

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Бикбулатова Алина Махмутовна

**ЭТАПЫ СТАНОВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ
ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА
МЕТОДОМ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ
(НА ПРИМЕРЕ НОВО-УФИМСКОГО НПЗ)**

Специальности
02.00.13 – Нефтехимия
07.00.10 – История науки и техники

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Соискатель:

_____ А.М. Бикбулатова

Научный руководитель
доктор технических наук
профессор И.Р. Кузеев

Научный консультант
доктор химических наук
профессор Э.М. Мовсум-заде

Уфа 2002

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ	3
1. ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ (ЗК)	7
1.1. Обоснование необходимости разработки процесса ЗК	7
1.2. Классификация разновидностей УЗК и основного оборудования	10
2. ИСТОРИЯ СТАНОВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА	23
3. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫРЬЯ И КОКСА НА ПРИМЕРЕ ЗАВОДОВ НУНПЗ, ВНПЗ, ГНПЗ	34
4. НЕДОСТАТКИ, ВЫЯВИВШИЕСЯ В ПЕРИОД СТАНОВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА	53
5. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА МЕТОДОМ ЗК	58
5.1. Теория о параллельно-последовательных реакциях уплотнения последовательного образования смол, асфальтенов, карбенов и карбоидов	62
5.2. Теория З.И. Сюняева о сложных структурных единицах (ССЕ)	68
5.3. Теория Ф.Г. Унгера о парамагнитных структурах	71
5.4. Теория уфимских ученых о фрактальности парамагнитных образований и гипотеза иерархических уровней роста дисперсной фазы	75
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	88
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	90

ВВЕДЕНИЕ

Принцип развития и историзма требует изучения научной проблемы в динамике, в движении и развитии, так как по заключениям ученых любая теория содержит в себе моменты прошлых теорий, осознает свою неполноту и оценивается как момент будущей теории. По этому поводу В.И. Вернадский заметил, что научная дисциплина переписывает свою историю с каждым крупным открытием. Таким образом, по мере развития научного обоснования информационная картина исследуемого направления становится все полнее.

Вопрос коксообразования в нашей стране, наиболее максимальное развитие получил в 1950-1960-х гг., когда возникла необходимость более глубокого и более детального изучения процесса получения высококачественного кокса. Особенностью можно назвать ту деталь, что научные исследования механизмов коксообразования в 1950-1970-е гг. велись отечественными учеными без поддержки зарубежных коллег. Задача по усовершенствованию процесса коксования была достаточно объемной и включала такие направления как, разработка технологии производства нефтяного кокса заданного качества из тяжелых высокосернистых нефтей, создание и усовершенствование специализированного оборудования, изучение свойств кокса и условий для его производства, а также изучение сырья коксования и другие вопросы.

Большое количество установок замедленного коксования построенных за рубежом (США, Канада), а также наличие в этих странах большого количества высококачественных видов нефти оказало значительное влияние на характер изучения и модернизацию промышленного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования за рубежом и в СССР. За рубежом не были заинтересованы в более глубоких исследованиях механизма процесса образования нефтяного кокса, так как, имея в наличии множество установок коксования, работающих на высококачественной нефти, имели в избытке крупнокусковой кокс. Крупнокусовые фракции кокса отправляли на

переработку в электродную или алюминиевую промышленность, где он использовался по назначению, а мелкие куски кокса, которые, как выяснилось, содержали основное количество летучих компонентов, отправляли на сжигание на теплоэлектростанции, где использовали для получения электроэнергии или пара.

Середина 1960-х годов охарактеризовалась для страны (СССР) исследовательским периодом в истории отечественного коксования. Начиная с этого времени, было проведено большое количество исследований. Помимо вопросов технического и технологического модернизирования установок, детально изучался вопрос качества кокса, используемого сырья коксования, и в частности, вопрос сернистого сырья. За весь период, с 1950-х по 1990-е гг., по стране сложилось и получило признание несколько школ коксовиков, в том числе и уфимская, сосредоточившая наибольшее количество ученых, внесших свой вклад в развитие отрасли.

В работе использованы архивные материалы ОАО НУНПЗ, БашНИИ НП, ООО ИЦН «ИНТЭКО».

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Нефтегазовый комплекс выполняет незаменимую роль в обеспечении жизнедеятельности современного человека, а также в развитии регионов и страны в целом. На сегодняшний день продолжается активное использование нефти, газа и продуктов их переработки, как первичных, так и вторичных. Такие продукты, как асфальты, битумы, кокс и другие, активно используются в строительной, металлургической промышленности.

