность. Кроме того, во многих научных трудах представлены результаты анализа кокса с низким содержанием летучих веществ (8–12 % масс.), тогда как в современных условиях для решения проблем сбыта высокосернистого кокса необходимо производить кокс с высоким содержанием летучих (15–25 % масс.).

В рамках данной научной работы предпринята попытка разработать математические модели для прогнозирования качества (в первую очередь, выхода и содержания летучих веществ) нефтяного кокса для промышленной установки замедленного коксования.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», пункту 12. «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов на основе цифрового прогнозирования, математических методов,

системного анализа и информационных технологий применительно к производствам».

Цель и задачи исследования

Целью работы является проведение комплексного моделирования конструкций коксовых камер для оптимизации процесса формирования качества нефтяного кокса действующего производства замедленного коксования.

Для достижения поставленной цели решались **задачи**:

1. Провести анализ современного состояния российских и зарубежных исследований в области конструкционного оформления коксовых камер, технологии замедленного коксования.

2. Провести инженерно-математическое моделирование конструктивных вариантов коксовых камер (различные материалы, сварные соединения, узлы ввода сырья) с целью оценки температурных полей и напряжённо-деформированного состояния, а также выполнить сопоставление результатов моделирования с промышленными данными.

3. Разработать технические рекомендации по конструкционному оформлению коксовых камер в условиях санкционных рисков.

4. Выполнить многофакторный статистический анализ влияния параметров установки замедленного коксования на содержание летучих веществ в коксе.

5. Проверить точность и адекватность разработанной модели прогноза содержания летучих веществ в нефтяном коксе по промышленным данным.

Научная новизна

1. Впервые проведен факторный анализ влияния рабочих параметров действующей установки замедленного коксования на содержание летучих веществ нефтяного кокса (15-25 % масс.) методами многомерного статистического анализа.

2. Впервые разработана математическая модель прогноза качества высоколетучего нефтяного кокса с содержанием летучих веществ (15-25 % масс.) с применением методов многомерного статистического анализа.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость исследований заключается в установлении многофакторной регрессионной зависимости, связывающей содержание летучих веществ в нефтяном коксе с качественными характеристиками сырья (содержание крекинг-остатка установки висбрекинг, асфальта с установок деасфальтизации и гудрона АВТ в % масс., коксуемость сырья в % масс., содержание общей серы в % масс., плотность при 20 °С в кг/м³, температура размягчения методом кольца и шара в °С) и режимными технологическими параметрами промышленной установки замедленного коксования (расход первичного сырья в кг/ч, расход крекинг-остатка установки висбрекинг в кг/ч, температура вторичного сырья после печи в °С, температура нагрева камеры до коксования в °С, температура на входе в камеру в °С, давление на входе в камеру в кгс/см², температура паров верха камеры в °С, давление паров верха камеры в кгс/см², температура паров от камеры в К-101 в °С, температура паров от камеры в К-104 в °С, расход водяного пара при пропарке в К-101 в кг/ч, расход водяного пара при пропарке в К-104, кг/ч). Адекватность зависимости подтверждается статистическим параметром RMSEP_TEST (среднеквадратичная ошибка оценки на тестовой выборке), который не превышает 2,8 % масс., что является допустимым значением при выработке высоколетучего нефтяного кокса (15-25 %).

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Разработана эффективная конструкция коксовой камеры, позволяющая увеличить срок службы и надежность реакторного блока установок замедленного коксования.
2. Разработан метод прогноза качества нефтяного кокса и подбора оптимального технологического режима с учетом качества исходного сырья, позволяющий повысить маржинальность действующей установки замедленного коксования.

Методология и методы исследований

Решение поставленных задач по моделированию реакционных аппаратов осуществлялось с применением методов вычислительной гидродинамики (CFD) в

специализированном программном комплексе Ansys FLUENT. Для разработки моделей коксовых камер были использованы две основные математические модели: k-epsilon и k-omega, относящиеся к классу RANS-моделей (осреднённые по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса) и решающие дополнительные уравнения для расчёта турбулентной вязкости.

Для многомерного статистического анализа влияния параметров установки замедленного коксования на содержание летучих веществ в коксе и разработки прогнозной модели были выгружены многолетние промышленные данные за 2017–2023 гг., сформирована сводная таблица по 4 коксовым камерам и применены методы главных компонент (PCA – Principal Component Analysis) и проекции на латентные переменные (PLS – Partial Least Squares).

Определение физико-химических свойств сырья (плотность при 20 °С, г/см³; температура размягчения по кольцу и шару, °С; коксующесть по Конрадсону, % масс.; содержание серы, % масс.) и полученных продуктов (содержание летучих веществ, % масс.) проводилось с использованием стандартных лабораторных методов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования по модернизации установок замедленного коксования, которая характеризуется изменением конструкции ввода сырья с целью стабилизации качества коксового пирога по сечению и высоте аппарата.

2. Результаты исследования влияния качества сырья и технологического режима установки замедленного коксования на содержание летучих веществ в нефтяном коксе.

3. Разработка алгоритма по подбору технологического режима для производства нефтяного кокса требуемого качества в зависимости от качества поступающего сырья.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности результатов исследования обеспечивается использованием апробированных методик инженерного анализа, современных

программных комплексов для моделирования тепловых и напряжённо-деформированных состояний коксовых камер, а также корректной обработкой многолетних эксплуатационных данных установок замедленного коксования.

Достоверность математико-статистических моделей подтверждена воспроизводимостью результатов, согласованием расчётных и фактических показаний температурных полей, сопоставлением с промышленными данными за 2017–2023 гг., а также непротиворечивостью полученных выводов литературным источникам и промышленной практики.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на кустовых, региональных и межрегиональных конференциях молодых специалистов ПАО «НК «Роснефть», по итогам которых работы были удостоены дипломами I и II степеней, соответственно, в секциях «Повышения эффективности работы оборудования» и «Лабораторные и научные исследования». По итогам межрегиональной конференции в г. Москва проект «Разработка метода прогноза качества нефтяного кокса» был рекомендован к реализации на заводах Филиалов ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Новыйл» и «Башнефть-Уфанефтехим».

Материалы были представлены на международных научных конференциях: XV Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2022), IV Международная научно-техническая интернет-конференция «Защита окружающей среды от экотоксикантов: Международный опыт и российская практика» (Уфа, 2022), Международная научно-практическая конференция имени Д.И. Менделеева, посвященной 15-летию института промышленных технологий и инжиниринга (Тюмень, 2024).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках договора №435ГУЦЭС8-В3/62073 от 5 октября 2020 г. для реализации проекта по программе «УМНИК-Цифровой Нефтегаз» по теме «Разработка системы мониторинга за техническим состоянием коксовых камер установок замедленного коксования».

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 9 научных трудах, в том числе 5 статей, рекомендованных ВАК, из которых 2 индексируются базами данных Scopus и Web of Science, 2 работы в материалах научных конференций, 2 свидетельства о государственной регистрации программы ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 179 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 190 наименований и включает 24 таблицы, 92 рисунка.

Личный вклад автора

Автор занимался данной научной работой в период с 2018 по 2026 гг. Им лично были выполнены:

- обобщение и обработка исходных данных для построения геометрических моделей коксовых камер Уфимской группы НПЗ;
- гидродинамическое CFD-моделирование коксовых камер, отличающихся геометрическими размерами, конструкциями узлов ввода сырья, сварных соединений и опор, с применением методов вычислительной гидродинамики в программном комплексе Ansys FLUENT;
- выгрузка и подготовка статистических промышленных данных по работе установки замедленного коксования за 2017 – 2023 гг.;
- многофакторный статистический анализ промышленных данных методами главных компонент (PCA) и проекции на латентные переменные (PLS).

Автор выражает признательность научному руководителю, д.т.н., профессору Ахметову Арслану Фаритовичу, сотрудникам кафедры «Технология нефти и газа» и ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в лице Запорина Виктора Павловича, Сухова Сергея Витальевича, Рахимова Марата Наврузовича, Гайсиной Айгуль Ралифовны, Ганцева Александра Викторовича, Абдульминаева Кима Гимадиевича, Гильмутдинова Амира Тимерьяновича за

содействие, помощь и поддержку в научной деятельности, а также за участие в обсуждении полученных результатов.

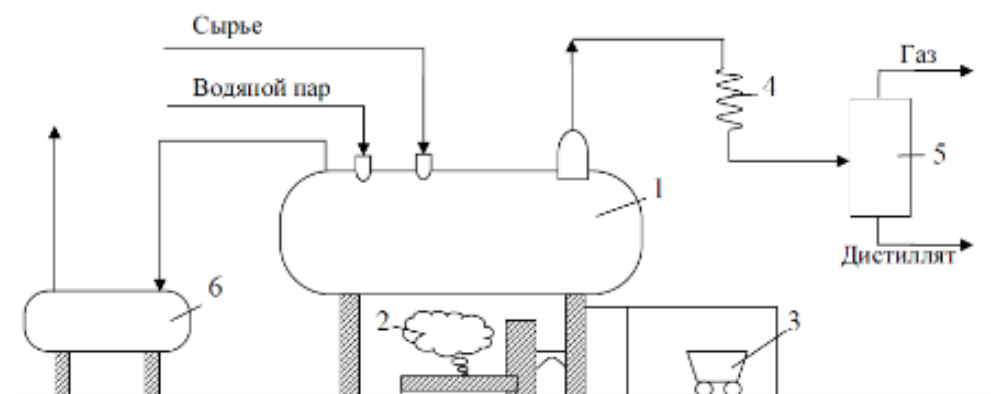
Отдельная благодарность выражается коллегам из топливно-энергетического комплекса: Галиакбирову Артуру Рафисовичу, Талипову Динару Фанисовичу, Каримову Ильдару Вильевичу, Праскину Алексею Борисовичу, Камалову Рустему Мирхадовичу, Абдуллину Азату Ахкямовичу и Сиденеву Дмитрию Михайловичу, а также многим другим специалистам за предоставленный промышленный опыт работы на действующей установке замедленного коксования и за технико-экономический анализ ее работы, использованный в данном исследовании.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

1.1 Первое производство нефтяного кокса

Нефтяной кокс был впервые произведен в 1860 году в северо-западной Пенсильвании. Для его получения нефть перегоняли в железных кубах, нагревая их дровами или каменным углем. В процессе перегонки извлекали пары керосина, который являлся целевым продуктом. После охлаждения куба нефтяной кокс извлекали ручным или механическим способом. Чтобы получить тяжелые смазочные масла, перегонку останавливали до образования кокса. Для повышения качества и выхода продукции использовали несколько последовательно соединенных кубов, при этом в первом кубе всегда вырабатывался кокс [1-3].

На Рисунке 1.1 представлена схема установки коксования в горизонтальных обогреваемых кубах. Кубы имели диаметр от 2,2 до 4,3 м и длину от 10,0 до 12,7 м. С другой стороны от форсунок находился разгрузочный люк, представляющий собой сегмент высотой от 0,7 до 1,3 м. Кубы больших размеров использовали для коксования остатков от крекинга, а меньших размеров – для переработки остатков от пиролиза. Несколько кубов (от 4 до 12) объединяли в одну батарею [3-5].



- 1 – коксовый куб; 2 – топка; 3 – разгрузочная площадка;
 4 – конденсатор-холодильник; 5 – газосепаратор;
 6 – бачок для парафинистых выделений

Рисунок 1.1 – Схема установки коксования в обогреваемых кубах [3-5]

За 5-10 минут до загрузки сырья зажигали форсунку для испарения конденсата, а также подавали внутрь куба водяной пар для удаления воздуха и предотвращения образования взрывчатой смеси с парами сырья. Затем производили загрузку сырья, после которой усиливали обогрев куба и начинали коксование. Когда температура коксуемого сырья достигала 445-460 °С, начиналась подсушка образовавшегося кокса до удаления избыточных паров дистиллята. Конец подсушки определяли по выделению бурых паров, которые назывались «парафинистыми» или «антраценовыми» выделениями. После подсушки затушевали форсунки и подавали в куб водяной пар для удаления остаточных паров и газов, а также для охлаждения коксового пирога. По достижении температуры 150-250 °С кокс выгружали из куба [5-7].

Выгрузка кокса производилась механизировано с помощью электролебедки, которая извлекала кокс вместе с поперечными пластинами, заложенными в куб. Оставшиеся куски кокса удаляли вручную. Выгрузка кокса была трудоемкой операцией, проводимой при высокой температуре и вредных парах. Глыбы кокса дробили на более мелкие куски и загружали в транспортные средства для перевозки на склад [6-8].

Основными сырьем для процесса служили тяжелые остатки термического крекинга мазута или гудрона, а также остатки после пиролиза керосиновой фракции нефти. Кокс, получаемый при этом, обычно классифицировался как «крекингový» или «пиролизный» [8-11].

Способ коксования в кубах не получил широкого распространения из-за низкой мощности установки и сложностей в извлечении кокса. Однако он позволял производить качественный нефтяной кокс [10-13].

1.2 Первые установки замедленного коксования

В США до 1880 года горизонтальные перегонные кубы использовались для первичной переработки нефти. Однако затем произошел прогресс в массообменных

ректификационных процессах. В 1930-х годах развивалась алюминиевая и электрометаллургическая промышленность, что увеличило потребность в коксовом производстве. К 1932 году производство нефтяного кокса составило 20 тысяч тонн, что в 4-5 раз превысило уровень 1926 года. Коксовая промышленность СССР продолжала развиваться, и к 1941 году производство кокса увеличилось в 4 раза по сравнению с 1932 годом. Основное его использование связано с изготовлением прессованных обожженных анодов, необходимых для электрохимического производства алюминия. Кокс также применялся в производстве металлографитных и углеграфитных изделий [14-15].

Отсутствие большого количества поставок сырой нефти и рынка тяжелой нефти привело к необходимости среднеамериканским НПЗ перерабатывать тяжелое нефтяное сырье (кубовые остатки атмосферной и вакуумной перегонки нефти). В 1912 году Уильям Бертон и Роберт Хамфрис разработали и внедрили процесс термического крекинга. В 1919 году компания UOP (Universal Oil Products) запатентовала процесс Даббса, который позволял снизить образование кокса и использовать более тяжелые нефтяные фракции [15-18].

Для решения проблемы коксования в змеевиках нагревательных печей были предприняты меры по повышению скорости потока, добавлению выносной камеры, где сырье подвергалось коксованию. Для обеспечения бесперебойности процесса была добавлена вторая камера и разработана технология переключения сырья между камерами без остановки процесса.

В результате в 1928 году был изобретен процесс замедленного коксования (далее – ЗК), а в 1929 году введена в эксплуатацию промышленная установка замедленного коксования (далее – УЗК) на НПЗ компании «Standard Oil» в Уайтинге, штат Индиана. Впоследствии данный процесс вытеснил периодическое коксование в кубах [17-19].

Ключевым этапом развития коксовой промышленности СССР стало строительство и запуск первой УЗК мощностью 300 тысяч тонн в год в 1955 году на НПЗ в г. Уфа. Это событие дало толчок к бурному развитию процесса ЗК [15-20].

К 1966 году доля периодического коксования в кубах в США снизилась до нуля, в то время как в СССР этот метод использовался для получения до 20% электродного кокса [13-15].

1.3 Технология Флюидкокинг

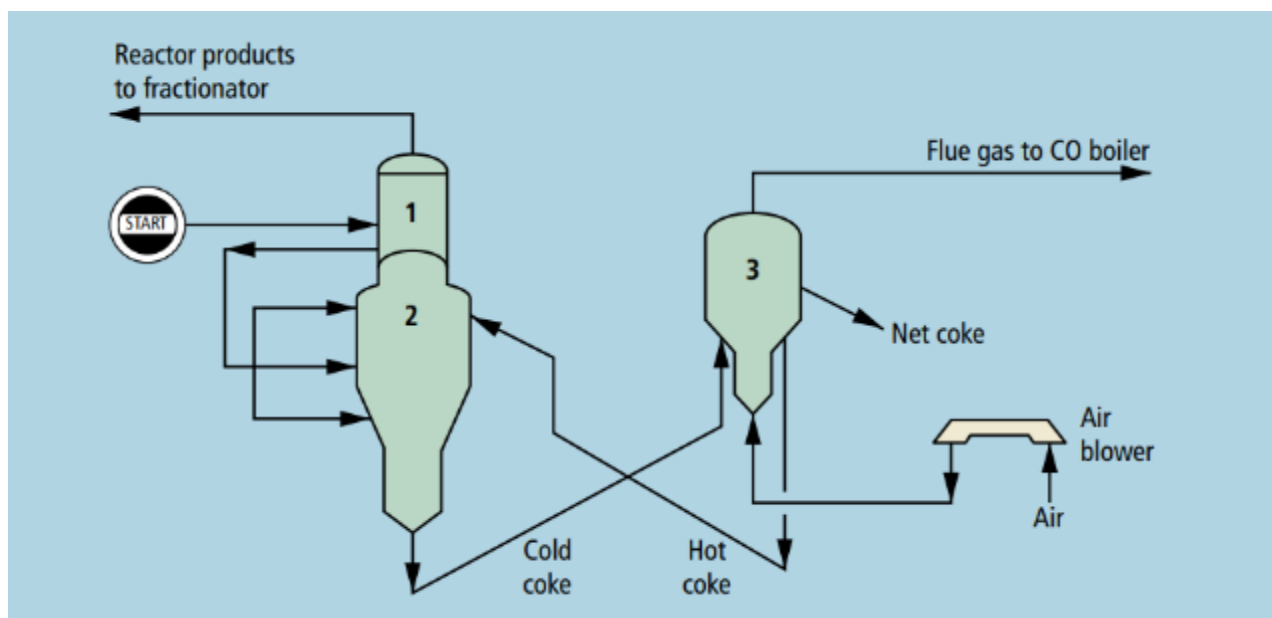
В отличие от замедленного коксования коксование с псевдоожиженным слоем является непрерывным, высокопроизводительным, более автоматизированным и технологически универсальным, позволяющим перерабатывать исключительно разнообразные тяжелые остатки, такие как гудроны, асфальты, природные битумы с плотностью 0,94–1,2 г/см³ и коксуемостью 12–50 % масс [13-20].

Данный процесс в первый был введен в США в 50-х годах XX века. Целевым назначением флюидкокинга является получение из ТНО дистиллятных продуктов, направляемых на последующую гидрокаталитическую переработку в высококачественные моторные топлива. Получающийся в этом процессе порошкообразный кокс является побочным малоценным продуктом, непригодным для изготовления анодных и графитированных изделий, и используется в качестве топливного кокса на рынке твердых видов топлива. Лицензиаром технологии флюидкокинга является компания ExxonMobil [18-22].

Технология непрерывного коксования в псевдоожиженном слое от ExxonMobil по переработке тяжелых углеводородов (вакуумных остатков, сверхтяжелой нефти или битума) в полный ассортимент более легкие жидкие продукты и кокса. Кокс применяется в качестве теплоносителя для поддержания рабочей температуры в реакторе [22-25].

Продуктами являются жидкие и газообразные углеводороды, которые требуют последующего гидрооблагораживания, очистки от сероводорода и других

соединений. Кокс используется в качестве твердого топлива, с особыми преимуществами в цементных печах и в котлах с псевдоожиженным слоем. На Рисунке 1.2 представлена принципиальная схема процесса флюидкокинг.



1 – скруббер; 2 – реактор; 3 – нагреватель

Рисунок 1.2 – Принципиальная схема процесса флюидкокинг [23]

Описание схемы: сырье (обычно фракция гудрона 560+ °C) поступает в скруббер 1 для теплообмена с парами сточных вод над реактором. Скруббер обычно отсекает углеводороды, выходящие из реактора при температуре 520 °C, с более высокой температурой кипения для повторного использования обратно в реактор со свежим сырьем. Альтернативные конфигурации скрубберов обеспечивают гибкость процесса за счет интеграции рециркуляционного потока или за счет сквозной работы, что обеспечивает более высокий выход жидкости. Более легкие верхние пары из скруббера направляются на обычное фракционирование и извлечение легких остатков. В реакторе 2 сырье подвергается термическому крекингу с получением полного спектра более легких продуктов и кокса [25-27].

Тепло для реакций термического крекинга подается за счет циркуляции кокса между нагревателем 3 и реактором. Около 20 % кокса сжигается с воздухом для обеспечения технологических потребностей в тепле, устраняя необходимость во внешней подаче топлива. Оставшийся кокс извлекается и либо продается в виде продукта, либо сжигается в котле с псевдоожиженным слоем. Свойства жидкого кокса обеспечивают простоту транспортировки и непосредственное использование в топливных установках, включая автономные или интегрированные когенерационные установки. В Таблице 1.1 представлен материальный баланс процесса флюидкокинга при переработке гудрона ближневосточной нефти (~5 % мас. общей серы) [26-28].

Таблица 1.1 – Материальный баланс процесса флюидкокинга при переработке гудрона ближневосточной нефти (~5 % мас. общей серы) [27]

Наименование продукта	С рециклом	Без рецикла
Углеводородный газ, % масс.	11,8	10,4
Бензин (н.к. – 180 °C), % масс.	11,5	9,5
Легкий газойль (180 – 340 °C), % масс.	14,5	13,1
Тяжелый газойль (340 + °C), % масс.	32,1	39,7
Кокс, % масс.	25,7	23,9
Кокс в нагреватель, % масс.	4,4	3,4

1.4 Технология Флексикокинг

Флексикокинг представляет собой модифицированный вариант флюидкокинга, дополненный блоком газификации балансового кокса и очистки низкокалорийных топливных газов с получением углеводородных газов и жидких продуктов коксования. Топливный газ, получаемый газификацией (флексигаз), может сжигаться на собственном НПЗ или на соседних объектах [28-30].

Первая промышленная установка была введена в эксплуатацию в 1986 г. Технология процесса флексикокинг получила дальнейшее развитие. В схему установки был включен второй реактор газификации. При этом в первом реакторе, куда подается только воздух, осуществляется частичное сжигание кокса, коксовый

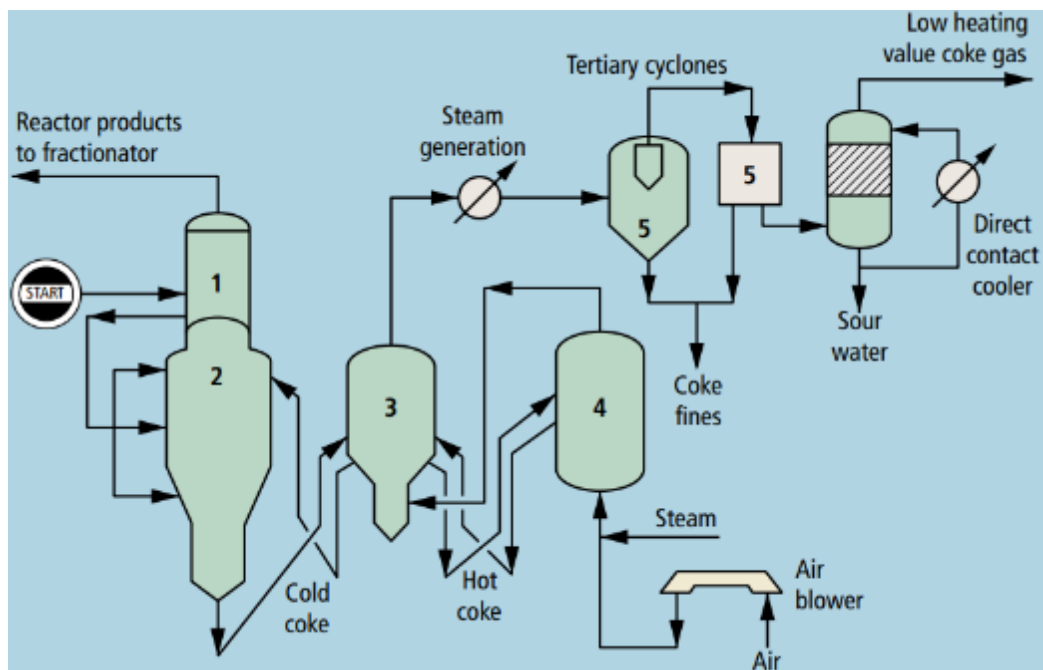
газ используется для нагрева рециркулирующего кокса в коксонагревателе; во втором газификаторе подачей водяного пара образуется синтез-газ [30-32]. В Таблице 1.2 представлен список компаний, использующих технологию Flexicoking.

Таблица 1.2 – Список компаний, использующих технологию Flexicoking [31]

Компания	Местоположение	Мощность млн.т/год	Статус
TOA Oil	Япония	1,3	Эксплуатируется, производительность выше расчётной
PDVSA	Венесуэла	3,3	В эксплуатации
Shell	Калифорния	1,1	В эксплуатации
ExxonMobil	Техас	2,1	Эксплуатируется, производительность выше расчётной
Hellenic	Греция	1,1	Пущена в 2012 г., мощность согласно проекта

Лицензиаром технологии флексикокинга является компания ExxonMobil. Технология непрерывного коксования в псевдоожиженном слое для переработки тяжелых углеводородов (вакуумных остатков, сверхтяжелой нефти или битума) в полный спектр более легких жидких продуктов и топливный газ с низкой теплотворной способностью. Технология применяется для переработки остаточных фракций на НПЗ с ограниченной логистикой продажи кокса [32-35].

Продуктами являются жидкие и газообразные углеводороды, которые затем направляются на гидрооблагораживание и удаление сероводорода. Газ с низкой теплотворной способностью, образующийся в результате газификации кокса, может сжигаться в печах или котлах, заменяя другие виды топлива НПЗ. На Рисунке 1.3 представлена принципиальная схема процесса флексикокинг [35-37].



1 – скруббер; 2 – реактор; 3 – нагреватель; 4 – газификатор; 5 – хранилище кокса

Рисунок 1.3 – Принципиальная схема процесса флексикокинг [36]

Описание схемы: процесс флексикокинга имеет тот же реактор 2 скруббер 1, что и процесс флюидкокинга, а также те же возможности работы с рециклом и без.

Технологическое тепло подается за счет циркуляции горячего кокса между нагревателем 3 и реактором 2. Кокс вступает в реакцию с воздухом и паром в газификаторе 4 с образованием тепла и газа с низкой теплотворной способностью, который можно использовать в качестве топлива в печах и котлах. В процессе используется около 97 % образующегося кокса, небольшое количество кокса выводится из печи [35-37].

Для обеспечения дополнительной гибкости процесса можно использовать частичную газификацию и обогащение кислородом. Вариант двойной газификации позволяет получать поток, обогащенный водородом [34-36]. В Таблице 1.3 представлен материальный баланс процесса флексикокинга при переработке гудрона ближневосточной нефти (~5 % мас. общей серы).

Таблица 1.3 – Материальный баланс процесса флюидкокинга при переработке гудрона ближневосточной нефти (~5 % мас. общей серы) [34-36]

Наименование продукта	С рециклом	Без рецикла
Углеводородный газ, % масс.	11,8	10,4
Бензин (н.к. – 180 °С), % масс.	11,5	9,5
Легкий газойль (180 – 340 °С), % масс.	14,5	13,1
Тяжелый газойль (340 + °С), % масс.	32,1	39,7
Газ с низкой теплотворной способностью, % масс.	1,2	1,1
Кокс на внутреннюю переработку, % масс.	28,9	26,2

Рассмотрим особенности технологий замедленного коксования от зарубежных и отечественных лицензиаров.

1.5 Зарубежные технологии процесса замедленного коксования

Этапы развития замедленного коксования в мировой нефтепереработке связаны с развитием технологии ЗК крупнейших зарубежных лицензиаров [36-40]:

- «ABB Lummus Global Inc»;
- «Conoco Philips» и «Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions»;
- «Foster Wheeler»/«UOP LLG».

Приведем краткие сведения особенностей каждой технологии.

1.5.1 Замедленное коксование компании ABB Lummus Global Inc

Назначением процесса замедленного коксования по технологии «ABB Lummus Global Inc» является переработка гудронов с установок АВТ или предварительно гидроочищенных тяжелых остатков, различных нефтяных смол и угольных пеков.

Это первая компания, запатентовавшая собственную технологию ЗК в конце 1930 годов. В сфере проектирования установок она имеет опыт свыше 70 лет. В настоящее время, по технологии данной компании построено более 70 УЗК во всем

мире. В индийском городе Вадианар находится крупнейшая установка мощностью в 6,0 млн. тон/год, которая работает по технологии «ABB Lummus Global Inc» [40-46].

В качестве сырья в 1970 годах на своих УЗК была использована смола пиролиза, зарекомендовавшая себя в нефтехимической промышленности для максимальной выработки целевых нефтепродуктов: сжиженный газ, бензин, легкий и тяжелый газойли. В связи с высоким содержанием ароматических соединений, смола пиролиза идеально для производства высококачественного игольчатого кокса.

Существенным вкладом в развитие УЗК послужили исследования в части повышения межремонтного пробега печей коксования. В промышленной практике при работе на смоле пиролиза наблюдались обильные коксоотложения внутри змеевиков печей, ректификационного оборудования, трансферных трубопроводов подачи сырья и шлемовых – вывода паров коксования, что влекло за собой внеплановые остановки [46-52].

С целью повышения межремонтного пробега УЗК, работающей на масле пиролиза, «ABB Lummus Global Inc» добавляла элементарную серу или ее раствор в исходное сырье перед подачей на установку, выдерживала его при температуре выше 232 °С в течение 5-10 минут в специальном резервуаре, после чего направляла данную смесь на переработку. Рабочее давление на выходе из печи поддерживалось не менее 0,28 МПа [52,53].

Для повышения выхода высококристаллического нефтяного кокса компанией изобретен процесс отделения некристаллических веществ в виде смолы от предварительно обработанного сырья в специальной испарительной колонне.

Компания «ABB Lummus Global Inc» изобрела особую технологию производства игольчатого кокса из крекинг-остатка. Для этого в коксовой камере при подаче сырья поддерживается температура от 415 до 455 °С, по окончании заполнения происходит переключение потока между камерами. Затем подачей горячего газового потока (углеводороды $C_1 - C_4$, азот) через заполненную коксовую камеру производят нагрев коксового пирога до 500 °С, чтобы снизить содержание

летучих веществ до значения 4 – 10 % масс., и тем самым уменьшить коэффициент температурного расширения образовавшегося кокса [52-55].

В настоящее время компания проектирует УЗК для переработки различных высоковязких нефтяных смол и угольных пеков. Длительные межремонтные пробеги трубчатых печей при работе на данном сырье достигаются за счет относительно низкой температуры нагрева, благодаря чему коксоотложение в змеевиках не наблюдается. В реакторном блоке предусмотрена подача газового потока для дальнейшего нагрева коксового пирога в заполненной коксовой камере для достижения необходимого количества летучих в выгружаемом коксе.

УЗК по технологии «ABB Lummus Global Inc» могут комбинироваться с другими процессами нефтепереработки такими, как деасфальтизация в сверхкритическом состоянии растворителя (LC-Fining), гидрокрекинг остатков (LC-MAX), гидрокрекинг нефтяного шлама или переработка масел от сланцевого нефтяного сырья [55-65].

Большим вкладом компании в развитие процесса ЗК является усовершенствование оборудования теплопередачи.

Конструкция печей, эксплуатируемых на УЗК в 1940 годах, представляли собой печи шатрового типа. Двойной ряд труб располагался горизонтально на своде, вдоль боковых стен располагались однорядные трубные экраны. Нагрев осуществлялся только в радиантной секции, конвекционная секция предназначалась для выработки или перегрева пара. Нагрев в данной печи является односторонним.

Данная конструкция использовалась более 20 лет. Даже несмотря на то, что тип печей позже был модернизирован, двойной ряд труб использовался до 1990 годов. УЗК в этот период имели невысокую производительность, мощность немногих достигала более 1,1 млн т/год, большинство установок оборудовались одной парой коксовых камер [65-69].

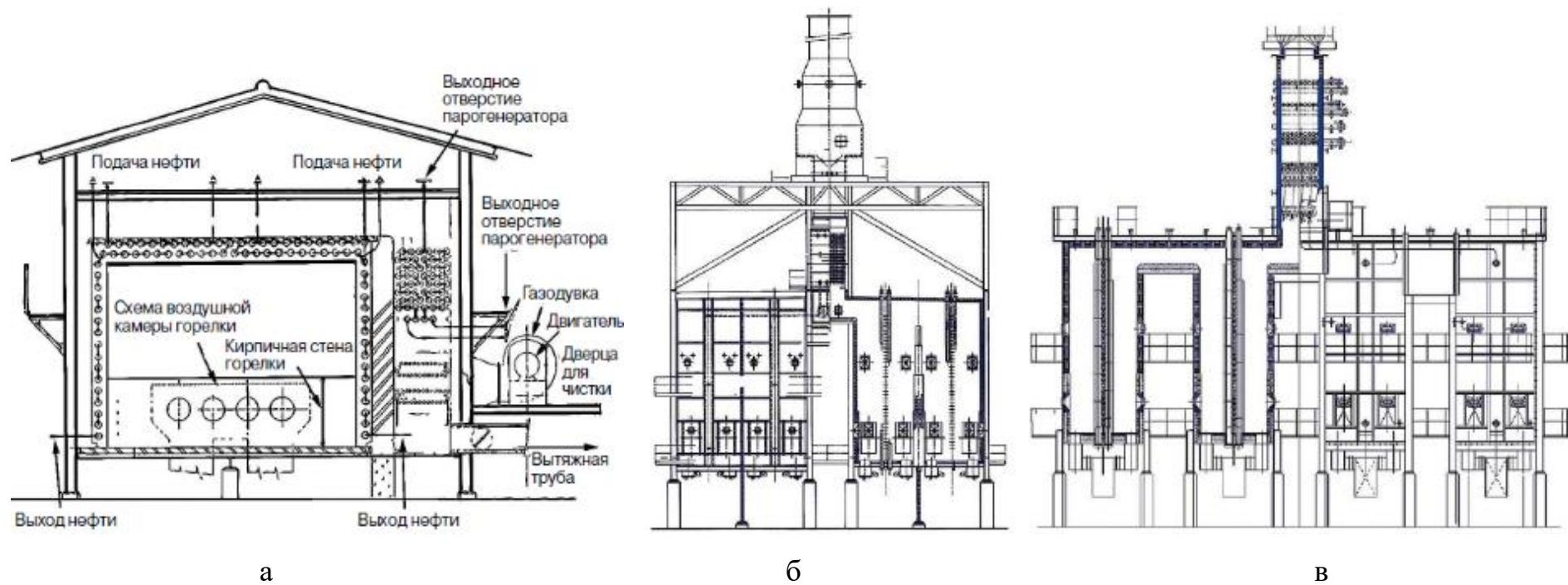
В связи с ужесточением требований к безостановочной работе УЗК (до двух лет), конструкция современных печей подверглась существенным изменениям. После 1990 годов появилась новая конструкция печей – с двусторонним обогревом.

Современные УЗК по технологии «ABB Lummus Global Inc» разрабатываются для производительности более 6,0 млн т/год, оснащаются 2-3 парами коксовых камер с максимально возможным (до 9,7 м) диаметром. На Рисунке 1.4 представлены чертежи нагревательных печей, эксплуатируемых в процессе ЗК [69-75].

Конструкция современных нагревательных печей предусматривает возможность проведения онлайн декоксования методом «Pigging» или комбинированным «Spalling»/«Pigging». За многолетний опыт эксплуатации УЗК компания «Lummus Technology Inc» провела ряд усовершенствований технологического процесса. В Таблице 1.4 представлены некоторые из них.

Таблица 1.4 – Усовершенствования технологии замедленного коксования, выполненные компанией «Lummus Technology Inc» [76]

Наименование параметра	Технология ЗК 1980 годов	Технология ЗК нашего времени
Рабочее давление, МПа	0,17 – 0,24	0,10
Система открытия крышек коксовых камер	ручная	автоматические шиберные задвижки
Клапаны	клиновы́й затвор, ручные задвижки	шаровой клапан, клиновые задвижки, затворы
Трубчатая печь	односторонний обогрев	двусторонний обогрев с оперативным декоксования и применением скребков
Максимальный диаметр коксовых камер, м	8,20	9,70
Конструкция коксовых камер	круговые сварные швы	коксовые камеры из вертикальных пластин, позволяющих сократить круговые сварные швы; предотвращает деформацию камер и продлевает срок эксплуатации камер
Теплообменники подогрева сырья	обычные перегородки	теплообменники со спиральной перегородкой, обеспечивающей наилучшую передачу тепла и защиту от отложений



а – печь образца 1950 годов

б – печь с внутренними стенками

в – печь со стенками с воздушным охлаждением

Рисунок 1.4 – Чертежи нагревательных печей [76]

Коксовые камеры компании «ABB Lummus Global Inc» эксплуатируются при самом малом рабочем давлении из всех УЗК – $1,05 \text{ кг/см}^2$, что необходимо для повышения выхода бензина, легкого и тяжелого газойлей коксования и уменьшения выхода кокса. Давление в верхней части коксовой камеры контролируется регулятором давления, расположенным на верхнем сепараторе основной фракционирующей колонны, который настроен на поддержание положительного давления $0,07\text{--}0,14 \text{ кг/см}^2$ на всасывании компрессора [76-81].

Исторически сложилось так, что цикл коксования составляет 24 часа. После 1990 годов коксовые камеры компании «Lummus Technology Inc» рассчитывались на восемнадцатичасовой или более короткий цикл, чтобы эксплуатировать установку при большей мощности для снижения срока окупаемости от строительства и модернизации УЗК.

Циклический характер работы коксовой камеры и, в частности, более короткое время цикла создают значительные напряжения на стыке корпуса и опорной юбки. Конструктивные особенности, необходимые для минимизации напряжений, включают изоляцию горячего корпуса, само упрочняющиеся сопла со сварными швами полного проникновения и отсутствие колец жесткости.

Полный цикл работы коксовых камеры по технологии компании «Lummus Technology Inc» представлен далее [81-85]:

Заполнение/коксование, час	18,0;
Переключение коксовых камер, час	0,5;
Пропарка в фракционирующую колонну, час	0,5;
Пропарка в систему продувки, час	1,0;
Охлаждение и наполнение, час	3,5;
Дренаж, час	2,0;
Открытие верхнего и нижнего днища, час	0,5;
Гидравлическая выгрузка кокса, час	4,0;
Заккрытие днищ/опрессовка, час	1,0;
Прогрев камеры, час.	5,0;

Общий рабочий цикл, час.

36,0.

Повышение температуры приводит к повышению выхода дистиллятов и уменьшению выхода кокса, при этом повышается коксообразование в змеевиках трубчатых печей. По этой причине компания «Lummus Technology Inc» эксплуатируется на своих УЗК печи с двусторонним обогревом и возможностью применения системы декоксования On-Line Pigging/Spalling [86-90].

Выход жидкого продукта увеличивается, а выход кокса снижается при понижении коэффициента рециркуляции. Рецикл по технологии «Lummus Technology Inc» образуется при контакте паров коксовой камеры с тяжелым газойлем в зоне промывки фракционирующей колонны, который смешивается со свежим сырьем в кубе основной фракционирующей колонны (коэффициент рециркуляции поддерживается не более 1,05 % масс.). Промывка с тяжелым газойлем также проводится для вымывания коксовой мелочи, захваченной парами коксования. Повышение коэффициента рециркуляции приводит к снижению выработки тяжелого газойля, а выходы сжиженных газов, бензина и легкого газойля фактически увеличивается. Для некоторых НПЗ технологический режим подбирается в зависимости от цен на нефтепродукты [90-96].

Таким образом, компания «Lummus Technology Inc» при проектировании УЗК придерживается следующих подходов [92-100]:

- повышение выхода жидких продуктов: бензина коксования, легкого и тяжелого газойлей коксования;
- минимизация производства кокса;
- производство качественного тяжелого газойля для дальнейшей переработки его в процессах каталитического крекинга и гидрокрекинга;
- оптимизация количества и геометрических размеров коксовых камер;
- оптимизация энергоэффективности УЗК;
- оптимизация системы предварительного нагрева воздуха и топливного газа;
- оптимизация системы подачи сырья в трубчатую печь;

- оптимизация режима работы трубчатой печи;
- повышение доли воздушного охлаждения и минимизация – водяного охлаждения.

На Рисунке 1.5 представлена принципиальная технологическая схема УЗК по технологии компании «Lummus Technology Inc».

На сегодняшний день «Lummus Technology Inc» обладает собственными технологиями производства анодного, игольчатого и топливного кокса [100-104]. В Таблице 1.5 представлен материальный баланс УЗК по технологии «Lummus Technology Inc».

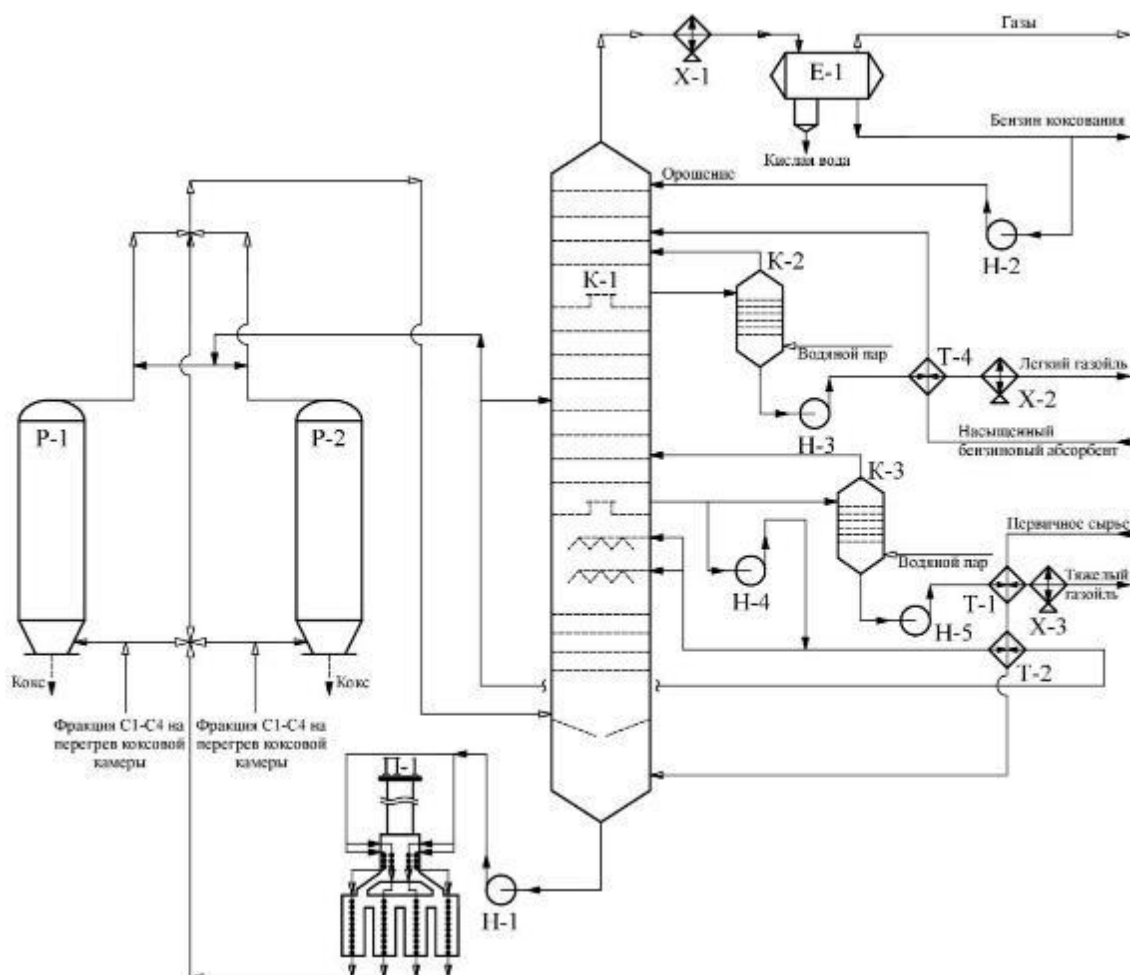


Рисунок 1.5 – Принципиальная технологическая схема УЗК по технологии компании «Lummus Technology Inc» [104]

Таблица 1.5 – Материальный баланс УЗК «Lummus Technology Inc» [105]

Сырье коксования	Вакуумный остаток с низкой коксуемостью по Конрадсону	Вакуумный остаток с высокой коксуемостью по Конрадсону	Вакуумный остаток с высокой коксуемостью по Конрадсону
Давление в коксовой камере	Низкое	Низкое	Умеренное
Газ, % масс.	8,0	9,0	9,4
Бензин, % масс.	14,0	11,7	11,3
Легкий газойль, % масс.	26,2	27,2	26,3
Тяжелый газойль, % масс.	29,7	19,4	18,7
Кокс, % масс.	22,1	32,7	34,3
Итого, % масс.	100,0	100,0	100,0

1.5.2 Замедленное коксование компании Bechtel (ConocoPhillips)

Назначение процесса – облагораживание нефтяных остатков в более ценные жидкие продукты с выработкой топливного газа и нефтяного кокса.

Технология замедленного коксования ThruPlus® была разработана фирмой «Сопосо» в период 1950-1954 гг. в Понка-Сити, штат Оклахома США. На протяжении более 60 лет данная компания внесла большой вклад в развитие процесса ЗК.

В 1969 г. был произведен пуск установок по производству игольчатого кокса в Англии и Японии. В середине 1970 годов компания разработала математические модели трубчатых печей, позволяющие прогнозировать закоксовывания змеевиков, а также модели выхода кокса при переработки различных видов сырья. В это же период «Сопосо» становится одним из крупнейшим производителем игольчатого кокса в мире [105-107].

В 1980 г. Сопосо впервые использовала автоматизированную систему гидрорезки кокса на НПЗ в г. Хамбере (Англия). В этом же году компания патентует способ гидроочистки потока тяжелого газойля коксования перед смешением с первичным сырьем для повышения качества кокса. В 1981 г. компания «Сопосо» лицензирует технологии производства топливного и анодного коксов [107].

В период 1984-1990 компания «СопосоPhillips» разрабатывает технологии процесса замедленного коксования с целью снижения коксообразования в змеевиках печей, увеличения их межремонтного пробега, а также снижения образования топливного кокса для увеличения выхода дистиллятов коксования. На УЗК по технологии ThruPlus® для этих целей поток тяжелого газойля перед подачей в куб основной ректификационной колонны охлаждают в теплообменном аппарате, а легкий газойль из стриппинг секции охлаждают в теплообменнике и направляют на узел смешения с первичным сырьем. Куб основной ректификационной колонны, как и у других УЗК орошается потоком газов коксования. В последующем данная технология была доработана тем, что рециркулят тяжелого газойля после охлаждения помимо куба направлялся в среднюю часть основной ректификационной колонны для поддержания температурного режима [108-110].

Для выведения сконденсировавшего газойля из зоны однократного испарения ректификационная колонна фирмы «Сопосо» оборудуется полу глухой тарелкой. В 1997 году Сопосо для увеличения качества дистиллятов, повышения энергоэффективности своих УЗК оснащали установки фильтрами для очистки газойля от коксовой мелочи размером до 25 мкм. В 1980 годах компания Сопосо начала заниматься продажей лицензии на технологию ThruPlus® [111-113]. В Таблице 1.6 представлен материальный баланс УЗК по технологии ThruPlus®.

Таблица 1.6 – Материальный баланс УЗК по технологии ThruPlus® [113]

Сырье коксования	Остатки нефти США			Остатки ближневосточной нефти		
	Рецикл ЛГ	Рецикл ТГ	Обычная технология	Рецикл ЛГ	Рецикл ТГ	Обычная технология
Газ, % масс.	8,6	8,3	6,9	11,1	10,8	9,6
Фракция 168 °С, % масс	10,7	10,7	10,0	12,5	12,5	11,8
Фракция 168 - 265 °С, % масс	8,8	11,0	10,8	9,8	12,0	11,5
Фракция 265 - 343 °С, % масс	10,0	14,7	13,3	7,6	12,4	10,7
Фракция > 343 °С, % масс	42,1	34,8	35,8	30,7	23,4	25,5
Кокс, % масс.	19,9	20,6	23,2	28,3	28,9	30,8
Итого, % масс.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Полный цикл работы коксовых камеры по технологии ThruPlus® представлен далее [114-116]:

Заполнение/коксование, час	18,0;
Пропаривание, час	1,0;
Охлаждение и наполнение, час	5,5;
Дренаж, открытие верхнего и нижнего днища, час	2,5;
Гидравлическая выгрузка кокса, час	4,0;
Закрытие днищ/опрессовка, час	1,0;
Прогрев камеры, час.	4,0;
Общий рабочий цикл, час.	36,0.

В 2002 году произошло слияние «Сопосо» и американской нефтяной компании «Phillips Petroleum», тем самым образовалась компания «СопосоPhillips». В 2005-2009 гг. началось применение циклонной фильтрации, которая оказалась гораздо экономичной при эксплуатации, чем технология на дисковых фильтрах [117-120].

«СопосоPhillips» является лидером рынка игольчатого кокса высшего качества. Стоит отметить, что она занимается поставками только технологии производства топливного и анодного коксов.