Одним из важных вторичных продуктов нефтепереработки является кокс, который крайне необходим для металлургической промышленности, поэтому развитие процессов получения кокса, в том числе и методом замедленного коксования, привлекает внимание исследователей. Характерной особенностью процесса замедленного коксования (ЗК) является возможность переработки различных заводских остатков в качестве сырьевых смесей и получение в качестве товарного продукта кокса и котельного топлива заданного качества.

Интерес представляют постепенно расширяющееся научное обоснование процесса, модернизация установок замедленного коксования (УЗК), исследования в области технологии производства кокса замедленным коксованием.

Значимость исследований процессов получения нефтяных коксов объясняется ростом производства высоколегированных сталей, цветных металлов, электроэнергии, развитием атомно-энергетического комплекса и других отраслей техники, в которых используется нефтяной кокс, поэтому изучение данной проблемы является важным и актуальным в настоящий период.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью данной работы явилось изучение в историческом плане возникновения, становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования.

ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

- проанализировать период освоения первой УЗК в г. Уфе (1956 г.), а также установки Волгограда, Гурьева, Ферганы;
- выявить недостатки в работе установок, установить технологические и технические изменения, вносимые при освоении вновь осваиваемых установок на основе сравнительного изучения этих предприятий;
- представить научные теории, дающие объяснение механизмам трансформации сырья в процессе ЗК, выдвинутые в период 1950-1990-х гг. по мере их появления;
- изучить и проанализировать используемое сырье и производимые коксы на УЗК НУНПЗ, ВНПЗ и ГНПЗ в период 1950 – 1970-х гг.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

Впервые осуществлен исторический анализ состояния отечественного производства кокса методом ЗК в период освоения производства (на примере НУНПЗ).

Впервые в хронологической последовательности представлены основные научные гипотезы по вопросу производства кокса методом ЗК в период 1950-1990-х гг.

Впервые описана история возникновения производства кокса методом ЗК в городе Уфе на НУНПЗ.

1. ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ ПРОЦЕССА ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ (ЗК)

1.1. Обоснование необходимости освоения процесса ЗК

Необходимость усиленного освоения метода замедленного коксования в СССР была вызвана причиной разворачивания в СССР в 1950-1960 гг. крупномасштабной кампании по производству нефтяного кокса.

Большой спрос на нефтяной кокс объяснялся, прежде всего, быстрым ростом производства высоколегированных сталей [26-28, 41, 44, 86], цветных металлов, электроэнергии, а также развитием реактивной техники, аппаратостроения (с использованием углеграфитовых материалов), атомной энергетики, и т.д.

Согласно предварительным исследованиям считалось, что именно использование метода замедленного коксования нефтяных остатков позволит обеспечить электродную, сталелитейную и другие отрасли промышленности нефтяным коксом в больших количествах. Исследования того периода можно обозначить двумя направлениями: освоение технологической схемы процесса с целью промышленного внедрения и исследование тяжелых остатков нефтей, предполагаемых в качестве сырья процесса непрерывного коксования.

В 1950-х гг. в нашей стране не было программы получения кокса методом ЗК, отсутствовал опыт в осваиваемом направлении коксования, не было каких-либо серьезных научных проработок по этой теме, однако была необходимость в увеличении объемов производства кокса заданного качества, в уменьшении затрат на методы производства, а также в усовершенствовании и модернизации производства (с точки зрения обслуживающего персонала).

Для реализации поставленных задач была развернута серьезная научная деятельность. Головным предприятием, ведущим исследования в данной области явился Институт Проблем Нефтехимической Переработки Академии Наук Республики Башкортостан (ИП НХП АН РБ), ранее именовавшийся

БашНИИ НП. Группы технологов этого института занимались проблемами коксового производства, изучали сам процесс получения нефтяного кокса.

Среди отечественных специалистов стоявших у истоков изучения процесса производства нефтяного кокса методом ЗК можно выделить А.Ф. Красюкова, С.И. Слуцкую, З.И. Сюняева, Е.В. Смидович, Ф.Г. Унгера, Р.Н. Гимаева, М.М. Ахметова, Г.Г. Валявина, С.А. Ахметова. Специалисты более позднего периода это М.В. Кретинин, И.Б. Грудников, Р.З. Магарил, И.Р. Кузеев и многие другие.

Можно выделить некоторые знаменательные даты в истории отечественного коксования.