Компания «СопосоPhillips» эксплуатирует коксовые камеры особой конструкции, позволяющей достигать длительного срока эксплуатации до 7000 циклов и более. Для снижения напряженных участков, возникающих при коксовании и охлаждении аппарата, компания применяет двусторонний ввод сырья [121-125].

В 2011 году американская компания «Bechtel», которая ранее предоставляла компании «Сопосо» услуги по проектированию и строительству УЗК, выкупила у «СопосоPhillips» технологию замедленного коксования ThruPlus® для производства топливного и анодного коксов. С этого времени образуется дочернее общество «Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions» [125-129].

Принципиальная технологическая схема УЗК по технологии ThruPlus® представлена на Рисунке 1.6.

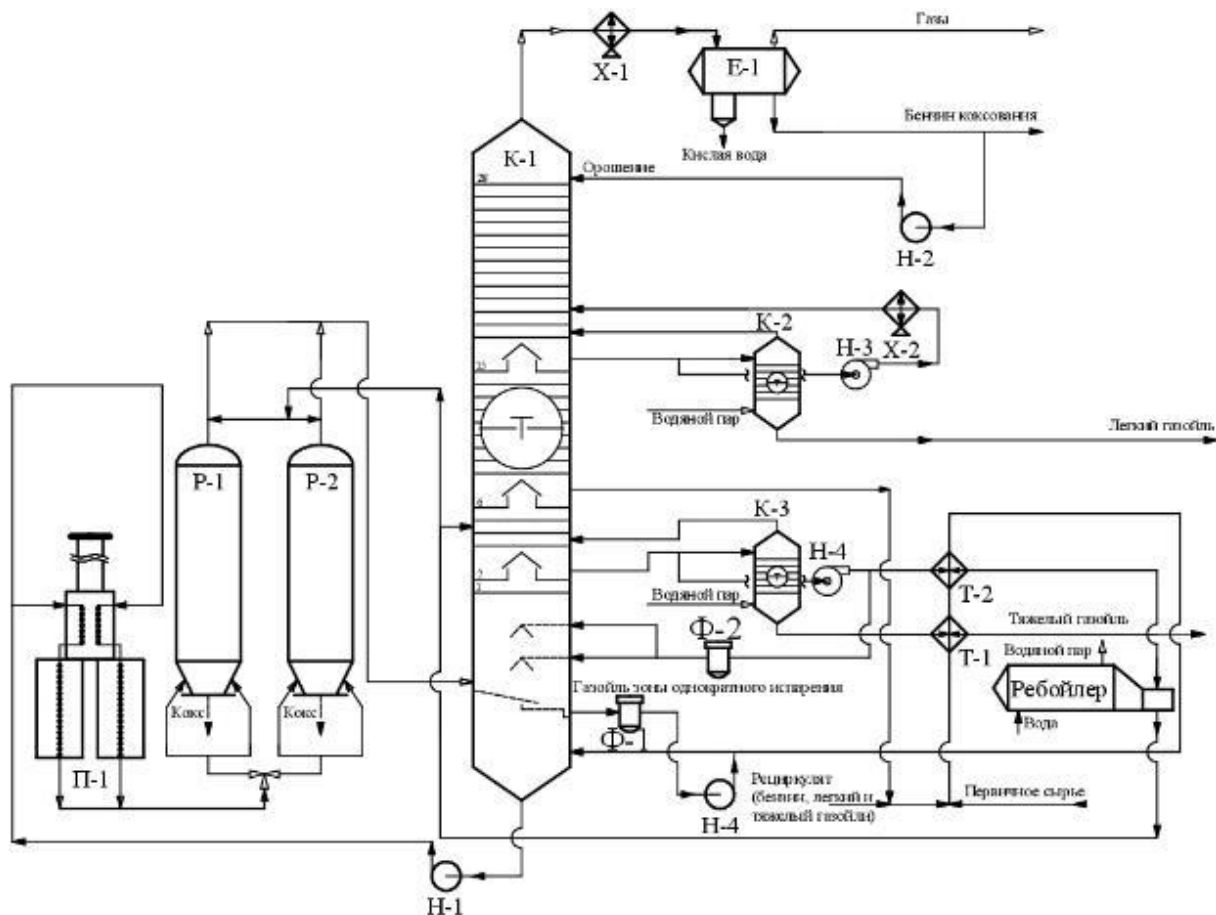


Рисунок 1.6 – Принципиальная технологическая схема УЗК по технологии ThruPlus® [130]

Последние годы происходило развитие УЗК в сторону повышения экологической безопасности. Была разработана технология закрытой системы абсорбции паров коксовых камер с минимальными выбросами. Также стоит отметить, что одним из перспективных вариантов комбинирования технологических установок является комбинирование процессов УЗК и гидрокрекинга, где в качестве сырья второго процесса выступает тяжелый газойль коксования [131-134].

Из инновационных направлений развития технологии ЗК ThruPlus® фирмы «Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions» стоит отметить [135-138]:

– развитие технологии ThruPlus® ELECTROPOWER (Рисунок 1.7), где к существующей схеме УЗК добавляется ядерный реактор с парогенератором, а вторичное сырье нагревается не в трубчатой печи, а в теплообменном аппарате.

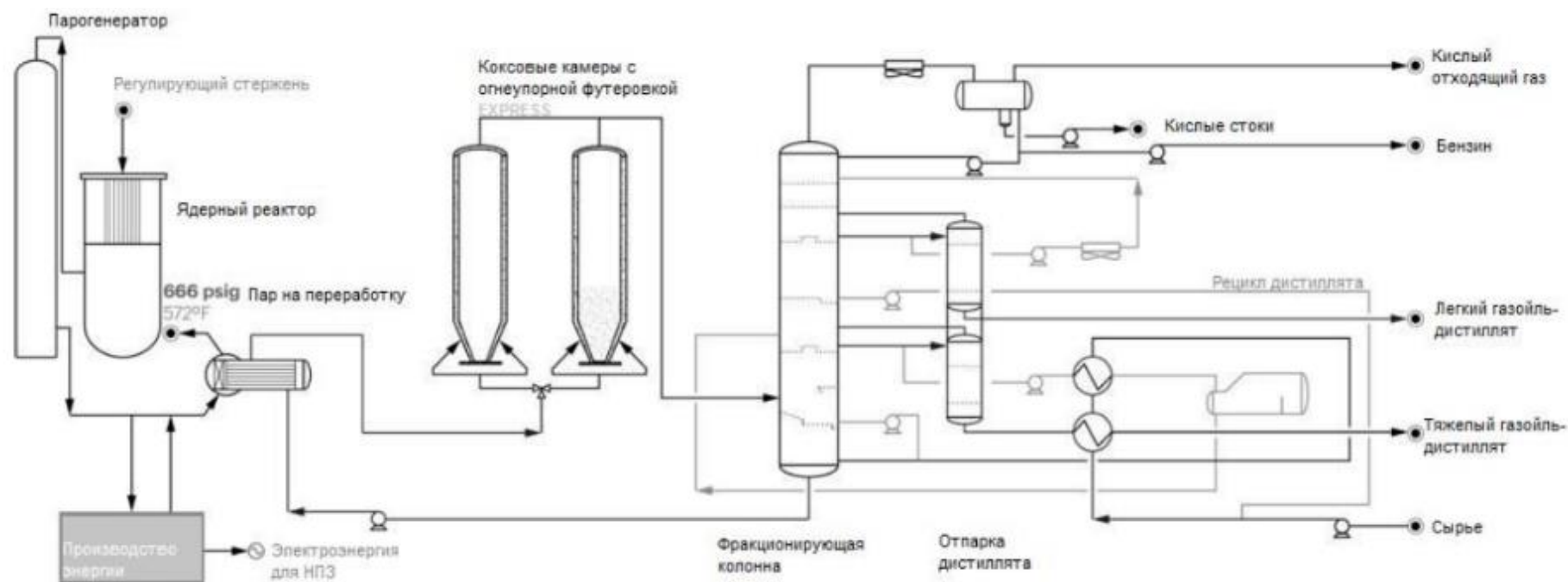


Рисунок 1.7 – Технология ThruPlus® ELECTROPOWER фирмы «Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions» [139]

- получаемое электроэнергия расходуется на собственные нужды НПЗ или близ находящегося города;
- применение системы искусственного интеллекта совместно с автоматической системой управления технологических процессов для снижения доли участия людей;
- внедрение системы вращающихся цилиндрических коксовых камер.

1.5.3 Замедленное коксование компании Foster Wheeler

Назначение процесса – получение нефтяного кокса и облагораживание остатков путем превращения их в легкие углеводородные фракции с помощью процесса SYDEC® (с английского «Selective Yield Delayed Coking») селективного замедленного коксования [140-141].

«Foster Wheeler» на данный момент спроектировала и построила более 70 УЗК производительностью 1,50 и более млн. тонн в год. Специализацией данной компании является не только технология процесса ЗК, но и его аппаратное оформление. «Foster Wheeler» проектирует и конструирует собственные трубчатые печи для УЗК с 1959 года. За 60 лет по разработкам компании было построено более 150 трубчатых печей для УЗК по всему миру, в том числе за последние 15 лет – 66 печей [142].

Вторичное сырье УЗК по классической схеме образуется в кубе основной ректификационной колонне. Одним из недостатков данного способа является конденсация части паров коксования, за счет чего легкие компоненты вовлекаются во вторичное сырье, тем самым происходит циркуляция нежелательных компонентов и снижение нагрузки по первичному сырью [143].

По технологии SYDEC® УЗК работает с низким коэффициентом рециркуляции (до 1,05), схема работы нижней части ректификационной колонны К-1 позволяет исключить указанные недостатки. Это достигается тем, что пары из коксовых камер вводятся в колонну всегда выше первичного сырья, что позволяет исключить контактирование «холодного» сырья с «горячими» парами. Рециркулят формируется

только в результате конденсации наиболее тяжелокипящих фракций продуктов коксования, происходящей при снижении температуры паров из камер на входе в колонну, а также стекания тяжелокипящих фракций с тарелок, расположенных выше ввода паров.

Компания «Foster Wheeler» для создания технологии SYDEC® придерживалась следующих технологических соображений [144-150]:

- максимизировать выход дистиллятов коксования, для чего эксплуатировать УЗК с пониженным давлением, низким или нулевым значением коэффициента рециркуляции;

- углубление фракционного состава первичного сырья;

- снижение выработки дробьевидного кокса;

- уменьшение времени цикла.

Компания «Foster Wheeler» производит комбинирование процесса деасфальтизации с УЗК для дальнейшего коксования асфальтов. Ею разработана собственная технология по переработке нефтешлама, согласно которой тяжелый газойль из основной ректификационной колонны подается в трех направлениях: в емкость смешения с нефтешламом, в коксовые камеры в качестве куллинга и товарный парк. Смесь тяжелого газойля и нефтешлама поступает в многостадийную систему обезвоживания, после которой направляется на коксование в смеси с вторичным сырьем.

Особенностей технологии SYDEC® компании «Foster Wheeler» является подготовка тяжелого газойля для дальнейшей переработки в процессе гидрокрекинга. Пары с коксовых камер направляют в зону вспышки основной фракционирующей колонны; боковыми погонями которой выводятся потоки тяжелого газойля; обработка потока тяжелого коксового газойля при помощи фильтров для удаления коксовой мелочи [151]. В Таблице 1.7 представлен типовой материальный баланс УЗК, работающей по технологии SYDEC® компании «Foster Wheeler» (Нефть – Мерейская смесь).

Таблица 1.7 – Типовой материальный баланс УЗК, работающей по технологии SYDEC® компании «Foster Wheeler» (Нефть – Мерейская смесь) [152]

Наименование	Значение
Сухой газ, % об.	5,52
Сжиженный газ, % об.	7,66
Бензин, % об.	16,71
Легкий газойль коксования, % об.	31,69
Тяжелый газойль коксования, % об.	20,79
Кокс, % масс.	35,77

Компанией разработана технология ЗК с абсолютно нулевым рециклом, свойство тяжелого газойля коксования при сверхнизком и нулевом цикле представлено в Таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Свойство тяжелого газойля коксования при сверхнизком и нулевом цикле [153]

Свойства тяжелого газойля коксования	Сверхнизкий рецикл	Абсолютный нулевой рецикл
Плотность, кг/м ³	986,10	993,00
Содержание серы, % масс.	2,58	2,55
Содержание азота, ppm.	5303,00	5087,00
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	0,53	2,43
C ₇₊ , ppm.	432,00	2000,00
Ni+V, ppm	1,00	3,80
Фракционный состав:		
10 %	387,00 °C	390,00 °C
50 %	462,00 °C	478,00 °C
Конец кипения	578,00 °C	616,00 °C
Характеризующий фактор, K	11,13	11,12

К особенностям технологии SYDEC® относится также применение крупных коксовых камер, в Таблице 1.9 представлены размеры коксовых камеры компании «Foster Wheeler» построенные в 2000 годах и в настоящее время.

Таблица 1.9 – Размеры коксовых камеры компании «Foster Wheeler» построенные в 2000 и до 2020 годов [154]

Наименование параметра	Значения для 2000 годов	Значения для 2020 годов
Максимальный диаметр коксовой камеры, м	8,83	9,75
Высота коксовой камеры, м	36,58	42,67
Применение последних технологий для эффективного химического состава применяемой стали		
Эксплуатация коксовых камер с минимальными изменениями или отсутствием изменения толщины стенок стали		

Специалисты компании «Foster Wheeler» выявили технологические закономерности для производства различных видов коксов, которые представлены в Таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Технологические закономерности для производства различных видов коксов, которые представлены в таблице [155]

Наименование параметра	Топливный кокс	Анодный кокс	Игольчатый кокс
Температура на выходе из печи, °C	488-499	496-510	496-510
Давление в коксовой камере,	1,05	1,27 – 4,22	3,52 – 6,33
Коэффициент рециркуляции	0,00 – 0,05	0,00 – 0,50	0,60 – 1,20
Время на заполнение коксовой камеры и проведения коксования, час.	9-18	24	36

Компания спроектировала 66 УЗК для производства топливного кокса, 32 – для анодного кокса и 7 – для игольчатого. Ключевым различием технологии замедленного коксования «Foster Wheeler» от других технологий является применение не двух, как принято по классической схеме, а трех параллельно соединенных коксовых камер для производства игольчатого кокса. На Рисунке 1.8 приведены циклы коксования при применении 3 коксовых камер [156].

Время, час	0	24	48	72
Коксовая камера №1	коксование	конденсация	выгрузка кокса	
Коксовая камера №2	выгрузка кокса	коксование	конденсация	
Коксовая камера №3	конденсация	выгрузка кокса	коксование	

Рисунок 1.8 – Цикл коксования с применением 3 коксовых камер

На Рисунке 1.9 представлена схема УЗК по технологии SYDEC® «Foster Wheeler»/«UOP LLC».

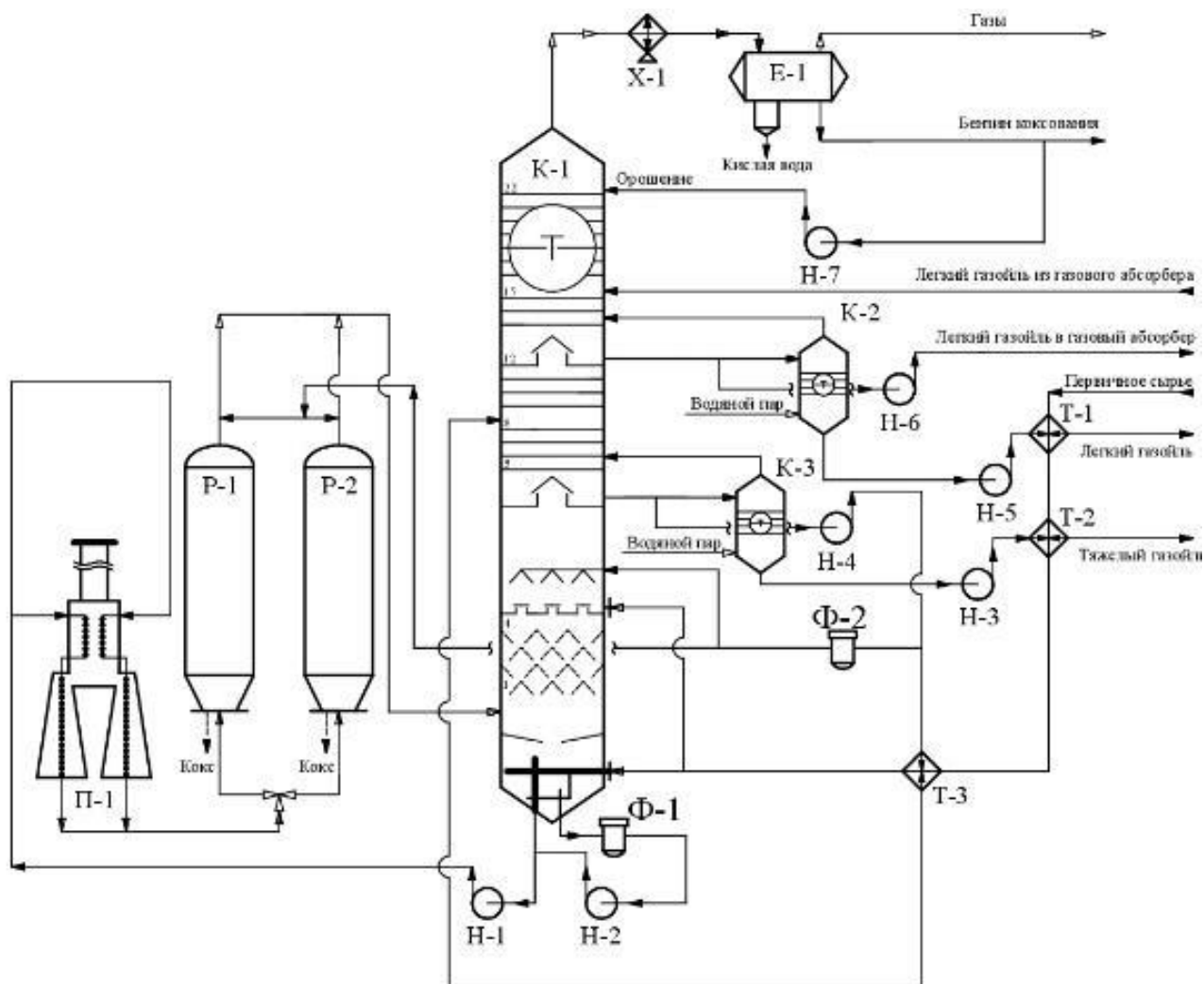


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема УЗК по технологии SYDEC®» [157]

Благодаря трех реакторной схеме «Foster Wheeler» достигаются следующие

цели [158-164]:

- обеспечение большего времени пребывания сырья в реакторе;
- обеспечение непрерывности УЗК по выгрузки кокса при увеличенном цикле коксования;
- получение равномерного коксового пирога за счет прохождения конденсирующей жидкости (смесь коксового остатка, тяжелого и легкого газойля, бензина коксования) через коксовую камеру при температуре выше 400 °С и ниже 540 °С.

Конденсирующая жидкость улучшает качество кокса за счет удаления остаточной углеводородной смолы и снижения содержания летучих веществ в коксе, повышения его твердости и кристалличности, что снижает коэффициент его теплового расширения.

1.6 Становление отечественного процесса замедленного коксования

В истории промышленной эксплуатации отечественных УЗК стоит выделить три исторических этапа.

1 этап (1956 – 1986 гг.) – бурное развитие процесса ЗК. Наибольшее количество УЗК было построено в это период, некоторые из них функционируют в наше время. Типы и годы ввода в эксплуатацию старейших УЗК России представлены в Таблице 1.11 [165].

2 этап (1986 – 1999 гг.) – начало в СССР реформ и переход на рыночные отношения. Установки замедленного коксования того периода простаивали, либо использовали свой потенциал менее, чем в 50 % от проектной мощности [165].

3 этап (2000 годы по настоящее время) – данный этап характеризуется повышением востребованности УЗК, проектирование и строительство новых установок, а также реконструкцией старых. В Таблице 1.12 представлены годы реконструкции и постройки существующих УЗК в России [165].

Таблица 1.11 – Типы и мощности старейших УЗК, построенных с 1956 по 1986 годы

НПЗ	Тип УЗК	Год ввода	Проектная мощность, тыс.т/год
Новокуйбышевский	21-10/5К	1986	1500
Волгограднефтепереработка	21-10/300	1963	300
	21-10-600	1966	600
	21-10/7	1982	240
Пермнефтеоргсинтез	21-10/3М	1970	1000
Омский	21-10/3М	1970	600
Ангарская НХК	21-10/3М	1971	600
Ново-Уфимский	21-10/300	1955	300

К 2030 году запланирован ввод в эксплуатацию новых мощностей по производству нефтяного кокса на НПЗ АО «Афипский НПЗ» (1600 тыс.т в год), Филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-УНПЗ» (2000 тыс.т в год), ОАО «Славнефть – ЯНОС» (3400 тыс.т в год), ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (3000 тыс.т в год) , АО «Газпромнефть – Московский НПЗ» (2400 тыс.т в год), ПАО «Орскнефтеоргсинтез» (1200 тыс.т в год), АО «Нефтехимсервис»- Яйский НПЗ (1300 тыс.т в год), ОАО «Роснефть-Новокуйбышевский НПЗ» (1500 тыс.т в год), АО «Ачинский НПЗ ВНК» (1000 тыс.т в год), что увеличит суммарную проектную мощность до 36,79 млн. тон в год [165-166].

Типичным технологическим режимом УЗК СССР являлись: температура на выходе из печи 490-515 °С, избыточное давление в камере 1,0-5,0 кгс/см², температура верха камеры 420-450 °С [167,168].

За рубежом более 90 % УЗК в 70 годах XX века работали при температуре на выходе из печи 495 °С, избыточном давлении в камере 2,1 кгс/см², коэффициенте рециркуляции 1,25. При этом получается газойль с концом кипения около 510 °С [169].

Отечественные УЗК было принято разделять в соответствии с производительностью по исходному сырью (в тыс.т/год) на следующие: обычные – 300 (производительность по коксу 70-100 в тыс.т/год); укрупненные – 600 (производительность по коксу 100-120 в тыс.т/год); сверхкрупные – 1500 (производительность по коксу 250-300 в тыс.т/год) [170-172].

Таблица 1.12 – Годы реконструкции и постройки существующих УЗК [170-172]

№	Год ввода в эксплуатацию	Компания	Завод	Первичная проектная мощность, тыс.тон в год	Год реконструкции/тех. перевооружения	Проектная мощность на 2024 год, тыс.тон в год
1	1955	ПАО «НК «Роснефть»	Филиал ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Новыйл»	300	2007	700
2	1970	ПАО «НК «Роснефть»	ОАО «Роснефть-Ангарская НХК»	600	-	640
3	1970	ПАО «Лукойл»	ООО «ЛУКОЙЛ Пермнефтеоргсинтез»	1000	2012	1000
4	1971	ПАО "Газпром нефть"	ООО «Газпром-Омский НПЗ»	750	-	750
5	1982	ПАО «Лукойл»	ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка»	240	2009	400
6	1985	ПАО «НК «Роснефть»	ОАО «Роснефть-Новокуйбышевский НПЗ»	1500	-	1500
7	2009	ПАО «НК «Роснефть»	Филиал ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим»	1200	2012	1600
8	2011	ПАО «Лукойл»	ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка»	1000	-	1000
9	2012	ПАО «НК «Роснефть»	ОАО «РН Комсомольский НПЗ»	1000	-	1000
10	2015	ПАО «Лукойл»	ООО «ЛУКОЙЛ Пермнефтеоргсинтез»	2100	-	2100
11	2016	ПАО «Татнефть»	ПАО «Танэко», г. Нижнекамск	2000		2000
12	2016	Новый Поток	ЗАО «Антипинский НПЗ»	1300	2018	1700
13	2020	ПАО «Газпром нефть»	ООО «Газпром-Омский НПЗ»	1500		1500
14	2021	ПАО «Татнефть»	ПАО «Танэко», г. Нижнекамск	2000	-	2000
15	2022	ПАО «Лукойл»	ООО «Лукойл-Нижегородсинтез»	3000	-	3000

Разработка отечественной технологии замедленного коксования велась путем усовершенствования аппаратного оформления типовой установки, схема которой представлена на Рисунке 1.10.

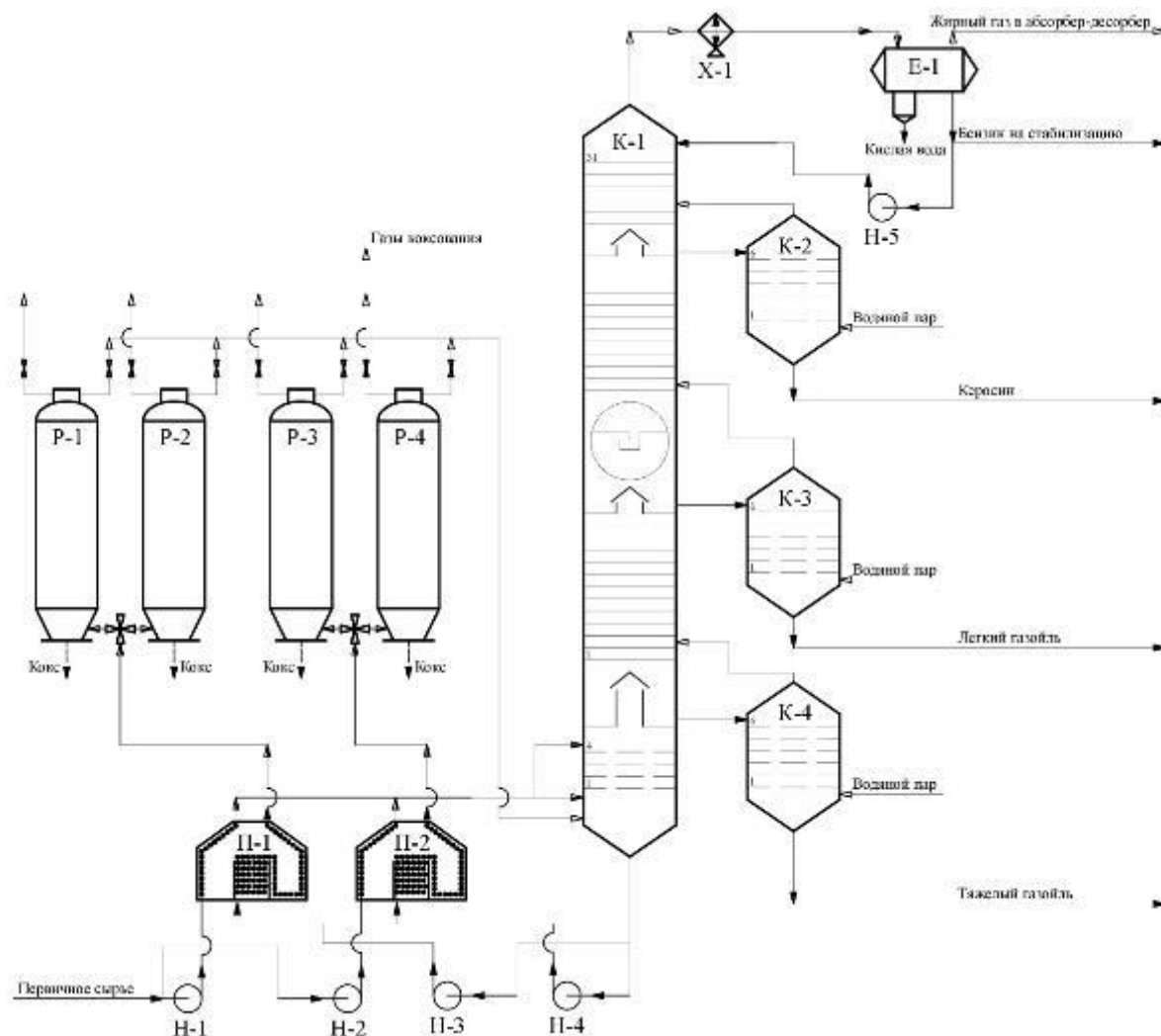


Рисунок 1.10 – Принципиальная технологическая схема отечественной УЗК [172]

Описание технологической схемы типовой установки: сырье коксования из резервуара подается насосами Н-1 и Н-2 в нагревательную часть печей П-1 и П-2 (левые подовые и потолочные экраны), где нагревается до 350 – 400 °С. После нагревательных змеевиков сырьевые потоки объединяются и направляются в ректификационную колонну К-1 под первую и на четвертую каскадные тарелки. Над аккумулятором расположены 31 тарелка с S-образными элементами. Количество

сырья, подаваемого в колонну, регулируется в зависимости от температуры паров, поступающих из реакторов. Снизу колонны К-1 вторичное сырье горячими насосами Н-3 и Н-4 закачивается в реакционные змеевики печей (верхнюю часть конвекционных змеевиков и правые подовые и потолочные экраны), откуда каждый поток в отдельности при температуре 470 – 500 °С поступает через четырехходовые и проходные краны в реакторы, работающие попарно [173].

Продукты реакции из работающей пары реакторов направляются на разделение в ректификационную колонну К-1, где происходит разделение на фракции с выделением высококипящей фракции с температурой кипения выше 350 °С. Сверху колонны газы и бензиновые пары отводятся в кожухотрубчатые конденсаторы-холодильники Х-1, а затем конденсат подается в водогазоотделитель Е-1.

Жирный газ, уходящий из водогазоотделителя Е-1 отправляется в абсорбер-десорбер. Бензин забирается снизу водогазоотделителя и частично подается в колонну К-1 в качестве орошения, а балансовое количество отводится на стабилизацию в абсорбер-десорбер [172-175].

Боковые погоны из ректификационной колонны К-1 (керосин, легкий и тяжелый газойль) выводятся через соответствующие секции колонн К-2, К-3, К-4.

Кокс удаляется из камер гидравлическим способом. Разделка кокса на необходимые фракции осуществляется на прирельсовом складе [174-177].

В качестве первой доработки типовой установки было предложено высококипящую фракцию из колонны К-1, имеющей температуру кипения выше 350 °С, направлять на коксование предварительно нагрев до температуры 480 – 500 °С. За счет этого увеличился выход газа (на 3 %), бензина (на 7 %), легкого газойля (на 11,7 %) и кокса (на 4,6 %), а выработка тяжелого газойля, используемого в качестве компонента котельного топлива, снизилась [177,178].

Типовая схема УЗК имела свои существенные недостатки, связанные с низким выходом кокса, большой энергоемкостью из-за возврата парожидкостных продуктов коксования в ректификационную колонну. По мимо этого у УЗК, работающих по

типовой схеме, при наличии перебросов коксовых частиц вместе с пеной в ректификационную колонну, а затем и в печь наблюдалось снижение межремонтного пробега. В связи с отсутствием четкого регулирования количества подаваемых парожидкостных продуктов коксования, не выдается возможным получать кокс с заданным содержанием серы. Следовательно, у типовой УЗК имеются ограничения по производству нефтяного электродного кокса [178-180].

С целью исключения недостатков типовой УЗК учеными кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (Далее – ФГБОУ ВО «УГНТУ») была предложена новая технология по подготовке вторичного сырья УЗК, заключающаяся в дооборудовании технологической схемы отдельной выносной секцией – испарителем [180-182].

По технологии ФГБОУ ВО «УГНТУ» исходной первичное сырье нагревается в трубчатой печи до температуры 350 °С и направляется в испаритель, где происходит разделение на легкие фракции и тяжелый остаток. Последний нагревают в трубчатой печи до температур 480 – 505 °С и подвергают коксованию в реакторах УЗК. Парожидкостные продукты коксования направляю в ректификационную колонну, куда также подают легкие фракции из испарителя. С верха ректификационной колонны отводятся легкие фракции, с низу – кубовый остаток, направляющий вниз испарителя для смешения с первичным сырьем. Сравнение условий коксования, выхода и качество кокса представлено в Таблице 1.13.

Для четкого регулирования качества (фракционный состав, плотность, коксуемость и др.), состава и количества рециркулята технологическая схема УЗК с отдельной секцией подготовки вторичного сырья была доработана тем, что куб ректификационной колонны оснащался массообменными устройствами, на которые подавали тяжелый газойль. В свою очередь, кубовый остаток колонны подавали не вниз испарителя, как было раньше, а вверх в качестве орошения на массообменные устройства. В последующем для снижения закоксовывания змеевиков трубчатой печи, для нагрева исходного сырья на входе в печь подавали водяной конденсат. По технологии ЗК с выносной секцией подготовки вторичного сырья есть возможность

смешивать последнее с кубовым остатком основной ректификационной колонны перед подачей в коксовую камеру, а также смешивать с первичным сырьем перед его нагревом [183-186].

Таблица 1.13 – Сравнение условий коксования, выхода и качество кокса при 3 вариантах работы УЗК [185]

Наименование	Схема УЗК с испарителем	Схема УЗК с испарителем с рециркулятом остатком	Типовая схема УЗК
Первичное сырье: Гудрон	100	80	50
Рециркулят	-	20	50
Коэффициент рециркуляции	1,0	1,3	2,0
Выход кокса, % масс.	23,1	18,5	11,6
Содержание сыре в коксе, %	1,88	1,72	1,65
Приведенный расход энергии на единицу кокса	0,7	0,8	1,0

Технология ЗК с четко регулируемой величиной коэффициента рециркуляции (от нуля и выше), позволяющая обеспечить максимальную производительность установки по сырью, минимизировать энергозатраты, получать два вида тяжелого газойля коксования была внедрена на Туркменбашинском КНП, производительность была увеличена с 450 тыс. т/год до 1 млн. т/год. ОАО «Ново-Уфимский НПЗ», производительность УЗК 21–10/300 (эксплуатируется с 1956 г.) доведена с 300 до 750 тыс. т/год [185-187].

Ключевым преимуществом технологии ЗК ученых ФГБОУ ВО «УГНТУ» является возможность на двухблочной УЗК с четырьмя камерами коксования вырабатывать одновременно два вида кокса, например, игольчатого и сернистого. Это достигается за счет использования 2 видов сырья: малосернистого и высокосернистого.

В качестве малосернистого сырья выступают дистиллятный крекинг-остаток, гудрон малосернистой нефти и тяжелый газойль каталитического крекинга, которые смешиваются с легким или тяжелым газойлем коксования и поступают в промежуточную отдельную выносную секцию подготовки вторичного сырья,

которое после нагрева до температуры коксования в трубчатых печах направляют в 1 пару коксовых камер [188].

Углеводородное сырье с более высоким содержанием серы, чем в исходном сырье, подают, нагрев до 350 °С, в нижнюю часть ректификационной колонны, где происходит смешение его с продуктами конденсации тяжелокипящих фракций дистиллятов коксования, поступающих из всех коксовых камер. Кубовый остаток ректификационной колонны нагревают до температуры коксования и направляют в две другие коксовые камеры.

С целью уменьшения содержания легкокипящих (выкипающих до 350 °С) фракций в тяжелом газойле коксования с одновременным увеличением выхода легкого газойля коксования организуется подача водяного пара в нижнюю часть стриппинга при одновременном снижении давления в нем (до 1 атм.). Для улучшения условий фракционирования и возможности регулирования качества выводимого из стриппинга тяжелого газойля из ректификационной колонны подают тяжелый газойль не на верхнюю тарелку, а в среднюю часть стриппинга, а на верхнюю тарелку подают охлажденный тяжелый газойль в качестве орошения [189].

Основной проблемой, сдерживающей развитие процесса ЗК в России, является трудности со сбытом высокосернистого кокса. Все УЗК СССР строились в основном на переработку малосернистых нефтей Туркменистана, Азербайджана, Узбекистана. Для переработки сернистых и высоко сернистых нефтей, с целью повышения качества получаемого кокса были предприняты многие способы.

Для производства электродного кокса на базе сернистой нефти, с целью снижения содержания ванадия в нефтяном электродном коксе для повышения электропроводности вырабатываемого металла в алюминиевой промышленности гудрон подвергали термическому крекингу. Полученный крекинг-остаток направляли на вакуумную перегонку, после чего выделенный вакуумный крекинг-остаток подвергали замедленному коксованию. Благодаря данному способу снижали содержание ванадия до 0,001 % масс. [189-190].

Для повышения качества игольчатого кокса газойлевые фракции широкого фракционного состава разделяли на две 50 % фракции: 1 выкипала до температуры 400-420 °С, вторая начинала кипеть при 400-420 °С. Первую более легкую фракцию подвергали термическому крекингу, полученный крекинг-остаток смешивали с 2 фракцией с началом кипения 400-420 °С подвергали коксованию.

В связи с большим распространением процесса термического крекинга предпринимались варианты комбинирования данной установки с процессом замедленного коксования. Имеется способ коксования крекинг-остатка, от которого отгоняют вначале фракции, выкипающие до 370 °С, затем – фракции, выкипающие до 430 и 500 °С. Крекинг-остатки коксуют по отдельности, вырабатывается кокс с содержанием серы, соответственно, для каждой фракции 1,6 % масс., 1,42 % масс. и 1,21 % масс [180-190].

Для повышения выхода бензина и легкого газойля коксования технологическую схему УЗК можно дооборудовать печью для термического крекинга части тяжелого газойля, подаваемого вместе с кубовым остатком на смешение с вторичным сырьем перед подачей в коксовую камеру.

Прорывом в утилизации сернистых и высокосернистых коксов было создание добавки коксующей – нефтяного кокса с содержанием летучих веществ 14 – 25 % масс., используемой в качестве коксующей добавки к угольным шихтам для производства металлургического кокса. Коксующая добавка позволила заменить остродефицитный уголь марки К на дешевый продукт – нефтяной кокс [102-105]. Нефтепродукт вырабатывают при коксовании в течение 14-24 часов, подавая нагретое сырье с температурой 450 – 470 °С в коксовые камеры. Технология получения коксующей добавки применима и для УЗК с типовой технологической схемой, где вторичное сырье подготавливается в кубе основной ректификационной колонны.

На сегодняшний день проблем сбыта высокосернистого кокса в России решена.

Благодаря накопленному опыту ученых ФГБОУ ВО «УГНТУ» в 2009 году впервые за последние 25 лет построена и пущена в эксплуатацию новая УЗК

мощностью 1,2 млн. т/год на Филиале ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть – Уфанефтехим» (далее – УНХ). По отечественной технологии в проекте данной установки были реализованы все новейшие достижения в процессе ЗК: новейшая система автоматизации, механизация открытия-закрытия крышек, исключая физический труд, полностью закрытая система улавливания продуктов пропарки и охлаждения, сокращающая выбросы в атмосферу и снижающая потери нефтепродуктов со сточными водами и т.д. Схема установки приведена на Рисунке 1.11 [185-190].

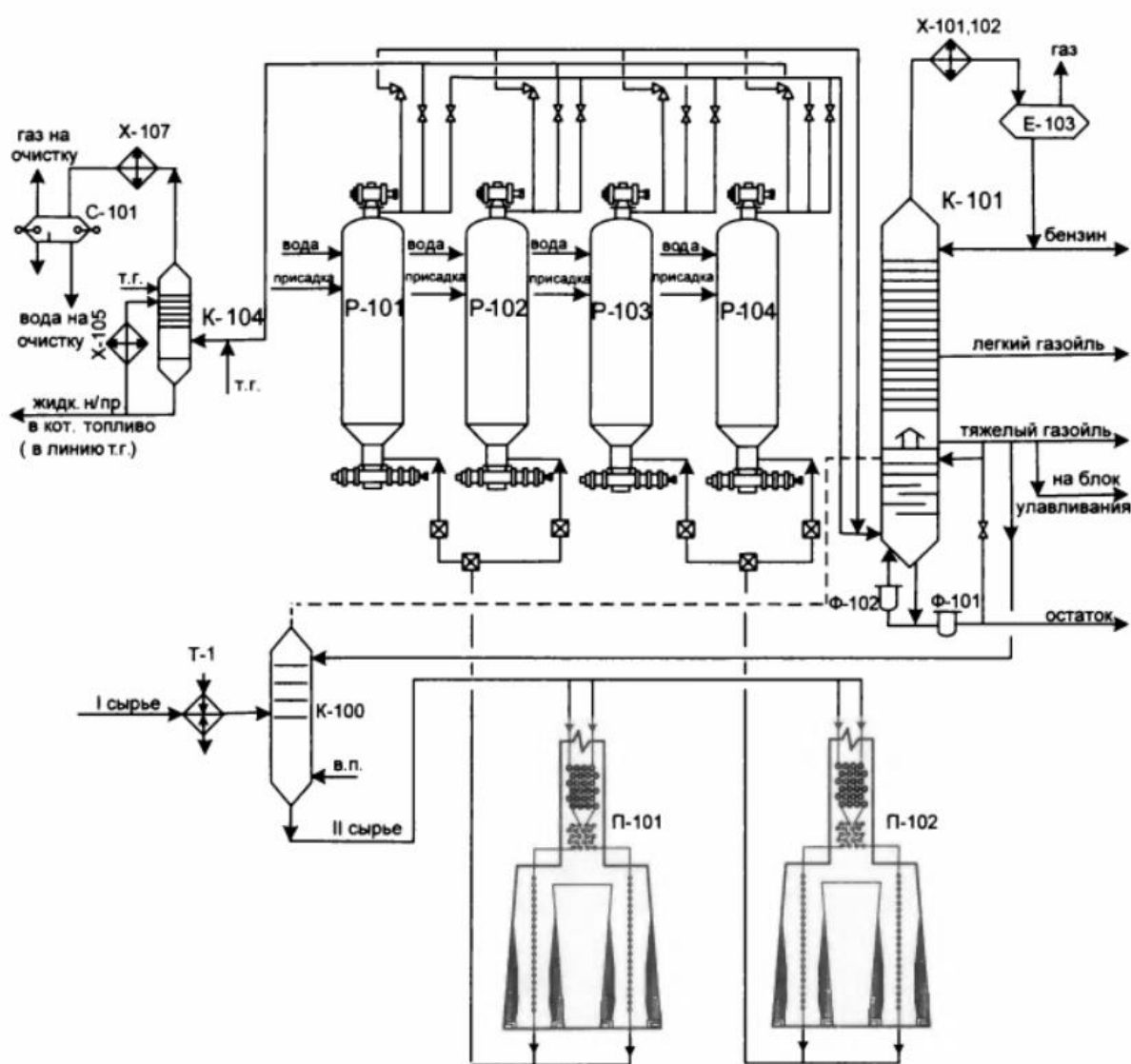


Рисунок 1.11 – Принципиальная технологическая схема современной отечественной УЗК [186]

На данной установке были учтены все проблемы, возникшие при строительстве и эксплуатации прошлых УЗК [180-190]:

- наличие колонны К-100 позволяет регулировать величину коэффициента рециркуляции в широких пределах, начиная от нуля;

- исключение попадания коксовых частиц на прием горячих печных насосов, что снижает скорость закоксовывания змеевиков печи;

- при переводе реакторов снижение температуры в низу основной ректификационной колонны не влияет на режим работы печи, не требуется изменять режим горения, производительность установки в момент переключения камер не уменьшается;

- на установке можно производить два различных по качеству кокса – сернистый и малосернистый; малосернистый и игольчатый; сернистый и игольчатый.

Стоит отметить, что в 2012 году была проведена реконструкция установки с повышением мощности с 1,2 млн. тон/год до 1,6 млн. тон/год. Была добавлена печь П-103, предназначенная для нагрева первичного сырья перед колонной К-100 [185].

В настоящее время, на УЗК УНХ приезжают для обмена опытом и учебы сотрудники отечественных заводов: Ангарская НХК, Танеко, Комсомольск-на-Амуре НПЗ, а также представители зарубежных фирм-владельцев технологии замедленного коксования [186-188].

На основании более 70-ти летнего опыта эксплуатации УЗК на отечественных и зарубежных НПЗ была сформирована Таблица 1.14, где представлено сравнение рассмотренных технологий замедленного коксования.

В соответствии с Таблицей 1.14 ключевым различием между отечественной технологией ЗК по сравнению с зарубежными являются конструкции коксовых камер, а также их максимальное количество рабочих циклов. Причиной малого срока эксплуатации отечественных коксовых камер является наличие одностороннего бокового ввода, горизонтальных сварных швов, устаревшей конструкции опор [185-187].

Таблица 1.14 – Сравнительный анализ рассмотренных технологий замедленного коксования [50-190]

Наименование параметра	ABB Lummus Global Inc	ConocoPhillips	Foster Wheeler	ФГБОУ ВО «УГНТУ»)
Специализация технологии	Переработка гудронов АВТ или гидроочищенных ТНО, смол и угольных пеков	облагораживание ТНО в более ценные жидкие продукты	получение нефтяного кокса и облагораживание ТНО путем превращения их в ценные жидкие продукты	переработка смесей ТНО (крекинг-остатки, асфальты, гудроны) для производства нефтяного кокса или коксующей добавки
Температура на выходе из печи, °С	482–510	482–510	482–510	460-495
Коэффициент рециркуляции	0,0–1,0	0,0–1,0	0,0–1,0	1,10–1,26
Место подготовки вторичного сырья	Куб основной ректификационной колонны			Отдельная выносная секция
Диаметр коксовых камер, м	9,70	9,10	9,75	7,00
Рабочее давление в коксовой камере, МПа	0,10-0,60	0,10-0,60	0,10-0,60	0,50
Цикл коксования коксовых камер, час.	≤ 18	18 и ≤ 16	24	16, 24
Способ организации ввода сырья	боковой односторонний	двусторонний встречный	центральный	боковой односторонний
Конструкция коксовых камер	Корпус из вертикальных пластин для предотвращения выпучивания камер и продления их срока эксплуатации	постоянство толщины стенок корпуса коксовых камер, фирменные кольцевые сварные швы	Эффективный состав материального исполнения. Разработка коксовых камер с минимальными изменениями или отсутствием изменений толщины стенок стали	Кольцевые сварные швы, утонение толщины стенок корпуса к вершине коксовой камеры, опоры лапы или кольцевая опора
Количество рабочих циклов коксовых камер	> 6000	> 7000	> 8000	2000

1.7 Конструктивное оформление реакторов на отечественных и зарубежных УЗК

Процесс замедленного коксования характеризуется периодической работой реакторов. Периодическая работа обуславливает наличие на установках нескольких реакторов, которые образуют реакторный блок. Одни из первых УЗК оснащались 3 реакторами, 2 из которых работали попеременно, а 3 – являлся резервным. Современные установки имеют в своем составе реакторный блок из двух, четырех и даже шести аппаратов [105-107]. На Рисунке 1.12 представлены фотографии современных УЗК.



а



б



в

а – двух реакторная УЗК; б – четырех реакторная УЗК

в – шести реакторная УЗК

Рисунок 1.12 – Фотографии реакторных блоков промышленных УЗК [106]

Число реакторов на установках зависит от количества сырьевых потоков. За рубежом в эксплуатации находятся одно-, двух- и трехпоточные установки, в Российской Федерации одно- и двухпоточные [107-108].

При коксовании на одном реакционном аппарате на втором выполняются операции, связанные с выгрузкой кокса и подготовкой его к следующему циклу. Реактор представляет собой вертикально установленный пустотелый аппарат с наружной теплоизоляцией. На современных УЗК диаметр реакторов достигает 12,0 и более м, высота составляет до 45 м и более.

Конструктивное оформление отечественных и зарубежных реакторов идентичное: цилиндрический корпус, верхнее полушаровое / полуэллипсоидное и нижнее коническое днища, в которых находятся горловины, оборудованные люками. Горловины предназначены для гидроизвлечения кокса: верхняя для ввода гидроинструмента, а нижняя для выхода кокса и воды при выгрузке [108-112].

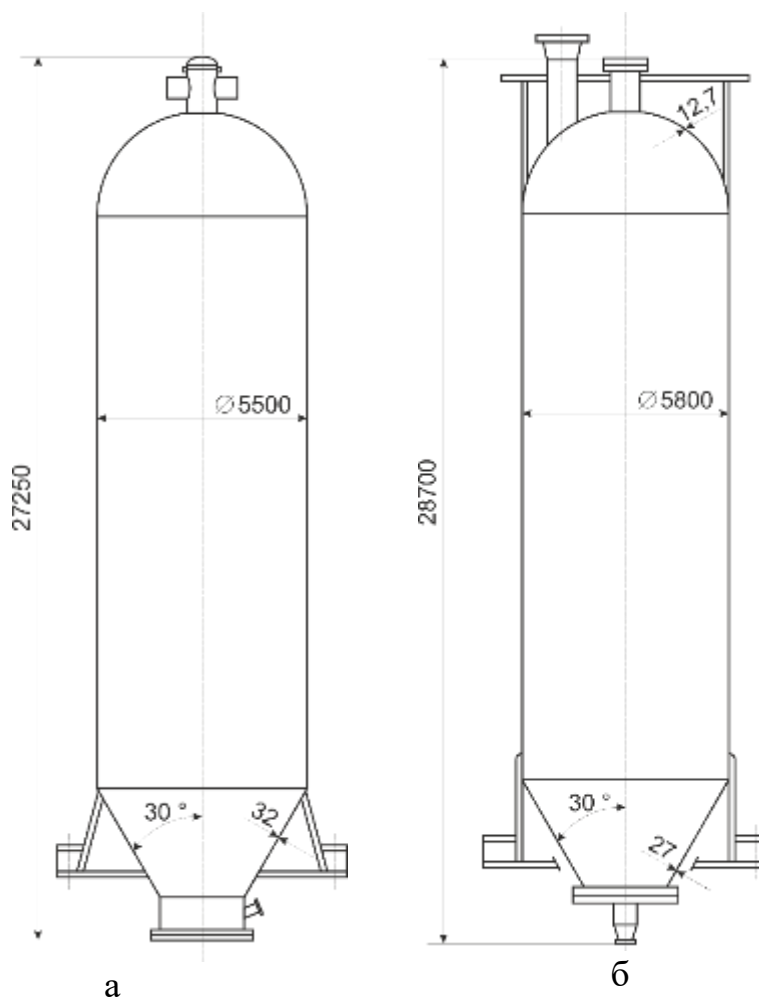
На Рисунке 1.13 даны сравнительные габаритные размеры отечественного и зарубежного реакторов, изготавливаемых до 1980 г. В Таблице 1.15 представлены технические характеристики коксовых камер. Более предпочтительным следует признать увеличение диаметра, чем высоты. Это позволяет уменьшить высотные отметки реакторного блока и улучшить температурные условия для формирования кокса. Но изготовление реакторов больших диаметров ограничивается возможностями машиностроителей [113].