– 1926 год упоминается в литературных источниках как начало промышленного производства нефтяного кокса в СССР [42]. Процесс коксования тяжелых нефтяных остатков определился как технически целесообразный и экономически выгодный, способствовавший углублению переработки нефти. Кроме кокса, при этом получают газы для нефтехимии, дистиллятные фракции для каталитических процессов и для получения моторных и газотурбинных топлив. Промышленное коксование тяжелых нефтяных остатков производили в металлических горизонтальных кубах периодического действия (рис. 1.1) производительностью по сырью 30-50 т/сутки. Коксованию подвергали крекинг-остаток, пиролизные смолы.

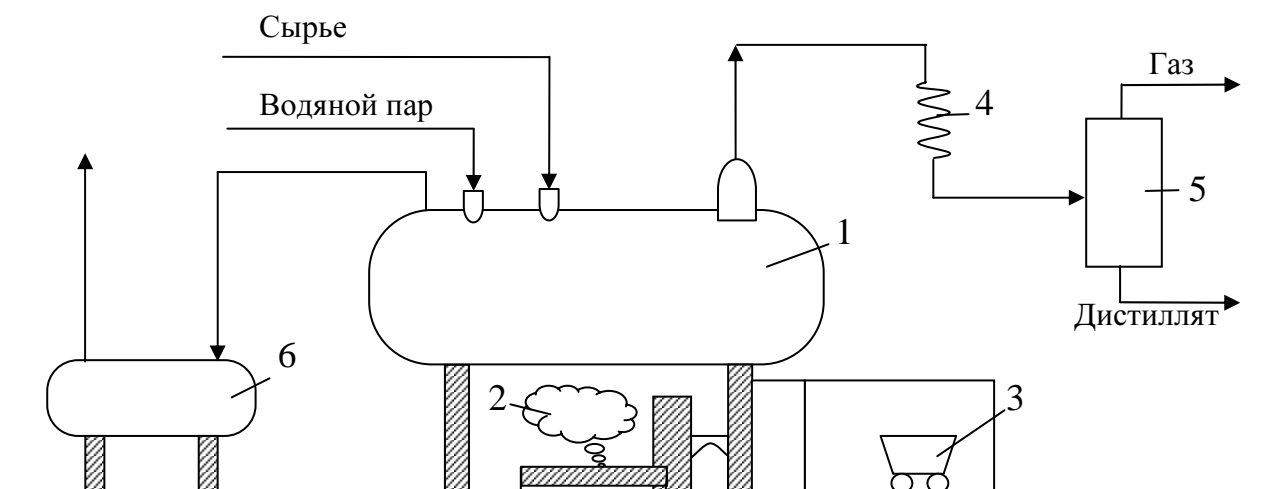


Рис. 1.1. Схема установки коксования с горизонтальным кубом

1 - коксовый куб; 2 - топка; 3 - разгрузочная площадка; 4 - конденсатор-холодильник;

5 – газосепаратор; 6 – бачок для парафинистых выделений

В 1926 году общая годовая выработка нефтяного малозольного кокса составила несколько тысяч тонн. К 1941 году выработка продукта возросла по сравнению с 1932 годом примерно в 4 раза [42]. Основное количество его предназначалось для изготовления прессованных обожженных анодов, необходимых для электрохимического получения алюминия на базе электроэнергии Волховской гидроэлектростанции. Помимо этого, кокс использовали в производстве металлографитных и углеграфитных изделий.

– 1947 год, - начали разрабатывать новую технологию процесса коксования – непрерывного: коксование в кипящем слое или термоконтактное коксование на порошкообразном теплоносителе, и контактное коксование в движущемся слое на гранулированном теплоносителе. Одновременно с этим началась разработка полунепрерывного процесса коксования, получившего название замедленного коксования. Более широкое распространение этого процесса в промышленности объясняется рядом факторов, основными из которых являются следующие: возможность квалифицированного использования мелких и крупных фракций кокса в цветной металлургии и в некоторых других отраслях промышленности, потребляющих углеродистое сырье; высокая производительность установок (при расчете на свежее сырье); гибкость и устойчивость работы установок с использованием в качестве сырья остатков первичного и вторичного происхождения при достаточно больших колебаниях их качества; длительный межремонтный пробег установок (от 1 до 12 месяцев) и высокая эффективность использования рабочего времени; возможность получения большого количества средних дистиллятов (фракция 200-500⁰ С), пригодных для дальнейшей квалифицированной переработки [76].

– 1956 год, - введение в действие первой УЗК. С 1956 года в нефтепереработке, в промышленном значении, начали применять процесс замедленного коксования в вертикальных не обогреваемых реакторах. Производительность по сырью таких установок полунепрерывного действия составляет 1000-1500 т/сутки, т.е. одна установка с 2-3 реакторами равноценна батарее в 40-60 горизонтальных обогреваемых кубов [42];

– середина 1960-1980-х гг. - период исследований; активный научный поиск в направлении изучения закономерностей механизма коксообразования, выявление особенностей процесса, использование новых знаний в модернизации производства.