Таблица 1.15 – Технические характеристики коксовых камер, изготовленных до 1980 г [113]

№	Тип аппарата	Отечественная (СССР)	Зарубежный (США)
1	2	3	4
1	Диаметр, м	5,5	5,8
2	Высота, м	27,2	28,7
3	Толщина стенки, мм	26-32	16-27
4	Толщина плакирующего слоя, мм	3,5-4,0	2,54

Продолжение Таблицы 1.15

1	2	3	4
5	Материал корпуса	Сталь 16ГС	Сталь 410
6	Рабочее давление, МПа	0,40	0,35
7	Рабочая температура верха, °С	472	449
8	Рабочая температура низа, °С	483	482
9	Расчетная температура металла корпуса, °С	450	436
10	Расчетная температура металла конуса, °С	475	518
11	Масса, т	113	95



а – отечественная коксовая камера

б – зарубежная коксовая камера

Рисунок 1.13 – Конструкции коксовых камер,
изготовленных до 1980 г. [114]

Из приведенных данных видно, что зарубежные реакторы имеют меньшую толщину стенки и массу, но рассчитаны на более жесткие условия эксплуатации. Объясняется это тем, что изготовлены реакторы из стали с более высокими механическими свойствами. Размеры реакторов определяются также из допускаемой линейной скорости паров и склонности сырья к вспениванию. Хотя выход кокса на сырье известен достаточно точно, при проектировании необходимо учитывать плотность коксового пирога. По выходу и плотности можно определить объем кокса в реакторе. На основе промышленных данных плотность кокса, например, для парафинистых остатков изменяется от 849 до 993 кг/м³. В расчетах рекомендуется принимать 897 – 900 кг/м³. При проектировании допускаемая линейная скорость паров должна быть 0,09 – 0,12 м/с. Высота свободного пространства над коксовым пирогом в реакторе принимается исходя из тенденции сырья к вспениванию с учетом эффекта действия антипенных присадок и составляет 3 – 5 м [114-115].

Существенным отличием отечественных реакторов от зарубежных является конструктивное оформление узла ввода сырья. При этом стоит отметить, что с конца 1930-х по 1950-е годы на зарубежных коксовых подача сырья была организована именно боковым односторонним вводом сырья. С конца 1950-х до начала 2000-х годов, за некоторыми исключениями, конструкция подачи с бокового ввода была заменена конструкцией традиционным центральным вводом. По сравнению с конструкцией с односторонним впуском эта конфигурация уменьшила неравномерное распределение температуры и сопутствующие проблемы утечек. Обычно нижнее впускное отверстие проходит через центр нижней головки, и линия подачи отсоединяется перед снятием нижней головки [115-117].

На Рисунке 1.14 даны варианты оформления узла ввода сырья в реакторы. Боковой ввод сырья, направленный вниз под углом 23° 10', выполнен из расчета попадания сырья в центр крышки, отражения и постепенного перехода в движение вдоль оси реактора. Расположение

В реакторах некоторых зарубежных УЗК патрубков ввода сырья имеет наружный диаметр 228 мм и располагается в трубе диаметром 356 мм, Межтрубное пространство заполнено легковесным бетоном, который играет роль футеровки. Такое оформление ввода сырья уменьшает деформационные явления и создает более равномерное температурное поле в металле этого узла.

Конструктивное оформление аксиального ввода сырья не представляет большой сложности. Реакторы зарубежных УЗК в большинстве своем имеют аксиальный ввод. Из действующих отечественных установок аксиальный ввод внедрен на реакторах установок 21-10/5К АО «Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод» и 21-10/3М АО «Газпромнефть – Омский НПЗ» (Рисунок 1.15) [119-123].



Рисунок 1.15 – Коксовые камеры установки 21-10/3М
АО «Газпромнефть – Омский НПЗ» [120]

Основной причиной, препятствующей широкому распространению аксиального ввода сырья, является увеличение объема ручных работ по его обслуживанию. При каждом цикле работы реактора, помимо снятия крышки нижнего люка, необходимо раскрутить фланцевое соединение сырьевого подводящего трубопровода, чего не требуется при боковом вводе. Однако при правильной эксплуатации, использовании качественных прокладок, быстроразъемных соединений и средств механизации по открытию и закрытию люка трудности в обслуживании исключаются [124-126].

1.8 Способы оптимизации цикла коксования

Рабочий цикл коксовых камер состоит из нескольких этапов [127-130]:

1. Заполнение камеры – это время, которое требуется для наполнения камеры коксом. Оно зависит от производительности установок по сырью и выхода кокса, который определяется коксуемостью свежего сырья.

2. Подготовительные операции – это время, которое требуется для проведения разогрева и охлаждения камеры. Разогрев камеры осуществляется парами из работающего реактора после ее опрессовки водяным паром. Температура стенки достигает 100 – 120 °С. Для достижения температуры 320 – 350 °С при переключении на режим коксования требуется около 3,0-3,5 часов. Суммарный разогрев камеры составляет примерно 3,5 – 4,0 часа и является определенной «константой».

3. Охлаждение кокса водяным паром и водой – процесс состоит из трех этапов. На первом этапе осуществляется пропарка кокса водяным паром в колонну и узел улавливания в течение 1 часа. На втором этапе подают воду, при этом необходимо учитывать, чтобы вода не подавалась в избыточном количестве, чтобы избежать возникновения термических напряжений и повреждений камеры.

Важно отметить, что процессы разогрева и охлаждения камеры следует проводить по строго определенному временному графику, чтобы избежать напряжений в металле и обеспечить длительный срок службы камеры. Скорости нагрева и охлаждения не должны превышать 60-70 °С в час. Время заполнения коксовых камер может быть оптимизировано путем выбора установок с наибольшей эффективностью использования реакционного объема.

После заполнения всей массы кокса водой, в принципе, процесс охлаждения кокса заканчивается и начинается следующий этап до охлаждения коксовой камеры до такого уровня, чтобы температура в районе верхнего люка не превышала 60 °С (нормы надзорных организаций), она устанавливается в целях исключения травматизма при открытии верхнего люка камеры. Процесс до охлаждения достаточно длинный и занимает 3 - 4 ч. После открытия верхнего люка производится дренаж воды до полного опорожнения камеры, чтобы обеспечить безопасность при открытии нижнего люка. Операции до охлаждения и дренажа воды можно оптимизировать и значительно сократить время их проведения. Также можно оптимизировать операции по пропарке кокса в камерах и время выгрузки кокса из реакторов.

Оптимизации нуждается время на открытие/закрытие люков коксовых камер. Благодаря сокращения на проведение этого этапа удастся повысить время на процедуру охлаждения коксовой камеры. На многих УЗК хорошо зарекомендовала себя система автоматического опрокидывания люков коксовых камер. Но при этом процедура раскручивания и затягивания около 60 болтов имеет ручной характер. На Рисунках 1.16 и 1.17 представлены, соответственно, автоматическое устройство открытие нижней крышки и полуавтоматическое устройство открытие верхней крышки.



Рисунок 1.16 – Автоматическое устройство открытие нижней крышки [131]



Рисунок 1.17 – Полуавтоматическое устройство
открытие верхней крышки [131]

До последнего времени герметизация коксовых камер осуществлялась с помощью крышек, которые крепились с помощью болтов. Для герметизации люков необходимо зачистить поверхность крышек, установить прокладки и заболтить ~60 болтов.

Инновационным способом открытия/закрытия люков стало изобретения компаний Delta Valve LLC, Zimmermann and Jansen GmbH, Curtiss-Wright Flow Corporation и Velan Inc, шиберные задвижки которых активно используются с начала 2000-х гг. на УЗК [163,164].

Операции закрытия-открытия - процесс длительный и трудоемкий. Специально для проведения этой операции на установке существует штат из нескольких человек. Шиберная система устанавливается стационарно и не снимается в период переключения. Герметизация и разгерметизация осуществляется за счет открытия-закрытия шибера в течение 5-6 мин. Диаметр шибера выбирается в зависимости от диаметра фланца люка, верхнего и нижнего. Общий вид шибера представлен на Рисунке 1.18.

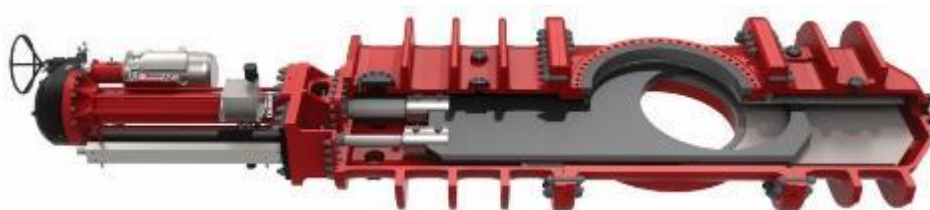


Рисунок 1.18 – Автоматическая шиберная задвижка [132]

На Рисунке 1.19 показан общий вид крепления шибера к нижнему фланцу люка коксовой камеры. Длина нижнего шибера 10-12 м, ширина 1,0 м, высота 0,5 м, вес более 30 т. Шиберная система позволяет сократить операции по открытию-закрытию люков до нескольких минут, сократить операции по охлаждению камер и дренажа воды и перейти на 24-часовой цикл оборачиваемости коксовых камер: ~12 ч заполнение, 12 ч подготовка. За рубежом шиберные системы эксплуатируются более 5 лет, показали высокую надежность, практически не требуют затрат времени на обслуживание [132].

На НПЗ Российской Федерации в первые шиберная система была внедрена на УЗК УНХ в 2009 г. За более, чем 15 лет эксплуатации данные запорно-регулирующие устройства не нуждались в капитальном ремонте. После успешного опыта эксплуатации проявили интерес к этой системе заводы Волгограда, Перми, Атырау, Ачинска, Комсомольска-на-Амуре и др. По факту данная система внедрена на новых УЗК ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», ООО «РН-Комсомольский НПЗ», АО «Газпромнефть-Омский НПЗ» [133-134].

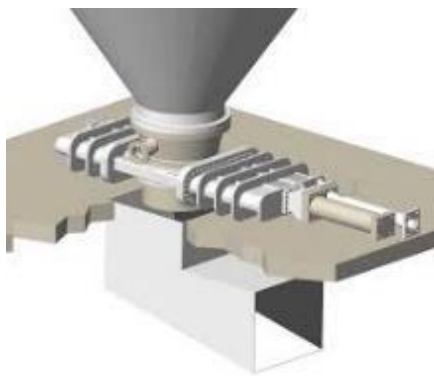


Рисунок 1.19 – Общий вид крепления шиберов к нижнему фланцу люка коксовой камеры [133]

За рубежом шиберная система внедряется очень быстрыми темпами в течение последних 15-20 лет изготовлено и поставлено на НПЗ во многих регионах мира более 300 шиберов. Большой интерес к разработке обусловлен целым рядом преимуществ перед существующими системами открытия закрытия коксовых камер. Благодаря новой передовой технологии, устройство для открытия люков коксовых камер обеспечивает безопасные производственные условия эксплуатации УЗК. По дизайну представляет собой закрытую систему, которая устраняет риски внешнего воздействия, снижает расходы на содержание, увеличивает производительность и конкурентоспособность по цене. Кроме того, при использовании устройства для открытия люков отпадает необходимость в замене прокладок, крепежа и других регулировочных устройств. может быть скомпонована так, чтобы дренаж воды из камеры осуществлялся напрямую через задвижку. Эта особенность может значительно увеличить производительность путем уменьшения времени цикла и соответствующих эксплуатационных расходов [135-137].

В Таблице 1.16 представлена продолжительность полного цикла работы коксовых камер с указанием наличия автоматических шиберных задвижек. Стоит отметить, что эффективность по коксосуёму достигается на УЗК ОНПЗ и УНХ, которые оснащены автоматическим шиберными задвижками.

Таблица 1.16 – Продолжительность полного цикла работы коксовых камер с указанием наличия автоматических шиберных задвижек [135-137]

Наименование предприятия	УЗК УНХ	21-10/700 Новыйл	УЗК КнА	21-10/5К НК НПЗ	21-10/3М ОНПЗ	УЗК ОНПЗ
Наличие автоматической шиберной задвижки	Да	Нет	Да	Нет	Нет	Да
Количество коксовых камер	4	4	2	2	4	2
Объем коксовой камеры, м ³	900	425	1345	863,1	542	1500
Суммарный объем коксовых камер, м ³	3600	1700	2690	1726	2168	3000
Производство кокса, тыс.т	569	256	244	190	174	700
Коксосъём, т/м ³	158	151	91	110	80	233
Продолжительность полного цикла работы коксовой камеры, ч	32,0	32,0	48,0	48,0	56,0	36,0
в том числе:						
заполнение секции коксом, ч	16,0	16,0	24,0	24,0	28,0	18,0
пропарка кокса водяным паром, ч	1,5	1,5	2,0	3,0	4,5	1,5
охлаждение кокса водой, ч	4,5	3,5	5,0	6,0	6,0	6,0
дренаж воды, открытие люков, ч	1,0	2,0	4,0	3,0	3,0	2,0
выгрузка кокса из камеры, ч	3,0	2,0	4,0	4,0	3,0	3,5
закрытие люков, опрессовка, ч	1,0	2,0	2,0	2,0	5,0	0,5
прогрев секции парами нефтепродуктов, ч	5,0	3,0	7,0	5,0	6,0	4,5
резервное время, ч	0,0	2,0	0,0	1,0	0,5	0,0

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Из проведенного аналитического исследования литературных источников, патентов и научно-исследовательских работ можно сделать вывод, что процесс коксования имеет в своем виде 3 модификации: периодическое коксование в кубах, замедленное коксования и коксование в псевдоожиженном слое. На текущий момент, наиболее распространенным способом коксования является замедленное благодаря своим преимуществам в простоте эксплуатации по сравнению с коксованием в кипящем слое, повышенной мощности по сравнению с периодическим коксованием в кубах и широкими возможностями переработки нефтяных остатков.

2. Лидерами процесса замедленного коксования являются компании ABB Lummus Global Inc, Conoco Philips/Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions и Foster Wheeler. Каждый лицензиар внес свой огромный вклад в развитие процесса: модернизированы конструкции коксовых камер, нагревательных печей, оптимизирован цикл коксования. Все зарубежные технологии, в большинстве своем случае, направлены на повышенный выход светлых углеводородов. Одним из способов этого достичь является снижение коэффициента рециркуляции.

3. Отмечено, что отечественная технология с выносной секцией подготовки вторичного сырья, разработанная учеными ФГБОУ ВО «УГНТУ», не уступает зарубежным технологиями замедленного коксования. Она позволяет регулировать величину коэффициента рециркуляции в широких пределах, исключает попадание коксовых частиц на прием насосов.

4. Ключевым недостатком отечественных УЗК по сравнению с зарубежными является малый срок службы коксовых камер, который связан с устаревшими принципами проектирования данных аппаратов.

Таким образом, отечественные установки замедленного коксования нуждаются в модернизации реакторного блока.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны конструкции коксовых камер установок замедленного коксования филиалов ПАО АНК «Башнефть» – «Башнефть-Новыйл» (далее – Новыйл) и «Башнефть-Уфанефтехим» (далее – Уфанефтехим). Выбор объектов модернизации обоснован следующими факторами [138]:

- обе установки замедленного коксования представляют два разных периода строительства: УЗК на Новойле – это первая установка коксования, построенная в СССР, а УЗК на УНХ – первая в Российской Федерации;

- на первой установке применяется преимущественно отечественное оборудование, на второй – иностранное;

- обе установки имеют достаточный опыт эксплуатации для проведения исследований;

- материальное исполнение установок различается: биметалл или нержавеющая сталь;

- установки имеют различные габариты, что позволяет экстраполировать результаты моделирования на другие производства нефтяного кокса;

- конструкции опор на установках различны: опоры-лапы и опорное кольцо.

Безусловно, конструкция коксовых камер влияет не только на надёжность реакторного блока, но и на однородность качества коксового пирога по высоте и сечению аппарата. Поэтому для оценки влияния модернизации установки замедленного коксования был выбран дополнительный объект исследования – статистика промышленной работы

установки замедленного коксования за 2017–2023 гг. Выбор данного объекта обусловлен [138]:

- наличием данных лабораторных испытаний высоколетучего нефтяного кокса (15–25 % масс.) или коксующей добавки;
- возможностью разработать математическую модель для прогнозирования содержания летучих веществ в нефтяном коксе методами многомерного статистического анализа;
- возможностью выполнить экономическую оценку предлагаемой модернизации установки замедленного коксования.

2.2 Методы исследования конструкций коксовых камер

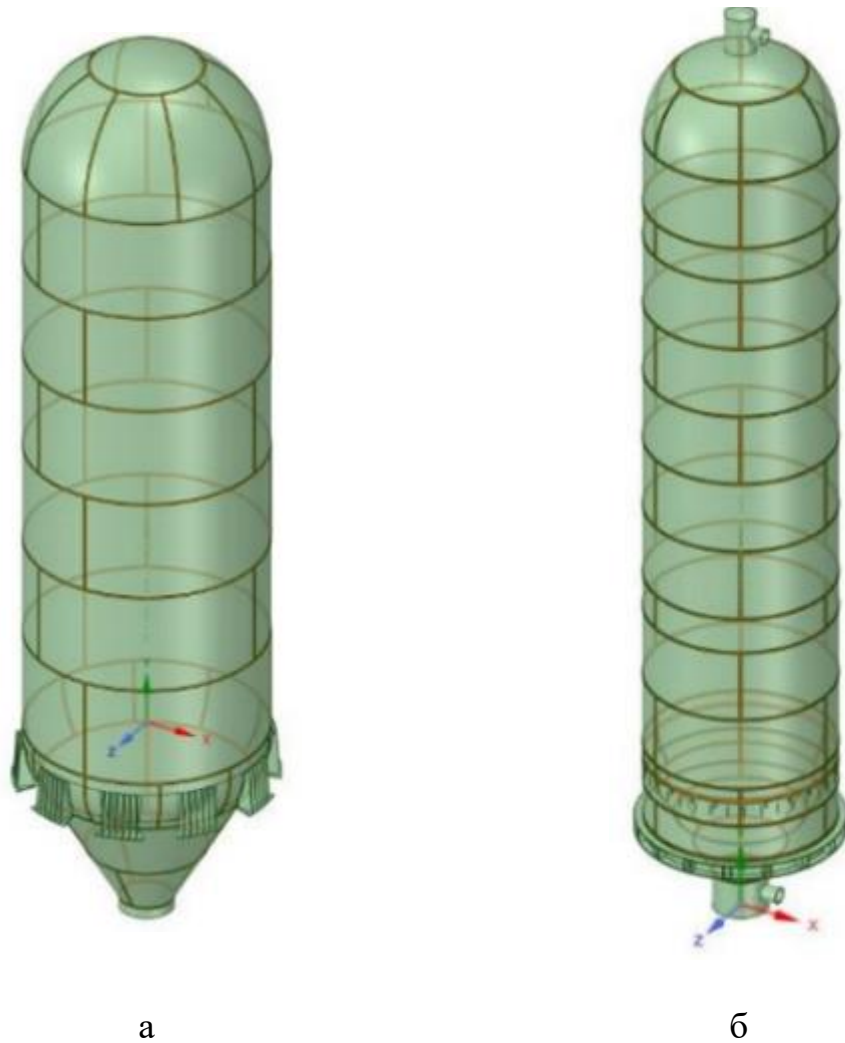
Моделирование рабочих процессов в коксовых камерах установок замедленного коксования было выполнено в программном комплексе Ansys Fluent. Комплексный подход включал последовательный термомеханический анализ конструкций ввода сырья, опор и сварных соединений, а также CFD-моделирование гидродинамики внутреннего потока сырья.

2.2.1 Геометрическое моделирование и построение расчетных сеток

Исходными данными для построения 3D-моделей послужили рабочие чертежи коксовых камер УНХ и Новойл. В среде Ansys SpaceClaim были созданы параметризированные геометрические модели, включающие [139]:

- основной цилиндрический корпус, нижнюю конусную часть и верхнее эллиптическое днище;
- конструктивные элементы: опоры-лапы или опорное кольцо, штуцеры загрузки сырья и выгрузки кокса, верхний люк вывода паров коксования;

На Рисунке 2.1 представлены геометрические модели коксовых камер.



а

б

а – коксовая камера УНХ

б – коксовая камера Новойла

Рисунок 2.1 – Геометрические модели коксовых камер [106-109,139]

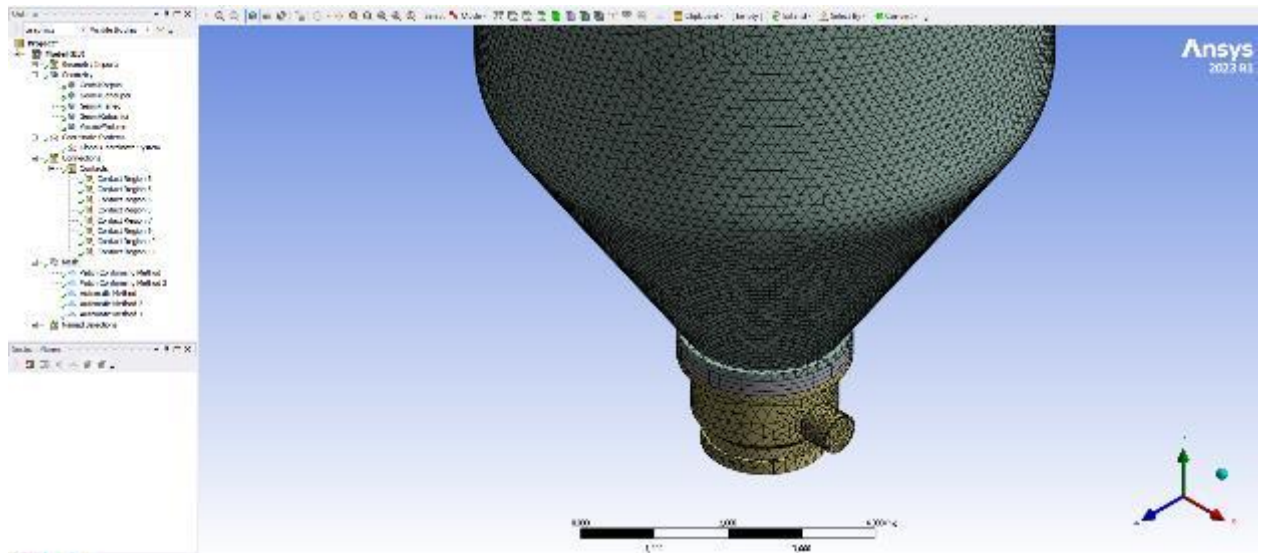
Для каждого типа анализа генерировались специализированные расчетные сетки.

– для структурного анализа: неструктурированная тетраэдральная сетка с локальным сгущением в зонах концентраторов напряжений (места соединения корпуса с опорами, штуцерами, края отверстий). Качество элементов контролировалось по критериям сходимости ($Skewness < 0,9$, $Orthogonal\ Quality > 0,1$);

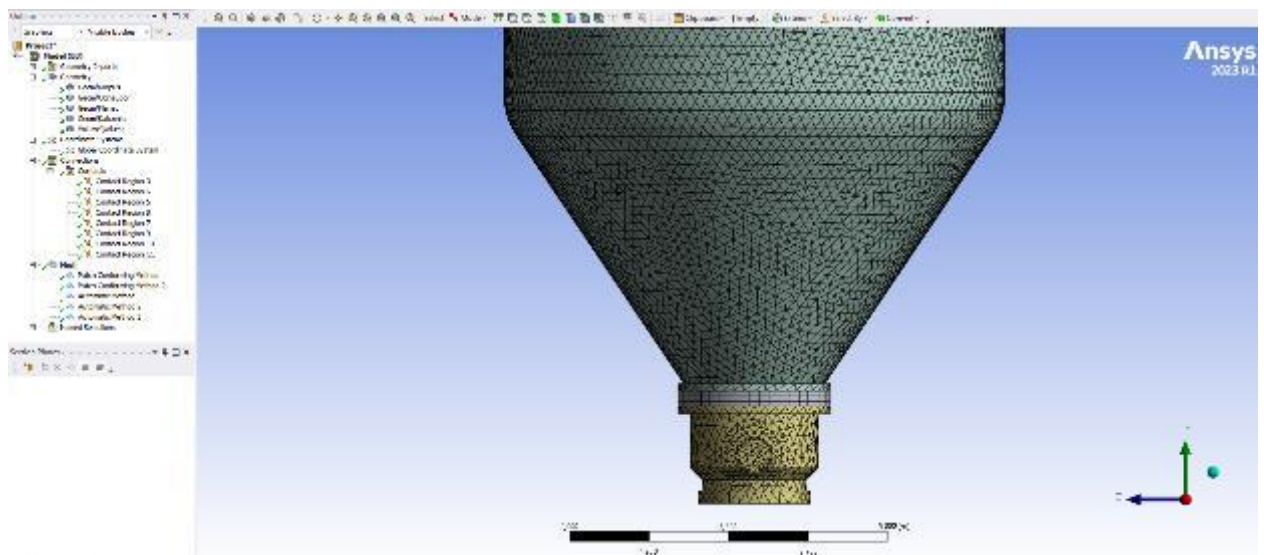
– для CFD-анализа: гибридная сетка с использованием призматических слоев (prism layers) у стенок для корректного разрешения вязкого подслоя

($y^+ \approx 1-30$ в зависимости от модели турбулентности). Область основного потока дискретизировалась полиэдральными элементами.

На Рисунке 2.2 представлен пример построения рабочей сетки на геометрической модели коксовой камеры.



а – аксонометрия коксовой камеры



б – вид спереди коксовой камеры

Рисунок 2.2 – Пример построения рабочей сетки на геометрической модели коксовой камеры [106-109,139]

2.2.2 Моделирование напряженно-деформированного состояния

Термомеханический анализ проводился для оценки прочности конструкции в условиях эксплуатации при циклах заполнения и охлаждения коксовых камер.

Материальные модели: для нержавеющей стали UNS S32100 (ASTM A240/M, редакция 2015a, аналог 08X18H10T) и биметаллической конструкции (плакирующий слой – 08X13, основной металл – 12XM) использовались упругопластические модели. Изотермические свойства материалов задавались в зависимости от температуры стенки в диапазоне от 20 до 500 °C [140].

Граничные условия и нагрузки [141]:

- механические: опорные поверхности в местах контакта с фундаментом были зафиксированы. К конструкции приложено давление, соответствующее массе сырья и самого аппарата;

- термические: на внутренние стенки задано нестационарное температурное поле, импортированное из результатов CFD-расчета.

Критерий оценки: напряженное состояние, полученное в результате анализа, оценивалось и сопоставлялось с данными технического диагностирования действующих коксовых камер.

На Рисунках 2.3–2.5 приведены, соответственно, примеры задания граничных условий [142]:

- между металлическими элементами коксовой камеры;
- между внешним корпусом и рабочей средой внутри коксовой камеры;
- на входе рабочей среды в коксовую камеру.

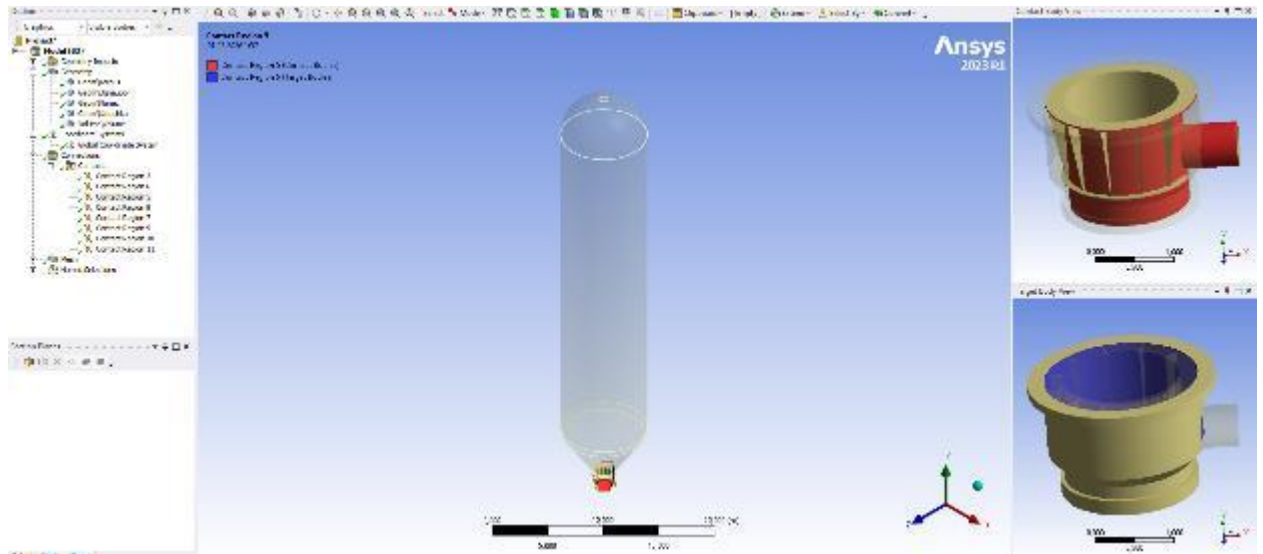


Рисунок 2.3 – Пример задания граничного условия между металлическими элементами коксовой камеры [106-109,142]

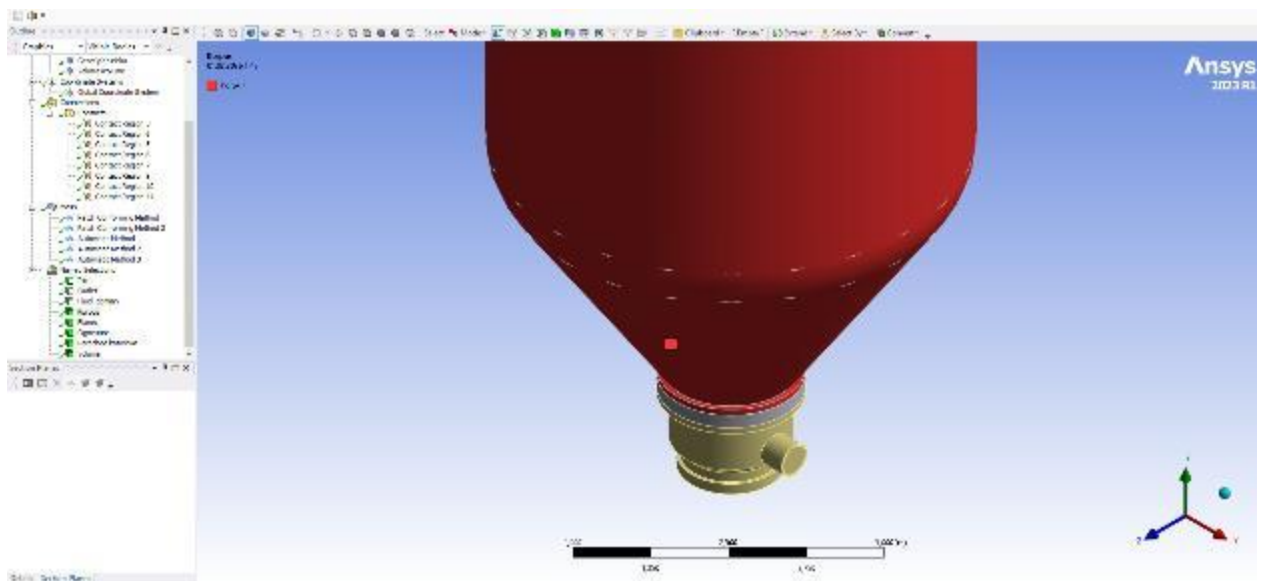


Рисунок 2.4 – Пример задания граничного условия между внешним корпусом и рабочей средой коксовой камеры [106-109,142]

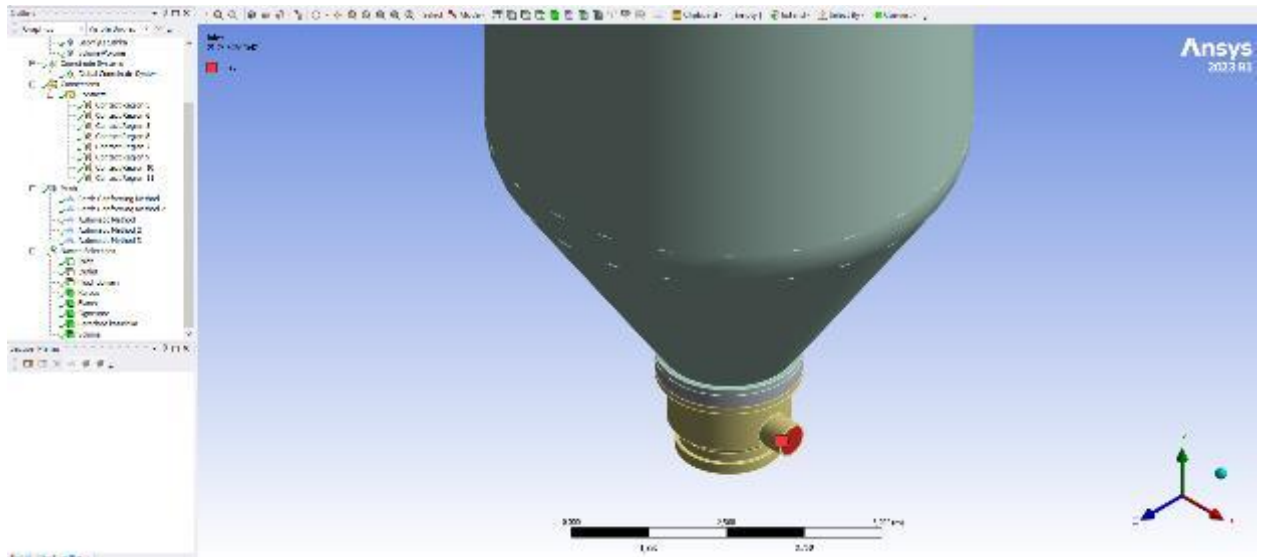


Рисунок 2.5 – Пример задания граничного условия по входу рабочей среды коксовой камеры [106-109,142]

2.2.3 Вычислительная гидродинамика (CFD) процессов нагрева и парораспределения

Моделирование гидродинамики и теплообмена проводилось в Ansys Fluent с целью определения неоднородности температурного поля на внутренней стенке камеры, изучение гидродинамики при различных конструкциях узла ввода сырья.

Модель турбулентности: для анализа сравнивались две наиболее распространенные двухпараметрические RANS-модели: k - ϵ и k - ω .

Стандартная k - ϵ модель (Standard k -epsilon) использовалась для получения базового решения в ядре потока. Модель устойчива и экономична, но имеет известные ограничения в областях с сильной анизотропией турбулентности, обратными градиентами давления и вблизи стенок [143].

Модель SST k - ω (Shear Stress Transport). Была выбрана как основная для итоговых расчетов. Данная модель сочетает преимущества k - ω модели в пристеночной области (не требует функций стенки при низких значениях y^+)

и устойчивость k - ϵ модели в основном потоке. Модель SST k - ω демонстрирует более высокую точность при моделировании течений с отрывом пограничного слоя и сложных градиентах давления, что критично для анализа обтекания внутренних элементов камеры.

Модель теплообмена: включен режим энергетического уравнения (Energy). Теплообмен через стенку моделировался с помощью модели сопряженного теплообмена (Conjugate Heat Transfer, CHT).

2.2.4 Настройка решателя и граничные условия

Решатель: Pressure-Based, схема связки давления и скорости – Coupled (для ускорения сходимости нестационарной задачи).

Дискретизация: Второй порядок точности (Second Order Upwind) для конвективных членов уравнений импульса, турбулентности и энергии.

Граничные условия на входе (нижний штуцер подачи рабочей среды): Заданы параметры [144-145, 167]:

- плотность рабочей среды – 1060 кг/м^3 ;
- вязкость рабочей среды – $0,053 \text{ кг/(м}\cdot\text{с)}$;
- теплоемкость рабочей среды – $1880 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$;
- теплопроводность рабочей среды – $0,12 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$.
- скорость потока сырья на входе в коксовую камеру – 10 м/с ;
- температура на входе – $490 \text{ }^\circ\text{C}$;

Граничные условия на выходе (верхний штуцер): температура паров – $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Стенки коксовой камеры: условие прилипания (no-slip). Для модели SST k - ω автоматическое определение обработки пристеночной области (Enhanced Wall Treatment).

Инициализация и шаг по времени: Расчет инициировался по гибриднему методу, шаг по времени выбирался из условия Courant number < 5 .

2.3 Методы исследования статистики промышленной работы установки замедленного коксования

Для выявления скрытых зависимостей, снижения размерности данных и построения прогнозных моделей между технологическими параметрами установки замедленного коксования и содержанием летучих веществ в нефтяном коксе были применены методы многомерного статистического анализа. В исследовании использовались два взаимодополняющих метода: анализ главных компонент (Principal Component Analysis, PCA) и метод проекции на латентные структуры (Partial Least Squares, Projection to Latent Structures, PLS) [146].

2.3.1 Анализ главных компонент (Principal Component Analysis, PCA)

Метод PCA является неконтролируемым (unsupervised) методом, используемым для исследования структуры данных, выявления аномалий и снижения размерности без потери существенной информации.

Математическая основа метода.

Исходная матрица наблюдений X размерностью $n \times m$ (где n – количество наблюдений, m – количество исходных технологических переменных) центрируется и, при необходимости, масштабируется до единичной дисперсии. Метод PCA осуществляет ортогональное линейное преобразование исходных коррелированных переменных в новый набор некоррелированных переменных – главных компонент (Principal Components, PCs) [146].

Главные компоненты T находятся как линейные комбинации исходных переменных: $T = XW$, где W – матрица весовых коэффициентов (loadings) размерностью $m \times A$, а A – количество удерживаемых главных компонент ($A \leq m$) [147].

Весовая матрица W вычисляется из решения задачи на собственные значения для ковариационной (или корреляционной) матрицы исходных данных $X^T X$. Главные компоненты упорядочены по убыванию дисперсии, которую они объясняют: первая главная компонента (PC1) описывает наибольшую изменчивость в данных, вторая (PC2) – следующую по величине и т.д., при этом все компоненты ортогональны друг другу.

Процедура применения в исследовании

Предобработка данных: перед анализом данные технологического режима (температуры, давления, расходы) и результатов лабораторных анализов сырья (плотность, содержание серы, температура размягчения по КиШ) и нефтяного кокса (содержание летучих) подвергались проверке на пропуски, центрированию и авто-масштабированию (scaling to unit variance). Это обеспечивало равный вклад всех переменных в модель независимо от их физической размерности.

Определение оптимального числа компонент: критериями для выбора числа значимых главных компонент (A) служили [148]:

- график scree plot: визуальная оценка точки излома на графике накопленной объясненной дисперсии.
- кросс-валидация: выбор числа компонент, минимизирующего ошибку предсказания (RMSECV – Root Mean Square Error of Cross-Validation) в оставленных выборочных данных.

Интерпретация результатов: график нагрузок (Loading plot): анализ весовых коэффициентов W позволил интерпретировать смысл главных компонент. Переменные с высокими (по абсолютному значению) нагрузками на одну компоненту сильно влияют на нее и коррелируют между собой. Это позволило выявить скрытые технологические факторы (латентные переменные), например, «фактор термогидравлического режима» или «фактор качества сырья».

График счетов (Score plot): визуализация наблюдений в пространстве главных компонент (например, PC1 vs PC2) использовалась для выявления кластеров (соответствующих разным режимам работы), трендов и выбросов (аномальных технологических циклов).

Целями применения PCA в данной работе были:

- снижение размерности пространства исходных 50+ технологических параметров до 5-7 значимых латентных переменных;
- визуальный скрининг данных для выявления аномальных циклов коксования;
- понимание внутренней корреляционной структуры между параметрами установки;
- подготовка данных для последующего регрессионного анализа.

2.3.2 Метод проекции на латентные структуры (Partial Least Squares, PLS)

Метод PLS является контролируемым (supervised) методом, предназначенным для построения моделей связи между двумя блоками переменных: матрицей предикторов X (технологические параметры, лабораторные анализы сырья) и матрицей откликов Y (показатели качества кокса, в частности, содержание летучих веществ). Его ключевое преимущество – устойчивая работа в условиях высокой мультиколлинеарности переменных в X и при $m > n$.

Математическая основа метода

В отличие от PCA, которая максимизирует дисперсию X , метод PLS находит латентные переменные (компоненты), которые одновременно максимизируют ковариацию между X и Y . Модель PLS состоит из внешних и внутренних соотношений.

Внешние соотношения [148]:

$$X = TP^T + E$$

$$Y = UQ^T + F,$$

где: T и U – матрицы счетов (scores) для X и Y соответственно;

P и Q – матрицы нагрузок (loadings) для X и Y ;

E и F – матрицы остатков (ошибок).

Внутреннее соотношение связывает счета блоков X и Y для каждой компоненты через линейную регрессию:

$$u_h = b_h t_h,$$

где b_h – коэффициент регрессии, найденный методом наименьших квадратов.

Процедура построения PLS-модели регрессии (PLSR).

Подготовка данных: Матрицы X и Y были предобработаны аналогично процедуре для PCA (центрирование, масштабирование). Данные были разделены на обучающую (70 % циклов) и тестовую (30 % циклов) выборки для валидации модели.

Выбор оптимального числа латентных переменных (LV): Ключевой шаг, выполненный с помощью процедуры кросс-валидации по группам (Venetian blinds). В качестве критерия использовалось минимизация RMSECV для предсказания содержания летучих веществ. Также контролировался рост коэффициента детерминации R^2 как на обучающей, так и на тестовой выборке для предотвращения переобучения.

Интерпретация и валидация модели [149]:

– анализ весовых коэффициентов переменных в проекции (VIP – Variable Importance in Projection). Переменные с $VIP > 1,0$ считались наиболее значимыми для прогноза отклика Y ;

– построение графиков фактических vs предсказанных значений для обучающей и тестовой выборок;

- оценка статистик модели: коэффициент детерминации R^2 (доля объясненной дисперсии) и RMSE (среднеквадратичная ошибка) для прогноза;
- анализ остатков на случайность и нормальность распределения.

Целями применения PLS в данной работе были [148-149]:

- построение устойчивой количественной модели для прогнозирования содержания летучих веществ в нефтяном коксе на основе технологических параметров УЗК;
- определение наиболее влияющих технологических факторов (через VIP-анализ) для управления качеством продукта;
- проведение чувствительного анализа («что, если») для оценки влияния изменения ключевых параметров (например, температуры в камере) на целевой показатель.

В рамках данного исследования методы PCA и PLS – анализа применялись последовательно, методы являются взаимодополняющими друг друга [146-149]:

- PCA использовался на начальном этапе для разведочного анализа данных, очистки от выбросов и предварительного снижения размерности;
- на основе инсайтов, полученных из PCA, формировался исходный набор предикторов для PLS;
- PLS применялся для решения прямой прогнозной задачи и выявления причинно-следственных связей в данных.

Таким образом, PCA служил инструментом для понимания данных, а PLS – инструментом для построения управляющей прогнозной модели.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Выбранные объекты исследования представляют собой реакционные аппараты отечественных установок замедленного коксования, отличающиеся между собой:

- материальным исполнением: нержавеющей сталь и биметалл;
- конструкцией опорных соединений;
- геометрическими размерами;
- углом наклона сырьевого патрубка.

2. Для моделирования и исследования коксовых камер были выбраны фундаментальные методы, включенные в стандартные модели турбулентности k-epsilon и k-omega программы конечного инженерного анализа Ansys FLUENT.

3. Для обработки статистики промышленной работы производства замедленного коксования применялись методы многомерного статистического анализа, включающие в себя основы PCA и PLS-анализа.

ГЛАВА 3 МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ

В качестве исходного сырья установки замедленного коксования выступает смесь тяжелых нефтяных остатков, состоящая из крекинг-остатка установки висбрекинг, гудронов установок АВТ, асфальтов установок деасфальтизации, тяжелого газойля установки каталитического крекинга, кубового остатка установки замедленного коксования и продукта, выделенного из нефтешлама. Характеристики исходного сырья приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики исходного сырья

№ п/п	Наименование сырья	Показатели качества, подлежащие проверке	Норма по ГОСТ, ОСТ, СТП, ТУ
1	2	3	4
1	Крекинг-остаток висбрекинга	1. Плотность при 20°C, г/см ³ 2. Коксовый остаток, % масс, не более 3. Содержание серы, % масс. 4. Фракционный состав: – до 400°C выкипает, не более% масс. – до 500°C выкипает, не более% масс. 5. Температура вспышки в открытом тигле, °C 6. Температура размягчения по кольцу и шару, °C	Не нормируется Не нормируется Не нормируется 25 50 Не нормируется Не нормируется
2	Смесь: гудрон + асфальт	1. Плотность при 20°C, г/см ³ 2. Коксовый остаток, % масс, не более 3. Содержание серы, % масс. 4. Фракционный состав: – до 400°C выкипает, % масс. – до 500°C выкипает, % масс, не более 5. Температура вспышки в открытом тигле, °C 6. Температура размягчения по кольцу и шару, °C	Не нормируется Не нормируется Не нормируется Не нормируется 40 Не нормируется Не нормируется
3	ТКГ	1. Плотность при 20°C, г/см ³ 2. Фракционный состав: -Содержание фракций выкипающих до 360°C, % масс., не более	Не нормируется 15

Продолжение Таблицы 3.1

1	2	3	4
3	ТКГ	3. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С. 4. Массовая доля серы, % вес 5. Коксовый остаток, % масс, не более	Не нормируется Не нормируется Не нормируется
3	Кубовый остаток	Плотность при 15°C, г/см ³ Плотность при 20°C, г/см ³ Коксовый остаток, % масс, не более Содержание серы, ppm Фракционный состав: – до 400°C выкипает, % масс. – до 500°C выкипает, % масс.	Не нормируется Не нормируется Не нормируется Не нормируется Не нормируется Не нормируется
4	Продукт, выделенный из нефтешлама	Массовая доля механических примесей, не более% масс. Массовая доля воды, не более% масс.	2 10

В Таблице 3.2 приведен сводный материальный баланс установки замедленного коксования.

Таблица 3.2 – Сводный материальный баланс установки

№	Наименование	Выход, т/час.	Выход, % масс.
Сырье			
1	Крекинг-остаток Висбрекинга	11,02	6,3
2	Гудрон с АВТ	110,77	63,2
3	Асфальт	46,27	26,4
4	ТКГ каталитического крекинга	4,38	2,5
5	Кубовый остаток УЗК	2,72	1,6
6	Продукт, выделенный из нефтешлама	0,15	0,1
	Итого	175,31	100,00
Продукция, выпускаемая установкой			
1	Жирный газ коксования	15,98	9,1
2	Нестабильный бензин	17,67	10,1
3	Лёгкий газойль коксования	53,78	30,7
4	Тяжёлый газойль коксования	26,43	15,1
5	Кокс	60,70	34,6
6	Нормируемые потери	0,75	0,4
	Итого	175,31	100,00

Статистика отбора проб анализа смесового сырья установки замедленного коксования за 2017 – 2023 гг., наличие библиотек по набору свойств углеводородов и материального исполнения в программе Ansys позволяют унифицировать основные показатели и учесть их при моделировании реакционных аппаратов. В Таблице 3.3 приведены характеристики рабочей среды и материального исполнения для моделирования коксовых камер.

Таблица 3.3 – Характеристики рабочей среды материального исполнения для моделирования коксовых камер

№ п/п	Наименование показателя	Показатели качества, подлежащие проверке
Характеристики рабочей среды		
1	Плотность 15 °С	1060 кг/м ³
2	Вязкость	0,053 кг/(м·с)
3	Теплоемкость	1880 Дж/(кг·К)
4	Теплопроводность	0,12 Вт/(м·К)
5	Скорость потока сырья на входе в коксовую камеру	10 м/с
6	Температура на входе	490 °С
7	Температура на выходе	400 °С
Характеристики материального исполнения		
8	Плотность при 15 °С	7920 кг/м ³
9	Теплоемкость	517 Дж/(кг·К);
10	Теплопроводность	19 Вт/(м·К)

Ранее отмечалось различие между коксовыми камерами УНХ и Новойла. Для задач по моделированию были учтены геометрические особенности реакционных аппаратов. В Таблице 3.4 приведены параметры, учтенные для построения геометрических моделей коксовых камер

Таблица 3.4 – Параметры для построения геометрических моделей коксовых камер

Наименование параметра	Коксовая камера УНХ	Коксовая камера Новойл
Диаметр	7,0 м	5,0 м
Высота	29,75 м	27,32 м
Материальное исполнение	Биметалл: плакирующий слой – 08Х13; основной металл: 12ХМ	Нержавеющая сталь: UNS S32100 ASTM A 240/M ED 2015a (аналог 08Х18Н10Т) Р-4 (12Х18Н10Т)
Сварные швы	Горизонтальные	Горизонтальные
Толщина стенки	42 мм в конусной части 40 мм в обечайке 38 мм в верхней части	30 мм в конусной части 28 мм в обечайке 25 мм в верхней части
Конструкция опор	Опоры лапы	Кольцо с круговым вырезом щелевых прорезей
Расчетная температура стенки	510 °С	510 °С

3.1 Моделирование отечественных коксовых камер, оснащенных боковым односторонним вводом сырья

Как отмечалось ранее, коксовые камеры времен СССР оснащались боковым вводом сырья, направленным вниз под углом $23^\circ 10'$. При помощи программы конечного инженерного анализа было проведено построение геометрической модели реакционного аппарата, изображенной на Рисунке 3.1 [150-152].

Распределение векторов скоростей и нагрузок, изображенных на Рисунках 3.2, 3.3, сырьевого потока указывает на то, что наибольшие напряжения достигаются в нижнем малом цилиндре в зоне удара сырьевого потока.

Стоит отметить, что применение автоматических шиберных задвижек привело к необходимости изменения угла направляющей штуцера ввода сырья. В отличие от коксовых камер, изготовленных в СССР, у современных аппаратов боковой односторонний ввод направлен либо перпендикулярно

(Рисунок 3.4) к вертикальной оси, либо перпендикулярно к образующей конуса (Рисунок 3.5).

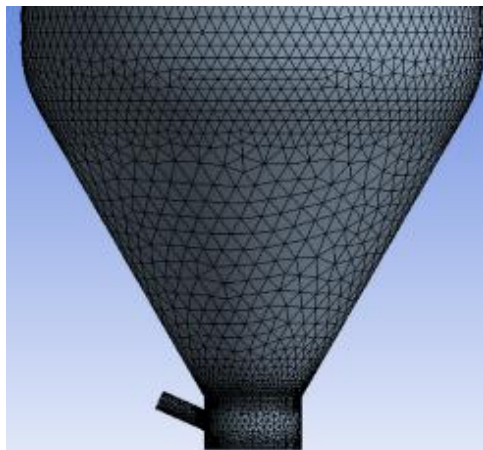


Рисунок 3.1 – Геометрическая модель узла бокового ввода сырья в коксовую камеру, направленный вниз под углом $23^{\circ} 10'$ [163]

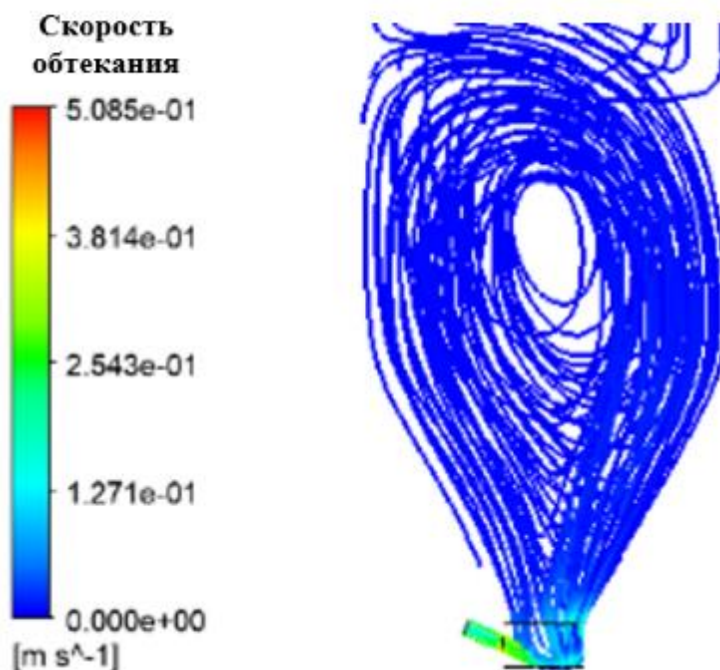


Рисунок 3.2 – Распределение векторов скоростей сырьевого потока бокового внутри коксовой камеры при боковом вводе сырья, направленным вниз под углом $23^{\circ} 10'$ [163]

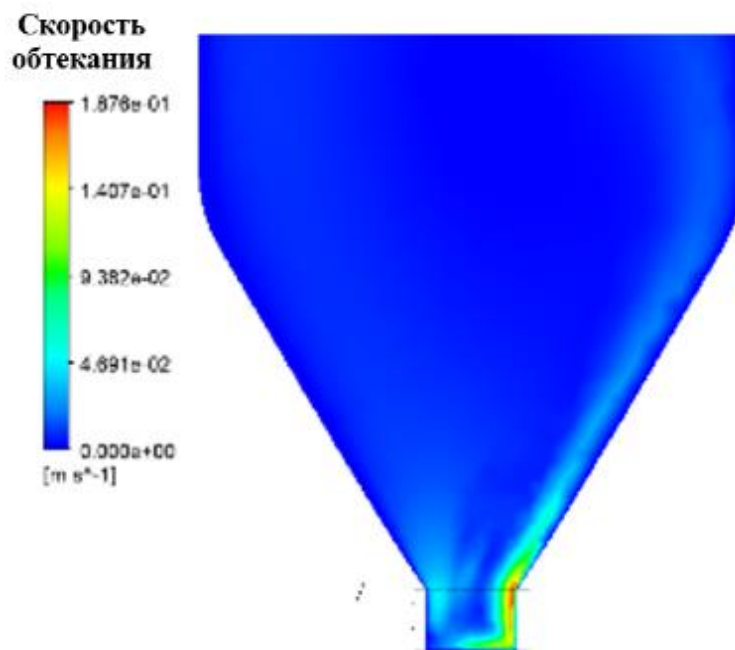


Рисунок 3.3 – Распределение нагрузки сырьевого потока внутри коксовой камеры при боковом вводе сырья, направленного вниз под углом $23^{\circ} 10'$ [163]

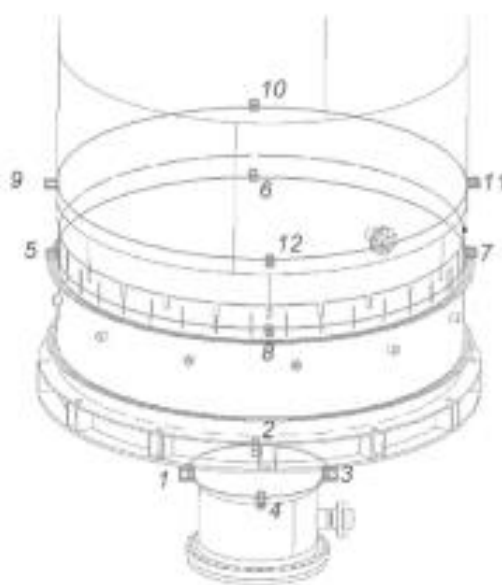


Рисунок 3.4 – Чертеж коксовой камеры с боковым вводом сырья, направленным перпендикулярно к вертикальной оси [153]

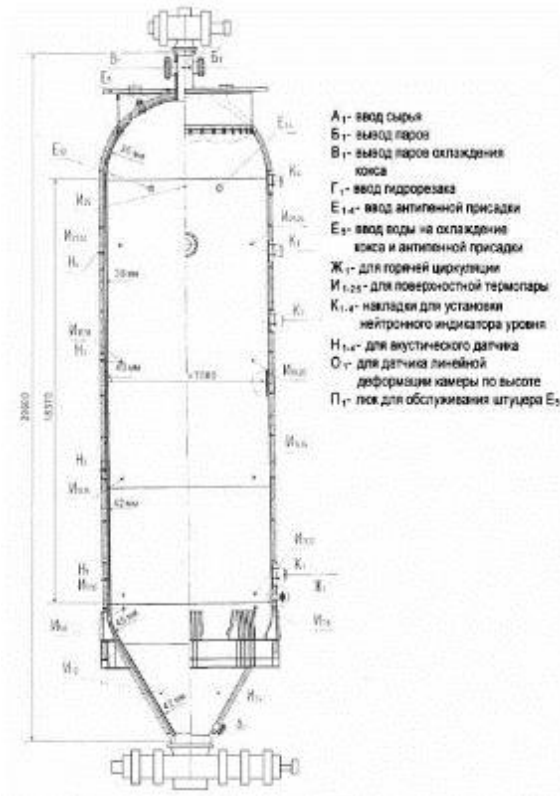


Рисунок 3.5 – Чертеж коксовой камеры с боковым вводом сырья, направленным перпендикулярно к образующей конусной части [154]

При боковом вводе сырья, перпендикулярном вертикальной оси реактора (вариант Новойла), поток ударяется о стенку, противоположную штуцеру. Это приводит к локальному перегреву и неравномерному распределению температурного поля стенки аппарата, что, в свою очередь, вызывает неоднородность формирования коксового пирога. В результате последующее охлаждение камеры также происходит неравномерно. Именно этап охлаждения является критическим фактором, определяющим фактический ресурс (срок службы) реактора [163-164].

В случае одностороннего бокового ввода, направленного перпендикулярно образующей конической части (вариант УНХ), фактор неравномерности температурного поля и, как следствие, охлаждения проявляется ещё сильнее. Это связано с увеличением площади контакта и импульса сырьевого потока со стенкой коксовой камеры [163-164].

Особенно остро недостаток бокового одностороннего ввода сырья ощущается в первые минуты цикла заполнения коксовой камеры. Потому что за считанные минуты в аппарате, нагретом до 300-320 °С, происходит подача сырья при температуре 460-490 °С при линейной скорости 10 м/с и более. На Рисунках 3.6 и 3.7 представлены, соответственно, распределение сырьевого потока рабочей среды в первые минуты цикла заполнения коксовой камеры Новойла и УНХ [163-167].

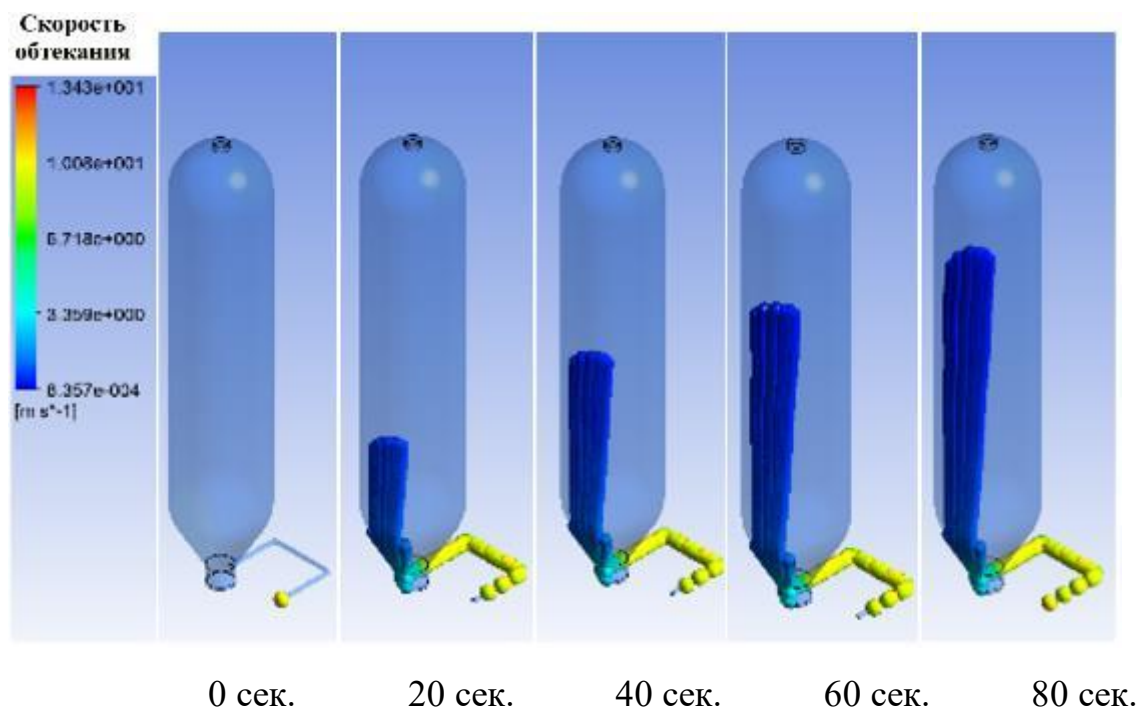


Рисунок 3.6 – Распределение сырьевого потока рабочей среды в первые минуты цикла заполнения коксовой камеры Новойла [165]

Неравномерность распределения (Рисунок 3.8) и характер изменения температуры в оболочке реактора коксования является наиболее важным фактором, определяющим весь процесс накопления повреждений [165].

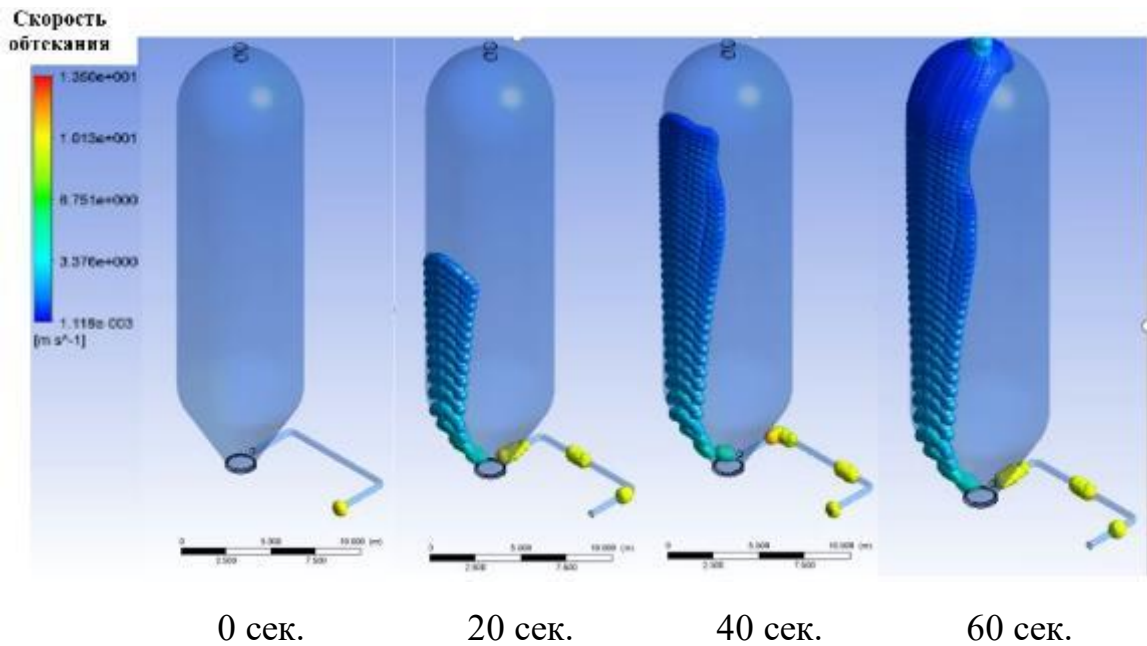
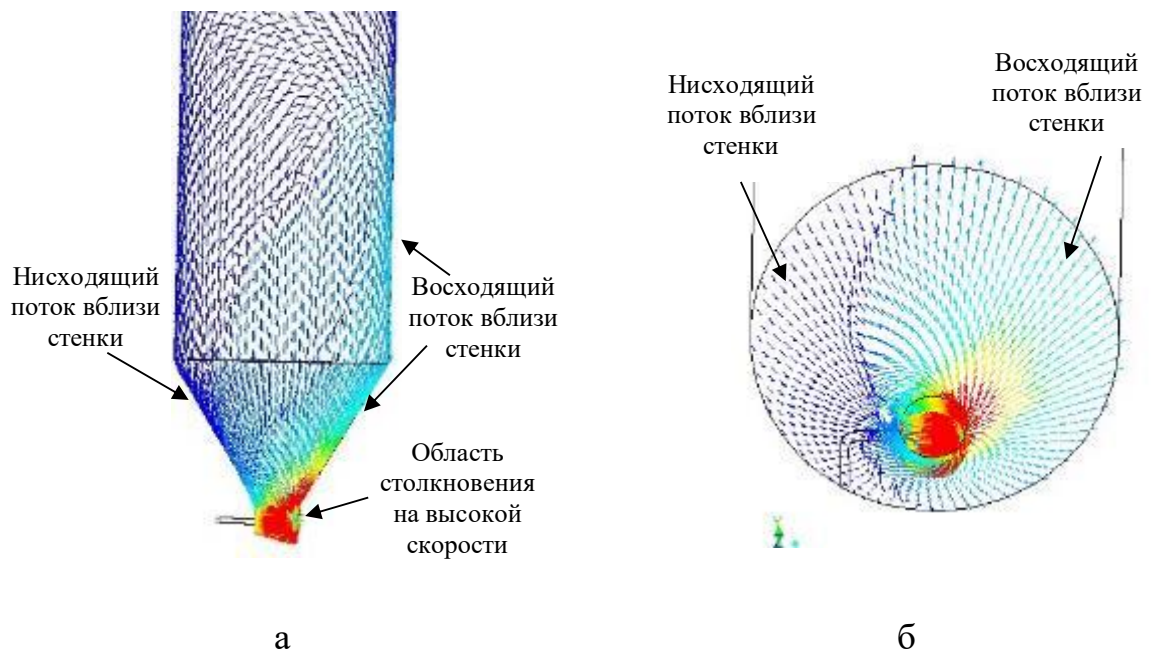


Рисунок 3.7 – Распределение сырьевого потока рабочей среды в первые минуты цикла заполнения коксовой камеры Новойла [165]



а – вид спереди; б – вид сверху

Рисунок 3.8 – Распределение сырьевого потока в коксовой камере при боковом одностороннем вводе сырья [165]

Все виды дефектов в той или иной мере определены появлением значительных температурных напряжений. Для количественной оценки

вклада термических нагрузок в общий характер деформирования проведены многочисленные исследования на различных УЗК страны по определению распределения температуры в оболочке реактора.

Для определения уровня, а также характера изменения и распределения температуры по высоте и в сечениях реактора коксования на наружной поверхности оболочки производится установка поверхностных термопар. При проведении замеров оценивались характер изменения и уровень термических нагрузок, разность температуры в диаметрально противоположных точках сечения, скорость изменения температуры, а также распределение ее по высоте аппарата [165-167].

На Рисунке 3.9 показано распределение температуры в оболочке реактора установки 21-10/700 Новойла. Видно, что на этапах прогрева реактора водяным паром и парами нефтепродуктов имеет место относительно схожее изменение температуры для всех уровней замера. В момент подачи сырья ($\approx 6:45$) для нижних зон характерны колебания температуры, обусловленные положением затопленной струи подаваемого потока сырья (при приближении струи к стенке близлежащая зона ее перегревается по отношению к другим зонам). Для первых двух уровней замера (Термопары ТП1201_1 – ТП1201_8) после 10 ч с момента начала заполнения из-за загустевания коксующейся массы в нижней части реактора образуются каналы, что отмечается значительным увеличением неравномерности температуры в сечении, которое сохраняется вплоть до начала гидроудаления кокса [154-156].

На Рисунке 3.10 показано распределение температуры в оболочке реактора УЗК УНХ. Отмечается, что различие в направлении штуцера ввода сырья приводит к более широкому неравномерному температурному полю вдоль сечения аппарата по сравнению с Новойлом [155-158].

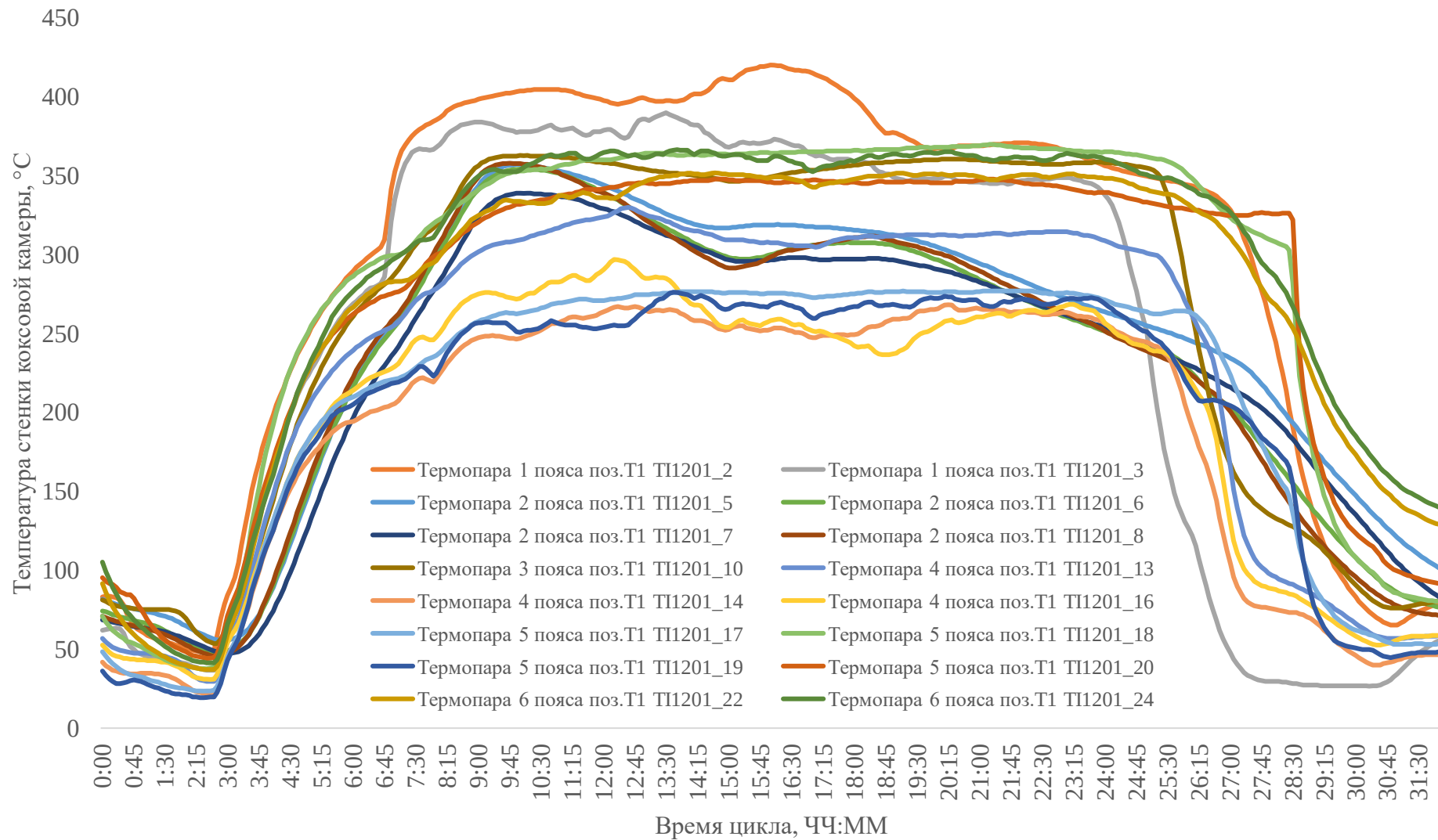


Рисунок 3.9 – Кинетика изменения температуры стенки коксовой камеры процесса замедленного коксования от времени при цикле 32 ч установки 21-10/700 Новойла [159-165]

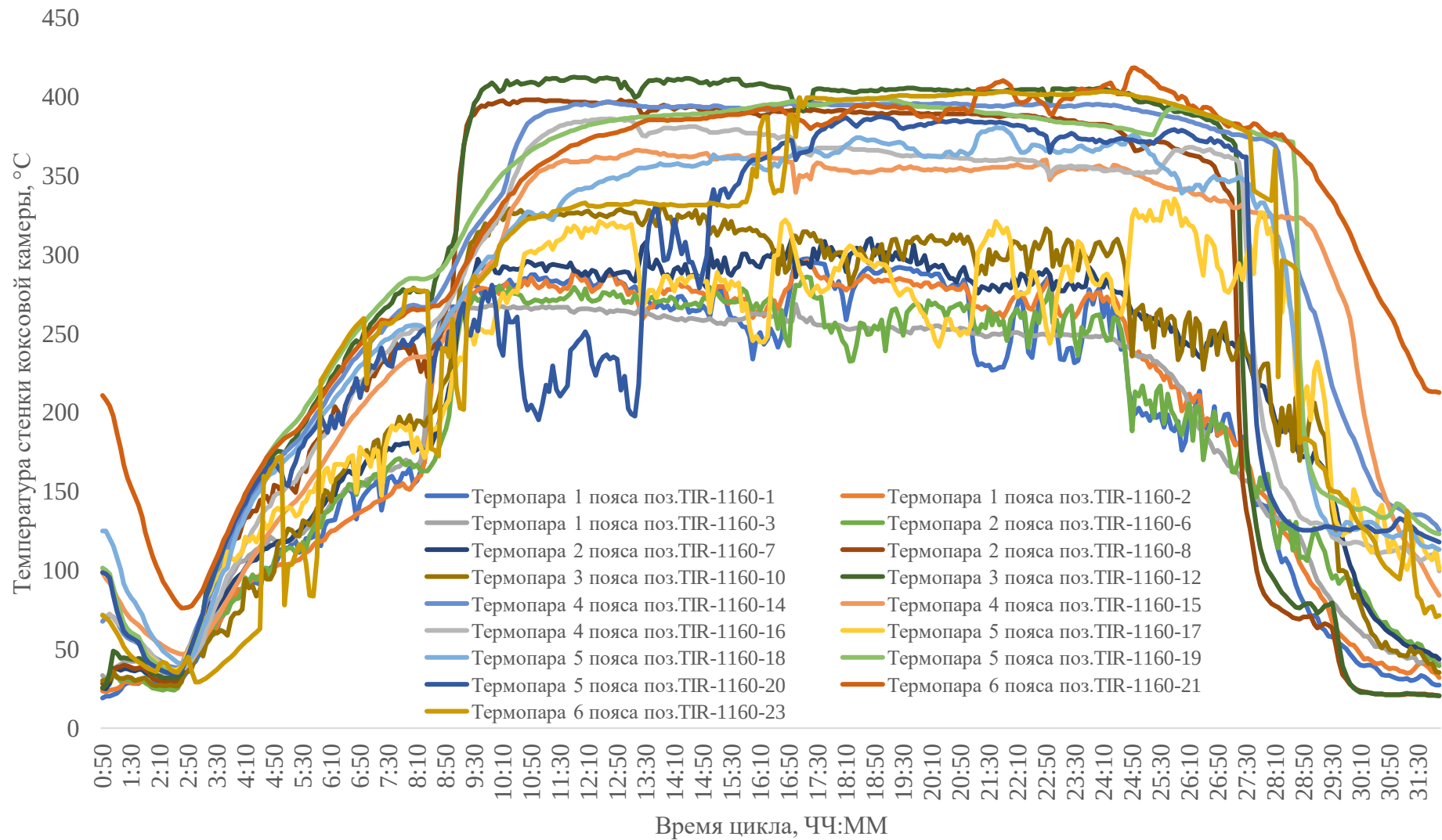


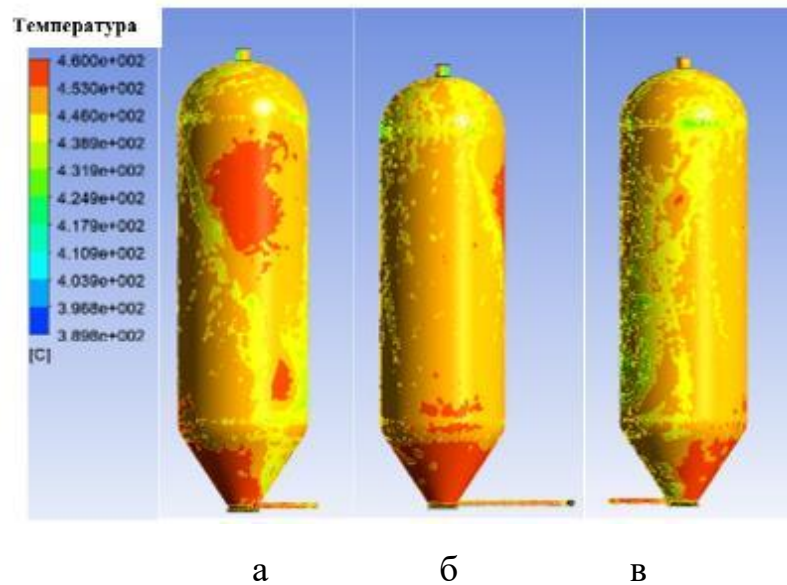
Рисунок 3.10 – Кинетика изменения температуры стенки коксовой камеры процесса замедленного коксования от времени при цикле 32 ч установки замедленного коксования УНХ [159-165]

Причем максимальная разность температур диаметрально противоположных точек соответствует различным парам точек. Это определяет сложный характер изгиба оболочки. Многочисленные исследования оболочек коксовых камер выявили, что на этапах прогрева и охлаждения реактор испытывает перепады в короткие промежутки времени в $450-470^{\circ}\text{C}/\text{ч}$, что соответствует эффекту «теплого удара» [165-167].

Недостатками данных конструкций является наличие удара сырьевого потока о противоположную штуцеру стенку коксовой камеры, что приводит к неравномерному по высоте и периметру прогреву реактора, к нестабильности камеры, ее наклону и скручиванию, к неравномерному формированию коксового пирога (образование закапсулированных зон) [165-167].

На Рисунке 3.11 представлены результаты теплового расчета стенок коксовой камеры с боковым вводом УНХ. При боковом вводе сырья при производстве коксующей добавки температура по стенкам коксовых камер распределена неравномерно, имеются зоны с температурой 460°C , 420°C , перепады достигают 40°C . Кроме того происходит неравномерное распределение жидкого потока по сечению камеры.

Для проведения анализа существующей конструкции рассматриваемых коксовых камер УЗК была проведена выгрузка показаний поверхностных термопар с автоматической системы управления технологическим процессом (Далее – АСУТП) за период 07.01.2020 – 31.01.2020. Из массива данных по каждой термопаре каждого реактора было выбрано наибольшее значение температуры. В Таблице 3.5 представлено определение сходимости расчета программы с фактическими показаниями поверхностных термопар. На Рисунке 3.12 представлено расположение поверхностных термопар на реакторе УЗК, в скобках указан наибольшая сходимость с фактическими данными.



а – вид спереди; б – вид слева; в – вид сзади

Рисунок 3.11 – Результаты теплового расчета стенок коксовой камеры УНХ с боковым вводом, перпендикулярного образующей конуса [167]

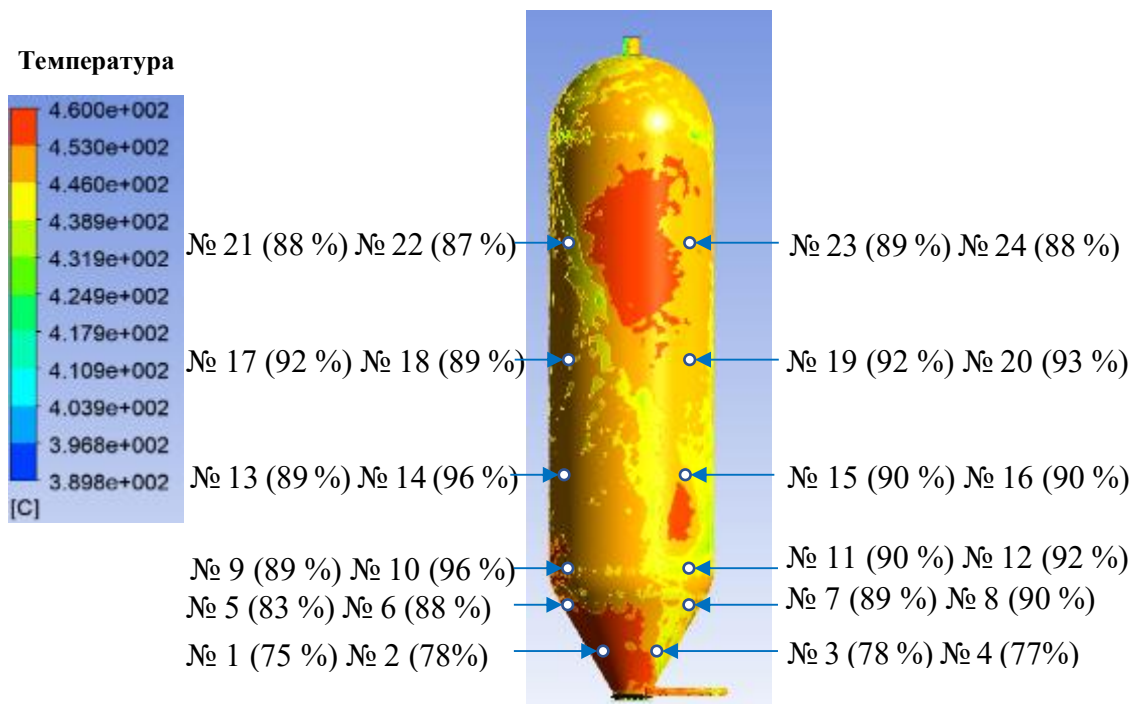


Рисунок 3.12 – Расположение поверхностных термопар на коксовой камере и значение сходимости расчета (в скобках) [167]

Таблица 3.5 – Определение сходимости расчета программы с фактическими показаниями термопар [158-160]

№	Термопара № 1			Термопара № 2			Термопара № 3			Термопара № 4			Термопара № 5			Термопара № 6			Термопара № 7			Термопара № 8			Термопара № 9			Термопара № 10			Термопара № 11			Термопара № 12		
№ коксовой камеры	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %			
1	360	460	72	-	460	-	367	440	80	-	450	-	261	450	28	278	460	35	313	460	53	399	440	90	356	450	399	440	90	356	450	399	440	90	356	450
2	367	460	75	377	460	78	-	440	-	-	450	-	384	450	83	357	460	71	315	460	54	-	440	-	367	450	-	440	-	367	450	-	440	-	367	450
3	-	460	-	-	460	-	426	440	97	-	450	-	-	450	-	-	460	-	415	460	89	-	440	-	-	450	-	440	-	-	450	-	440	-	-	450
4	360	460	72	377	460	78	372	440	82	365	450	77	319	450	59	410	460	88	287	460	40	287	440	47	406	450	287	440	47	406	450	287	440	47	406	450
№	Термопара № 13			Термопара № 14			Термопара № 15			Термопара № 16			Термопара № 17			Термопара № 18			Термопара № 19			Термопара № 20			Термопара № 21			Термопара № 22			Термопара № 23					
№ коксовой камеры	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %	Факт	Модель	Сходимость, %			
1	-	-	-	340	450	67	402	450	88	344	450	69	393	450	85	404	450	89	416	450	92	401	440	90	392	440	88	407	450	87	405	450	89			
2	406	450	89	409	450	90	408	450	90	401	450	88	396	450	86	405	450	89	418	450	92	401	440	90	376	440	83	406	450	87	400	450	88			
3	-	450	-	433	450	96	400	450	88	410	450	90	418	450	92	399	450	87	402	450	88	413	440	93	364	440	79	296	450	48	-	450	-			
4	-	450	-	347	450	70	402	450	88	393	450	85	409	450	90	404	450	89	416	450	92	401	440	90	324	440	64	394	450	86	395	450	86			

Коэффициент сходимости расчетных и фактических показаний температур стенок составил от 75 до 97 %, что указывает на достаточную приближенность к показаниям термопар. В конусной части при этом зафиксировано наименьшая точность. Причиной этому является нарастание коксовой массы в конусной части [160-167].

Для анализа коксовой камеры при производстве кокса марки Б проведем моделирование температурного поля при температуре входа сырья 490 °С, так как большинство УЗК работают для производства рядового кокса. На Рисунке 3.13 представлены результаты гидродинамического (слева) и теплового (справа) расчетов при одностороннем боковом вводе.

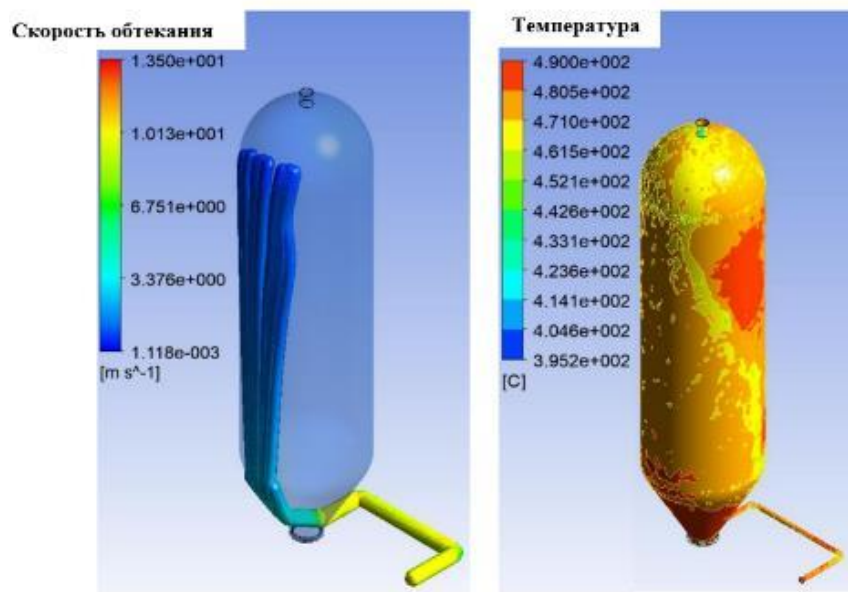
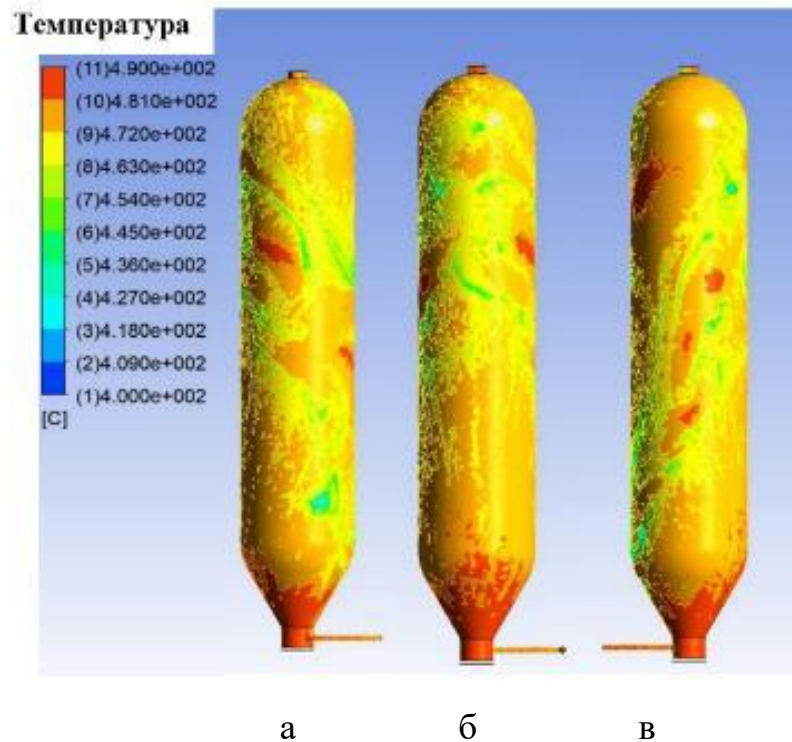


Рисунок 3.13 – Результаты гидродинамического (слева) и теплового (справа) расчетов при одностороннем боковом вводе [167]

Для модели коксовой камеры Новойла (Рисунок 3.14) при температуре сырья на входе в 490 °С характер температурного поля остается идентичным с конструкцией коксовой камеры УНХ.

Наличие удара сырьевого потока об противоположную штуцеру стенку коксовой камеры приводит к неравномерный по высоте и периметру прогреву

реактора; неустойчивости камеры, ее наклону и скручиванию (эффект банана); неравномерному формированию коксового пирога (закапсулированные зоны) [163,164].



а – вид спереди; б – вид слева; в – вид сзади

Рисунок 3.14 – Результаты теплового расчета стенок коксовой камеры Новойл при температуре входа 490 ° С [167]

При боковом вводе сырья температура по стенкам коксовых камер распределена неравномерно, имеются зоны с температурой 490 °С, 450 °С, перепады достигают 40 °С. Кроме того, происходит неравномерное распределение жидкого потока по сечению камеры [159-162].

3.2 Модернизация установки за счет оснащения коксовых камер традиционным центральным вводом сырья

Как отмечалось выше, традиционным центральным вводом сырья оснащены коксовые камеры установок типа 21-10/5К НК НПЗ и 21-10/3М

ОНПЗ. За рубежом достаточно хорошо изучены особенности поведения сырьевого потока внутри коксовых камер, оснащенных традиционным центральным вводом сырья. На Рисунке 3.15 представлена визуализация векторов скоростей сырьевого потока внутри нижней части коксовой камеры.

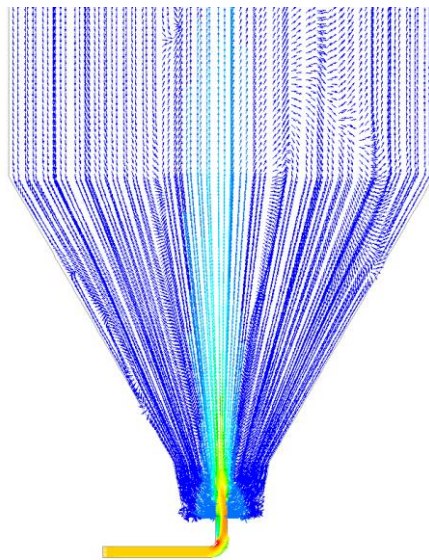


Рисунок 3.15 – Визуализация векторов скоростей сырьевого потока
в нижней части коксовой камеры
при традиционном центральном вводе сырья [165-167]

Не мало важным аспектом при выборе конструкции ввода сырья проектируемой коксовой камеры является изучение поведения сырьевого потока в верхней части аппарата. Многочисленные исследования зарубежными учеными подтверждают, что аксиальный ввод сырья является самым эффективным из ныне существующих, но характер изменения векторов скоростей в верхней части коксовой камеры отличается от нижней. На Рисунке 3.16 представлена визуализация направления сырьевого потока внутри коксовой камеры при традиционном центральном вводе сырья [165-167].

По Рисунку 3.16 видно, что спустя 40 секунд после подачи сырья в верхней части коксовой камеры наблюдается изменение направления

сырьевого потока – он стремится вниз. При данных условиях неравномерность нагрева коксовой камеры будет присутствовать.

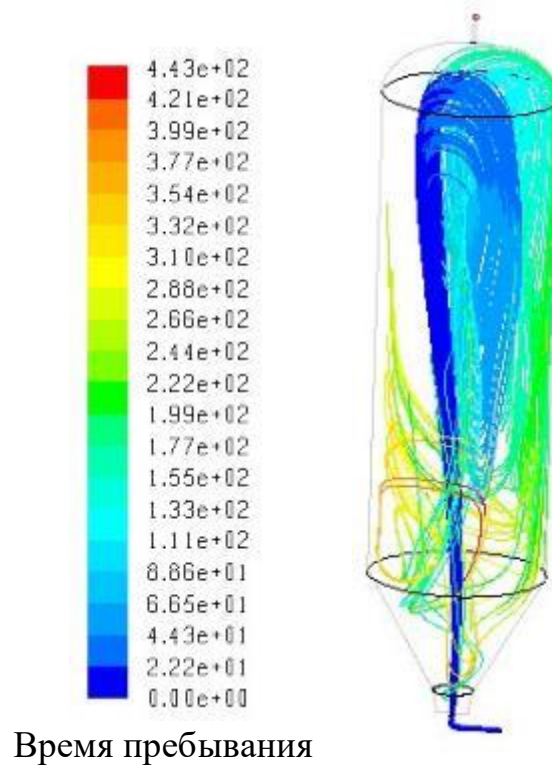


Рисунок 3.16 – Визуализация направления сырьевого потока внутри коксовой камеры при традиционном центральном вводе [165-167]

С 2001 года компании Zimmermann and Jansen GmbH, Curtiss-Wright Flow Corporation и Velan Inc. начали выпускать автоматические шиберные задвижки для безопасного регулирования и сокращения времени открытия/закрытия коксовых камер. Однако применение данных устройств исключает возможность использования аксиального ввода сырья. По этой причине коксовые камеры снова стали оснащаться боковыми односторонними вводами сырья. На Рисунке 3.17 представлены промышленные фотографии этапов открытия/закрытия нижнего люка коксовой камеры при традиционном центральном вводе сырья [163-164].



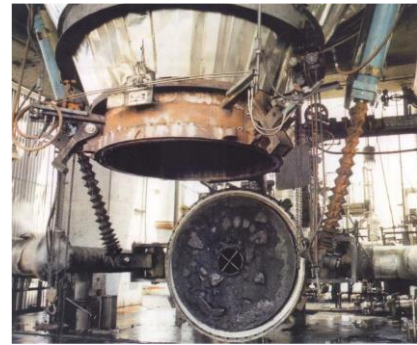
а



б



в



г



д



е

а – нижний люк перед разбалчиванием болтов

б – разбалчивание люка от конусной части коксовой камеры

в – разбалчивание люка от сырьевого трубопровода

г – открытие нижнего люка

д – опрессовка нижнего люка после закрытия

е – последствия разброса кокса при гидравлической выгрузке

Рисунок 3.17 – Промышленные фотографии этапов открытия/закрытия нижнего люка коксовой камеры при традиционном центральном вводе сырья [164]

3.3 Модернизация установки за счет оснащения коксовых камер двухсторонним вводом сырья

В результате возврата нефтяной промышленности к использованию бокового одностороннего ввода сырья в коксовых камерах проблемы с термическим напряжением стали наиболее насущными.

В двух опубликованных патентных заявках, а именно заявке на патент США № 2004/0200715 и заявке на патент США № 2004/0251121, предпринята попытка решить проблемы утечек, вызванных напряжением, возникающие в коксовых барабанах, когда клапан используется в качестве нижней головки в сочетании с одностороннее впускное отверстие. Эти предлагаемые решения лечат симптом, а не болезнь, уделяя особое внимание изоляции клапана и конструкции уплотнений для повышения устойчивости к термическому стрессу, а не неравномерному распределению корма, которое вызывает термический стресс [165-166].

Была предпринята попытка по разработке системы тангенциального впрыска сырья в коксовую камер, имеющую высокую сложность. Были рассмотрены варианты по оснащению коксовых камер более 2 штуцеров ввода для равномерного нагрева в период коксования. Все эти варианты не нашли промышленного применения.

Фирма ConocoPhillips, а в последующем Bechtel Hydrocarbon Technology Solution (США), использует на своих коксовых камерах двусторонний ввод сырья. За счет двустороннего ввода ConocoPhillips практически исключается удар потока сырья о стенку реактора, что существенно снижает размеры площади напряжения. Поэтому коксовые камеры ConocoPhillips служат УЗК по 30...35 лет, как показывает практика [163,164].

Двусторонний ввод позволяет устанавливать шиберную задвижку DeltaValve. Но имеется один недостаток данного ввода - при закоксовывании

одного из штуцеров получается снова боковой ввод. Поэтому необходимо проводить чистку трубопроводов подачи сырья в реакторы [163,164].

В Российской Федерации 2 сторонний боковой ввод сырья реализован на УЗК ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» и ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» (Рисунок 3.18).



Рисунок 3.18 – Коксовая камера ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» с двухсторонним боковым вводом сырья [166]

Технологическое преимущество данного ввода сырья подразумевала, что при столкновении двух сырьевых потоков будет происходить снижение скорости, равномерное заполнение и исключаться удар об стенку коксовой камеры, что приведет к более равномерному нагреву. Промышленный опыт эксплуатации коксовых камер, оснащенных двухсторонним вводом сырья, выявил, что в зоне вывода паров коксования обнаружили частицы кокса, вылетевшего с коксового пирога. Выдвинуто предположение, что при заполнении коксовой камеры создаются напряженные участки в объеме кокса, которые высвобождаются при охлаждении водой. Такая же ситуация наблюдается при эксплуатации бокового одностороннего ввода сырья [166- 168].