– 1990-е гг. – период застоя в области научных исследований и в области развития промышленного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования.

Несмотря на попытки освоения учеными технологии коксования, в конце 1940-х годов, основным препятствием для широкого распространения этого производства в промышленности вплоть до 1956 года являлось отсутствие достаточно совершенной и экономически приемлемой технологии процесса. Схема замедленного коксования нефтяных остатков, принятая в промышленности, явилась аналогом используемой в зарубежных странах (Канада, США). Основное отличие заключалось в следующем: вместо двух реакторов на первой установке было установлено три реактора. Многие изменения, в том числе технологические, конструкционные были внесены в технологическую схему установки уже после внедрения и освоения в промышленности первых УЗК. Была выявлена зависимость между взаимодействием механических и технологических факторов, которая оказывает решающее влияние на производительность установок, качество кокса, материалоемкость и эксплуатационные затраты [43].

Причиной постоянного усовершенствования технологии являлась неудовлетворительная работа первых УЗК, в частности, нестабильное производство кокса заданного качества и невозможность обеспечения производства кокса на установках ЗК в объеме проектной мощности.

1.2. Классификация разновидностей УЗК и основного оборудования

На отечественных нефтеперерабатывающих предприятиях эксплуатируются одноблочные, двухблочные установки коксования (каждый

блок, соответственно, состоит из двух или трех реакторов) нескольких типов [60]. Компоновка, проектирование установок произведены по проектам институтов "Гипронефтезаводы" и "ВНИПИнефть". Установки ЗК принято классифицировать исходя из их производительности по выходу конечного продукта.

Пример принципиальной технологической схемы одноблочной установки с тремя реакционными камерами приведен на рис. 1.2. Эта схема является схемой первой УЗК на НУНПЗ. В табл. 1.1 приведен средний технологический режим установки 21-10/300 НУНПЗ, в табл. 1.2 – данные о полученных продуктах, в табл. 1.3 – данные о работе оборудования.

Действие установки заключается в следующем принципе: первичное сырье (гудрон или крекинг-остаток) нагревается в конвекционной камере печи 2 до 370-390 °С и поступает на каскадные тарелки ректификационной колонны 4, стекая по которым, вступает в контакт с поднимающимися навстречу парами, идущими из работающей реакционной камеры и имеющими температуру 430-450 °С. В результате массообмена тяжелая часть паров конденсируется и вместе с сырьем образует в нижней части колонны вторичное сырье с температурой 380-400 °С. С низа ректификационной колонны вторичное сырье прокачивается через реакционный змеевик нагревательной печи и с температурой 485-500 °С направляется в реакционную камеру. Температура вторичного сырья на входе в реактор на 10-15 °С ниже, что связано с потерями тепла в трансферном трубопроводе и переключающей арматуре [60].

Двухблочные УЗК авторы [61] подразделяют на четыре типа.

1. Установки первого типа оснащены реакционными камерами внутренним диаметром 4,6 м и нагревательными печами шатрового типа, переделанными в процессе эксплуатации на двухпоточные по вторичному сырью. Принципиальная технологическая схема такой установки показана на рис. 1.3. На установке имеются узлы абсорбции и стабилизации бензина, предусмотрено также получение керосина, газойля, печного топлива, тепло которых используется для нагрева турбулизатора. Четыре камеры работают

попарно, независимо друг от друга, поэтому каждую пару камер можно отключить на ремонт, не останавливая всей установки. [155-157].

2. Установки второго типа 21-10/3М имеют аналогичную схему, но они оснащены реакционными камерами диаметром 5,5 м. Для этих установок характерно использование прямогонных нефтяных остатков с добавлением высокоароматизированных компонентов (ароматизация сырья коксования способствует увеличению продолжительности работы установок, повышению выхода и улучшению качества кокса) [85, 34, 77].

3. В период 1975-1980-х гг. на ряде НПЗ были введены в промышленную эксплуатацию двухблочные УЗК типа 21-10/6 (6М). На подобных установках применяется высокоэффективное оборудование: реакционные камеры из легированной стали диаметром 5,5 м, высотой 27,6 м, (работающие под давлением до 0,6 МПа); трубчатые печи ПГ15ПО2 объемно-настильного пламени (для нагрева первичного сырья и теплоносителя) и ПГ18П вертикально-факельные (для нагрева вторичного сырья) с подовым расположением форсунок; четырехходовые (типа К4К-150-64) и проходные (типа КППК-150-64) краны увеличенного сечения. Три радиоактивных уровнемера, установленные по высоте реактора, служат для регистрации уровня раздела фаз "кокс - пена"[60]. Использование уровнемеров позволяет достигать максимального использования полезного объема коксовой камеры.