Несмотря на симметричное расположение штуцеров ввода сырья коксовых камер Conoco Phillips, гидродинамика потоков сырья в аппарате является асимметричной. Из-за неравномерного распространения сырьевого потока, как показывает практика, образуются зоны напряжения при формировании коксового пирога в аппарате, а при подаче водяного пара в реактор для охлаждения происходит взрыв данных зон. Таким образом, частицы кокса вылетают в трубопроводы вывода газов коксования [163,164].

На практике никто не исключает вероятность закупорки одного из штуцеров. Моделирование коксовой камеры УНХ, оснащенной двухсторонним боковым вводом сырья (Рисунок 3.19) показывает, что спустя короткое время вектор скорости сырьевых потоков после столкновения наклоняется в направлении одной из стенок корпуса. Соответственно, можно сделать вывод, при двустороннем вводе сырья в камеру обеспечивается более равномерное распределение потока, однако возникает похожие проблемы, как и в случае с боковым односторонним вводом хотя и выраженные в меньшей степени [165, 167-170].

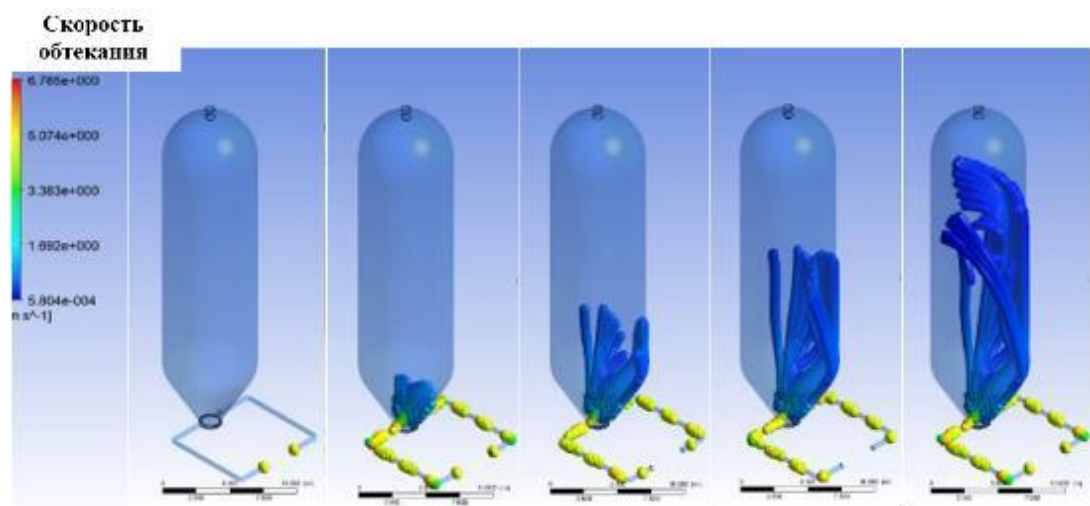


Рисунок 3.19 – Распределение сырьевого потока в коксовой камере УНХ при применении 2 стороннего бокового ввода сырья [167]

Что касается характера распределения температурного поля — он приближен к боковому вводу (Рисунок 3.20).

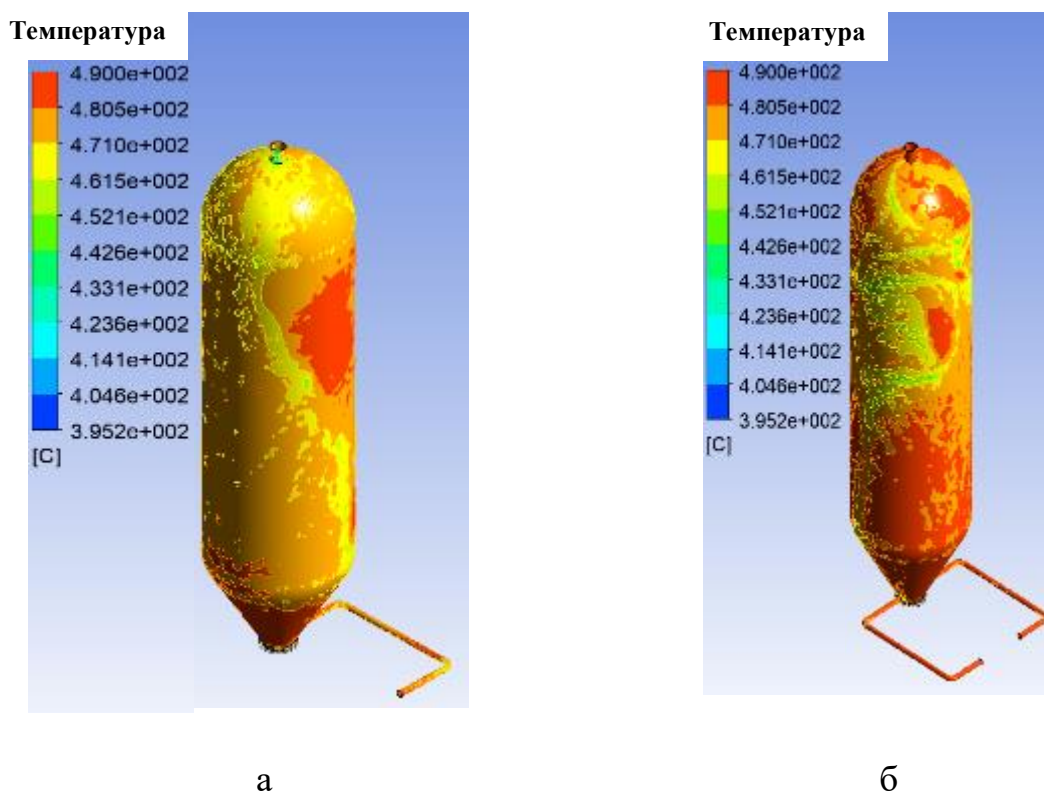
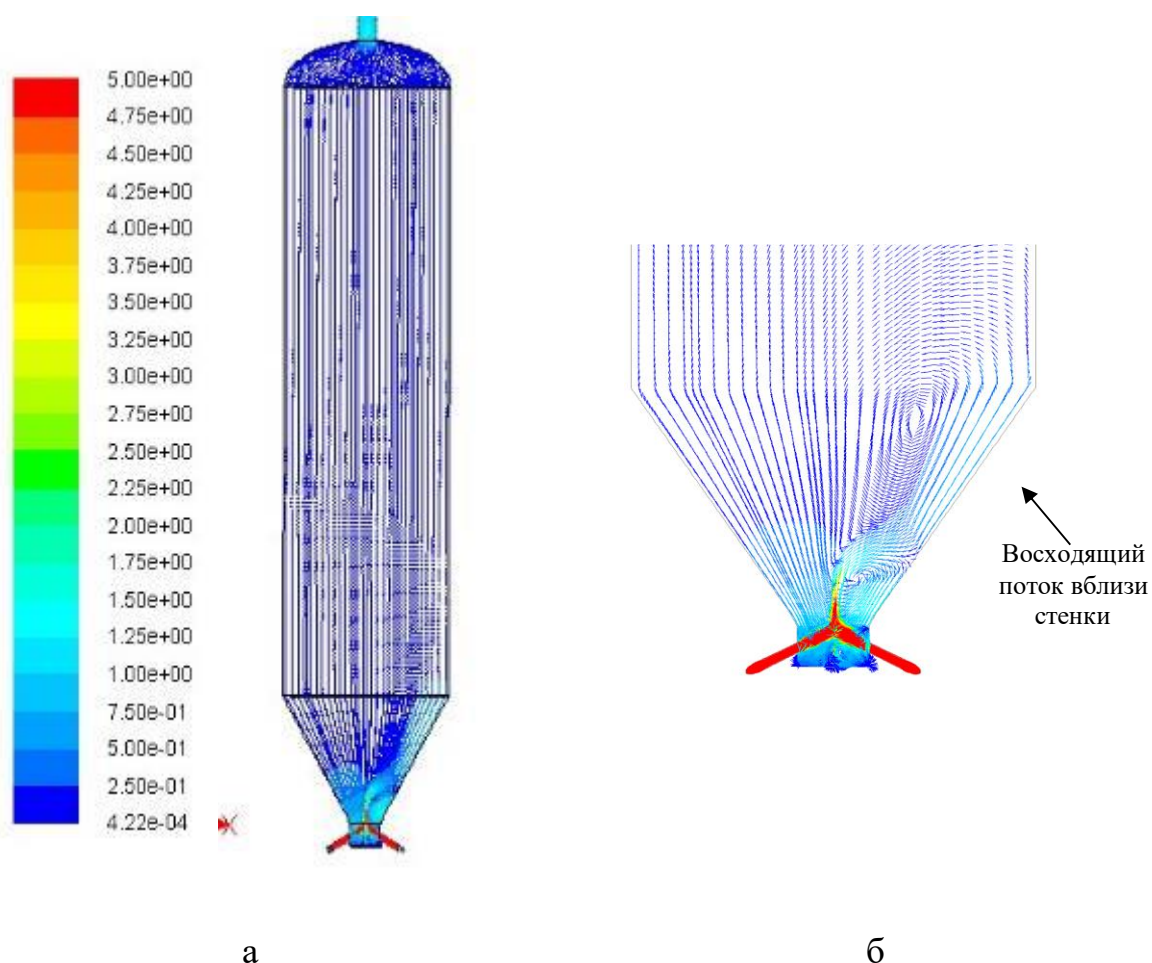


Рисунок 3.20 – Распределение температурного поля коксовой камеры УНХ при боковом одностороннем (а) и двустороннем (б) вводах сырья [167]

Анализ векторов скоростей (Рисунок 3.21) показывает, что, хотя геометрическое расположение впускных отверстий симметрично, поток внутри коксовой камеры не симметричен. Встречные сырьевые потоки создают нестабильность, которая приводит к смещению потока в одну сторону. Наблюдается восходящий поток у стенок коксовой камеры. Смещение потока и восходящий поток у стенок могут привести к локализованным горячим точкам и/или образованию каналов [170-172].



а – вид спереди; б – вид сверху

Рисунок 3.21 – Распределение сырьевого потока в коксовой камере при двухстороннем вводе сырья [167]

3.4 Модернизация установки за счет оснащения коксовых камер устройством центрального ввода сырья

Самым инновационным вводом сырья в настоящее время является технология «Center feed system», т.е. устройство центрального ввода сырья (далее -УЦВС), разработанная компанией DeltaValve LLC, шиберные задвижки которой активно используются с начала 2000-х гг. на УЗК [163,164]. На Рисунке 3.22 представлено изображение УЦВС совместно с автоматической шиберной задвижкой [171].

Как утверждает компания DeltaValve LLC, при применении УЦВС обеспечивается вертикальный ввод сырья, что приводит к образованию равномерного температурного поля вдоль поверхности коксовой камеры и способствует снижению разбега по качеству коксового пирога по сечению аппарата [163,164,172].



Рисунок 3.22 – Изображение устройства центрального ввода сырья совместно с автоматической шиберной задвижкой [172]

На Рисунке 3.23 представлен общий вид устройства центрального ввода сырья, на Рисунке 3.24 - разрез сопла.



Рисунок 3.23 – Общий вид устройства центрального ввода сырья [172]

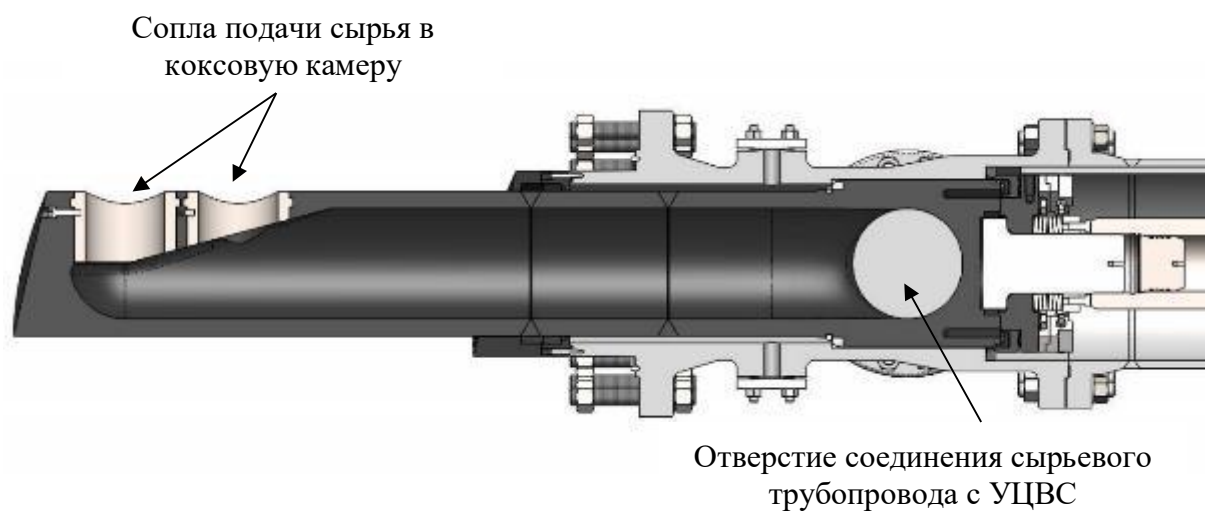


Рисунок 3.24 – Разрез сопла устройства центрального ввода сырья [172]

Усложненная конструкция сопла приводит к потере давления сырьевого потока за счет местных сопротивлений. Коэффициент потерь УЦВС составляет 4,7 (по сравнению с 3,7 для традиционного сопла). Это приводит к снижению расхода на 13 % по сравнению с традиционным соплом при том же давлении подачи [173-174].

На Рисунке 3.25 представлено распределение сырьевого потока в коксовой камере при устройстве центрального ввода сырья. Красным цветом

обозначает скорость 5 м/с, а белые области рядом с красным обозначают области со скоростью выше 5 м/с [172-174].

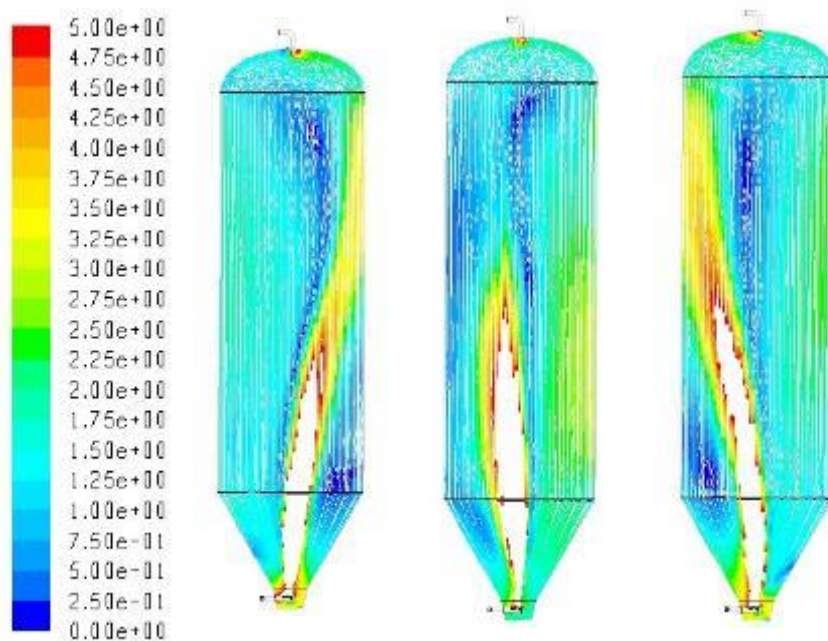


Рисунок 3.25 – Распределение сырьевого потока в коксовой камере при устройстве центрального ввода сырья [172]

Анализ показывает образование вертикального канала в нижней части коксовой камеры. Наблюдается восходящий поток в центре коксового барабана и нисходящий поток вблизи стенок. Столкновения потока со стенками (приводящего к возможным горячим точкам или образованию каналов) в конусной части не наблюдается.

Собственные исследования гидродинамики сырьевого потока при наличии УЦВС указывают, что в верхней части коксовой камеры наблюдается отклонение сырьевого потока от центральной оси, что может привести к соприкосновению горячего сырья с цилиндрической обечайкой (Рисунок 3.26).

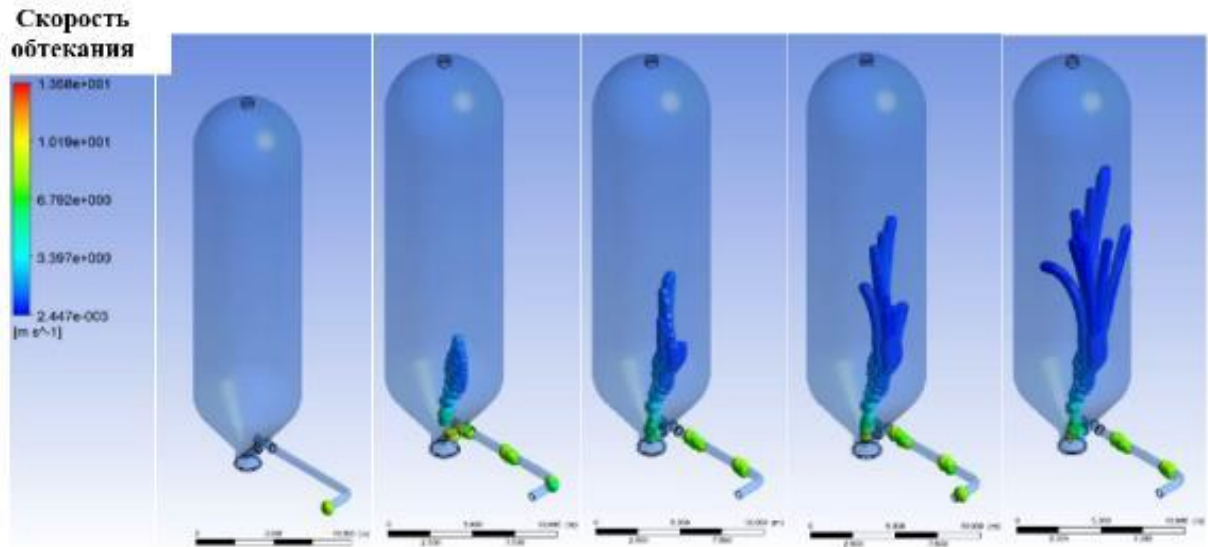
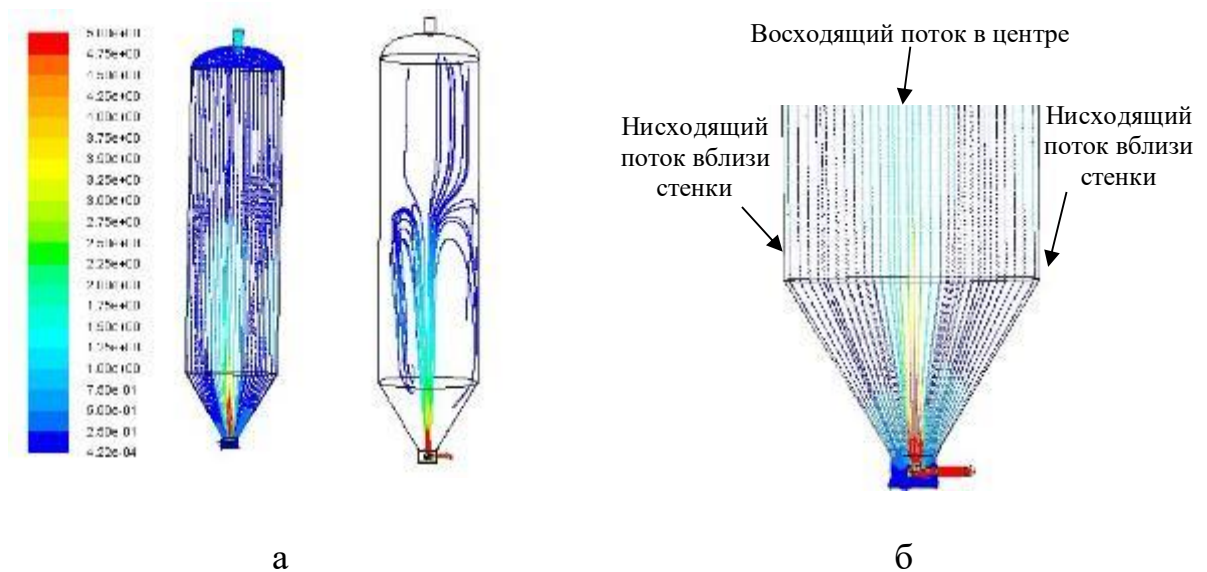


Рисунок 3.26 – Распределение сырьевого потока в коксовой камере УНХ при применении 2 стороннего бокового ввода сырья [167]

Зарубежные исследования подтверждают данную гипотезу (Рисунок 3.27). Стоит отметить, что УЦВС наиболее эффективно при диаметре коксовой камеры менее 7 м. Для более массивных аппаратов необходимо предусмотреть иную конструкцию узла ввода сырья.



а – полный вид камеры; б – крупный план конусной части

Рисунок 3.27 – Распределение сырьевого потока в коксовой камере, оснащенной устройством центрального ввода сырья [167]

Распределение температурного поля коксовой камеры, оснащенной УЦВС, более равномерно, чем при боковом и двустороннем вводах сырья (Рисунок 3.28).

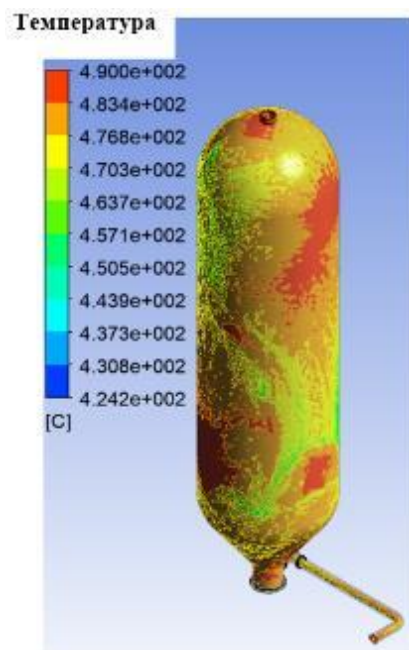


Рисунок 3.28 – Распределение температурного поля коксовой камеры УНХ, оснащенной устройством центрального ввода сырья [167]

Преимуществами УЦВС по сравнению с классическими конструкциями ввода сырья являются [173-174]:

- повышена безопасность верхней части коксовой камеры за счет минимизации выбросов при открытии люка;
- сведены к минимуму скачки давления во время цикла охлаждения кокса;
- уменьшены локальные горячие точки;
- наблюдается общее снижение вибрации камеры;
- увеличен срок службы коксовой камеры и сведены к минимуму простои и ремонты.

В связи с тем, что система центрального ввода сырья эксплуатируется в промышленном масштабе на УЗК около 10 лет, в свободном доступе отсутствует достаточная информация о недостатках данной системы. Несмотря на это, специалистами процесса ЗК прогнозируются проблемы, которые могут возникнуть при эксплуатации данного изобретения:

- высокая вероятность отказа приводной системы при заполненной коксовой камере;
- отсутствие специалистов для проведения экспертизы технического состояния данной системы;
- санкционные риски недопоставки УЦВС на НПЗ.

3.5 Модернизация установки за счет разработки собственных способов организации подачи сырья

Для решения проблемы повышения эффективности технологического процесса ЗК стоит привести 2 других способа организации ввода сырья в коксовую камеру, которые не внедрены в промышленном масштабе.

Многие ученые в области ЗК предлагают для обеспечения равномерного распределения коксового пирога, а также температурного поля, монтировать сырьевые патрубки по касательной к днищу коксовой камеры. На Рисунке 3.29 представлено расположение штуцеров сырьевых трубопроводов, расположенных по касательной [174-175].

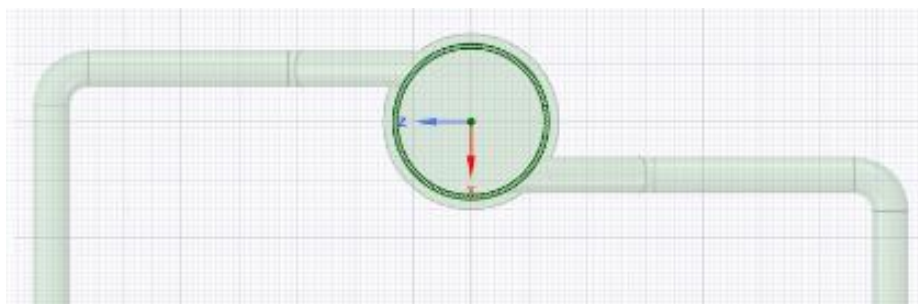


Рисунок 3.29 – Штуцеры сырьевых трубопроводов, расположенных по касательной

Расчеты гидродинамики данной конструкции (Рисунок 3.30) показывают ее преимущества: интенсивное перемешивание сырьевых потоков, меньший перепад температур на стенках реактора ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$), согласно тепловому расчету (Рисунок 3.31).

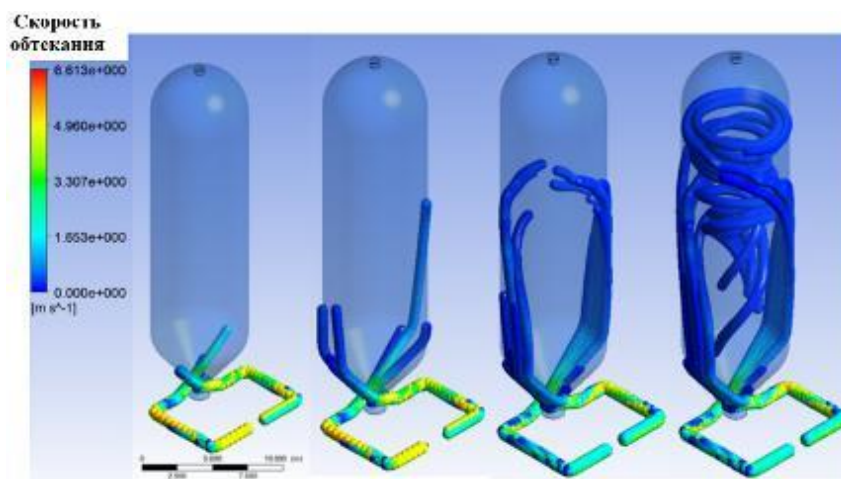


Рисунок 3.30 – Распределение сырьевого потока в коксовой камере с двусторонним вводом сырья (тангенциальный ввод): при 10 сек., при 30 сек., при 50 сек., при 100 сек [167]

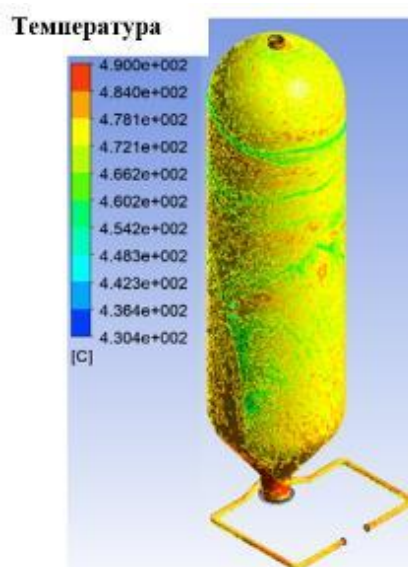


Рисунок 3.31 – Результаты теплового расчета стенок коксовой камеры в аксонометрии [167]

Двусторонний ввод с расширяющимся патрубком и отклонением вдоль оси также не имеет в настоящее время промышленного использования. Данный ввод предложен учеными «Уфимского государственного нефтяного технического университета» [167]. На Рисунке 3.32 представлена геометрия конструкции коксовой камеры с двусторонним вводом сырья (с расширяющимся патрубком и отклонением вдоль оси)

На Рисунке 3.33 приведена гидродинамика сырьевого потока, на Рисунке 3.34 – вид сверху.

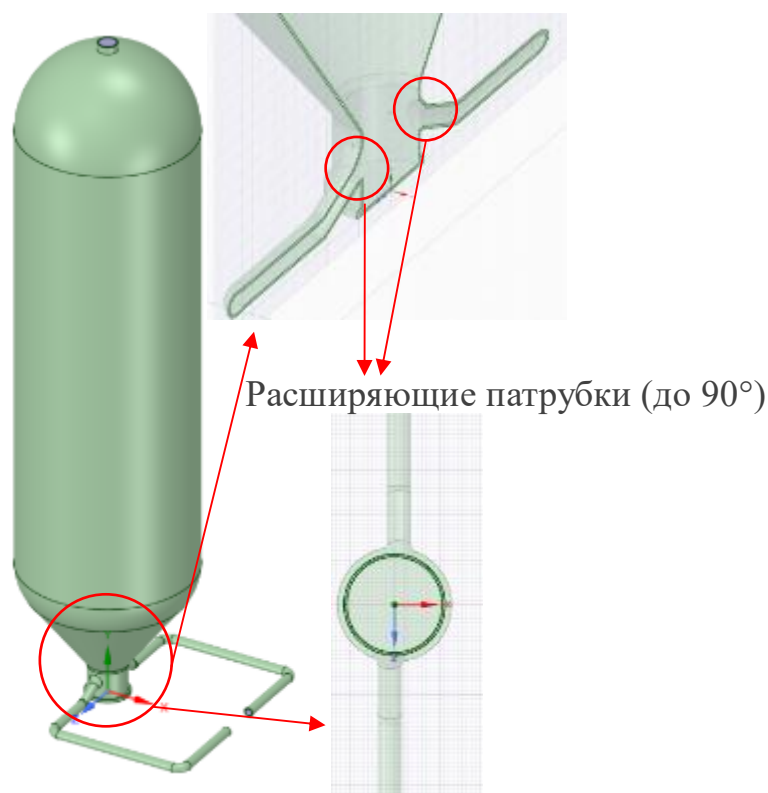


Рисунок 3.32 – Геометрия конструкции коксовой камеры с двусторонним вводом сырья (с расширяющимся патрубком и отклонением вдоль оси) [167]

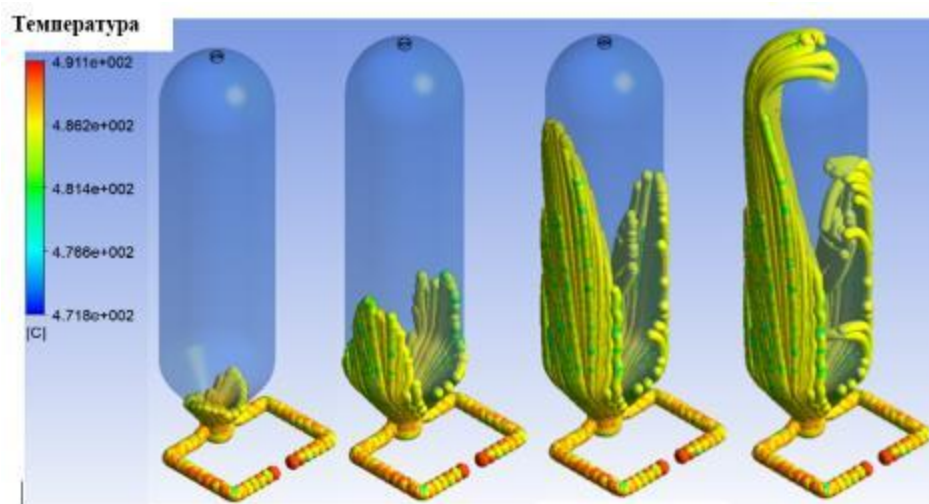


Рисунок 3.33 – Распределение сырьевого потока в коксовой камере с двусторонним вводом сырья (с расширяющимся патрубком и отклонением вдоль оси) [167]

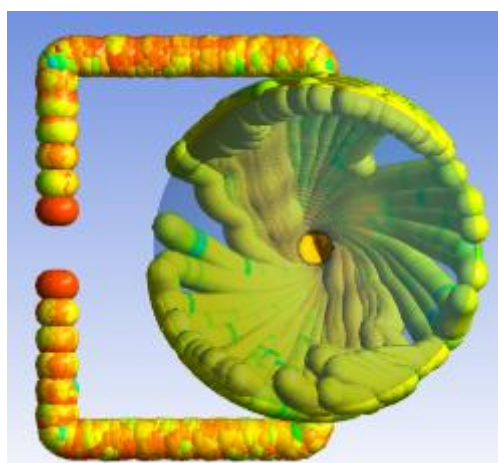


Рисунок 3.34 – Распределение сырьевого потока в коксовой камере с двусторонним вводом сырья (с расширяющимся патрубком и отклонением вдоль оси) вид сверху [167]

На практике предложенная конструкция узла ввода сырья не исключает закупорку одного из штуцеров подачи сырьевого потока, не востребована промышленностью [167]. Поэтому было принято решение разработать другое техническое решение, связанное с оптимальным заполнение коксовой камеры по всей высоте.

Как отмечалось ранее, наибольшее напряжение при заполнении коксовой камеры возникает в нижней части удара сырьевого потока при боковом одностороннем и двухстороннем вводе сырья. При эксплуатации аксиального ввода (традиционный центральный или устройства центрального ввода сырья) в верхней части коксовой камеры происходит отклонение вертикального потока от оси, что может привести к контакту горячего потока со стенкой цилиндрической обечайки [175].

Чем ниже температура стенок коксовых камер при режиме коксования, тем ниже скорость охлаждения стенок коксовых камер и, как следствие, - тем выше срок эксплуатации коксовых камер УЗК [166]. Соответственно, необходимо в нижней части организовать интенсивную турбулизацию сырьевого потока, уменьшив скорость до такой степени, чтобы с конусной части заполнение коксовой камеры происходил равномерно вверх.

На Рисунке 3.35 представлена геометрия предлагаемого ввода сырья со сферообразной нижней частью для турбулизации потока. На Рисунках 3.36-3.37 представлена визуализация распределения сырьевого потока по всему объему коксовой камеры со сферообразной нижней частью [176].

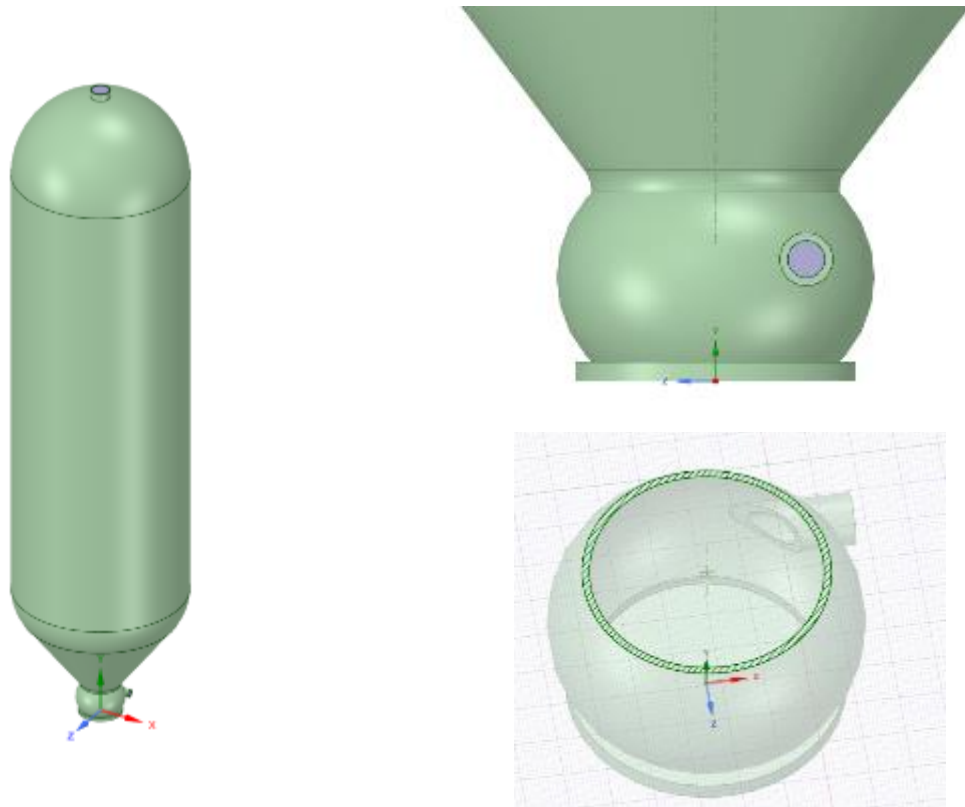


Рисунок 3.35 – Геометрия предлагаемого ввода сырья со сферообразной нижней частью для турбулизации потока

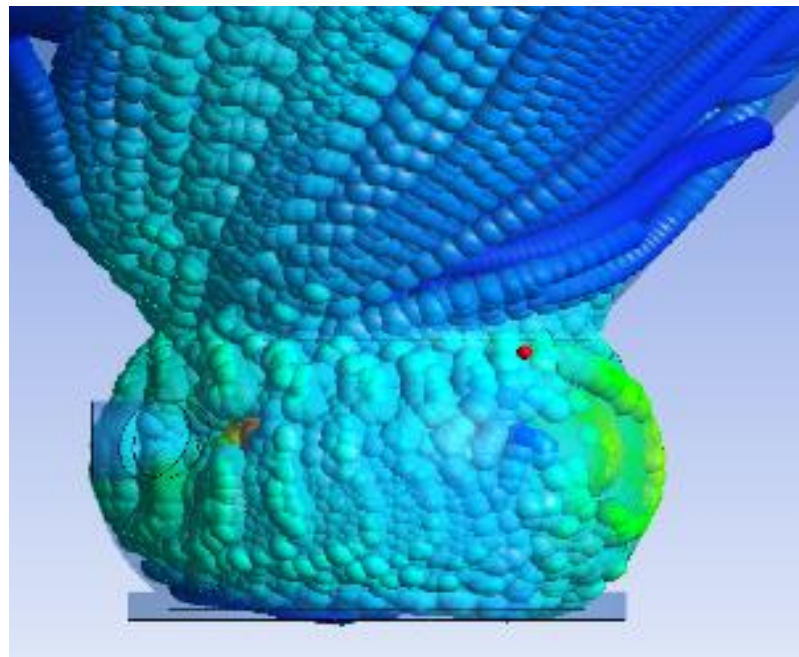
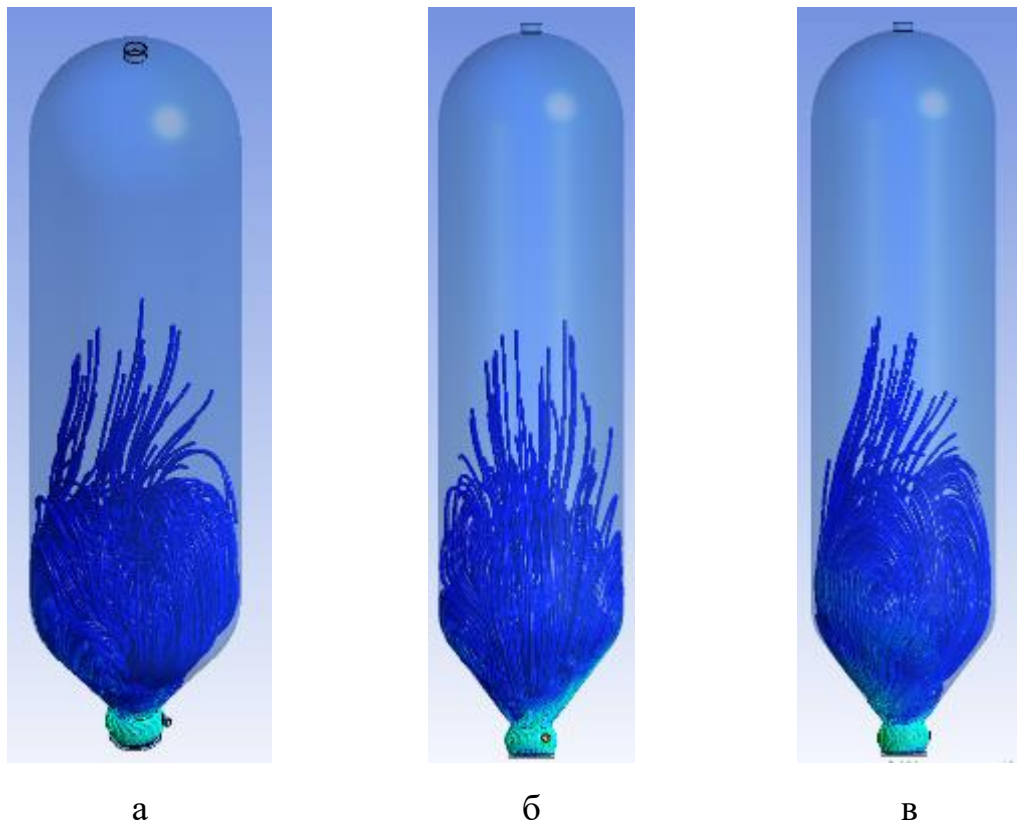


Рисунок 3.36 – Визуализация распределения сырьевого потока в нижней части коксовой камеры со сферообразной нижней частью



а – аксонометрия; б – вид спереди; в – вид слева

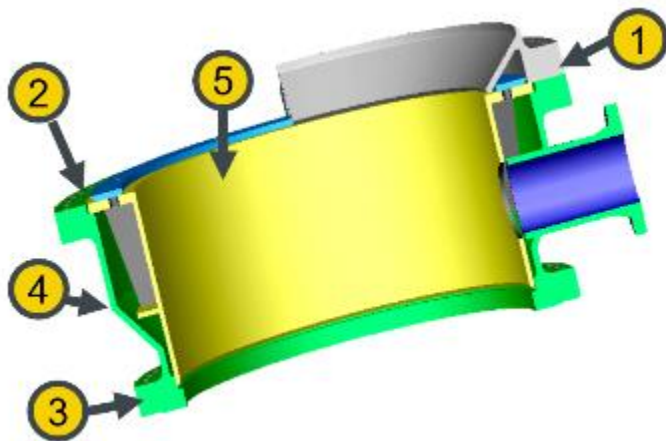
Рисунок 3.37 – Визуализация распределения сырьевого потока по всему объему коксовой камеры со сферообразной нижней частью

3.6 Модернизация установки за счет оснащения коксовых камер огнеупорным узлом ввода сырья

Для коксовых камер, имеющих диаметр 7 м и более, рекомендуется применять боковой односторонний ввод сырья с огнеупорной переходной катушкой (Рисунок 3.38), обеспечивающей равномерный нагрев конусной части аппарата. Имеет зарубежный опыт эксплуатации данного элемента, который был смонтирован на коксовые камеры НПЗ в г. Лос-Анджелеса, США, которые фактически отслужили 45 лет [177].

Гидродинамическая модель (Рисунок 3.39 а) коксовой камеры с применением огнеупорной переходной катушки указывает на стандартное распределение потоков внутри аппарата, но особенности конструкции данного

элемента обеспечивают равномерное распределение температуры по поверхности конусной части. На данный факт указывают тепловая модель (Рисунок 3.39 б) и инфракрасная термография коксовой камеры (Рисунок 3.40) [178].

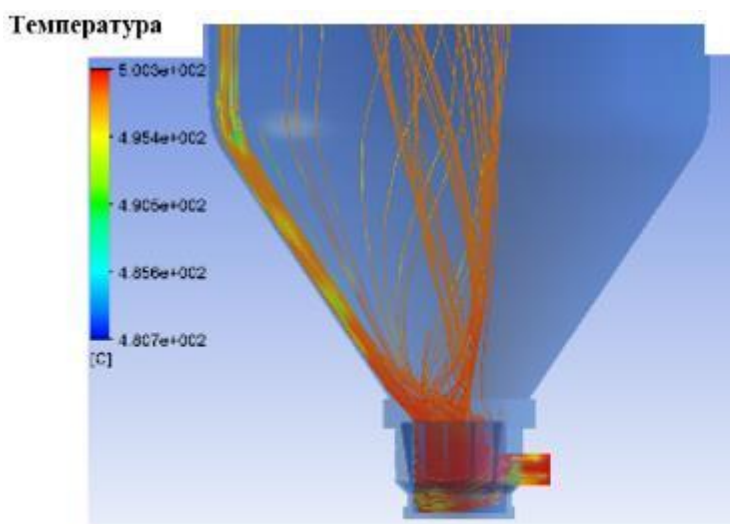


а

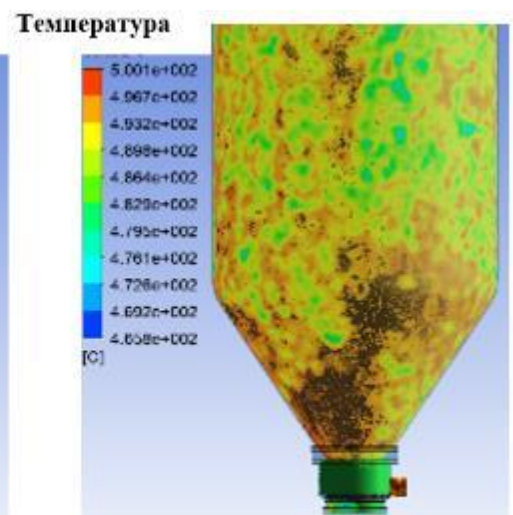


б

Рисунок 3.38 – Чертеж (а) и фото (б) огнеупорной переходной катушки коксовой камеры с боковым односторонним вводом сырья [177]



а



б

Рисунок 3.39 – Результаты гидродинамического (а) и теплового расчетов (б) коксовой камеры, оснащенной огнеупорной переходной катушкой [177]

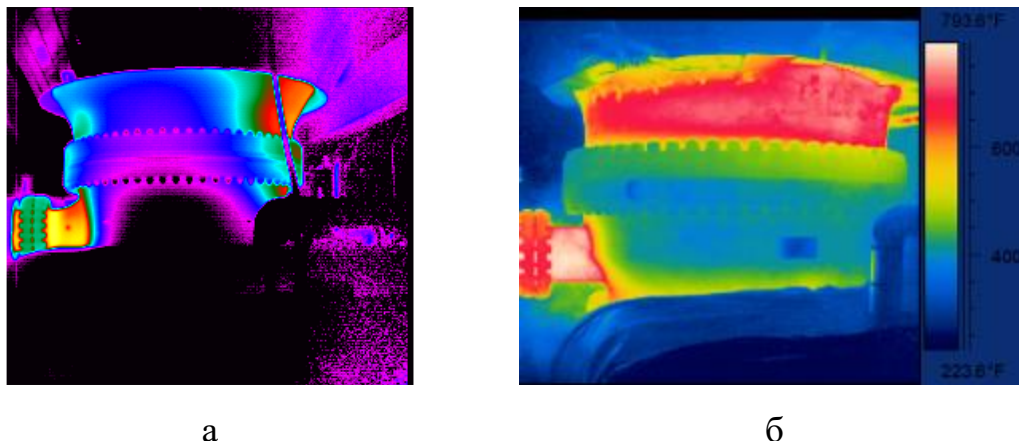


Рисунок 3.40 – Инфракрасная термография стандартного бокового одностороннего ввода (а) и с применением огнеупорной переходной катушки [177]

3.7 Модернизация опорной конструкции коксовых камер

В рамках данной кандидатской диссертации были приведены работы по определению причин возникновения повреждений в опорах коксовых камер УЗК.

Конструкции опор на УНХ являются нестандартными для современных установок, они представляют ряд подвижных опорных стоек в количестве 10 единиц, установленных без жесткой связи с опорным кольцом. На Новойле эксплуатируются коксовые камеры с опорными кольцами, имеющими по периметру U-образные вырезы и щелевые прорезы с круговыми вырезами на концах для компенсации напряжений, возникающих при эксплуатации. Конструкции опор коксовых камер представлены на Рисунке 3.41.

Расчеты, выполненные в программе конечного инженерного анализа (Рисунок 3.42), выделяют зоны напряжений в корпусе коксовых камер при их нагреве и охлаждении [165].

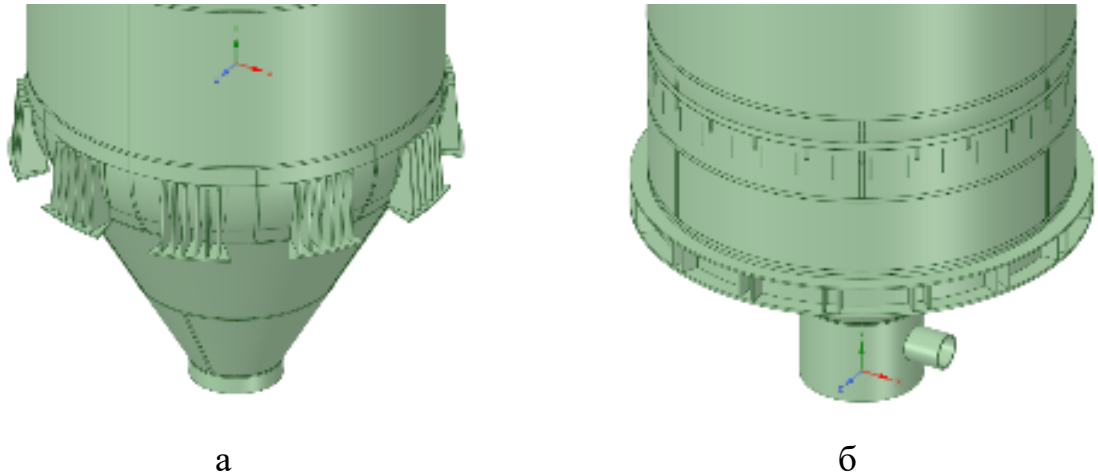


Рисунок 3.41– Конструкции опор коксовых камер
УЗК УНХ (а) и Новойла (б)

Стоит отметить, что опоры данной конструкции известны достаточно давно. Конструктивно они представляют собой ряд подвижных опорных стоек со значительными промежутками между ними. Основной причиной повреждаемости можно считать большие размеры опорных ребер и возникающую отсюда их высокую теплоотводящую способность [178].

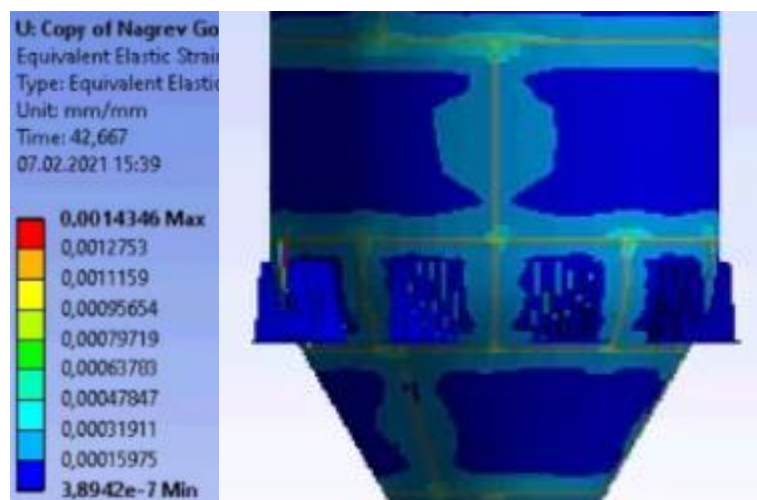


Рисунок 3.42 – Результаты расчета на прочность опорных стоек
коксовой камеры УНХ

Для уменьшения теплоотвода по проекту была предусмотрена теплоизоляция в виде накладных съемных панелей. Но в связи с проблемой растрескивания сварных швов, выявленной сразу после начала эксплуатации коксовых камер в 2009 году, и облегчения визуального осмотра и ремонта данную теплоизоляцию перестали применять. В результате возникли значительные перепады температур между корпусом сосуда и подкладными листами опорных стоек. В нижней части подкладных листов перепад температур наибольший, поэтому там начинается растрескивание сварных швов приварки подкладного листа. На Рисунке 3.43 представлены результаты теплового контроля опор коксовых камер УЗК УНХ.

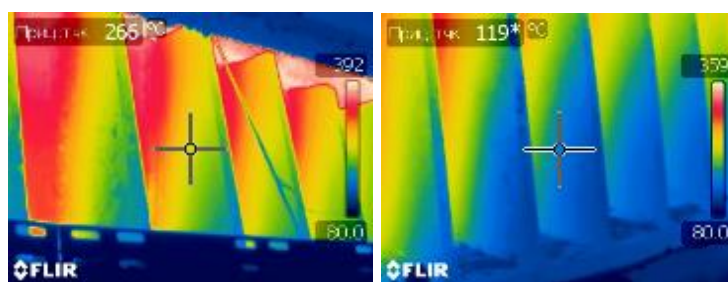


Рисунок 3.43 – Результаты теплового контроля опор коксовых камер УЗК УНХ [179]

В 2016 г. произошла аварийная ситуация, связанная с наклоном коксовой камеры, что привело к невозможности заведения гидрорезака в верхний штуцер коксовой камеры и вызвало остановку технологического процесса. Причиной аварийной ситуации явилось масштабное растрескивание сварных швов опор (приварки подкладных листов и опорных ребер).

В настоящее время при эксплуатации коксовых камер проводятся осмотры с проведением ремонтов (выборки и подварки сварных швов с выявленным растрескиванием). Ремонты опор проводятся фактически в непрерывном режиме с периодичностью для каждой камеры до 1 месяца. Фото дефектов коксовых камер УЗК УНХ представлено на Рисунке 3.44.



Рисунок 3.44 – Фото дефектов опор
коксовых камер УЗК УНХ [179]

Таким образом, причиной повреждений опорных устройств коксовых камер являются конструктивные особенности (значительные размеры опорных ребер, использование подкладных листов для присоединения опорных стоек к корпусам сосудов), которые приводят к возникновению значительной разности температур между корпусами сосудов и подкладными листами опорных стоек и стесненности температурных деформаций корпусов. Кроме этого, возникновение зон высоких напряжений приводит к растрескиванию сварных соединений приварки подкладных листов и корпуса в нижней части с развитием растрескивания по всей протяженности и деформации подкладных листов с образованием зазоров с корпусом.

Расчеты конструкций опор коксовых камер УЗК Новойла (Рисунок 3.45) также указывают на растрескивание сварного соединения опорной обечайки с корпусом. В 2020 году произошел инцидент после всего 2 лет эксплуатации данных коксовых камер, повлекший за собой аварийный наклон. После удаления теплоизоляции в районе соединения опорной обечайки с корпусом в двух камерах были обнаружены повреждения в виде потери формы опорной обечайки в районе приварки к корпусу и растрескивания сварного соединения опорной обечайки к корпусу (Рисунок 3.46) [180-181].

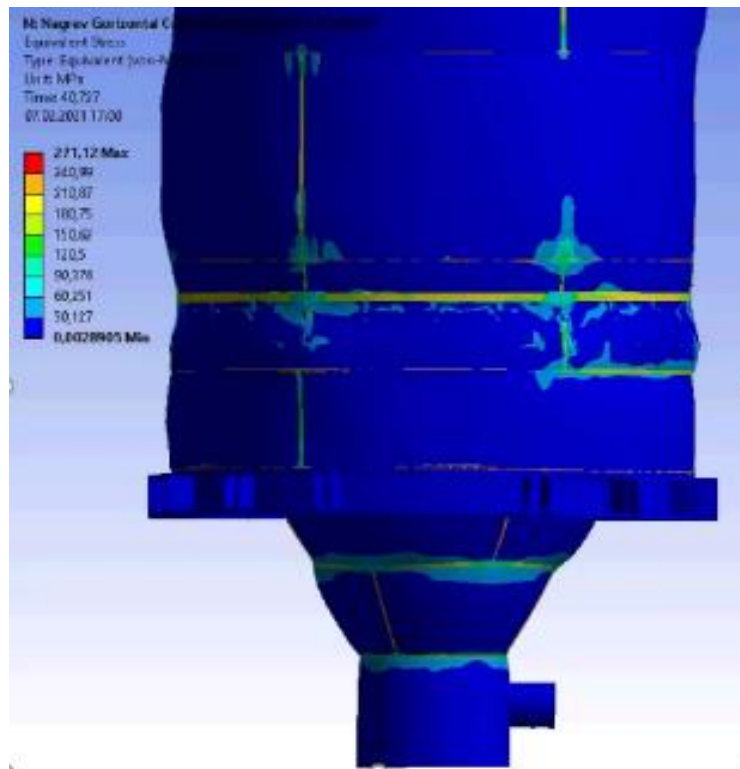


Рисунок 3.45 – Результаты расчета на прочность опорного кольца коксовой камеры Новойла



Рисунок 3.46 – Фото потери формы опорной обечайки коксовой камеры [182]

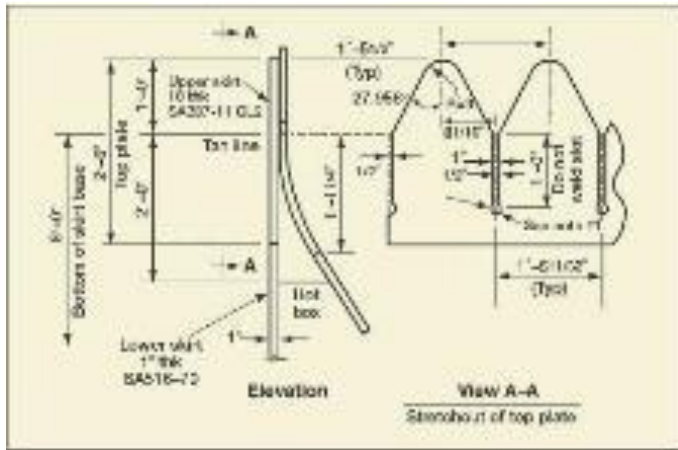
Применение в качестве материального исполнения нержавеющей стали 12X18Н10Т имеет свои преимущества по сравнению с биметаллом (плакирующий слой - 08X13, основной металл 12XM): меньшая подверженность к выпучиванию при эксплуатации, большее значение предела

текучести и пластичности, что снижает образование напряжений в сварных соединениях и увеличивает срок службы аппарата [165].

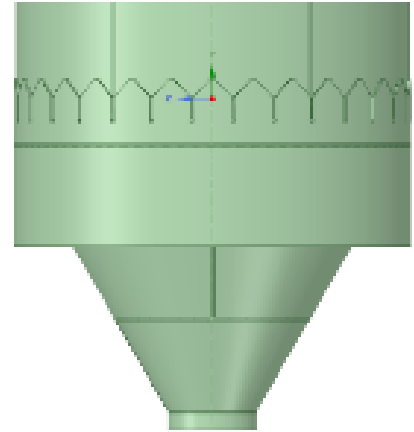
Несмотря на преимущества стали 12X18H10T по сравнению с биметаллом не стоит забывать о пластичности. Так, например, применение зарубежной стали, являющейся аналогом марки 08X18H10T, на одной из установок типа 21-10/700 привело к деформации опоры коксовой камеры через два года после монтажа новых реакторов, что связано с более высокой пластичностью и низкой прочностью данного материального исполнения [165].

Кроме этого, расчеты напряженно-деформированного состояния узла приварки опорной обечайки к корпусу реактора с использованием фактических карт распределения температур показали, что при максимальных зафиксированных разностях температур напряжения в зонах опорной обечайки, приближенных к сварному шву приварки опорной обечайки к корпусу, превышают допустимые значения. А в условиях циклических рабочих нагрузок возникновение зоны высоких напряжений привело к накоплению пластической деформации опорной обечайки в этих зонах и послужило причиной нарушения геометрии опорной обечайки, при достижении деформации высоких значений произошло растрескивание сварного соединения опорной обечайки с корпусом сосуда.

Таким образом, существующие конструкции опор коксовых камер УЗК УНХ и Новойла являются малонадежными. Поэтому в данной работе была предложена альтернативная конструкция, приведенная на Рисунках 3.47, 3.48. [183-184].



а



б

Рисунок 3.47 – Чертеж (а) и геометрическая модель в программе (б) опоры коксовой камеры от компании Lummus Technology [183]

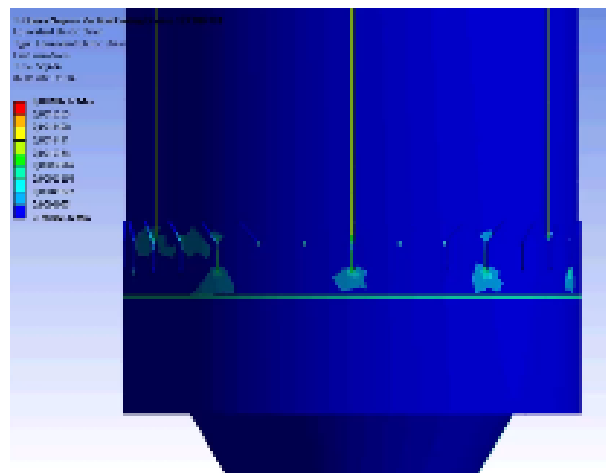


Рисунок 3.48 – Результаты расчета на прочность опоры коксовой камеры от компании Lummus Technology

Расчеты на прочность предлагаемой конструкции указывают на концентрирование напряжений в зонах круговых вырезов, что исключает вероятность потери формы опоры, как у коксовых камер УЗК Новойла, что фактически приведет к повышению срока эксплуатации аппарата.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. При помощи моделирования коксовых камер и на основании промышленного опыта эксплуатации выявили основные недостатки конструкции бокового одностороннего ввода сырья. Отмечено, что наличие бокового одностороннего ввода сырья приводит к неравномерному нагреву и, как следствие, неравномерному охлаждению коксовой камеры, что влечет за собой снижение фактического срока службы аппарата.

2. Двусторонний ввод сырья, какими бы не были гипотезы по его реализации, не позволяет в полной мере решить проблему с неравномерностью распределения сырьевого потока внутри коксовой камеры. Дефекты и напряжения, возникающие в камере, аналогичны с боковым односторонним вводом, хотя выражены в меньшей степени.

3. Традиционный центральный ввод сырья обеспечивает вертикальную подачу сырьевого потока, что нивелирует неравномерный нагрев в конусной части. Методами моделирования конечного инженерного анализа определено, что в верхней части коксовой камеры вертикальный сырьевой поток отклоняется от оси, что может привести к контакту горячего сырья с более холодным цилиндрическим корпусом. Кроме этого, данная конструкция не позволяет применять автоматическую шиберную задвижку.

4. Новая технология устройства центрального ввода сырья обеспечивает одновременное применение автоматической шиберной задвижки и вертикальную подачу сырьевого потока, как у традиционного центрального ввода. Но сложная конструкция сопла приводит к большим потерям давления на местных сопротивлениях. Имеются санкционные риски недопоставки, риски закупорки сопла внутри коксовой камеры из-за отложений кокса.

5. Проблему неравномерного нагрева коксовой камеры позволяет решить предлагаемая сферообразная конструкция нижней части коксовой камеры. Моделирование данного варианта доказывает, что при подаче сырья

в нижней части образуется эффективная турбулизация потока, что снижает его скорость, предотвращает удар об противоположную стенку конусной части и обеспечивает равномерное заполнение реакционного аппарата при коксовании.

6. Применение огнеупорной переходной катушки коксовой камеры с боковым односторонним вводом сырья, описанной в главе 3.6 отчасти решает проблему неравномерного нагрева, но не позволяет уравнивать качество кокса вдоль сечения аппарата.

7. Применение опор-лап на коксовых камерах с коротким циклом работы приводит к преждевременным дефектам и аварийным ситуациям. В условиях работы коксовых камер при цикле менее 36 часов рекомендуется применять конструкции опор с зонами круговых вырезов для компенсации напряжений. Наиболее эффективным вариантом является конструкция «hot-box», т.е. опора с постоянной подачей горячего теплоносителя.

ГЛАВА 4 ПРОГНОЗ КАЧЕСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА

Данная глава не была бы возможна без помощи аспиранта кафедры «Технология нефти и газа», а также моего бывшего коллеги по работе на установке замедленного коксования и в отделе повышения операционной эффективности, Дмитрия Михайловича Сиденева. Дмитрий лично разработал алгоритм подбора рабочих параметров для производства нефтяного кокса с заданным содержанием летучих веществ, активно участвовал в обработке статистических данных методом регрессионного анализа и в оформлении научной статьи по теме настоящего исследования. Результатом нашего совместного труда стала публикация статьи «Development of a Method for Predicting the Quality of Petroleum Coke» в журнале «Chemistry and Technology of Fuels and Oils», который индексируется в базах данных Web of Science и Scopus [166].

Совместно с Дмитрием Сиденевым была разработана программа, предназначенная для подбора оптимальных рабочих параметров для производства нефтяного кокса необходимого качества на установках замедленного коксования. Программа может использоваться на установках замедленного коксования. Функциональные возможности программы: при работе установки замедленного коксования вводится значение необходимого качества нефтяного кокса (содержание летучих веществ в % масс.), программа генерирует исходные данные: содержание крекинг-остатка в первичном сырье в % масс., коксуемость тяжелого газойля коксования в % масс., на основании разработанной математической модели подбирает оптимальные рабочие параметры: рабочая температура на входе в коксовую камеру в °C и расход кубового остатка в м³/час, и выводит их на дисплей [175].

Стоит упомянуть магистранта кафедры «Технология нефти и газа» – Левашева Дмитрия Андреевича, совместно с которым была разработана программа, предназначенная для реакторного блока установок замедленного коксования для

обеспечения цифрового мониторинга технического состояния коксовых камер. Программа может использоваться на установках замедленного коксования. Функциональные возможности программы: при работе коксовой камеры в штатном режиме программа опрашивает датчики поверхностных термопар, сравнивает значения с допустимыми, формирует массив данных и на дисплее визуализирует значения рабочих температур. На основании имеющихся статистических данных программа способна прогнозировать возникновение дефектов коксовых камер, при превышении допустимых параметров она формирует сигнал опасности и транслирует значения рабочих параметров в реальном времени для принятия оперативных действий [174].

Функционал программы устроен следующим образом.

На первом этапе программа берет показания значений термопар, установленных на камере коксования, в указанном нами временном интервале и создает из этих данных массив, а также табличную структуру типа DataFrame, которая будет использоваться в дальнейшем для визуализации и анализа [168].

На втором этапе программа выводит на дисплей дату и время выбранного цикла работы установки замедленного коксования, а также созданный ранее DataFrame с показаниями значений термопар выбранного цикла [168].

На третьем этапе программа нарезает весь цикл коксования на контрольные точки с разницей между ними в заданное количество времени (минимум 10 минут) [168].

На четвертом этапе, когда получены контрольные точки, происходит визуализация и вывод на дисплей пользователя показаний термопар коксовой камеры в развернутом виде. При этом выводятся также дата и время текущего процесса, тип операции и текущие показания термопар в виде таблицы. Тип операции определяется отдельным параметром, который отслеживает текущее время протекания всего процесса [168].

4.1 Предпосылки для прогноза содержания летучих веществ в нефтяном коксе

Известно, что целевое назначение УЗК – повышение глубины переработки нефти, кокс, в свою очередь, является побочным продуктом. Специалистами УГНТУ была разработана технология по производству коксующей добавки – высокосернистого кокса с высоким содержанием летучих веществ, что решило проблему сбыта этого продукта [183-185].

На практике производят кокс с содержанием летучих от 15 до 25 %, если вырабатывается кокс ниже данного значения, то потребители недовольны, если выше – выход светлых в материальном балансе НПЗ снижается (Рисунок 4.1) [166]. Поэтому очень важно не уходить за пределы этих значений.



Рисунок 4.1 – Статистика по выработке кокса на УЗК УНХ за 2017-2023 гг.

Особенностью УЗК является высокая инерционность, характеризующаяся тем, что результат влияния исходных параметров на качество конечной продукции можно проанализировать только через 1,5 суток (Рисунок 4.2) [166-168]. Поэтому не удастся на основании прошлого цикла отрегулировать последующий, потому что качественные показатели исходного сырья постоянно меняются. В рамках кандидатской диссертации была предпринята попытка разработать математические модели прогноза качества получаемого кокса на УЗК УНХ [185-187].

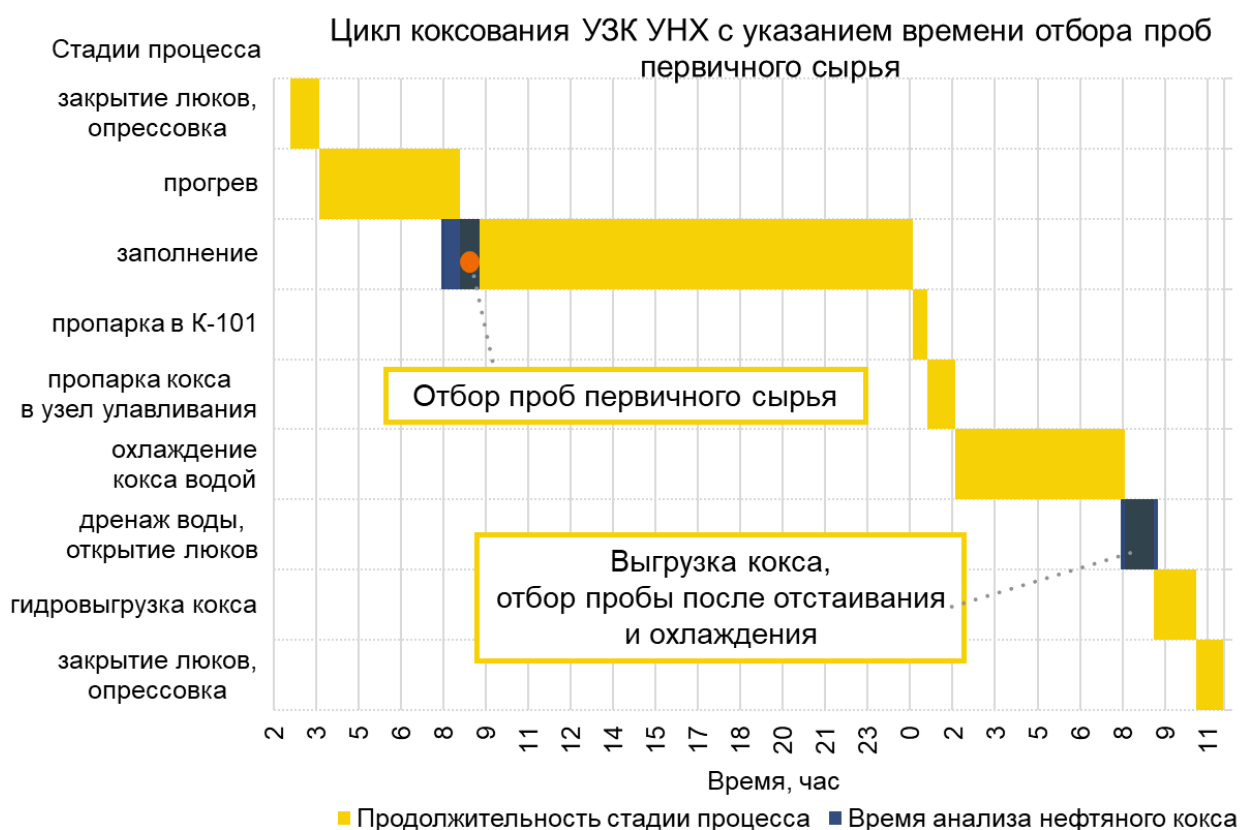


Рисунок 4.2 – График отбора проб для анализа сырья и нефтяного кокса [185]

Рассмотрим на Рисунке 4.3 принципиальную схему реакторного блока. В красных прямоугольниках расположены параметры, которые могут влиять на содержание летучих веществ в нефтяном коксе [166].

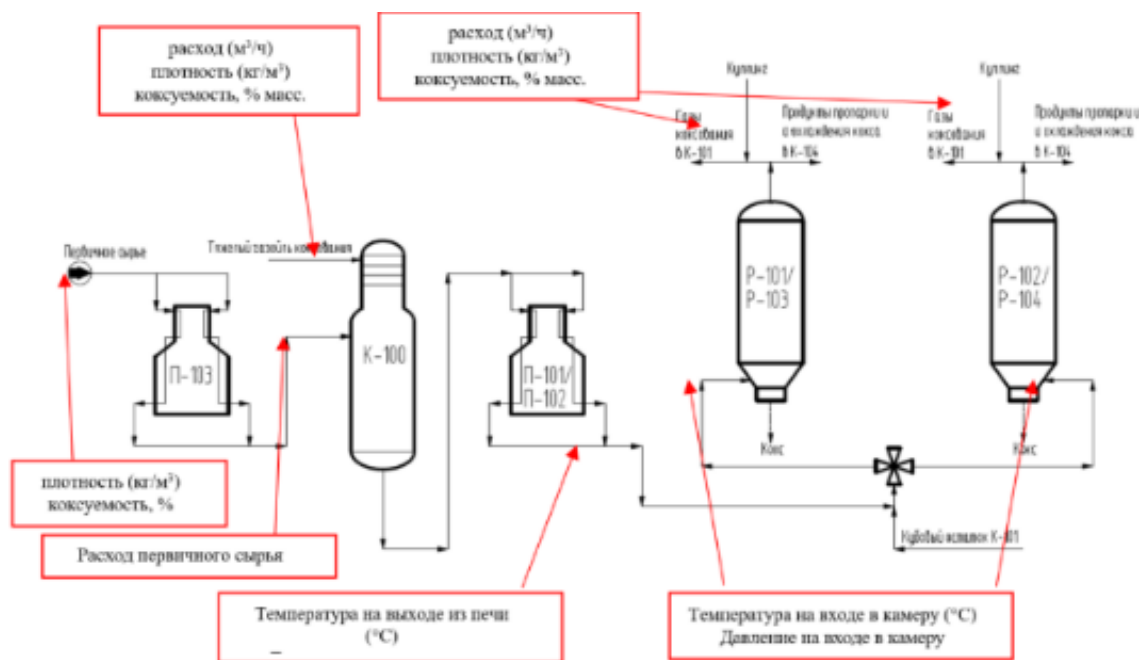


Рисунок 4.3 – Принципиальная схема реакторного блока УЗК с указанием параметров, влияющих на качество кокса [186]

В ходе данной работы планируется рассмотреть зависимости каждого из параметров на содержание летучих веществ в нефтяном коксе:

- по первичному сырью – плотность, коксуемость, температура размягчения по КиШ и нагрузка;
- по рециклу тяжелого газойля в К-100 – расход и коэффициент рециркуляции;
- по вторичному сырью – температура и давление на выходе из печей, температура и давление на входе в коксовые камеры;
- по водяному пару (пропарка коксовых камер после заполнения) – расход, температура;
- по воде на гидравлическую резку – расход.

Не исключено, что некоторые параметры будут взаимосвязаны и взаимно коллинеарны, методы многомерного статистического анализа (PCA и PLS-анализы) позволяют решить эту проблему. В общем виде математическая модель будет представлена следующим образом:

$$R=R(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N),$$

где R – показатель качества нефтяного кокса, в частности, содержание летучих, % масс.;

X_1, X_2, X_i, X_N – параметры, влияющие на качество нефтяного кокса.

Результатом исследования будет являться алгоритм, благодаря которому на основании исходных данных по качеству сырья (плотность, коксуемость) и количественных показателей (расход первичного сырья, тяжелого газойля на рецикл) будут определяться другие параметры, чтобы произвести кокс определенного качества, которое будет удовлетворять потребителя и нефтеперерабатывающий завод в целом [187].

4.2 Изменение качества нефтяного кокса по высоте коксовой камеры

Многочисленные обследования и статистическая обработка результатов анализа качества кокса по высоте реактора показали, что содержание летучих веществ в коксе по высоте реактора меняются в широких пределах. Обобщенный характер изменений показан на Рисунке 4.4, где представлены в результаты многочисленных обследований установок замедленного коксования.

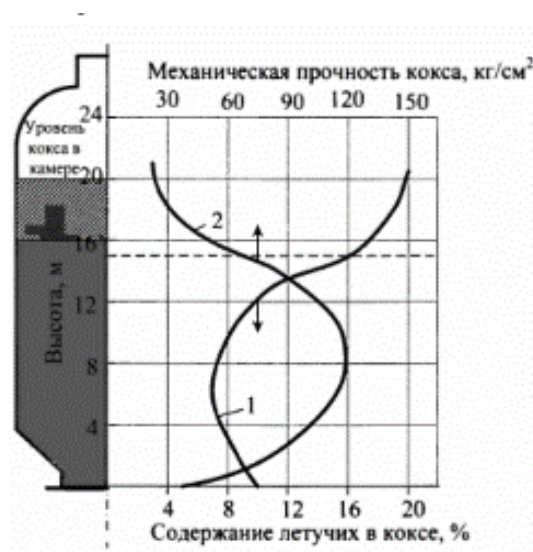


Рисунок 4.4 – Распределение летучих веществ в нефтяном коксе и его механической прочности по высоте коксовой камеры [188]

Средний выход летучих из кокса с установки замедленного коксования зависит также от температурных условий в реакторе, длительности заполнения реактора коксом и условий охлаждения (длительности пропарки) полученного кокса. Выход летучих из кокса при заполнении реакционной камеры в течение 20 ч и при охлаждении его водяным паром в течение 2,5–3,0 ч приведен на Рисунке 4.5 [189].

С увеличением длительности заполнения реактора коксом с 20 до 28 ч при всех прочих равных условиях выход летучих в среднем снижается на 0,6–0,8%. Уменьшение времени заполнения с 20 до 16 ч приводит к возрастанию выхода летучих на 1,2–1,5%. Нормальной скоростью заполнения реактора (диаметром 5 м) при температуре сырья на входе в него до 485–488 °С считается 0,75 м/ч.

Уменьшение длительности пропарки водяным паром приводит к повышению выхода летучих главным образом для кокса из верхней части реактора. При времени пропарки 10–20 мин выход летучих в коксе, находящемся в 2–3 м от верха камеры, доходит до 24 % [189].

На Рисунке 4.5 приведен выход летучих для образцов кокса, отобранного с разных мест по высоте реактора. В качестве сырья использовали крекинг-остаток сернистой нефти коксуемостью 20 %. Температура сырья на входе в реактор была равна 482 °С; коэффициент рециркуляции 1,35; пропарка водяным паром перед выгрузкой кокса продолжалась 10 ч. Длительность заполнения реактора коксом составляла 20, 22,5 и 25 ч и соответственно высота коксового пирога была равна 16, 18 и 20 м [190].

В процессе отработки технологии производства коксующей добавки на предприятиях Уфимской группы НПЗ изучалось изменение содержания летучих веществ в пробах кокса, отобранных с различной высоты камеры (Рисунок 4.6).

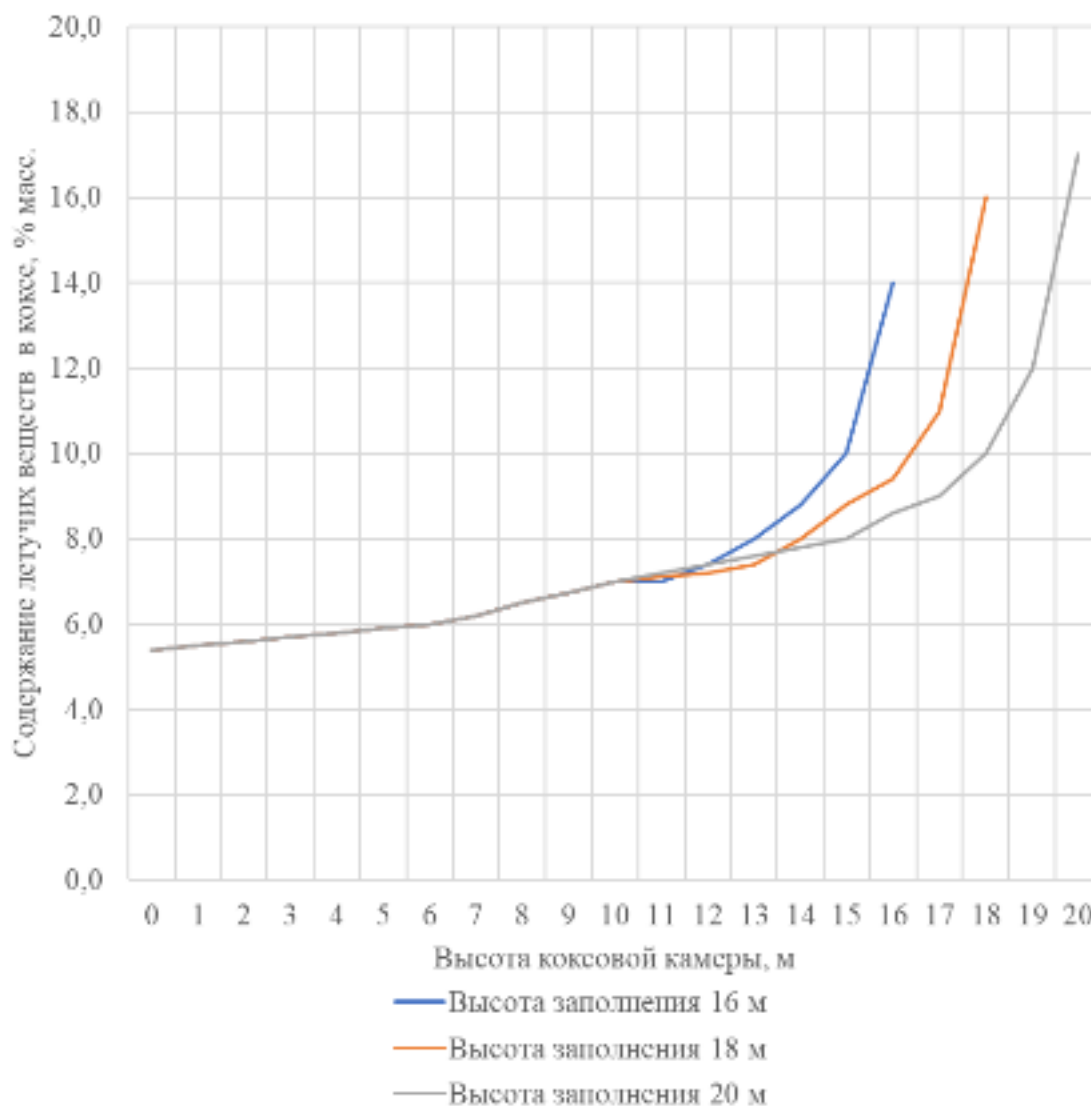


Рисунок 4.5 – Выход летучих веществ для кокса замедленного коксования при заполнении камеры ($d=5,0$ м; $h=25,5$ м) на высоту 16 м, 18 м, 20 м [189]

Выгруженный из камер кокс неоднороден по содержанию летучих веществ: в нижней части камер содержание летучих веществ составляет 13 – 14 %, в верхней части – 20 – 25 %. Содержание летучих веществ в мелких и крупных фракциях кокса практически не отличается при содержании летучих веществ в средней пробе более 14 %. При снижении температуры на входе в коксовую камеру изменяется содержание летучих веществ и в средней пробе суммарного кокса, выгружаемой из камеры [188].

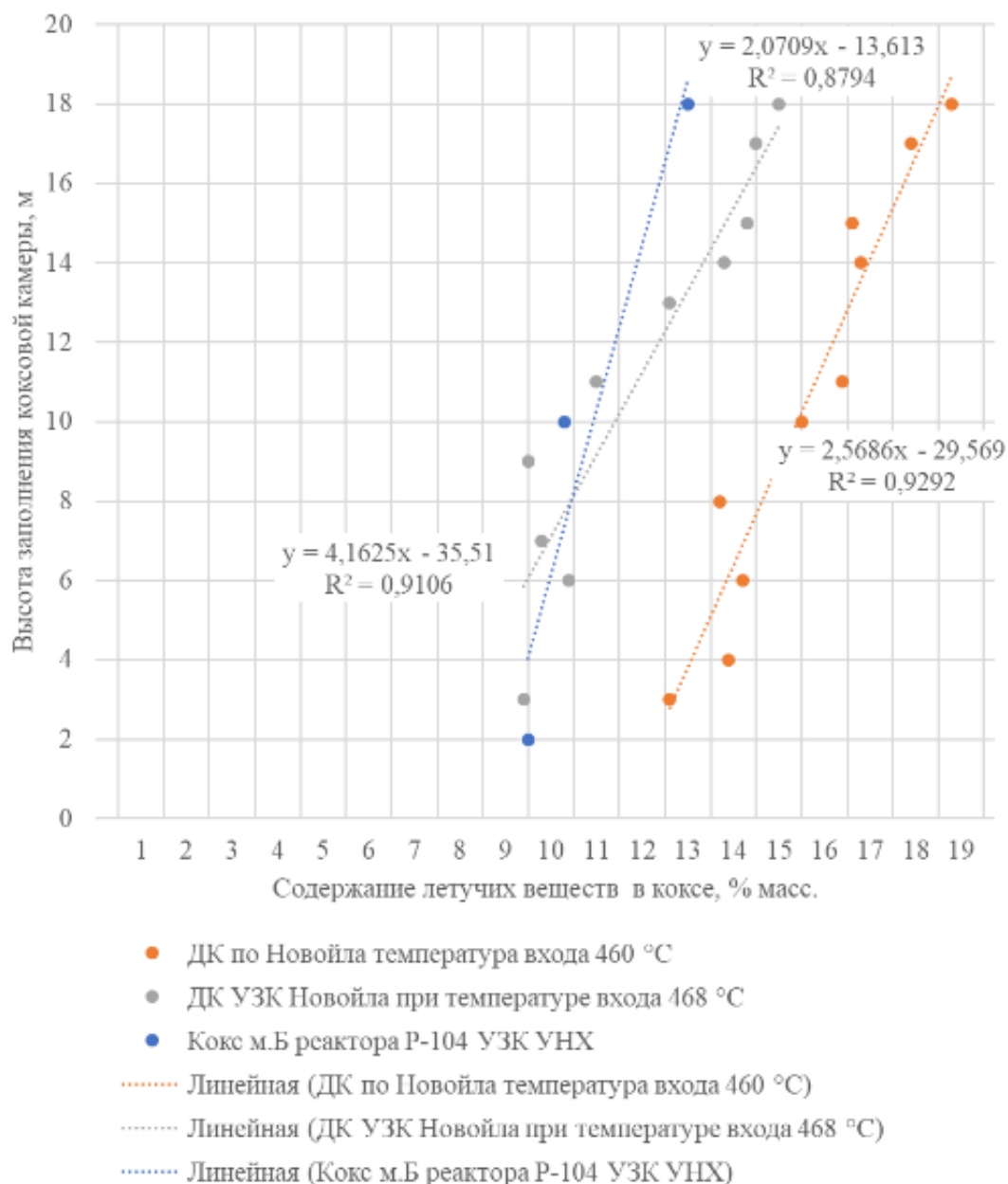


Рисунок 4.6 – Изменение содержания летучих веществ для кокса УЗК и установки 21-10/700 по высоте коксовой камеры

Получившиеся продукты коксования - сухой и жирный газы, бензин, легкий и тяжелые газойли - являются сырьем для гидрооблагораживающих и каталитических процессов, позволяющих производить компоненты товарных топлив, кокс является сырьем для металлургической промышленности [190].

4.3 Анализ и обработка исходных данных

Для разработки моделей прогноза содержания летучих веществ в нефтяном коксе был определен период выгружаемых данных с 01.01.2017 по 01.07.2023 гг [166].

Дискретность исходных промышленных данных определена в 10 минут.

Параметрами работы УЗК для анализа послужили [188]:

- прогнозируемый параметр: содержание летучих в коксе в % масс.;
- данные для кластеризации: позиция реактора, загрузка установки в %, длительность цикла коксования в часах, содержание крекинг-остатка установки висбрекинг, марки выпускаемого кокса и пределы летучих веществ;
- характеристика сырья: содержание крекинг-остатка установки висбрекинг в % масс., коксуемость сырья в % масс., содержание общей серы в % масс., плотность при 20 °С в кг/м³, температура размягчения методом кольца и шара в °С;
- технологические параметры установки: расход первичного сырья в Т-101...Т-105 в кг-ч, расход крекинг-остатка установки висбрекинг в кг/ч, температура вторичного сырья после печи в °С, температура нагрева камеры до коксования в °С, температура на входе в камеру в °С, давление на входе в камеру в кгс/см², температура паров верха камеры в °С, давление паров верха камеры в кгс/см², температура паров от камеры в К-101 в °С, температура паров от камеры в К-104 в °С, расход водяного пара при пропарке в К-101 в кг/ч, расход водяного пара при пропарке в К-104, кг/ч;
- содержание компонентов сырья замедленного коксования: крекинг-остатка установки висбрекинг, асфальта с установок деасфальтизации и гудрона АВТ.

Этапы формирования таблицы данных:

- выгрузка результатов отбора проб качества нефтяного кокса (Рисунок 4.7);
- оценка содержания компонентов сырья замедленного коксования: крекинг-остатка установки висбрекинг, асфальта с установок деасфальтизации и гудрона АВТ (Рисунок 4.8);

– выгрузка лабораторных анализов сырья замедленного коксования и рабочих параметров производства (Рисунок 4.9);

– объединения всех данных в общую сводную таблицу (Рисунок 4.10).

Дата отбора	Товарный продукт	Позиция реактора	Массовая доля летучих веществ, % масс.	Дата отбора	Товарный продукт	Позиция реактора	Массовая доля летучих веществ, % масс.
01.01.17 9:00	Добавка коксующая	Реактор Р-102	14,40	01.01.17 21:00	Добавка коксующая	Реактор Р-104	13,00
02.01.17 5:00	Добавка коксующая	Реактор Р-101	13,70	02.01.17 13:00	Добавка коксующая	Реактор Р-103	15,10
02.01.17 21:00	Добавка коксующая	Реактор Р-102	21,20	03.01.17 5:00	Добавка коксующая	Реактор Р-104	14,00
03.01.17 13:00	Добавка коксующая	Реактор Р-101	14,90	04.01.17 13:00	Добавка коксующая	Реактор Р-103	14,10
04.01.17 5:00	Добавка коксующая	Реактор Р-102	15,30	05.01.17 5:00	Добавка коксующая	Реактор Р-104	14,00
04.01.17 21:00	Добавка коксующая	Реактор Р-101	13,20	05.01.17 21:00	Добавка коксующая	Реактор Р-103	14,20
05.01.17 13:00	Добавка коксующая	Реактор Р-102	13,70	06.01.17 13:00	Добавка коксующая	Реактор Р-104	14,70
06.01.17 21:00	Добавка коксующая	Реактор Р-102	15,80	07.01.17 5:00	Добавка коксующая	Реактор Р-103	14,90

Рисунок 4.7 – Фрагмент выгрузки результатов отбора проб качества нефтяного кокса [185]

Дата и время	Цикл коксования	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1318, т/ч	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1319, т/ч	Сумм.расход первичного сырья УЗК, FIC1318+FIC1319, т/ч	Параметры крекинг-остатка висбрекинга на УЗК, FI-0319, т/ч
01.01.17 1:00	Коксование реактора	71,48	72,08	143,55	13,65
01.01.17 2:00	Коксование реактора	71,30	71,67	142,98	13,16
01.01.17 3:00	Коксование реактора	72,00	72,05	144,05	14,39

Доля КО на УЗК	КО ВБ на УЗК, т/ч	Асфальт 36/2, т/ч	Асфальт 36/3, т/ч	Асфальт на УЗК, т/ч	Крекинг-остаток в сырье, % масс.	Асфальт в сырье, % масс.	Гудрон и ТНО в сырье, % масс.
0,64	8,73	23,87	37,51	61,39	6,08	42,76	51,16
0,64	8,41	23,87	37,51	61,39	5,88	42,94	51,18
0,64	9,20	23,87	37,51	61,39	6,39	42,62	51,00

Рисунок 4.8 – Фрагмент таблицы для оценки содержания компонентов сырья замедленного коксования: крекинг-остатка установки висбрекинг, асфальта с установок деасфальтизации и гудрона АВТ [185]

Дата, время	Коксуемость сырья, % масс.	Содержание серы, % масс.	Плотность при 20 °С, кг/м3	Температура размягчения по КйЩ, °С	Столбец3	Загрузка УЗК, %	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1318, т/ч
01.01.17 9:00	27,3	4,25	1039	45	оксование реактор	161,56	71,81
01.01.17 9:10	27,3	4,25	1039	45	опарка кокса в К-1	167,96	72,14
01.01.17 9:20	27,3	4,25	1039	45	опарка кокса в К-1	166,68	72,32

Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1318, м3/ч	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1319, т/ч2	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1319, м3/ч3	Параметры крекинг-остатка висбрекинга на УЗК, FI-0319, т/ч	Параметры крекинг-остатка висбрекинга на УЗК, FI-0319, м3/ч	Расход первичного сырья от Н-150/А,В в П-103, FI-13106, м3/ч	Температура первичного сырья в Е-102, TI-1317, °С	Температура первичного сырья после П-103, ТІСА-11347, °С
80,22	72,13	81,34	15,18	13,85	156,07	175,26	350,38
82,06	72,94	85,90	14,88	15,88	156,34	175,35	350,55
81,66	75,89	85,02	15,85	15,45	156,75	176,88	349,78

Расход тяжелого газойля в К-100, FIRC-1320, т/ч	Расход тяжелого газойля в К-100, FIRC-1320, м3/ч	Температура тяжелого газойля над 27 тарелкой К-101, TIC-1168, °С	Температура вторичного сырья из П-102, TIR-11258, °С	Температура кубового остатка К-101, TIR-1170, °С2	Расход кубового остатка К-101, FIRC-13110, м3/ч	Температура на входе в Р-104, TIR-1147, °С	Давление на входе в Р-104, PIR-12292, кг/см2
5,51	6,59	364,79	483,65	374,73	0,00	468,37	4,23
5,65	6,79	362,27	483,94	374,72	0,00	464,63	4,15
5,63	6,65	360,38	483,60	372,42	0,00	455,55	4,02

Температура паров из Р-104, TIR 1155, °С	Давление паров из Р-104, PIRAH-1230, кг/см2	Температура паров из Р-104 в К-101, TIRCAH-1150-2, °С	Температура продуктов пропарки и охлаждения кокса из Р-104 в К-104, TIR-1159, °С	Расход водяного пара, FIR-1303, кг/ч	Температура водяного пара, TIR-1103, °С	Давление водяного пара, PIR-1203, кгс/см2	Расход воды на охлаждение, FIC1341A, м3/ч	Расход воды на охлаждение, FIC1341B, м3/ч
397,12	2,53	405,69	190,91	22346,99	216,30	13,08	79,01	0,06
395,81	2,50	396,99	190,96	22452,84	216,39	13,07	78,90	0,06
392,99	2,44	395,33	188,92	22521,92	216,43	13,03	18,33	0,07

Рисунок 4.9 – Выгрузка за 2017-2023 гг. лабораторных анализов сырья замедленного коксования и рабочих параметров производства с дискретностью в 10 минут [185]

Дата отбора	Товарный продукт	Позиция реактора	Массовая доля летучих веществ, % масс.	Загрузка УЗК, %	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1318, т/ч	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1319, т/ч2	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1319, м3/ч3	Параметры крекинг-остатка висбрекинга на УЗК, FI-0319, т/ч	Параметры крекинг-остатка висбрекинга на УЗК, FI-0319, м3/ч	Расход первичного сырья от Н-150/А,В в П-103, FI-13106, м3/ч	Температура первичного сырья в Е-102, TI-1317, °С
				Суммарная нагрузка УЗК, т/ч	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1318, т/ч	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1319, т/ч	Расход первичного сырья в Т-101...Т-105, FIC1319, м3/ч	Параметры крекинг-остатка висбрекинга на УЗК, FI-0319, т/ч	Параметры крекинг-остатка висбрекинга на УЗК, FI-0319, м3/ч	Расход первичного сырья от Н-150/А,В в П-103, FI-13106, м3/ч	Температура первичного сырья в Е-102, TI-1317, °С
	Марка продукта	№ реактора	Качество кокса	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК
01.01.17 21:00	Добавка коксующая	Реактор Р-104	13,00								
03.01.17 5:00	Добавка коксующая	Реактор Р-104	14,00	177,67	88,85	88,83	93,74	45,21	48,31	178,87	187,26
05.01.17 5:00	Добавка коксующая	Реактор Р-104	14,00	175,09	87,54	87,55	94,64	67,72	72,27	180,66	189,71
06.01.17 13:00	Добавка коксующая	Реактор Р-104	14,70	175,43	87,72	87,71	95,06	66,23	73,42	182,35	192,44
07.01.17 21:00	Добавка коксующая	Реактор Р-104	17,90	175,00	87,49	87,50	95,23	65,43	73,45	182,24	196,71

Температура первичного сырья после П-103, TICA-11347, °С	Расход тяжелого газойля в К-100, FIRC-1320, т/ч	Расход тяжелого газойля в К-100, FIRC-1320, м3/ч	Температура тяжелого газойля над 27 тарелкой К-101, TIC-1168, °С	Температура вторичного сырья из печи, °С	Температура кубового остатка К-101, °С	Расход кубового остатка К-101, м3/ч	Температура на входе в камеру, °С	Давление на входе в камеру, кг/см2	Температура паров из камеры, °С	Давление паров из камеры, кг/см2
Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК
351,56	0,42	0,55	371,61	479,24	382,25	0,00	469,20	3,62	406,70	2,54
348,48	3,11	3,76	372,47	479,41	383,69	0,00	470,60	3,62	400,14	2,54
351,05	0,08	0,08	372,40	477,34	382,26	0,00	468,54	3,63	398,83	2,52
350,38	1,36	1,68	370,11	474,56	379,65	0,00	465,10	3,70	388,89	2,53

Температура паров из камеры в К-101, °С	Температура продуктов пропарки и охлаждения кокса из камеры в К-104, °С	Расход водяного пара, FIR-1303, кг/ч	Температура водяного пара, TIR-1103, °С	Давление водяного пара, PIR-1203, кгс/см2	Расход воды на охлаждение, FIC1341A, м3/ч	Расход воды на охлаждение, FIC1341B, м3/ч	Коксуемость сырья, % масс.	Содержание серы, % масс.	Плотность при 20 °С, кг/м3	Температура размягчения по КиШ, °С
Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Режим УЗК	Качество сырья	Качество сырья	Качество сырья	Качество сырья
397,30					57,59	13,17	22,40	4,19	1039,00	43,53
397,07	396,23	31383,51	221,93	12,64	55,49	17,77	22,18	4,05	1018,94	35,45
397,19	395,10	30594,02	216,31	12,24	50,45	17,78	20,21	4,01	1022,00	38,00
390,66	393,20	33034,15	220,17	12,63	47,73	17,25	20,21	4,03	1025,03	38,95

Сумм.расход первичного сырья УЗК, FIC1318+FIC1319, т/ч	КО ВБ на УЗК, т/ч	Асфальт 36/2, т/ч	Асфальт 36/3, т/ч	Асфальт на УЗК, т/ч	Крекинг-остаток в сырье, % масс.	Асфальт в сырье, % масс.	Гудрон и ТНО в сырье, % масс.
Сырье УЗК	Сырье УЗК	Сырье УЗК	Сырье УЗК	Сырье УЗК	Сырье УЗК	Сырье УЗК	Сырье УЗК
175,94	29,53	23,87	37,51	61,39	16,60	35,18	48,21
175,23	43,24	23,87	37,51	61,39	24,69	35,04	40,27
175,38	42,14	23,87	37,51	61,39	24,02	35,00	40,98
175,05	41,83	23,87	37,51	61,39	23,90	35,07	41,03

Рисунок 4.10 – Фрагмент объединенной сводной таблицы [185]

4.4 Разработка модели прогноза качества нефтяного кокса УЗК

Согласно статистике за 2017–2023 гг., установка замедленного коксования производила нефтяной кокс трёх марок [146]:

- кокс марки Б с содержанием летучих веществ 8–12 % масс. (193 пробы, 3 % от общего числа анализов);
- кокс марки С с содержанием летучих веществ 15–25 % масс. (4574 пробы, 75 % от общего числа анализов);
- коксующую добавку с содержанием летучих веществ 15–25 % масс. (1355 проб, 22 % от общего числа анализов).