Принципиальная технологическая схема УЗК 21-10/6 показана на рис. 1.4.

Повышению эффективности работы установки способствует также применение в качестве конденсаторов аппаратов воздушного охлаждения и глубокая утилизация тепла отходящих потоков. Снижение температуры нагрева вторичного сырья и возможность уменьшения отложений кокса в трубах реакционных змеевиков достигается за счет нагрева до 515 °С в отдельном змеевике печи первичного сырья (тяжелый газойль коксования), также становится возможным внести дополнительное количество тепла в реактор. В реакционные змеевики печей подается турбулизатор и моющая присадка, что увеличивает продолжительность непрерывной работы печных агрегатов. С

целью снижения и подавления пенообразования коксующегося сырья в верхнюю зону камер вводится антипенная присадка. Отложение кокса в шлемовых линиях камер предотвращается подачей в них охлажденного газойля коксования. Усовершенствована и схема улавливания продуктов прогрева камер, пропаривания и охлаждения кокса.

4. На рисунке 1.5 представлена установка мощностью 1,5 млн. т сырья в год [76]. Кроме усовершенствований, внедренных на ранее построенных УЗК, на этой установке предусмотрены: аксиальный ввод сырья в реакционные камеры, коксоудаляющие гидравлические комплексы с дистанционным переключением гидравлических резаков, электроприводные переключающие и проходные краны на трансферных трубопроводах, механизация всех трудоемких процессов, склад кокса напольного типа и проведен ряд других мероприятий, обеспечивающих повышение эффективности процесса производства кокса. Реакционные камеры имеют диаметр 7 м, высоту 29,3 м.

Оборудование установок коксования, а точнее сказать его модификация и техническая эффективность, отражают специфику данного производства и влияют на успешную работу установок и качество продукции. Особое внимание при проектировании УЗК уделяют конструкции печи и реакционных камер, от стабильной работы которых в значительной степени зависит длительность пробегов установки в целом [76].

Реакционные камеры работают по схеме [60]: разогрев → реакция коксообразования → пропаривание и охлаждение → извлечение кокса. Реакционную камеру, из которой извлечен кокс, закрывают, опрессовывают и прогревают вначале острым водяным паром, а затем парами из работающей реакционной камеры. На режим коксования реактор переключают при температуре его разогрева не ниже 360°C с помощью специального пятиходового поворотного крана. Несконденсировавшиеся в нижней части ректификационной колонны пары поступают вверх, где происходит их фракционирование и образуются газ и дистилляты коксования: бензин и керосино-газойлевая фракция. Конденсат водяного пара используется в качестве

турбулизатора вторичного сырья, а газ после компримирования поступает в заводскую топливную сеть. Реакционные камеры описанной выше одноблочной УЗК имеют внутренний диаметр 5 м и высоту 26,3 м [60].

Разнообразное оборудование, которым оснащены установки по производству нефтяного кокса, авторы [60] объединяют по назначению в следующие группы.

1. Технологическое оборудование, с помощью которого осуществляются процессы коксования и прокаливания кокса. Сюда входят трубчатые печи, колонная и теплообменная аппаратура, кубы, камеры коксования, прокалочные печи, барабанные холодильники, насосы, циклоны, запорная и переключающая арматура и трубопроводы, а также контрольно-измерительные приборы [156, 158-160].

2. Оборудование для механического и гидравлического извлечения кокса из кубов и камер. Это – разгрузочные приспособления (штропы, гребенки), гидравлические резакы, водяные насосы высокого давления, штанги, вертлюги, роторы, гибкие резиновые рукава, лебедки, вышки и др.

3. Оборудование для внутриустановочной обработки и транспортирования кокса – приемные рампы и желоба, мостовые и козловые грейферные краны, питатели, дробилки, грохоты, конвейеры, бункерные сооружения, склады, механизмы по загрузке кокса в вагоны и др.

4. Оборудование сооружений для сбора, очистки и возврата воды на повторное использование в циклах охлаждения и извлечения кокса.

5. Оборудование по механизации трудоемких операций.