Для кластеризации исходных данных по маркам продукции были применены методы PCA (метод главных компонент) и PLS (проекция на латентные структуры), а также проекция точек на главные компоненты. Результат кластеризации проб по вырабатываемым маркам нефтяного кокса представлен на Рисунке 4.11.

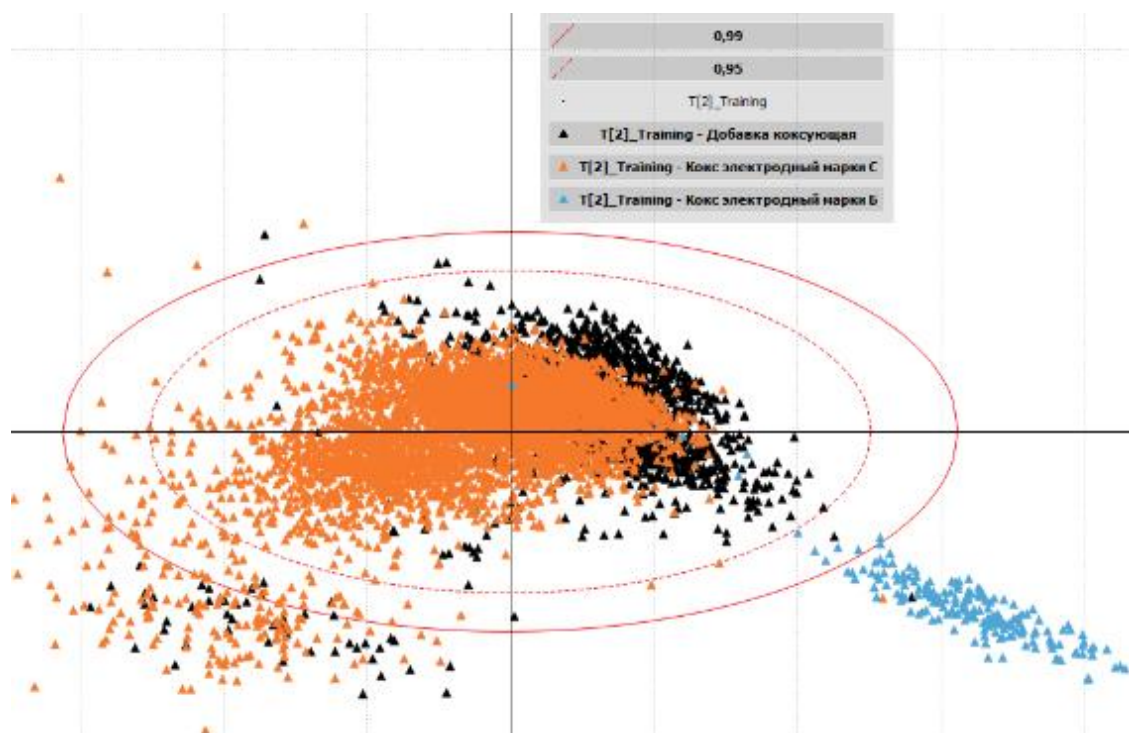


Рисунок 4.11 – Кластеризация данных по вырабатываемым марка нефтяного кокса [147]

Поскольку нефтяной кокс марки Б производился установкой только в период с июля по сентябрь 2017 года, а случаи выработки некачественного кокса наблюдаются лишь для высоколетучих марок, данные по производству кокса с содержанием летучих веществ 8–12 % масс. были исключены из дальнейшего анализа.

Установка замедленного коксования может работать в трёх режимах нагрузки по первичному сырью [147]:

- 100 % нагрузка (расход ~183 т/ч) — стабильная работа по четырёхреакторной схеме;
- 75 % нагрузка (расход ~137 т/ч) — работа в период оперативного парового декоксования;
- 50 % нагрузка (расход ~91 т/ч) — работа по двухреакторной схеме.

Для последующего статистического анализа периоды работы на 50 % и 75 % нагрузке были также исключены. Динамика изменения нагрузки на установке замедленного коксования (УЗК) за период 2017–2023 гг. представлена на Рисунке (Рисунке 4.12).

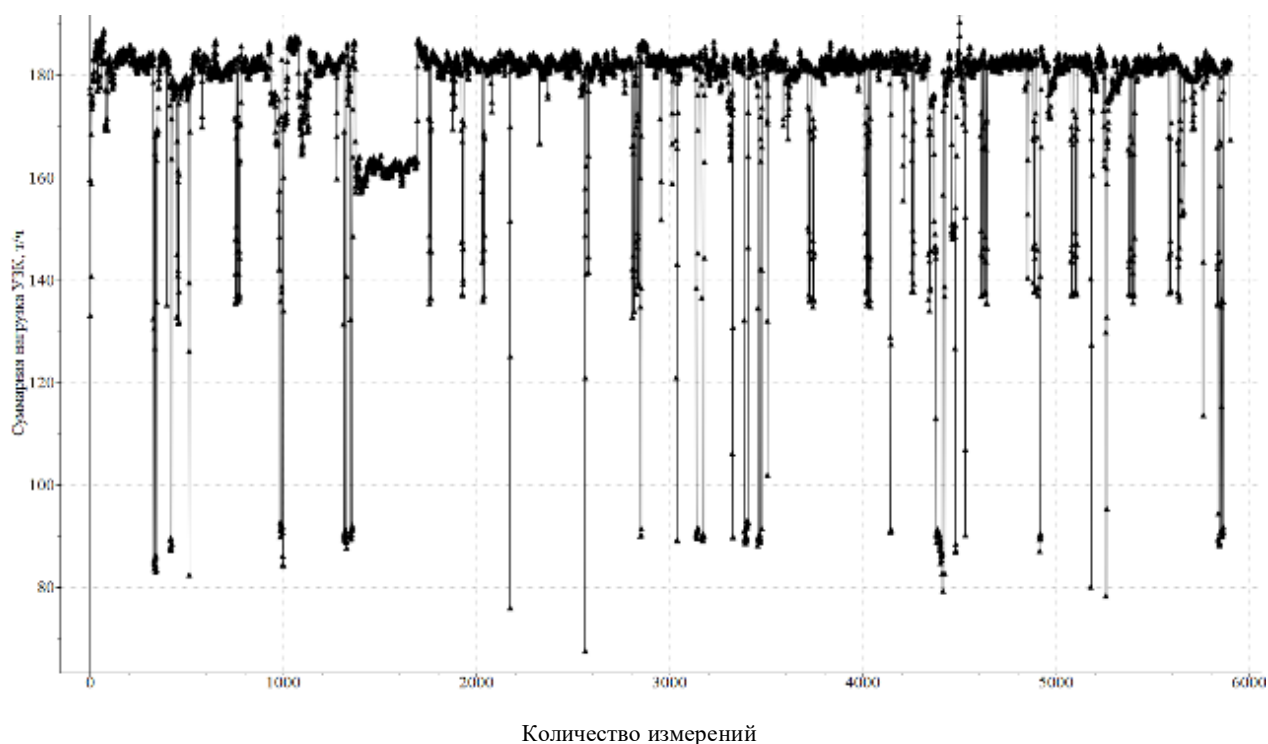


Рисунок 4.12 – Тренд показателя нагрузки УЗК за 2017 – 2023 гг. [148]

В исходную таблицу данных были включены параметры расхода воды на охлаждение коксовых камер. Однако, согласно технологическим особенностям процесса и промышленному опыту эксплуатации, данный параметр не оказывает влияния на содержание летучих веществ в готовом нефтяном коксе. Для наглядного подтверждения этого положения на Рисунках 4.13 и 4.14 приведены точечные диаграммы, отражающие зависимость между расходом охлаждающей воды и конечным содержанием летучих веществ. В последующем анализе эти параметры были исключены.

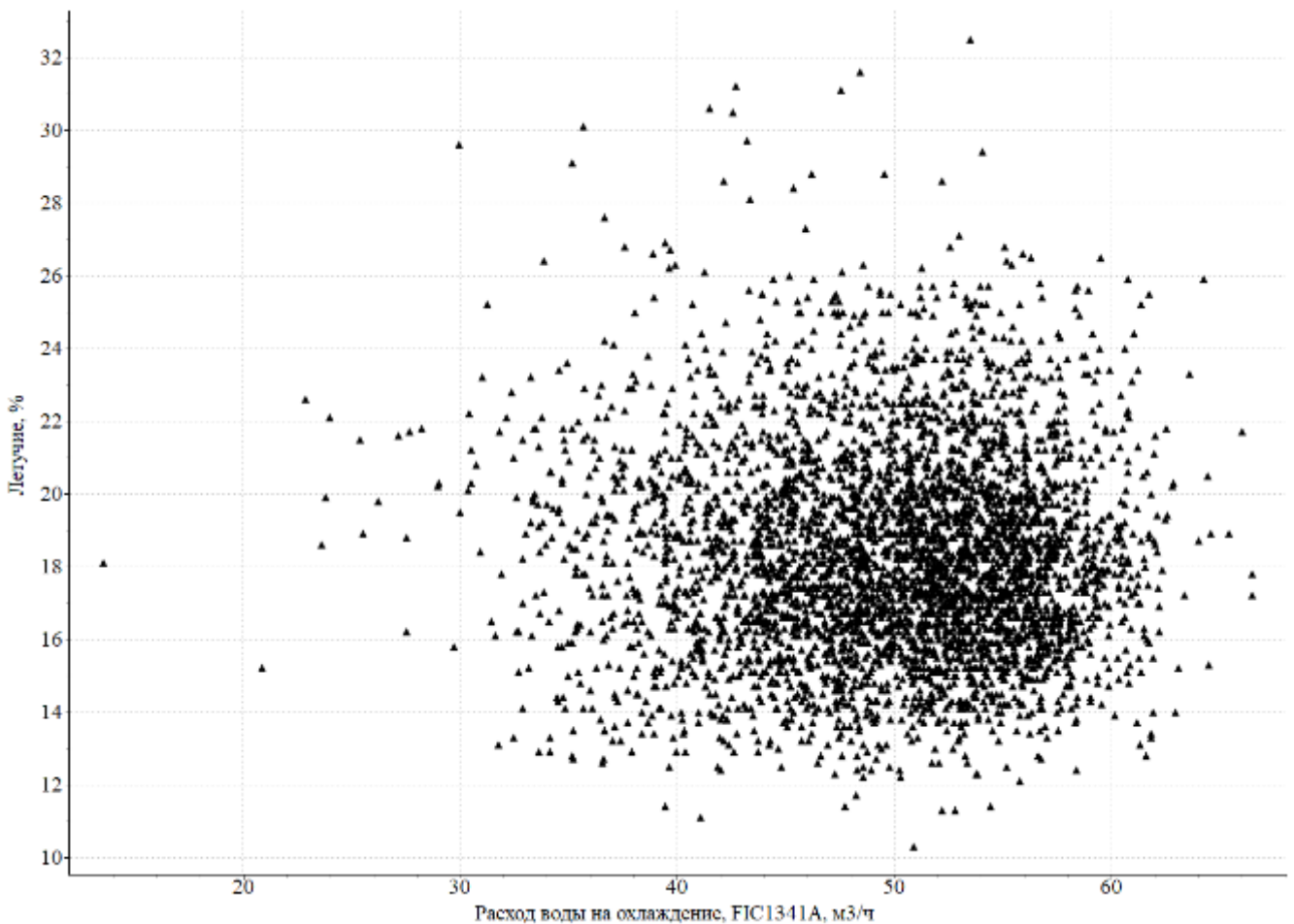


Рисунок 4.13 – Точечная диаграмма зависимости между расходом воды на охлаждение коксовой камеры (FIC1341A) и содержанием летучих веществ в нефтяном коксе [149]

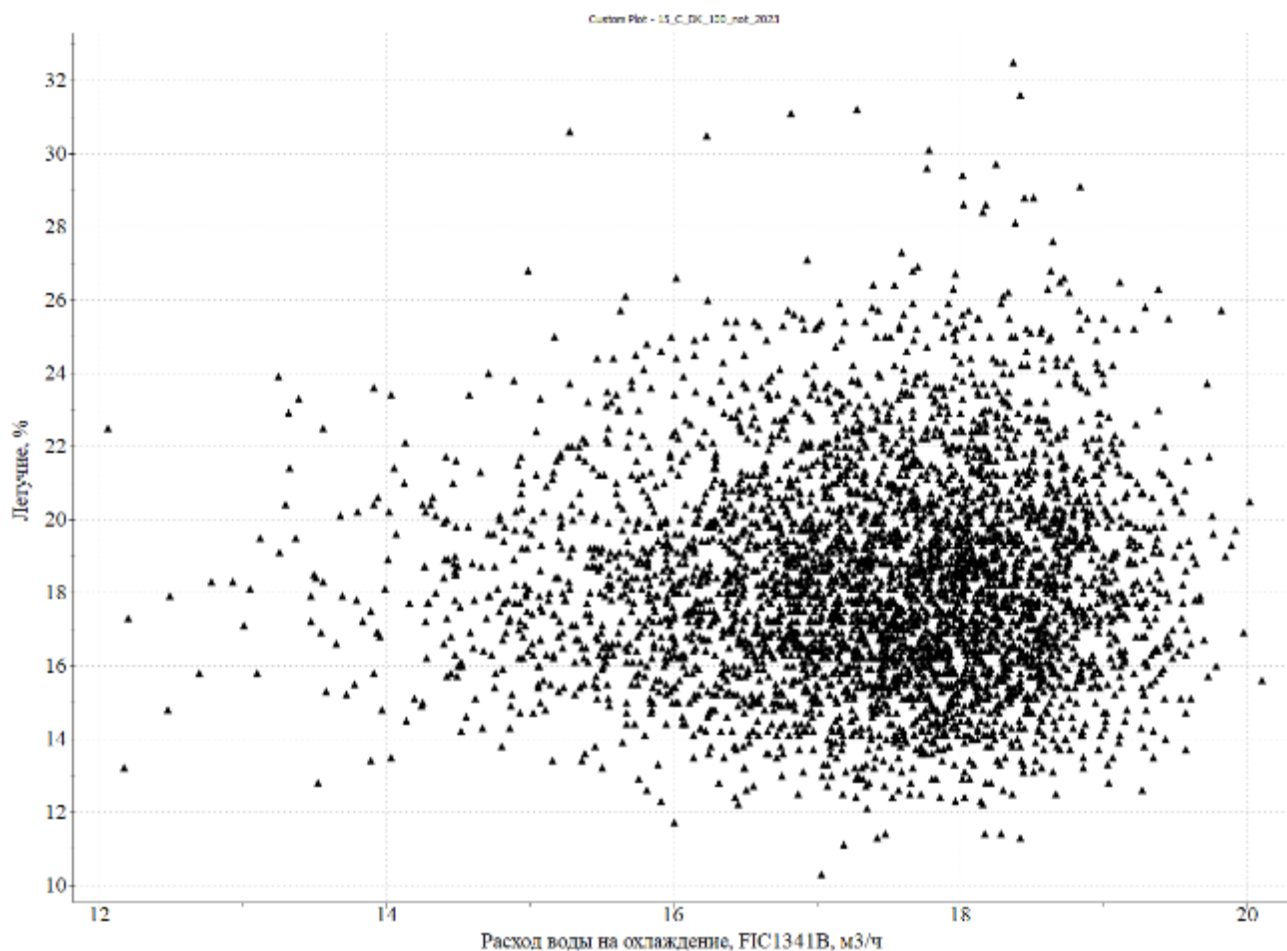


Рисунок 4.14 – Точечная диаграмма зависимости между расходом воды на охлаждение коксовой камеры (FIC1341B) и содержанием летучих веществ в нефтяном коксе [149]

Ключевая информация содержится в диаграмме коэффициентов, поскольку она отображает степень влияния каждого технологического параметра на содержание летучих веществ в нефтяном коксе. Согласно представленным данным (Рисунок 4.15), такие параметры, как температура паров из коксовой камеры, коэффициент рециркуляции, расход тяжелого газойля коксования в колонну подготовки вторичного сырья и содержание серы в первичном сырье, не оказывают статистически значимого влияния на целевой показатель. Следовательно, указанные параметры были исключены из дальнейшего анализа.

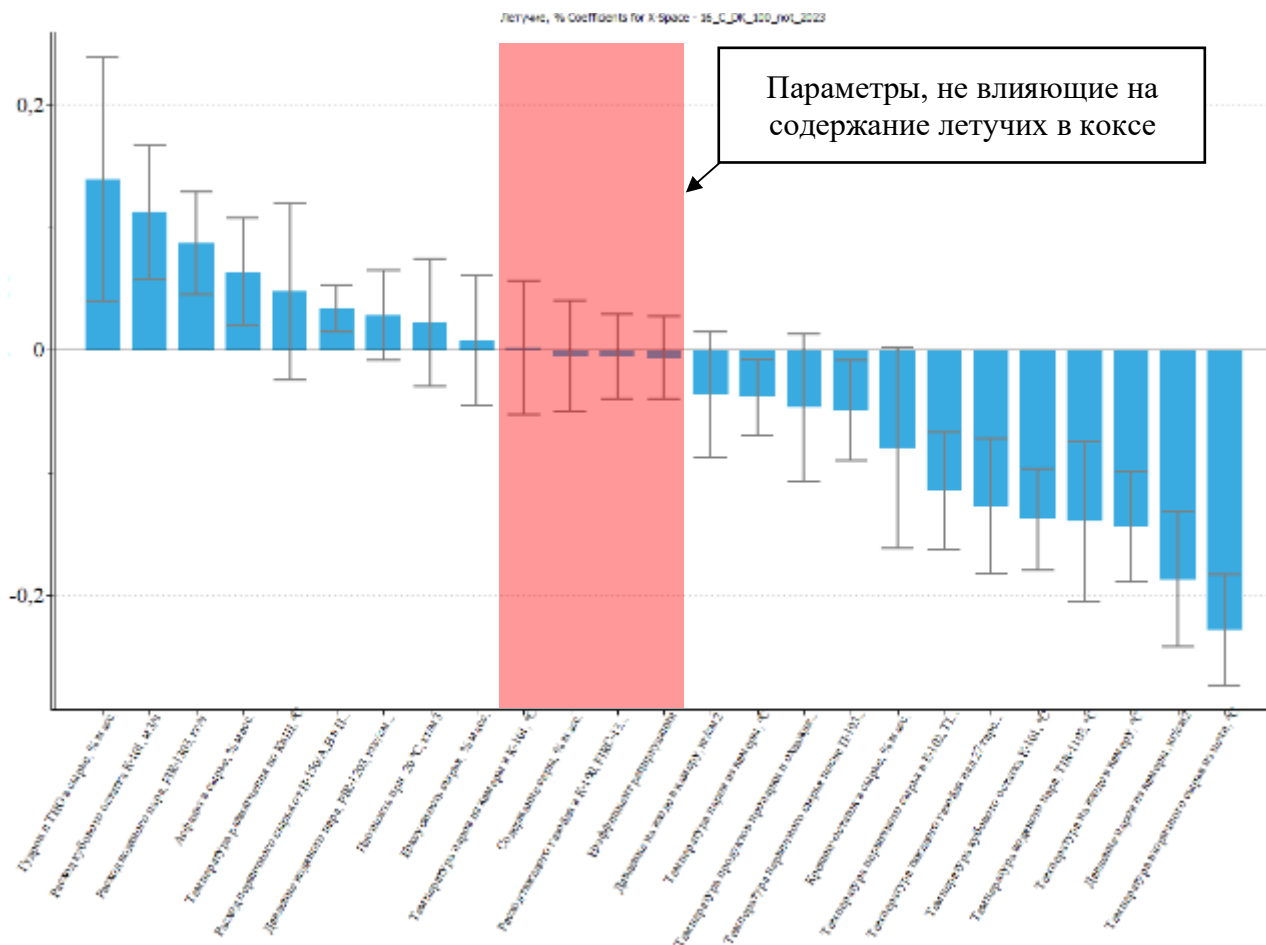


Рисунок 4.15 – Коэффициенты влияния производственных параметров на содержание летучих веществ в нефтяном коксе [148]

Дополнительно из последующего статистического анализа были исключены следующие параметры: расход первичного сырья, его температура, а также температура тяжёлого газойля. Основанием для этого послужила технологическая специфика процесса: первичное сырьё смешивается с тяжёлым газойлем коксования и нагревается в печах вторичного сырья, после чего уже нагретая смесь поступает в коксовые камеры.

В ходе дальнейшего анализа было установлено, что даже после исключения нерелевантных параметров, ключевой критерий модели – коэффициент детерминации R^2 – остаётся на низком уровне (0,15–0,25). Для повышения точности модели можно рассмотреть подход, основанный на разделении исходного набора

данных на отдельные группы (например, по времени, марке сырья или режиму работы) с последующим построением и сравнением коэффициентов детерминации R^2 для моделей в каждой группе.

Как отмечалось ранее, основными компонентами сырья установки замедленного коксования (УЗК) являются:

- асфальт с установок деасфальтизации;
- гудрон атмосферно-вакуумной перегонки (АВТ);
- крекинг-остаток установки висбрекинга.

С точки зрения промышленной эксплуатации, содержание крекинг-остатка висбрекинга является ключевым фактором, существенно влияющим на технологический режим. Это связано с тем, что данный компонент представляет собой более лёгкое и предварительно подготовленное сырьё, прошедшее термическую обработку на установке висбрекинга.

Для оценки этого влияния проведём разделение исходной статистики работы установки в зависимости от содержания данного компонента в смесевом сырье и сравним коэффициенты детерминации (R^2) полученных регрессионных моделей. В Таблице 4.1 приведены коэффициенты детерминации математических моделей прогноза содержания летучих веществ в нефтяном коксе при изменении доли крекинг-остатка [148].

Таблица 4.1 – Коэффициенты детерминации математических моделей прогноза содержания летучих веществ в нефтяном коксе при изменении доли крекинг-остатка

Содержание крекинг-остатка, % масс.	$\geq 35,0$	25-35	15-25	05-15	00-05
R^2	0,14	0,33	0,28	0,27	0,22

Параллельно проведем разработку моделей прогноза качества нефтяного кокса индивидуально под каждую коксовую камеру (Всего 4 аппарата). Согласно Таблице

4.2 данных коэффициент детерминации R^2 имеет наиболее высокое значение в случае реактора R-104. Возможно, это связано с приборами учета температуры на входе в коксовую камеру, которые наиболее точны для 4 аппарата, в отличие от первых трех. В последующем анализе была исключена статистика по работе реакторов P-101, P-102 и P-103 [149].

Таблица 4.2 – Коэффициенты детерминации математических моделей прогноза содержания летучих веществ в нефтяном коксе для коксовых камер P-101, P-102, P-103, P-104

Позиция реактора	P-101	P-102	P-103	P-104
R^2	0,22	0,12	0,19	0,27

Согласно диаграмме коэффициентов, незначительное влияние на содержание летучих веществ в нефтяном коксе оказывают следующие параметры качества смесового сырья: плотность, коксуемость, температура размягчения по КиШ, а также расход кубового остатка коксования и температура водяного пара. Соответственно, эти параметры исключаем.

Слабое влияние показателей качества сырья можно объяснить несоответствием циклов отбора проб и анализа конечного продукта: пробы сырья отбираются один раз в сутки, в то время как анализ нефтяного кокса проводится 2–3 раза в сутки с каждого реактора. Временной лаг между отбором пробы сырья и выработкой соответствующей партии кокса является значительным, и за этот период свойства тяжелых нефтяных остатков могут существенно измениться.

На Рисунке 4.16 представлены коэффициенты влияния технологических параметров на содержание летучих веществ в нефтяном коксе реактора P-104.

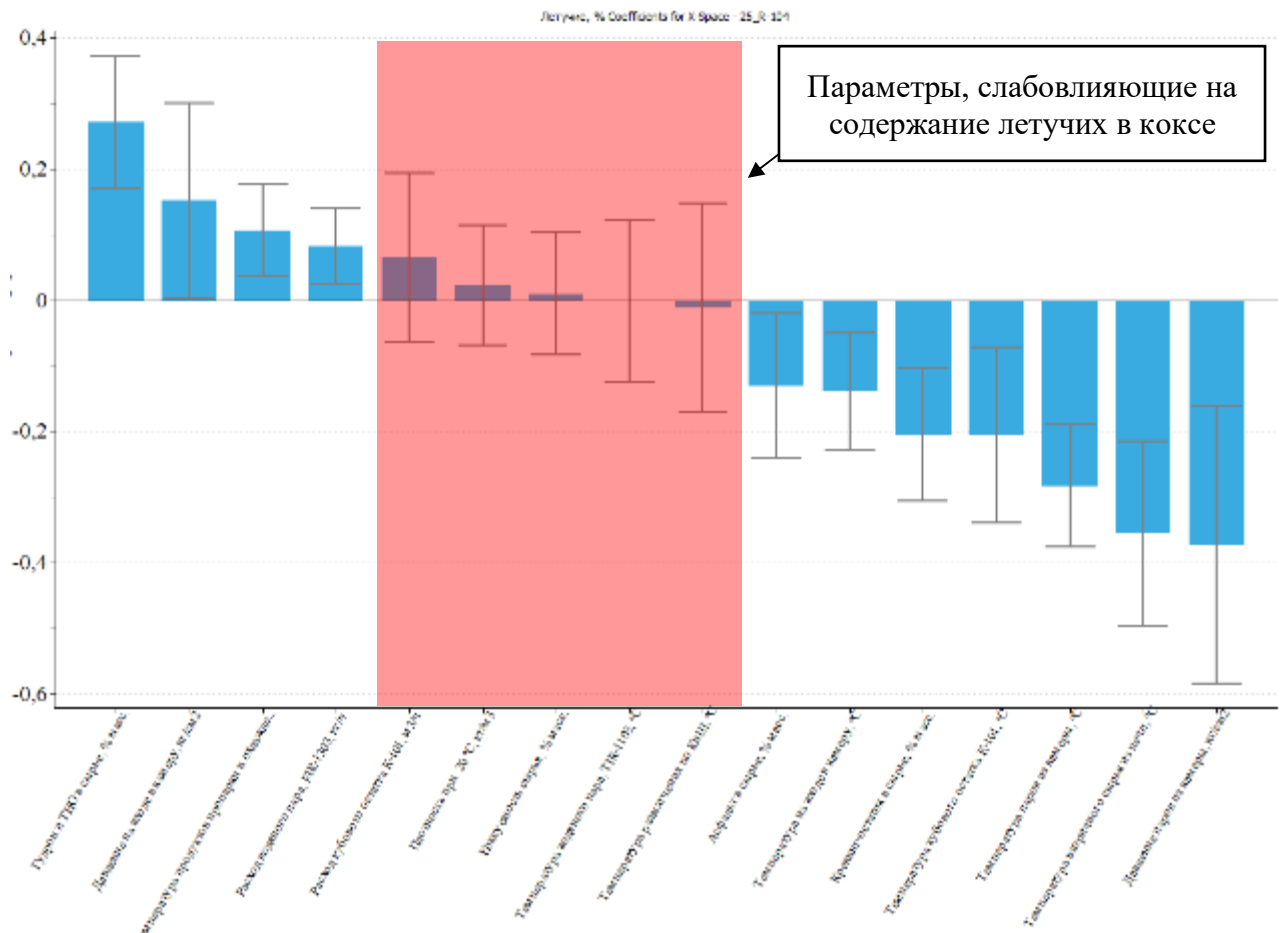


Рисунок 4.16 – Коэффициенты влияния производственных параметров на содержание летучих веществ в нефтяном коксе реактора Р-104 [147]

Важным условием при разработке математической модели является минимизация числа входных переменных. Это необходимо для обеспечения эффективного мониторинга расчётного показателя – содержания летучих веществ в нефтяном коксе – в случае внедрения модели в промышленную эксплуатацию.

На основании анализа технологического процесса и результатов статистического анализа в итоговую модель были включены следующие параметры [148]:

- содержание в сырье, % масс.: гудрона и тяжёлых нефтяных остатков (ТНО); асфальта; крекинг-остатка;
- давление паров из камеры, кгс/см².

- температура паров из камеры, °С.
- температура вторичного сырья на выходе из печи, °С.

С точки зрения управления технологическим режимом данный набор параметров является оптимальным. Во-первых, содержание ключевых компонентов в сырье (гудрон, асфальт, крекинг-остаток) является определяющим фактором. Во-вторых, температура вторичного сырья регулируется подачей топливного газа в печь, что делает её управляемым параметром. В-третьих, такие показатели, как давление и температура паров из коксовой камеры, являются наблюдаемыми технологическими переменными, которые зависят как от состава сырья, так и от температурного режима в печи. На Рисунке 4.17 представлена диаграмма коэффициентов влияния финальных производственных параметров на содержание летучих веществ в нефтяном коксе реактора P-104 [149].

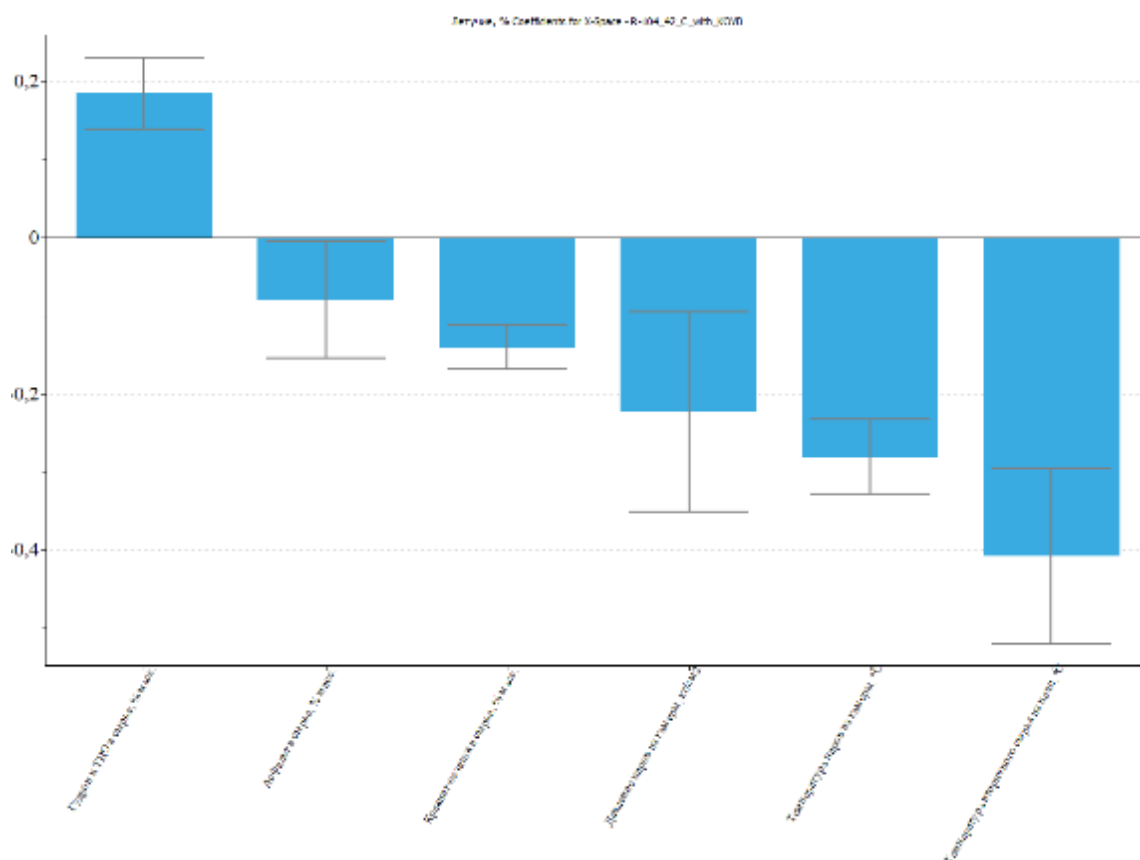


Рисунок 4.17 – Диаграмма коэффициентов влияния финальных производственных параметров на содержание летучих веществ в нефтяном коксе реактора P-104

Важным критерием оценки качества математической модели является её способность к адекватному прогнозу на основе новых, ранее не использованных данных. Для проверки этой способности исходный массив статистических данных был разделен на два периода:

– обучающая выборка (87 % данных) – использована для расчета коэффициентов регрессионного уравнения и построения модели.

– тестовая выборка (13 % данных) – использована для валидации модели и оценки её реальной прогнозной способности.

На Рисунке 4.18 приведены среднеквадратичные ошибки разработанной математической модели на учебной и тестовой выборке исходных данных. В соответствии с этими данными среднеквадратичная ошибка на тестовой выборке не превышает допустимых значений (2,8 % масс.) и при выработке высоколетучего нефтяного кокса (15-25 %) входит в доверительный интервал [149].

R2 = 0,520435
RMSEE = 2,02866
RMSEP_TEST = 2,84699

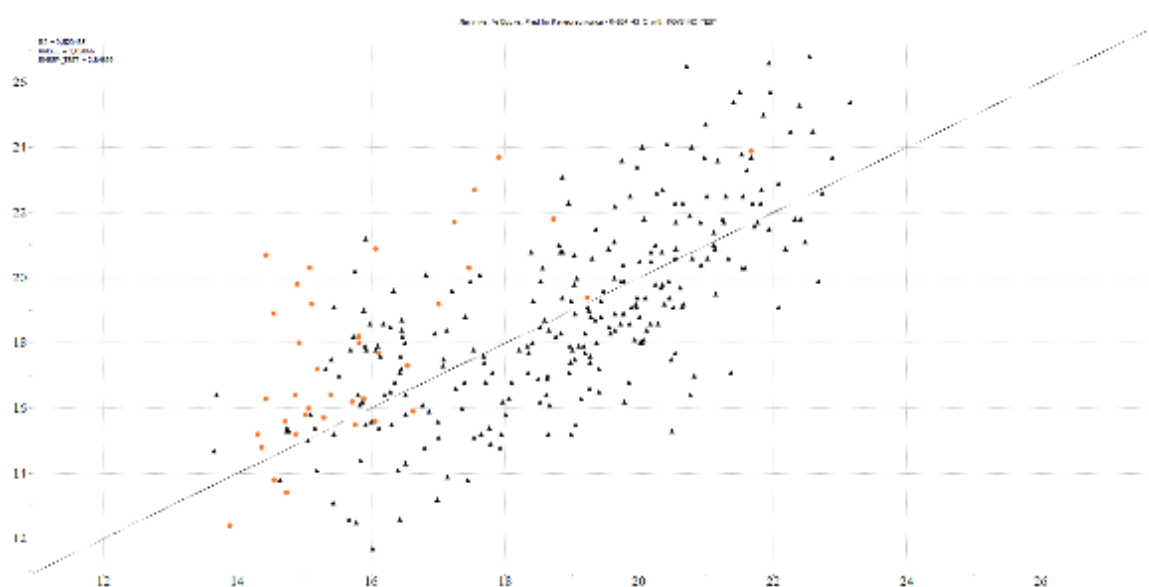


Рисунок 4.18 – Диаграмма наблюдения и предсказания математической модели на базе учебного и тестового периодов [148]

Общий вид математического уравнения по прогнозу качества нефтяного кокса имеет вид [146-149]:

$$Y = 347,154491 + 0,0377152597244 \cdot a_1 - 0,0258727163293 \cdot a_2 - 0,0443111076913 \cdot a_3 - 0,267371000649 \cdot a_4 - 0,416789482324 \cdot a_5 - 8,57072954835 \cdot a_6,$$

где a_1 – содержание гудрона и ТНО в сырье коксования, % масс.;

a_2 – содержание крекинг-остатка в сырье коксования, % масс.;

a_3 – содержание асфальта в сырье коксования, % масс.;

a_4 – температура паров из камеры коксования, °С;

a_5 – температура вторичного сырья из печи коксования, °С;

a_6 – давление паров из камеры коксования, кг/см².

Разработанную математическую модель можно реализовать в усовершенствованной автоматизированной системе управления технологическим процессом (АСУУТП) в виде алгоритма, обеспечивающего выработку продукции нужного качества практически без участия обслуживающего персонала, что является неотъемлемой частью современного нефтеперерабатывающего завода. Суть работы алгоритма - на основании поступающего качества исходного сырья (содержание компонентов коксования) и требуемого содержания летучих веществ (задание в ручном режиме) в нефтяном коксе методом оптимизации подбирается рабочая температура на выходе из печи нагрева вторичного сырья [166-168].

4.5 Технико-экономический расчет предлагаемого решения

Для технико-экономического расчета предлагаемой конструкции ввода сырья и разработанной модели прогноза содержания летучих веществ примем следующие вводные данные.

1. Геометрические размеры коксовой камеры приняты на базе существующего реактора УНХ (Рисунок 4.19).

2. Высота заполнения коксовой камеры составляет 20 м.

3. Плотность нефтяного кокса составляет 900 т/м^3 .

4. Конструкция предлагаемого ввода сырья представлена на Рисунках 3.35-3.37 и представлена в виде сферообразной нижней части с односторонним вводом сырья.

5. Летучие вещества, содержащиеся в нефтяном коксе, эквивалентны стоимости гудрона/тяжелого вакуумного газойля, которая принята 5 000 руб/тн.

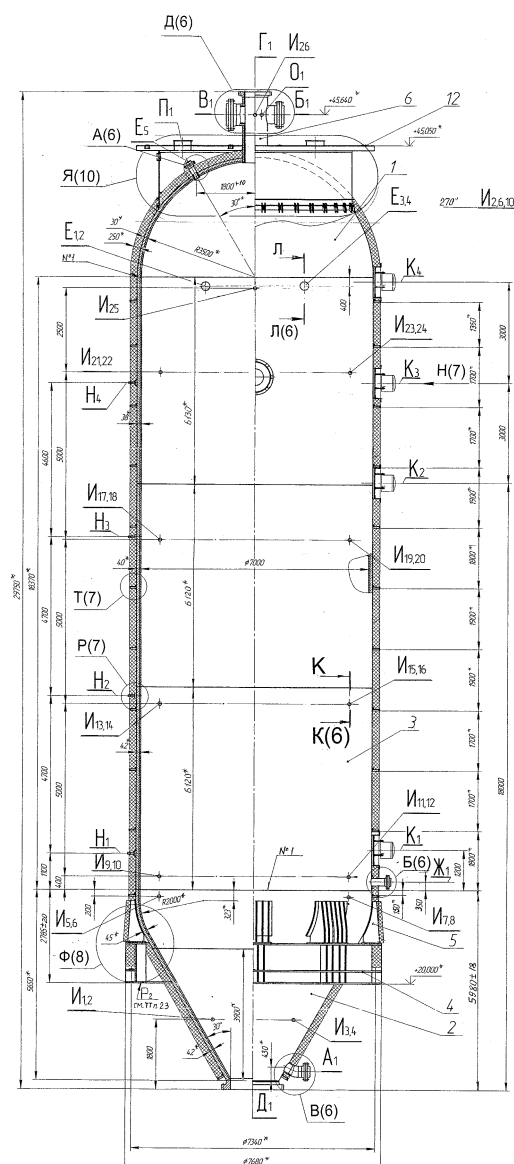


Рисунок 4.19 – Схема коксовой камеры [165]

В соответствии со статистикой работы производства замедленного коксования и имеющихся литературных и исследовательских данных разработан характер изменения содержания летучих веществ в нефтяном коксе по высоте заполнения коксовой камеры (Рисунок 4.20).

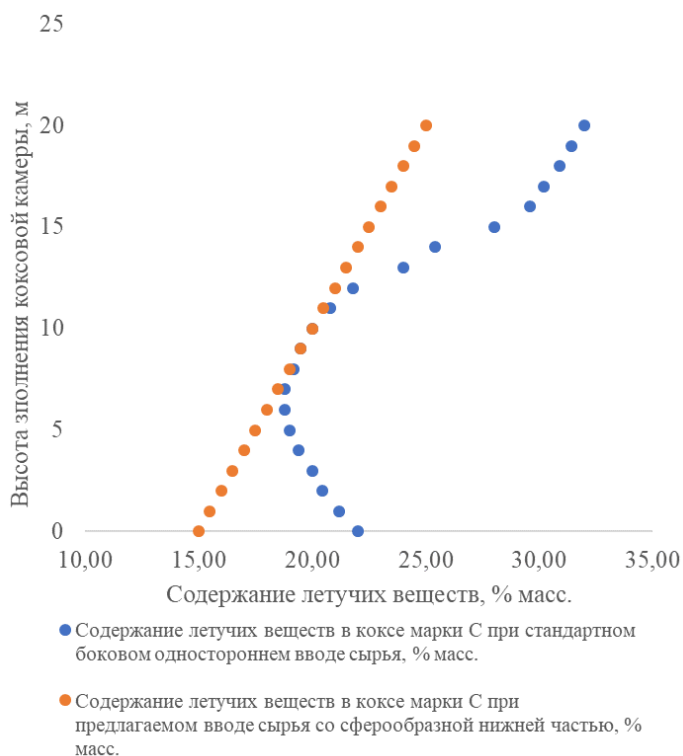


Рисунок 4.20 – Характер изменения содержания летучих веществ в нефтяном коксе по высоте заполнения коксовой камеры [165]

Для удобства технико-экономический расчет сведен в единую Таблицу 4.3. Таким образом, разница между суммарной массой летучих веществ при 2 вариантах составляет $141,87 - 123,24 = 18,63$ тн, что эквивалентно 93,14 тыс.руб. ($18,63$ тн $\cdot$ 5000 руб/тн.).

При календарном фонде рабочего времени (8760 часов работы в году) и 32 часовом цикле коксования в годовом эквиваленте экономический эффект составляет более 84,99 млн.руб. в год.

Таблица 4.3 – Свод технико-экономического расчета

Высота заполнения камеры	Содержание летучих веществ в коксе марки С при стандартном боковом вводе сырья, % масс.	Содержание летучих веществ в коксе марки С при предлагаемом вводе сырья, % масс.	Объем реакторной части, м ³	Масса нефтяного кокса, тн	Масса летучих веществ при стандартном боковом вводе сырья, тн	Масса летучих веществ при предлагаемом вводе сырья, тн
20	32,00	25,00	38,47	34,62	11,08	8,65
19	31,40	24,50	38,47	34,62	10,87	8,48
18	30,90	24,00	38,47	34,62	10,70	8,31
17	30,20	23,50	38,47	34,62	10,45	8,14
16	29,60	23,00	38,47	34,62	10,25	7,96
15	28,00	22,50	38,47	34,62	9,69	7,79
14	25,40	22,00	38,47	34,62	8,79	7,62
13	24,00	21,50	38,47	34,62	8,31	7,44
12	21,80	21,00	38,47	34,62	7,55	7,27
11	20,80	20,50	38,47	34,62	7,20	7,10
10	20,00	20,00	38,47	34,62	6,92	6,92
9	19,50	19,50	38,47	34,62	6,75	6,75
8	19,20	19,00	38,47	34,62	6,65	6,58
7	18,80	18,50	38,47	34,62	6,51	6,40
6	18,80	18,00	32,97	29,67	5,58	5,34
5	19,00	17,50	27,48	24,73	4,70	4,33
4	19,40	17,00	21,98	19,78	3,84	3,36
3	20,00	16,50	16,49	14,84	2,97	2,45
2	20,44	16,00	10,99	9,89	2,02	1,58
1	21,20	15,50	5,50	4,95	1,05	0,77
Итого					141,87	123,24

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Была разработана модель прогноза содержания летучих веществ в нефтяном коксе УЗК УНХ:

$$Y = 347,154491 + 0,0377152597244 \cdot a_1 - 0,0258727163293 \cdot a_2 - 0,0443111076913 \cdot a_3 - 0,267371000649 \cdot a_4 - 0,416789482324 \cdot a_5 - 8,57072954835 \cdot a_6,$$

где a_1 – содержание гудрона и ТНО в сырье коксования, % масс.;

a_2 – содержание крекинг-остатка в сырье коксования, % масс.;

a_3 – содержание асфальта в сырье коксования, % масс.;

a_4 – температура паров из камеры коксования, °С;

a_5 – температура вторичного сырья из печи коксования, °С;

a_6 – давление паров из камеры коксования, кг/см².

2. Разработанная математическая модель позволяет прогнозировать содержание летучих веществ со среднеквадратичной ошибкой не более 2,8 % масс., что при выработке высоколетучего нефтяного кокса (15-25 %) входит в доверительный интервал.

3. Разработанную математическую модель целесообразно использовать в усовершенствованной системе управления технологических процессов, что потенциально может принести экономический эффект более 84,99 млн.руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны геометрические модели коксовых камер действующих установок замедленного коксования в программе конечного инженерного анализа. На основании статистики температурного профиля распределения корпуса реакционных аппаратов доказана высокая сходимость расчетных и фактических показаний температуры стенок (75 - 97%). В конусной части при этом зафиксировано наименьшая точность. Причиной этому является нарастание коксовой массы, обладающей пониженной теплопроводностью.

2. С привлечением современного программного комплекса проведено моделирование разработанных конструктивных вариантов с изменением материального исполнения (биметалл, нержавеющая сталь), конфигурации сварных соединений (горизонтальные или вертикальные), опорной конструкции (опоры-лапы, опорное кольцо), а также схем организации подачи сырья (боковой односторонний, двусторонний, аксиальный и вариант с устройством центрального ввода сырья).

3. Разработаны технические рекомендации по конструкционному оформлению коксовых камер в условиях санкционных рисков. Предложена конструкция нижней части коксовой камеры, позволяющая обеспечить интенсивную турбулизацию сырьевого потока и равномерный нагрев конусной части аппарата.

4. Проведен анализ влияния технологических параметров на качество нефтяного кокса методом многомерного статистического анализа. Определены ключевые факторы, влияющие на содержание летучих в нефтяном коксе: содержание гудрона, крекинг-остатка и асфальта в сырье коксования; температура и давление паров из камеры коксования, температура вторичного сырья из печи коксования.

5. Для математической модели прогноза содержания летучих веществ в нефтяном коксе на базе тестовой выборки проведена проверка на точность и адекватность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галиев, Р. Г. Крекинг гудрона при инициировании кислородом воздуха / Р.Г. Галиев, А.И. Луганский, В.Ф. Третьяков, Н.А. Французова, А.Н. Ермаков// Технологии нефти и газа. – 2009. – № 3. – С. 37-44.
2. Медунецкий, В.М. Основные этапы развития технических наук / В.М. Медунецкий, К.В. Силаева. – СПб.: Университет ИТМО, 2016. – 67 с.
3. Coker, A. Kayode. Petroleum Refining Design and Applications Handbook / A. Kayode Coker. – Hoboken, USA.: Scrivener Publishing, 2018. – 640 p.
4. Ellis, P.J. Tutorial: Delayed Coking Fundamentals / P.J. Ellis, C.A. Paul. – New Orleans, LA.: Topical Conference on Refinery Processing, 1998. – 20 p.
5. Robinson, P.R. Petroleum Processing Overview / Paul R. Robinson, Chang Samuel Hsu – NY., USA.: Practical Advances in Petroleum Processing, 2005. – Vol. 2 – 858 p.
6. Сюняев, З.И. Производство, обогащение и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев – М.: Химия, 1973. – 296 с.
7. Мейерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / Р.А. Мейерс, О.Ф. Глаголева, О.П. Лыков. – СПб.: Профессия, 2011. – 944 с.
8. Sawarkar, Ashish N. Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking: A Review / Ashish N. Sawarkar, Aniruddha B. Pandit, Shriniwas D. Samant, Jyeshtharaj B. Joshi // The canadian journal of chemical engineering. – 2007. – № 85. – 24 p.
9. Красюков, А. Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков. – М.: Химия, 1966. – 260 с.
10. Кузеев И.Р. Этапы становления представлений о механизмах образования нефтяного кокса / Кузеев И.Р., Бикбулатова А.М., Мовсумзаде Э.М.// Нефтепереработка и нефтехимия. - 2000. - № 10. - С. 27.
11. Пат. 2639904 Российская Федерация, МПК С 10 В 55/00. Способ получения изотропного кокса / Запорин В.П., Сухов С.В., Шайбаков Р.А., Ситдикова А.В.; заявитель и патентообладатель АО «Салаватский химический завод». – № 207104021, заявл. 07.02.2017; опубл. 25.12.2017, Бюл. № 36. – 9 с.

12. Зарипов, Н.Н. Оценка тепловых потерь при коксовании нефтяных остатков в необогреваемых реакторах / Н.Н. Зарипов, В.Ф. Попков, М.В. Кретинин // Нефтегазовое дело. – 2006. – № 2. – С.38.

13. Зарипов, Н.Н. Исторические этапы развития и перспективы совершенствования конструкций гидравлических инструментов / Н.Н. Зарипов, В.Ф. Попков, М.В. Кретинин // Нефтегазовое дело. – 2006. – № 2. – С.56.

14. Валявин, Г.Г. Физико-химические особенности термолитического разложения углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология. Под редакцией профессора Долматова М.Ю. / Г.Г. Валявин, М.Ю. Долматов, А.И. Ылясов, Н.Ф. Юрченко – СПб.: Недра, 2017. – 352 с.

15. Валявин, Г.Г. Современные и перспективные термолитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья. Под редакцией С.А. Ахметова / Г.Г. Валявин, Р.Р. Суюнов, С.А. Ахметов, К.Г. Валявин. – СПб.: Недра, 2010. – 224 с.

16. Пискунов, И.В. Перспективы совместного производства нефтяного битума и кокса на Российских НПЗ в горизонте до 2030 года / И.В. Пискунов, В.М. Капустин, Р.И. Сайтов, Д.А. Коньков // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2025. - № 3. - С. 3-7.

17. Юзмухаметова, Р.Ф. Процессы переработки нефтяных остатков: задачи подготовки тяжелого сырья и возможности адсорбционно-контактной очистки / Р.Ф. Юзмухаметова, Р.Э. Болдушевский, П.А. Никульшин // Нефтепереработка и нефтехимия. –2025. – №6. – С. 12 – 27.

18. Медведева, Р.Ф. Оптимизация существующей схемы блока улавливания продуктов прогрева, пропарки и охлаждения коксовых камер на установке замедленного коксования АО «НК НПЗ» / В.А. Медведева, С.С. Батюков, А.В. Моисеев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 3. – С. 18-21

19. Бессонов, В.В. Деасфальтизация тяжелого нефтяного сырья как метод подготовки сырья коксования // В.В. Бессонов, И.В. Левицкий, А.С. Запороженко, С.В. Дронов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 7. – С. 33-36.

20. Габдулхаков, Р.Р. Метод повышения детонационной стойкости автомобильного бензина на основе компонента, полученного в процессе

производства игольчатого кокса / Р.Р. Габдулхаков, К.Ю. Говкелевич, В.А. Рудко, И.Н. Пягай // Горная промышленность. – 2025. – № 1S. – С. 21-27.

21. Камешков, А.В. Фенольная экстракционная очистка деасфальтизата от сернистых и азотсодержащих соединений / А.В. Камешков, А.А. Гайле, А.Ю. Ладиненко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 3. – С. 8 – 13.

22. Емельянова, В.А. Влияние добавки нефтяного кокса и избыточного активного ила очистных сооружений на термогравиметрические характеристики гидролизного лигнина / В.А. Емельянова, А.М. Емельянов, А.А. Ермак // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2025. – № 2. – С. 105 - 109.

23. Панков, Д.А. Современные тенденции управления процессами в области добычи и переработки тяжелой нефти / Д.А. Панков, А.С. Флакман // Вестник университета. – 2025. – № 2. – С. 94-101.

24. Борисанов, Д.В. Комплексный анализ узких нефтяных фракций как эффективный метод определения оптимального разбавителя тяжёлых остатков / Д.В. Борисанов, Е.А. Друганов, А.Г. Зайцев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 4-5. – С. 3-9.

25. Ильиных, В.В. Комплексный мониторинг содержания примесей в сырье нефтеперерабатывающих производств / В.В. Ильиных, И.В. Салмина, А.С. Малков, П.М. Тюкилина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 8. – С. 14-19.

26. Кононова, В.Л. Вклад ООО «ЛЕНГИПРОНЕФТЕХИМ» в развитие Яйского нефтеперерабатывающего завода / В.Л. Кононова, Л.Е. Миронов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 6. – С. 8-11.

27. Юхно, Д.С. Углеродный материал, полученный из нефтяного кокса и отходов полиэтилентерефталата / Д.С. Юхно // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2025. – № 2. – С. 98-104.

28. Матерова, Е.С. Оценка инвестиционной привлекательности угольной отрасли России / Е.С. Матерова, Ж.А. Аксенова, Н.В. Столбовская, Г.А. Галимова, Р.Р. Шарафуллина, С.А. Жиронкин // Уголь. – 2025. – № 3. – С. 114-120.
29. Волощук, А.А. Проблемы технологии замедленного коксования / А.А. Волощук // Вестник магистратуры. – 2018. – № 1-3 (76). – С. 18-20.
30. Бамбетова, К.В. Проблемы технологии замедленного коксования / К.В. Бамбетова, Б.М. Бегиева // Вопросы науки и образования. – 2022. – № 1 (157). – С. 81-83.
31. Букотин, С.Н. Разработка технологии замедленного коксования, остатков нефтехимических производств / С.Н. Букотин, В.В. Запылкина // Теория и практика современной науки. – 2016. – № 5 (11). – С. 129-132.
32. Обухова, А. В. Получение игольчатого кокса из нефтяного и угольного сырья / А. В. Обухова, Л. И. Кузнецова, Е. С. Каменский, П. Н. Кузнецов, Б. Авид // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2024. – Т. 17. – № 6. – С. 688-711.
33. Кравченко, И. А. Текущая информация по нефтяному игольчатому коксу - IV Международный форум «Нефтекокс-2018», 27-28 февраля 2018 г., г. Москва, ТПП РФ.
34. Габдулхаков, Р. Р. Оценка качества игольчатого кокса для производства графитированных электродов металлургических печей / Р. Р. Габдулхаков, В.А. Рудко, И. И. Ефимов, А. А. Спекторук // Цветные металлы. – 2022. – № 7. – С. 46-56.
35. Рудко, В.А. Научно–техническое обоснование возможности организации производства игольчатого кокса в России / В. А. Рудко, Р. Р. Габдулхаков, И. Н. Пягай // Записки Горного института. – 2023. – Т. 263. – С. 795–809.
36. Gao, Yu. Electrochemical performance of coal-based needle coke anode for lithium ion batteries / Yu. Gao, J. Xia, C. Mu, D. Zhang, Sh. Li, Zh. Xue // Highlights in Science, Engineering and Technology. – 2024. – Т. 117. – С. 29-36.

37. Ахметов, М. М. Нефтяной кокс: получение, качество, прокаливание, области использования / М. М. Ахметов, Н. Н. Карпинская, Э. Г. Теляшев // – Уфа: Изд-во АО «ИНХП». – 2018. – 584 с.

38. Габдулхаков, Р. Р. Влияние генезиса сырья на морфологию игольчатого кокса, оценённую методами оптической и электронной сканирующей микроскопии / Р. Р. Габдулхаков, А. И. Насифуллина, А.В. Чернобривец, В.А. Рудко, В.Г. Поваров, И.Н. Пягай // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – № 3. – С. 28-33.

39. Gillis, Daniel B. Utilizing cheap gas to maximize refinery profits in north America / Daniel B Gillis, Ujjal K Mukherjee, Gary M Sieli // AM-17-30. – 2017. – 19 p.

40. Пат. 3617515 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Production of needle coke from coal for pitch / Ward J. Bloomer, Westfield, N.J.; заявитель и патентообладатель The Lummus Company. – № 827603; заявл.26.05.1969; опубл. 02.11.1971. – 8 p.

41. Пат. 3687840 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Delayed coking of pyrolysis fuel oils / Morgan C. Sze, N.J., Harold Unger, Bronx, N.Y., Thomas M. Bennett, Scotch Plains, N.J., Ward J. Bloomer, Westfield, N.J.; заявитель и патентообладатель The Lummus Company. – № 32540; заявл.28.04.1970; опубл. 29.08.1972. – 5 p.

42. Пат. 4199434 Соединенные штаты Америки, CPC C 09 C 1/48. Feedstock treatment / Morgan C. Sze, Harold Unger, Bronx, N.Y., Thomas M. Bennett.; заявитель и патентообладатель The Lummus Company. – № 876882; заявл.13.02.1978; опубл. 22.04.1980. – 6 p.

43. Пат. 4108798 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Process for the production of petroleum coke / Morgan C. Sze, Thomas M. Bennett, Andre A. Simone, Kiyoshige Hayashi, Mikio Nakaniwa, Nobuyuki Kobayashi; Yoshihiko Hase.; заявитель и патентообладатель The Lummus Company, Maruzen Petrochemical Co., Ltd. – № 702647; заявл.06.07.1976; опубл. 22.08.1978. – 8 p.

44. Пат. 4547284 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Coke production / Morgan C. Sze, Thomas M. Bennett, Andre A. Simone, Dennis F. Ogren, Mikio Nakaniwa, Kenji Furukawa.; заявитель и патентообладатель Lummus Crest, Inc., Bloomfield, N.J.; Maruzen Petrochemical Co., Ltd., Tokyo, Japan. – № 640228; заявл.13.08.1984; опубл. 15.10.1985. – 8 р.

45. Пат. 2019/0284482 A1 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/00. In situ coking of heavy pitch and other feedstocks with high fouling tendency / Ahmad A. Faegh, Daniel Bruce Gillis.; заявитель и патентообладатель Lummus technology LLC – № 16/351972; заявл.13.03.2019; опубл. 19.09.2019. – 7 р.

46. Catala, K.A. Усовершенствование оборудования теплопередачи замедленного коксования / K.A. Catala, M.S. Karrs, G.M. Siel, A.A. Faegh // Нефтегазовые технологии. – 2009. – № 6 – С. 74 – 81.

47. Пат. 5078857 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Delayed coking and heater therefor / M. Shannon Melton.; заявитель и патентообладатель Lummus technology LLC – № 16/351972; заявл.13.03.2019; опубл. 19.09.2019. – 8 р.

48. Malik, Ram. Delayed coker design and project execution / Ram Malik, Gary L Hamilton // PTQ Q4. – 2002. – Р. 1 – 9.

49. Sieli, G.M. Тонкое регулирование режима коксования / G.M. Sieli, A. Faegh, S. Shimoba // Нефтегазовые технологии. – 2008. – № 1 – С. 74 – 77.

50. Mulraney, Don. Coker design achieves cycle times, throughput needs at Kansas refinery / Don Mulraney, Art Stefani, Coby Stewart // OIL & GAS JOURNAL. – 2009. – С. 1 – 6.

51. Hudson, Tony. The State of Delayed Coking / Tony Hudson // OIL, GAS & CHEMICALS. – 2015. – 26 р.

52. Пат. 4213846 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Delayed coking process with hydrotreated recycle / Matthew C. Sooter; Lloyd G. Becraft; William H. Kegler; заявитель и патентообладатель Conoco Inc – № 925250; заявл. 17.07.1978; опубл. 22.07.1980. – 4 р.

53. Пат. 4455219 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Method of reducing coke yield / Harry R. Janssen; Gary L. Poffenbarger ; заявитель и патентообладатель Conoco Inc – № 464181; заявл. 09.02.1983; опубл. 19.07.1984. – 8 р.

54. Пат. 4518487 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Process for improving product yields from delayed coking / Harlan G. Graf; Harry R. Janssen ; заявитель и патентообладатель Conoco Inc – № 590607; заявл. 19.03.1984; опубл. 21.05.1985. – 8 р.

55. Пат. 4549934 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 7/00. Flash zone draw tray for coker fractionator / Harlan G. Graf, Harry R. Janssen; George A. Kurdy; заявитель и патентообладатель Conoco Inc – № 603869; заявл. 25.04.1984; опубл. 29.10.1985. – 5 р.

56. Пат. 5824194 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 B 21/18. Fractionator system for delayed coking process / Charles J. Kruse; заявитель и патентообладатель Bechtel Corporation – № 779396; заявл. 07.01.1997; опубл. 20.10.1998. – 6 р.

57. Пат. 5645711 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Process for upgrading the flash zone gas oil stream from a delayed coker / Thomas L. Hraban; Paul E. Seyler, Todd W. Dixon; заявитель и патентообладатель Conoco Inc – № 583576; заявл. 05.01.1996; опубл. 08.07.1997. – 7 р.

58. Тереньтева, Н.А. Анализ работы установки замедленного коксования ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка» / Н.А. Тереньтева, Р.Р. Хайбунасов // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18, №10 – С. 66-70.

59. Adams, Jack. Coker Furnace On-Line Spalling – Safe, Clean, Proven, Profitable / Jack Adams, Gary C. Hughes // Paper presented AT 2012 AFPM. – 2012. № 72 – Р. 1-9.

60. Пат. 6919017 B2 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 B 55/04. Separation process and apparatus for removal of particulate material from flash zone gas oil / Sharon A. Annesley, Gary C. Hughes, Jamal Allyen Sandarusi; заявитель и патентообладатель ConocoPhillips Company – № 10/121897; заявл. 11.04.2002; опубл. 19.07.2005. – 19 р.

61. Пат. 7476295 В2 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 B 9/00. Separation process and apparatus for removal of particulate material from flash zone gas oil / Sharon A. Annesley, Gary C. Hughes, Jamal Allyen Sandarusi; заявитель и патентообладатель ConocoPhillips Company – № 11/086950; заявл. 11.03.2005; опубл. 13.01.2009. – 16 р.

62. Пат. 9187696 В2 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 B 45/00. Delayed Coking Drum Quench Overflow Systems and Methods / John D. WardScott Alexander; заявитель и патентообладатель Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions, Inc. – № 13/803848; заявл. 14.03.2013; опубл. 17.03.2015. – 7 р.

63. Пат. 8535516 В2 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Efficient method for improved coker gas oil quality / John D. Ward, Lisa M. Strassle, Kevin Sitton; заявитель и патентообладатель Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions, Inc. – № 12/763712; заявл. 20.04.2010; опубл. 17.09.2013. – 8 р.

64. Пат. 4621724 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Fractionator having reduced product vapor condensation in the flash zone / Rino L. Godino, Robert R. De Biase.; заявитель и патентообладатель Foster Wheeler Energy Corporation – № 650157; заявл. 13.09.1984; опубл. 11.11.1986. – 5 р.

65. Валявин, Г.Г. Опыт реконструкции УЗК 21-10/6М на Туркменбашинском КНПЗ / Г.Г. Валявин, Н.А. Железников, Н.Ф. Юрченко, Н.И. Ветошкин, С.В. Сухов, В.П. Запорин // Химия и технология топлив и масел. – 2019. – № 6. – С. 13 – 17.

66. Пат. 4686027 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Asphalt coking method / Jorge A. Bonilla, John D. Elliott.; заявитель и патентообладатель Foster Wheeler USA Corporation – № 751048; заявл. 02.07.1985; опубл. 11.08.1987. – 6 р.

67. Пат. 4994169 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 B 55/00. Oil recovery process and apparatus for oil refinery waste / Rino L. Godino, John D. Elliott, Jr.; заявитель и патентообладатель Foster Wheeler USA Corporation – № 275259; заявл. 23.11.1988; опубл. 19.02.1991. 6 р.

68. Пат. 9212322 В2 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 21/003. Selective separation of heavy coker gas oil / Daniel B. Gillis.; заявитель и патентообладатель Foster Wheeler USA Corporation – № 13/834588; заявл. 15.03.2013; опубл. 15.12.2015. – 16 р.

69. Clarke, Robert. Impact of Feed Properties and Operating Parameters on Delayed Coker Petcoke Quality / Robert Clarke // Canada Coking Conference. – 2012. – 26 p.

70. Пат. 4929339 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Method for extended conditioning of delayed coke / John D. Elliott, Jr. Robert DeBiase; заявитель и патентообладатель Foster Wheeler USA Corporation – № 784950; заявл.07.10.1985; опубл. 29.05.1990. – 6 p.

71. Шакирзянова, Г.И. Замедленное коксование как эффективная технология углубления переработки нефти / Г.И. Шакирзянова, О.Ю. Сладовская, А.Г. Сладовский, А.С. Зимнякова, Н.С. Нигметзянов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20, № 14. – С. 75 – 78.

72. Хайрутдинов, И.Р. К вопросу расширения объемов переработки гудрона на АО «Танеко» / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, Т.С. Айнуллов, Р.Д. Ремпель, Э.Г. Теляшев // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23, № 1 – С. 39 – 45.

73. Валявин, Г.Г. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Р.Г. Габбасов; Т.И. Калимуллин // Территория нефтегаз. – 2011. - № 8. – С. 44 – 48.

74. Юсевич, А.И. Утилизация тяжелых нефтяных остатков на нефтеперерабатывающих заводах: анализ состояния проблемы / А.И. Юсевич; Е.И. Грушова, М.А. Тимошкина, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2008. - №1. – С. 52 – 57.

75. Капустин, В.М. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР / В.М. Капустин, С.Г. Кукес, Р.Г. Бертолусини. – М.: Химия, 1995. – 304 с.

76. Пат. 1084286 А, СССР. Способ получения кокса из тяжелого углеводородного сырья / Валявин Г.Г., Фрязинов В.В., Ежов Б.М., Седов П.С., Каракуц Ю.Н., Алексеев П.М., Запорин В.П. – № 2478204/23-26; заявл.20.04.1977; опубл. 07.04.1984. – 5 с.

77. Пат. 2075495 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ получения нефтяного кокса / Валявин Г.Г., Ветошкин Н.И., Запорин В.П., Гимаев Р.Н., Каракуц В.Н., Егоров И.В., Усманов Р.М., Сайфуллин Н.Р., Прокопюк С.Г., Теляшев Г.Г., Федотов В.Е.; заявитель и патентообладатель Институт проблем нефтепереработки Академии наук Республики Башкортостан. – № 95105937/04; заявл.17.04.1995; опубл. 20.03.1997. – 5 с.

78. Пат. 2209826 С1 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ получения нефтяного кокса / Валявин Г.Г., Запорин В.П., Валявин К.Г., Железников Н.А., Федоринов И.А., Морошкин Ю.Г., Адреев В.С.; заявитель и патентообладатель ГУП «Башгипронефтехим», «ВЕСТПОРТ ТРЕЙДИНГ ЮРОП ЛИМИТЕД». – № 2002120875/04; заявл.06.08.2002; опубл. 10.06.2003. – 6 с.

79. Пат. 2410409 С1 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ получения нефтяного кокса замедленным коксованием / Жуков В.Ю., Якунин В.И., Крылов В.А., Валявин Г.Г., Ветошкин Н.И.; заявитель и патентообладатель ООО «ЛУКОЙЛ - Пермнефтеоргсинтез». – № 2009130930/05; заявл.13.08.2009; опубл. 27.01.2011 Бюл. № 3. – 7 с.

80. Пат. 2448145 С1 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ замедленного коксования / Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В., Мамаев М.В., Бидило И.В., Валявин К.Г.; заявитель и патентообладатель ООО «Проминтех». – № 2010149133/05; заявл. 02.12.2010; опубл. 20.04.2012 Бюл. № 11. – 9 с.

81. Пат. 2562999 С1 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ замедленного коксования нефтяных остатков / Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В., Мансуров Т.Ф., Фазлутдинова Е.Н., Валявин К.Г.; заявитель и патентообладатель ООО «Информ - технология». – № 2014125781/05; заявл. 25.06.2014; опубл. 10.09.2015 Бюл. № 25. – 10 с.

82. Валявин, Г.Г. Разработка новой отечественной технологии замедленного коксования / Г.Г. Валявин, Ю.Н. Каракуц // Мир нефтепродуктов. – 2011. – № 10. – С. 16 – 21.

83. Пат. 2314333 С1 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ замедленного коксования / Валявин Г.Г., Ветошкин Н.И., Сухов С.В., Запорин В.П., Валявин К.Г., Капустин В.М., Маненков В.А., Глаголева О.Ф.; заявитель и патентообладатель ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности». – № 2006133714/04; заявл.21.09.2006; опубл. 10.01.2008 Бюл. №1. – 8 с.

84. Пат. 2515323 С2 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ замедленного коксования нефтяных остатков / Валявин Г.Г., Сухов С.В., Запорин В.П.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». – № 2012130380/05; заявл.17.07.2012; опубл. 27.01.2014 Бюл. №3. – 9 с.

85. Пат. 863617, СССР. Способ получения сырья для производства электродного кокса / Гимаев Р.Н., Рианов Р.Н., Махов А.Ф., Теляшев Г.Г., Усманов Р.М., Валявин Г.Г., Алексеев П.М.; – № 2867934/23-04; заявл. 11.01.1980; опубл. 15.09.1981 Бюл. № 34 – 3 с.

86. Пат. 1560543 А1, СССР. Способ получения игольчатого кокс / Губайдуллин В.З., Гимаев Р.Н., Махов А.Ф., Фасхутдинов Р.А., Валявин Г.Г., Запорин В.П., Данченко Ю.В., Султанов Т.Х.; заявитель и патентообладатель «Уфимский нефтяной институт» – № 4246907/31-26; заявл. 22.05.1987; опубл. 30.04.1990 Бюл. № 16 – 3 с.

87. Пат. 1673590 А1, СССР. Способ подготовки дистиллятного сырья для производства кокса / Валявин Г.Г., Губайдуллин В.З., Садыков Р.Х., Воронкин В.С., Губанов В.И., Данченко Ю.В., Султанов Т.Х., Алексеев П.М.; заявитель и патентообладатель «Уфимский нефтяной институт» – № 4635607/26; заявл. 06.12.1988; опубл. 30.08.1991 Бюл. № 32 – 2 с.

88. Пат. 1406144 А1, СССР. Способ получения нефтяного кокса / Фрязинов В.В., Гимаев Р.Н., Махов А.Ф., Усманов Р.М., Валявин Г.Г., Теляшев Г.Г., Алексеев П.М.; – № 3832240/23-26; заявл. 25.12.1984; опубл. 30.06.1988 Бюл. № 24 – 3 с.

89. Пат. 2451711 С1 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ замедленного коксования нефтяных остатков / Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В., Мамаев М.В, Бидило И.В., Валявин К.Г.; заявитель и патентообладатель ООО «Проминтех». – № 2011108436/05; заявл. 05.03.2011; опубл. 27.05.2012 Бюл. № 15. – 8 с.

90. Пат. 2355729 С1 Российской Федерации, МПК С 10 В 57/04. Добавка коксующая / Стуков М.И., Посохов М.Ю., Загайнов В.С., Литвин Е.М., Сухов С.В., Валявин Г.Г., Ветошкин Н.И., Запорин В.П., Мамаев М.В.; заявитель и патентообладатель ЗАО НПО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт». – № 2008107441/04; заявл.26.02.2008; опубл. 20.05.2009 Бюл. №14. – 5 с.

91. Пат. 2400518 С1 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ получения коксующей добавки замедленным коксованием / Валявин Г.Г., Ветошкин Н.И., Сухов С.В., Запорин В.П., Валявин К.Г., Мамаев М.В., Габбасов Р.Г., Бидило И.В., Хлыбов В.А., Загайнов В.С., Стуков М.И., Посохов М.Ю., Муниров А.Ю.; заявитель и патентообладатель ООО «РБА-Оптима». – № 2009113213/15 ; заявл.08.04.2009; опубл. 27.09.2010 Бюл. №27. – 5 с.

92. Пат. 2495078 С2 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ получения добавки модифицирующей коксующей замедленным коксованием нефтяных остатков (варианты) / Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В., Мамаев М.В., Бидило И.В., Валявин К.Г., Загайнов В.С., Стуков М.И., Габбасов Р.Г.; заявитель и патентообладатель ООО «ПРОМИНТЕХ». – № 2011142086/04 ; заявл.18.10.2010; опубл. 27.04.2013 Бюл. №23. – 12 с.

93. Пат. 2576429 С2 Российской Федерации, МПК С 10 В 55/00. Способ получения коксующей добавки замедленным коксованием (варианты) / Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В., Мамаев М.В, Бидило И.В., Валявин К.Г., Стуков М.И., Загайнов В.С., Мансуров Т.Ф.; заявитель и патентообладатель ООО «Проминтех». – № 2014105897/05; заявл. 19.02.2014; опубл. 27.08.2015 Бюл. № 24. – 14 с.

94. Тюренок, Д.М. Повышение эффективности установки замедленного коксования при низких отрицательных температурах окружающей среды / Д.М. Тюренок, В.С. Щетинин // Материалы 46-й научно-технической конференции студентов и аспирантов. ФГБОУ ВО «КнАГТУ», 2006. – С. 604 – 606.

95. Fah, Mohamed A. Fundamentals of petroleum refining: Department of Chemi, oil Engineering. Khaideya / Mohamed A. Fah IM, Taher A. Alsahhaf, Amal Elkilani – Kuwait.: Kuwait University, 2010. – 513 p.

96. Аллан, Д. Обзор нефтепереработки: взгляд за ворота НПЗ / Дэвид Аллан, Пол И. Дэвис // Нефтегазовое обозрения. – 2007. – С. 18 – 27.

97. Safiri, A. Effect of operating conditions and additives on the product yield and sulfur content in thermal cracking of a vacuum residue from the abadan refinery / A. Safiri, J. Ivakpour, F. Khorasheh // Energy and fuels. – 2015. – Т. 29, № 8. – P. 5452 – 5457.

98. Нефедов, Б.К. Современные технологии переработки нефтяных остатков / Б.К. Нефедов // Катализ в промышленности. – 2007. – № 4. – С. 31 – 37.

99. Zhu, H. Transformation of microstructure of coal-based and petroleum-based needle coke: effects of calcination temperature / H. Zhu, Y. Zhu, Y. Xu, C. Hu, S. Lai, L. Gao, X. Zhao // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. – 2021. – Т. 16. – № 5. – С. 2674.

100. Уахит, Н. Тепловой режим печи прокали нефтиного кокса и его влияние на качество продукта / Н. Уахит, А. Карманов, А. Сагындык // Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева. – 2024. – № 5 (134). – С. 495-503.

101. Самойлов, В.М. Определение эффективной температуры обработки углеродных материалов в высокотемпературных печах по параметрам спектроскопии комбинационного рассеяния образцов-свидетелей / В. М. Самойлов, А. В. Находнова, М. А. Осмова и др. // Перспективные материалы. – 2021. – № 1. – С. 67-84.

102. Wang, X. Effects of needle coke conductive additive on the performance of graphite/resin composite plates / X. Wang, Ch. Liu, L. Wu, Ya. Zou, Li. Yang // ChemistrySelect. – 2022. – T. 7. – № 1.

103. Speight, J. G. Thermal Cracking Processes / J.G. Speight // Heavy Oil Recovery and Upgrading. – Houston: Gulf Professional Publishing. – 2019. – P. 299-356.

104. Gong, X. Effects of the addition of coal tar pitch-based mesocarbon microbeads on the preparation of mesophase pitch / X. Gong, X. Liu, D. Liu // E3S Web of Conferences. – 2021. – V. 257. – P. 1-5.

105. Phiciato, P. Production of monodisperse spherical mesophase from coal tar pitch by solvent extraction / P. Phiciato, Yu.N. Thaha, N. Darsono, M. Huda // Carbon Letters. – 2023. – V. 33. – P. 1669-1677.

106. Mashio, T. Analysis of spinnable mesophase pitch in terms of lyotropic liquid crystalline solution / T. Mashio, T. Tomaru, H. Shimanoe, S.-J. Ha, Y.-P. Jeon, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, S.-H. Yoon // Carbon Letters. – 2023. – V. 33. – P. 713-726.

107. Xia, T. Chemistry of zipping reactions in mesoporous carbon consisting of minimally stacked graphene layers / T. Xia, T. Yoshii, K. Nomura, K. Wakabayashi, Zh.-Z. Pan, T. Ishii, H. Tanaka, T. Mashio, J. Miyawaki, T. Otomo, K. Ikeda, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, H. Nishihara // Chemical Science. – 2023. – V. 32. – P. 8448-8457.

108. Мухамедзянова А. А. Оценка возможности получения мезофазы при термообработке различных видов углеводородного сырья / А. А. Мухамедзянова, А. А. Хайбуллин, А. Ф. Ахметов, И. А. Ихсанов // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 5 (639). – С. 47-53.

109. Папин, А. В. Оценка влияния различных факторов на формирование мезофазы в каменноугольных пеках и их качественных характеристик / А. В. Папин, А. В. Неведров, Т. Г. Черкасова, И. В. Боброва // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2024. – № 5 (165). – С. 57-64.

110. Ахметов, М. М. Коксование в необогреваемых камерах УЗК – оптимальная технология получения изотропных коксов / М. М. Ахметов // Нефтепродукты. – 2018. – №3. – С.14–19.

111. Сафронова, Е. В. Исследование физико-механических свойств нефтяного кокса / Е.В. Сафронова, А.В. Спиридонов // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2022. – № 3. – С. 103-107.
112. Liu, He. Effects of decompressing carbonization on the preparation of needle coke from FCC decant oil / He. Liu, Sh. Jiao, W. Liu, B.W. Biney, F. Wang, K. Chen, A. Guo, Z. Wang // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2022. – Т. 162. – С. 105454.
113. Bertsch, M. Evaluation of impedance boundary conditions in ANSYS Fluent / Michael Bertsch. – Technische Universität München, 2017. – 69 с.
114. Liu, J. Effect of raw material composition on the structure of needle coke / J. Liu, X. M. Shi, L. W. Cui, X. Y. Fan, Ju. He. Shi, X. Xu, J. Y. Tian, Yu. Ch. Tian, J. X. Zheng, D. Li // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2021. – Т. 49. – № 4. – С. 546-553.
115. Тараканов, Г. В. Классификация технологических процессов переработки тяжелых углеводородных остатков / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова, И.В. Савенкова, А.Р. Рамазанова // Вестник АГТУ. – 2017. – № 1(63). – С. 50-55.
116. Галимова, Г. А. Состав, свойство, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Г.А. Галимова, Т.Н. Юсупова, Д. А. Ибрагимова, И. Р. Якупов // – Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 20. – С. 60-64.
117. Chen, X. Optimization of the carbonization process for the preparation high-grade needle coke based on the response surface method and microstructure analysis / X. Chen, Ch. Jiang, X. He, C. Zhang, Sh. Zhang, X. Ch. Lin, X. Lan // ACS Omega. – 2024. – Т. 9. – № 46. – С. 46349-46361.
118. Ахмедзянов, Р.Р. Технология замедленного коксования тяжёлых нефтяных остатков с вовлечением в процесс кубового остатка / Р.Р. Ахмедзянов, В. П. Запорин, С. В. Сухов, И.А. Шадрин // Нефтегазовое дело. – 2023. – № 6. – С. 193–207.

119. Доломатов, М. Ю. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова, Р.З. Бахтизин // Нефтехимия. – 2020. – Т 60. – № 1. – С. 20-25.

120. Осипенко, Д. Ф. Исследования по получению анизотропной структуры кокса с использованием в качестве сырья тяжелую смолу пиролиза / Д. Ф. Осипенко, В.П. Запорин // Fundamental science and technology. Сборник научных статей по материалам XVII Международной научнопрактической конференции. – Уфа: Изд. Научно-издательский центр Вестник науки. – 2025. – С. 40-43.

121. Патент RU № 2807875, МПК G01N 21/25. Способ оценки качества сырья для получения игольчатого кокса: № 2023111044, заявл. 28.04.2023, опубл. 22.11.2023. / В.П. Запорин, М.Ю. Доломатова, С.В. Сухов, Д.Ф. Осипенко, М.М. Доломатова. – 5 с.

122. Запорин, В. П. О влиянии гидродинамических условий при коксовании на структуру получаемого кокса / В. П. Запорин, Д. Ф. Осипенко, С.В. Сухов // Химия и технология топлив и масел. – 2023. – № 5. – С. 19-24.

123. Осипенко, Д.Ф. Усовершенствование технологии замедленного коксования по повышению выхода кокса / Д.Ф. Осипенко, А.И. Рудина, В.П. Запорин // Инновационные научные исследования: теория, методология, тенденции развития. Сборник научных статей по материалам XV Международной научнопрактической конференции. – Уфа: Изд. Научно издательский центр Вестник науки. – 2024. – С. 56-60.

124. Патент RU № 2786846, МПК C10B55/00. Способ получения нефтяного анизотропного кокса: Заявка № 2021129657, заявл. 11.10.2021, опубл. 26.12.2022. / В.П. Запорин, С.В. Сухов, М.Ю. Доломатов, Д.Ф. Осипенко, К.В. Федотов, А.В. Альт. – 8 с.

125. Халикова, Д.А. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов / Д.А. Халикова, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – С. 217 – 221.

126. Хайрутдинов, И.Р. Перспектива расширения сырьевой базы для получения игольчатого кокса / И.Р. Хайрудинов, А.А. Тихонов, М.М. Ахметов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т.8, № 3. – С. 103 – 111.

127. Кретинин, М.В. Влияние механотехнологических взаимодействий на работу установок замедленного коксования // Нефтеперерабатывающая промышленность: технологии, оборудование, материалы. На рубеже тысячелетия. – 1999. – № 12. – С. 22.

128. Кретинин, М.В. Механотехнологические аспекты производства нефтяного кокса / М.В. Кретинин. – Уфа.: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2009 – 328 с.

129. Харитонова, О.С. Моделирование установки замедленного коксования в программе MatLab / О.С. Харитонова, В.В. Бронская, О.В Зиннурова, А.А. Фирсин // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Управление, вычислительная техника и информатика. – 2024. – № 2. – С. 29-37.

130. Сергеев, М.В. Усовершенствование кубовой части колонны предфракционирования установки замедленного коксования / М.В. Сергеев, В.С. Щетинин // Современные материалы, техника и технологии. – 2018. – № 4 (19). – С. 71-76.

131. Камешков, А.В. Экстракционная очистка тяжелого газойля замедленного коксования с использованием экстракционной системы n-метилпирролидон – гептан / А.В. Камешков, А.А. Гайле, М. Ахмад, В.С. Карнаух, Д.С. Акамов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2023. – № 64 (90). – С. 13-17.

132. Кизимов, А.Д. Результаты исследований по получению углеродного сорбента на основе нефтяного кокса и гудрона / А.Д. Кизимов, П.В. Кугатов // Вестник науки. – 2025. – № 5 (86). – С. 1003-1009.

133. Бажин, В.Ю. Современные способы обессеривания высокосернистых нефтяных коксов для применения в углеграфитовых материалах / В.Ю. Бажин, Б.Э. Матыльский // Вестник ИрГТУ. – 2025. – №2. – С. 271-284.

134. Криницин, П.Г. Диагностика конвейерного оборудования с применением нейросетевых алгоритмов / П.Г. Криницин, С.В. Ченцов // Научный результат. Информационные технологии. – 2025. – № 2. – С. 84-92.
135. Ахмадова, Х.Х. Достижения грозненской нефтепереработки: первые в мире, в Российской империи и СССР (обзор к 130-летию становления грозненской нефтеперерабатывающей промышленности) / Х.Х. Ахмадова, С.С. Евсеев, И.А. Макаров // НефтеГазоХимия. – 2025. – № 1-2. – С. 25-32.
136. Яркий, Я.В. Основные опасности и отказы оборудования на нефтеперерабатывающем заводе / Я.В. Яркий // Вестник науки. – 2025. – № 1(82). – С. 1521-1526.
137. Якуничкин, К.Н. Характеристика нефтегазового комплекса Республики Татарстан / К.Н. Якуничкин, М.А. Троянская // Мировая наука. – 2025. – № 8 (101). – С. 94-100.
138. Stewart, Coby W. Coke drum design / Aaron M Stryk, Lee Presley // PTQ Q3. – 2006. – 6 p.
139. Басов, К.А. ANSYS. Справочник пользователя / К.А. Басов. – Москва: ДМК Пресс, 2022. – 794 с.
140. ANSYS, Inc. Ansys Fluent User's Guide. Release 2023 R2 / ANSYS, Inc. – Canonsburg, PA, USA, 2023.
141. Мугаммад, А. Анализ методом конечных элементов. Теория и применение с помощью ANSYS / А. Мугаммад, Х. Дин. – Москва: Техносфера, 2019. – 496 с.
142. Lee, H. Finite Element Simulations with ANSYS Workbench 2023: Theory, Applications, Case Studies / H. Lee. – Mission, KS: SDC Publications, 2023. – 620 p.
143. Рыжков, С.М. Моделирование тепломассообмена и гидродинамики в ANSYS CFX и Fluent / С.М. Рыжков, Е.В. Ткаченко. – Москва: ДМК Пресс, 2021. – 352 с.
144. Madenci, E. The Finite Element Method and Applications in Engineering Using ANSYS® / E. Madenci, I. Guven. – 3rd ed. – Springer, 2023. – 678 p.

145. Панарин, А.С. Инженерные расчеты в ANSYS Workbench / А.С. Панарин, В.В. Гашков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2022. – 168 с.
146. Абди, Х. Анализ главных компонент / Абди, Х., Вильямс, Л.Дж. // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics. – 2010. – Т. 2, № 4. – С. 433–459.
147. Мелгарехо, Л.М. Проецирование в латентных структурах (PLS) для химиков: пошаговое руководство / Л.М. Мелгарехо // Microchemical Journal. – 2023. – Т. 193.
148. Wold, S. PLS-регрессия: базовый инструмент хемометрики / Wold, S., Sjöström, M., Eriksson, L. // Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2001. – Т. 58, № 2. – С. 109–130.
149. Виви, У. Основы многомерного анализа: от PCA до PLS-DA / Виви, У. // Nature Methods. – 2023. – Т. 20, № 1. – С. 15–18.
150. Волощук, А.А. Проблемы технологии замедленного коксования / А.А. Волощук // Вестник магистратуры. – 2018. – № 1-3. – С. 18 – 20.
151. Bansal, Bharat B. Encyclopaedia of hydrocarbons: thermal conversion processes / Bharat B. Bansal, Joseph A. Fruchtbaum, Aldrich H. Northup, Rao Uppala – Roma: Istituto della enciclopedia Italiana, 2006. – 929 p.
152. Penso, J. A. Understanding Failure Mechanisms to Improve Reliability of Coke Drum / J.A. Penso, Y.M. Lattarulo, A.J. Seijas, J. Torres, D. Howden, C.L. Tsai // PVP (Am. Soc. Mech. Eng.). – 1999. – № 395. – P. 243 – 253.
153. Oka, M. Study On The Effects Of Switching Temperature On The Thermal Fatigue Life Of The Shell-To-Skirt Junction Of Coke Drum. / M. Oka // Journal of Pressure Vessel Technology-Transactions of ASME. – 2011. – № 6. – P. 133.
154. Sasaki, Y. Study on Skirt-to-Shell Attachment of Coke Drum by Evaluation of Fatigue Strength of Weld Metal / Y. Sasaki, S. Niimoto // Proceedings of ASME Pressure Vessels and Piping Conference. – 2012. – № 214. – P. 204 – 221.

155. Li, Z. Safe Life Estimation of Coke Drum in Service Environment / Z. Li, X. Zhou, W. Xu, L. Fenkun // *Journal of Pressure Vessel Technology*. – 2012. – № 217. – P. 147 – 153.
156. Ramos, A. Mechanical Integrity Evaluation of Delayed Coke Drums / A. Ramos, C. Rios, J. Vargas // *Fitness for Adverse Environments in Petroleum and Power Equipment*. – 1997. – № 359. – P. 17 – 24.
157. Ramos, A. Delayed Coke Drum Assessment Using Field Measurements and FEM / A. Ramos, C. Rios // *Analysis and Design of Composite, Process, and Power Piping and Vessels*. – 1999. – № 368. – P. 214 – 219.
158. Ramos, A. Fatigue Life Prediction of Delayed Coke Drums / A. Ramos, C. Rios, J.A.R. Vargas // *Vision Technological*. – 1999. – № 6. – P. 93 – 100.
159. Ju, F. Global and Local Elastic-Plastic Stress Analysis of Coke Drum under Thermal-Mechanical Loadings / F. Ju, J. Aumuller, Z. Xia, P. Du Plessis // *Pressure Vessel Technological*. – 2010. – № 133. – P. 104 – 119.
160. Миннихметов, А.А. Деформирование реактора установки замедленного коксования / А.А. Миннихметов, В.А. Гафарова // *Вестник молодого ученого УГНТУ*. – 2015. - № 3. – С. 54 – 63.
161. Хайрутдинов, И.Р. Выбор оборудования для получения и обработки кокса на установках замедленного коксования / А.А. Тихонов, И.Р. Хайрутдинов, Э.Г. Теляшев // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2013. - № 3. – С. 40 – 47.
162. Седов, А.В. Усовершенствование конструкции гидрорезака для установки замедленного коксования / А.В. Седов // *Научно – технические и инженерные разработки: основные решения современных экологических проблем*. – 2017. – С. 162 – 164.
163. Попков В.Ф. Влияние времени пребывания сырья в необогреваемом реакторе на качество нефтяного кокса / Попков В.Ф., Кретинин М.В., Зарипов Н.Н. // *Нефтегазовое дело*. – 2006. – Т.4. – № 1. – С. 225 – 229.

164. Рахматуллин И.Р. Анализ конструкции ввода сырья в коксовую камеру установки замедленного коксования / И.Р. Рахматуллин, Д.С. Брынов, В.В. Соколова // Технологии нефти и газа. – 2020. – № 5. – С. 55-59.

165. Рахматуллин И.Р. Анализ конструкции коксовых камер установки замедленного коксования / И.Р. Рахматуллин, В.В. Соколова // Технологии нефти и газа. – 2021. – № 5. – С. 42-47.

166. Rakhmatullin I.R. Development of a Method for Predicting the Quality of Petroleum Coke / I.R. Rakhmatullin, D.M. Sidenev, A.F. Akhmetov, A.R. Gaysina // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – Vol. 58. – P. 439 – 443.

167. Rakhmatullin I.R. Calculations for Coking Chamber Designs with Various Feedstock Charging Methods / I.R. Rakhmatullin, V.V. Sokolova // Chemical and Petroleum engineering. – 2021. – Vol. 56. – P. 699 – 704.

168. Левашов Д.А. Разработка системы мониторинга работы существующих коксовых камер / Д.А. Левашов, И.Р. Рахматуллин // Актуальные проблемы науки и техники: материалы XV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов. – Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2022. – Т.1. – С. 144-146.

169. Heniford, Richard. ThruPlus coke drum dual-feed inlet technology / Richard Heniford, Mike Spalding // American Fuel & Petrochemical Manufacturers, 2018. – P. 9, 12.

170. Пат. 8545680 B2 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 G 9/14. Center feed system / Ruben F. Lah, Gary Larsen; заявитель и патентообладатель Curtiss-Wright Flow Control Corporation – № 12/703644; заявл.10.02.2010; опубл. 01.10.2013. – 23 p.

171. Пат. 4726109 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 B 43/02. Coker inlet design to minimize publication classification effects of impingement / Jay T. Axness, Chithranjan Nadarajah, Ramesh Gandhi, Michell J. Moloney, David S. Sinclair f; заявитель и патентообладатель Foster Wheeler USA Corporation – № 917443; заявл.09.10.1986; опубл. 23.02.1988. – 13 p.

172. Clark, Sonny. Delayed Coking Is There Anything New? / Sonny Clark // Flowserve Conference, 2018. – 37 p.

173. Пат. 7736470 B2 Соединенные штаты Америки, CPC C 10 B 57/04. Coker feed method and apparatus / Te-Hung Chen, Christopher P. Eppig, Timothy M. Healy, Scott F. Massenzio, Robert W. Mosley, Rutton D. Patel; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Research and Engineering Company – № 11/716634; заявл.12.03.2007; опубл. 15.06.2010. – 13 p.

174. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022618106 Российская Федерация. Цифровая система мониторинга технического состояния коксовых камер установок замедленного коксования: № 2022616433: заявлено 05.04.2022: опубликовано 28.04.2022 / Рахматуллин И.Р., Сиденев Д.М., Левашов Д.А.; правообладатели Рахматуллин И.Р., Сиденев Д.М., Левашов Д.А. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.

175. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617944 Российская Федерация. Программа по подбору оптимальных рабочих параметров для производства нефтяного кокса необходимого качества на установках замедленного коксования: № 2022616954: заявлено 11.04.2022: опубликовано 27.04.2022 / Рахматуллин И.Р., Сиденев Д.М., Левашов Д.А.; правообладатели Рахматуллин И.Р., Сиденев Д.М., Левашов Д.А. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ.

176. Пластифицированные полимерно-битумные вяжущие, полученные на основе неокисленного остаточного нефтяного сырья / Ахметзянов Р.Р., Кемалов А.Ф. // Полимерные материалы и технологии. – 2025. – Т.11. – № 2. – С. 43-50.

177. Исследование свойств полимерно-битумных вяжущих на основе неокисленного остаточного нефтяного сырья по методу performance grade / Ахметзянов Р.Р., Кемалов А.Ф., Додоев К.И., Кемалов Р.А. // Вестник технологического университета. – 2025. – Т.28. – № 3. – С. 5-11.

178. Каталитическое обогащение тяжелых нефтяных остатков для получения неокисленных битумов дорожного назначения / Алмохамад А.М., Кемалов

Р.А., Кемалов А.Ф. // Вестник технологического университета. – 2024. – Т.27. – № 5. – С. 10-14.

179. Molecular basis of asphaltene stability / Okhotnikova E.S., Ganeeva YU.M., Barskaya E.E., Fazylzyanova G.R., Yusupova T.N., Morozov V.I., Ivanov D.S. // Petroleum chemistry. – 2024. – Т.64. – № 5. – С. 570-579

180. Нефтяной кокс и его нецелевые фракции в производстве стабилизирующей добавки для щебеночно-мастичного асфальтобетона / Брызгалов Н.И., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. // Технологии нефти и газа. – 2023. – № 4 (147). – С. 13-19.

181. Метод рентгеновской компьютерной томографии в исследовании особенностей структурообразования щебеночно-мастичного асфальтобетона с использованием нефтяного кокса в качестве компонента стабилизирующей добавки / Брызгалов Н.И., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. // Технологии нефти и газа. – 2023. – № 5 (148). – С. 22-26.

182. Исследование реологических свойств полимерно-битумных вяжущих / Брызгалов Н.И., Ахметзянов Р.Р. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2023. – № 5. – С. 6-11.

183. Устойчивость полимерно-битумных вяжущих к термической деструкции / Брызгалов Н.И., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Хаматгалимов А.Р. // Вестник технологического университета. – 2023. – Т.26. – № 11. – С. 119-125.

184. Влияние адгезионных присадок на старение окисленного битума дорожного назначения / Мухаматдинов И.И., Фахретдинов П.С., Кемалов А.Ф., Галимуллин И.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т.29. – № 6. – С. 683-690.

185. Влияние структурно-группового состава асфальтенов на технологические свойства битумов / Фазылзянова Г.Р., Охотникова Е.С., Юсупова Т.Н., Ганеева Ю.М. // Вестник технологического университета. – 2021. – Т.24. – № 2. – С. 70-73.

186. Применение коксов различной структуры и свойств в качестве наполнителей для углеродных материалов / Бехелева Ю.В., Капустин В.М.,

Федюшкина А.Г., Сидорова Е.В., Пономарева Д.В., Тимощук Е.И. // Мир нефтепродуктов. – 2025. – № 3. – С. 14-22.

187. Снижение коксообразования на установках висбрекинга гудрона при введении пассиватора / Вострикова Ю.В., Гершун А.В., Капустин В.М., Чередниченко К.А. // Мир нефтепродуктов. – 2023. – № 1. – С. 12-18.

188. Исследование процесса коксообразования при введении специализированных добавок на установках висбрекинга гудрона / Вострикова Ю.В., Гершун А.В., Орлов Ф.С., Капустин В.М. // Мир нефтепродуктов. – 2022. – № 3. – С. 6-11.

189. Окислительная десульфуризация нефтяного кокса / Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Капустин В.М. // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 9. – С. 1111-1117.

190. Кучкина В.О. Перспективы выработки игольчатого кокса на отечественных НПЗ / В.О. Кучкина, И.Р. Рахматуллин, Н.А. Савельев // Материалы Международной научно-практической конференция им. Д.И. Менделеева, посвященной 15-летию Института промышленных технологий и инжиниринга. – Тюмень: ТИУ, 2024. – Т.1. – С. 144-145.