Резюме:

В 1940-е гг. в стране обозначилась острая проблема нехватки нефтяного электродного кокса и вопрос модернизации коксового производства проводимого кубовым методом. В 1947 году появилась возможность замены кубового производства непрерывным способом коксования нефтяных остатков,

а в 1956 году полунепрерывным (замедленное коксование). Для того чтобы проследить ситуацию, сложившуюся в отрасли в 1950-1970-х гг. и понять суть проблемы, представляется целесообразным изучить в историческом плане возникновение, становление и развитие отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования.

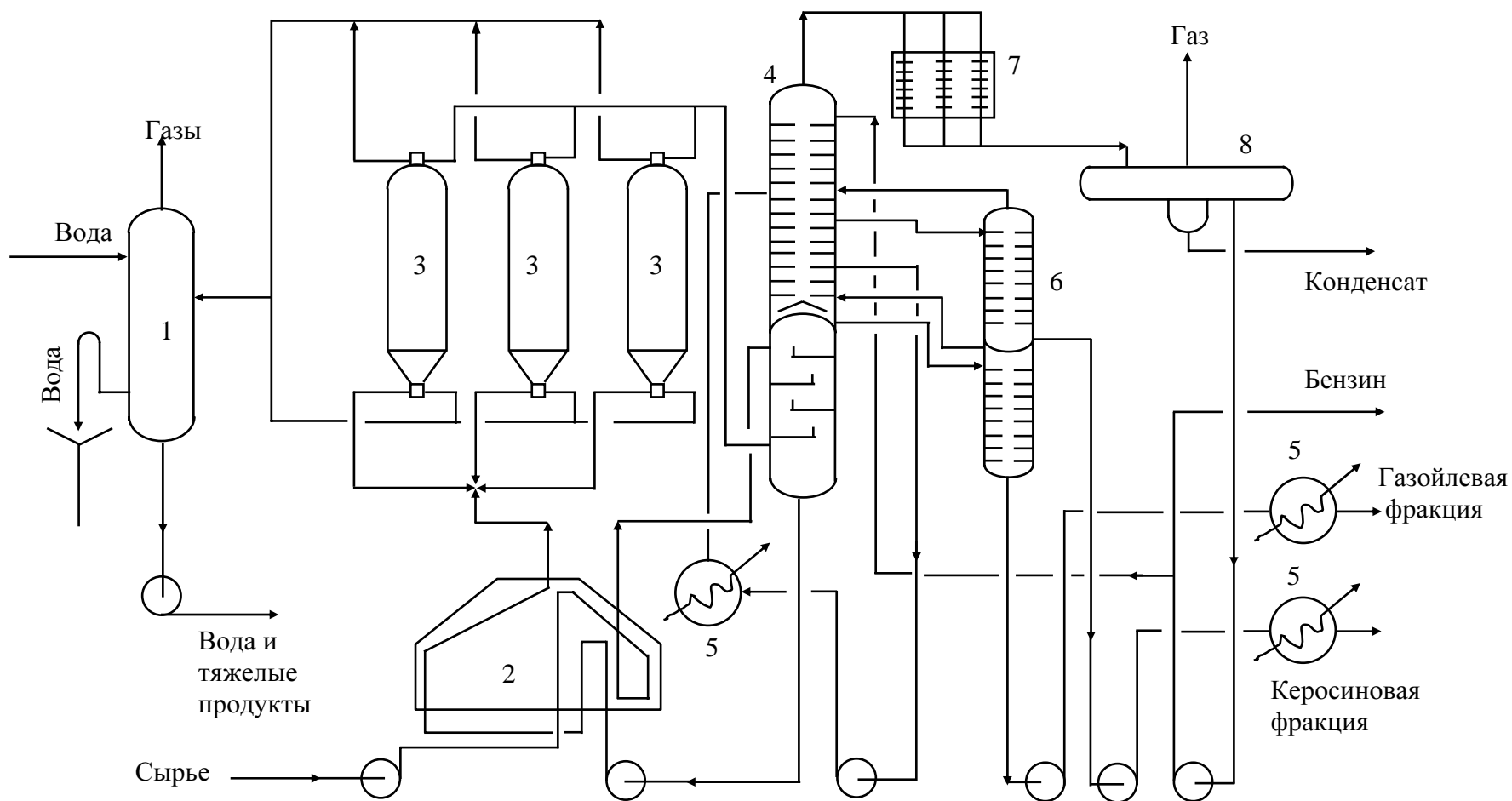


Рис. 1.2. Технологическая схема одноблочной установки замедленного коксования (действующая УЗК НУНПЗ):

1 - скруббер; 2 - трубчатая печь; 3 - коксовые камеры; 4 - ректификационная колонна; 5 - холодильники;

6 - отпарная колонна; 7 - конденсатор-холодильник; 8 - газосепаратор

Таблица 1.1

Средний технологический режим установки 21-10/300 НУНПЗ

Наименование показателей режима при коксовании в зависимости от технологического узла	Значения показателей проектные	Сырье коксования			
		гудрон		крекинг - остаток	
		среднее	предельное	среднее	предельное
1. Трубчатый подогреватель первичного сырья (П-1):					
-расход сырья, т/ч	41,7	38,1	35,0-42,4	40,3	31,3-51,0
-температура дымовых газов на перевале, °С	750	691	655-725	682	645-700
-температура сырья на выходе из печи, °С	350	349	325-380	343	322-360
2. Трубчатый подогреватель вторичного сырья (П-2):					
-расход вторичного сырья, т/ч	54,7	62,1	57,0-65,6	59,5	54,0-64,8
-давление сырья на входе в печь, МПа	3,0	2,64	2,2-3,0	2,8	2,1-4,0
-температура дымовых газов на перевале, °С	610	845	815-880	845	815-860
-температура сырья на выходе из печи, °С	500	493	485-498	486	470-495
3. Коксовая камера (Р-1, 2, 3):					
-давление в камере, МПа	0,1-0,18	0,15	0,13-0,18	0,15	0,13-0,18
-температура паров на выходе из камеры, °С	450	428	423-431	424	419-428
-продолжительность коксования, ч	24	25,8	23-29	21,5	19-24
-высота слоя кокса, м	16-18,5	17,5	16,5	17,5	16,5-21
4. Ректификационная колонна (К-1):					
-давление в колонне, МПа	0,05	0,072	0,075-0,092	0,088	0,08-0,10
-температура верха колонны, °С	100	139	135-143	134	120-144
-температура низа колонны, °С	400	372	360-385	360	350-366
-температура паров коксования на входе в колонну, °С	450	388	385-396	378	370-395
5. Коэффициент рециркуляции					
	1,3	1,60	1,50-1,75	1,50	1,12-1,77

Таблица 1.2

Данные о полученных продуктах на УЗК НУНПЗ

Наименование полученных продуктов		1957 г.	1958 г.	1959 г.	1960 г.
Взято фактически, т	Вакуумный газойль	-	-	849	-
	Гудрон	55294	1579	1319	-
	Крекинг остаток	59147	41378	94582	201805
	Легкий газойль	-	-	564	-
	Ловушечный продукт	-	79834	74096	53479
	Нефть обессоленная	60707	95366	125069	2177
	Регенерир. газойль	-	651	770	-
Получено фактически, т	Всего светлых:	92252	71757	97199	83051
	-газотурб. топливо	-	-	-	-
	-компонент пря. гонки	-	-	41006	8529
	-коксов. бензин	9648	2447	5606	12143
	-бензин пр. г.	12696	30833	-	-
	-л. кокс газойль	21287	10317	23843	51794
	-т. кокс газойль	37246	9812	27291	53748
	-шир. фракция	1076	4316	991	-
	-диз. топливо (комп.)	9910	23218	4963	-
	-вак. газойль	389	-	-	-
	-осв. керосин	-	441	-	-
	-керосиногазойлевая фракция	-	185	1148	-
	-прямогонный газойль	-	-	19642	10585
	-вакуумный газойль	-	-	-	-
	Мазут прямой гонки	30263	52919		34503
	Гудрон		-	37190	
	Кокс	33686	14768	27705	59483
	Жирный газ	5670	-	-	-
	Газ прямой гонки	-	1975	3034	1415
	Сухой газ	1963	3612	6978	15081
Потери	6372	3942	6617	10180	
Флотский мазут	175148	60023	91235	-	
Итого	-	214366	290632	247281	

Работа оборудования УЗК НУНПЗ в установочасах

Показатели	Годы			
	1957	1958	1959	1960
Число календарных часов всего	8760	8760	8760	8784
в том числе работы	3747	4610	6058	6372
в том числе простоев	5013	4150	2702	2412
Капитальный ремонт	384	648	594	-
Текущий ремонт и очистка	3461	3358	1874	2114
Отсутствие сырья	-	-	192	-
Отсутствие емкости	88	108	42	-
Отсутствие пара	-	36	-	-
Аварии	1080	-	-	80
Реконструкция	была	-	-	-
Резервное время	-	-	-	14
Прочие причины	-	-	-	204
Пропускная способность за рабочие сутки в тоннах	-	1140	1179	969
Число суток работы установки за отчетный квартал	-	192	252	265

2. ИСТОРИЯ СТАНОВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА

Первая отечественная УЗК была освоена в г. Уфе на Ново-Уфимском нефтеперерабатывающем заводе (НУНПЗ). Она была введена в эксплуатацию в 1956 году.

Не смотря на огромное количество сопутствующих проблем, освоение установки явилось знаменательным событием для отрасли. Это производство было абсолютно новым для страны, до этого кокс производили по другой технологии и использовали для этого металлические кубы. Поэтому не имелось никакого опыта по освоению и эксплуатации подобных производств.

Освоение процесса коксования на уфимской УЗК явилось первым серьезным шагом на пути налаживания отечественного промышленного производства кокса методом ЗК. Среди специалистов, внесших значительный вклад в налаживание стабильной работы УЗК, начальники установки – Сюняев З.И., Гаскаров Н.С., Хабибуллин В.Ф.

Принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования (21-10/300) представлена на рис.1.2.

Ниже приведем некоторые характеристики работы УЗК НУНПЗ. Например, к числу основных мероприятий, проведенных на установке 21-10/300 во время отладки рабочего режима, в период пуска и освоения, относятся следующие [5]:

1. Перераспределение труб конвекционного змеевика с целью выравнивания тепловой нагрузки печи;
2. Снижение температуры низа ректификационной колонны;
3. Понижение уровня в ректификационной колонне, поставлены дополнительные поплавковый и дифманометрический указатели уровня;
4. Переобвязка четырех-ходовых кранов с целью исключения попадания коксуемого продукта в низ ректификационной колонны;

5. Повышение давления в ректификационной колонне до 0,08 МПа (по проекту 0,05 МПа);

6. Подача бензина в реакционный змеевик печи вместо водяного пара, предусмотренного проектом;

7. Реконструкция коксовой площадки и резаков для гидравлической резки кокса в реакторах;

8. Блок стабилизации в работу практически не включался, газгольдер, конденсатные насосы и конденсатные емкости также были отключены.

Выгрузка кокса гидравлическим способом в основном, была освоена, но необходимо было дальнейшее усовершенствование способа резки кокса [5]. Впоследствии усовершенствование процесса гидровыгрузки кокса на установках ЗК велось постоянно. Целью работы данного направления было понижение выхода коксовой мелочи и уменьшения энергозатрат.

К примеру, по данным БашНИИ НП за 1965 год, на установке коксования Ферганского НПЗ в 1965 г. проводилось большое количество научно исследовательских работ включающих такие направления как: обследование гидрорезки кокса с испытаниями гидрорезаков типа ГР2-4 и ГРУ-2 с ручным переключением разработки БашНИИ НП и модернизирование системы транспорта кокса. Каждая новая конструкция бурового инструмента создаваемая учеными отличалась от предыдущих увеличением эффективности по таким показателям, как удельная скорость выгрузки, удельный расход воды и электроэнергии на 1 тонну выгружаемого кокса. Было выбрано направление применения более мощных и компактных струй, что позволяет при гидроотбойке улучшить фракционный состав кокса. Например, выход фракции крупнее 25 мм с использованием в работе гидрорезака ГРУ-2 увеличился на 8,75% по сравнению с использованием ГРУ-1 разработки Гипронефтемаш, производительность гидравлической выгрузки кокса гидрорезаком ГРУ-2 в 2,3 раза выше, чем гидрорезаком ГРУ-1. Также были улучшены показатели по следующим категориям: удельная скорость выгрузки увеличилась на 28 %;

удельный расход воды на 1 тонну кокса уменьшился на 36,2 %; удельный расход электроэнергии уменьшился на 29 %.

Относительно модернизирования системы транспорта кокса для установки коксования ФНПЗ, по данным БашНИИ НП, была дана рекомендация реконструировать систему транспорта кокса, а именно питателя-дробилки, с целью ликвидации систематических "завалов" горловины реактора коксом при его выгрузке. Для этого было предложено заменить сплошное днище питателя-дробилки на провальную решетку, образованную неподвижными ножами. Реконструкция была произведена в 1965 г. и позволила улучшить фракционный состав кокса, который характеризовался наличием коксовой мелочи (фракция 0-8 мм) в размере 66,8 % с использованием в работе гидрорезака ГРУ-1. После реконструкции эта величина уменьшилась до 58,4 %. Помимо уменьшения образования коксовой мелочи также нашел решение вопрос уменьшения количества простоев установки.

Вернемся к работе установки 21-10/300 НУНПЗ. В таблице 1.1 приведен средний технологический режим установки.

Отладка рабочего режима установки замедленного коксования (УЗК) на Ново-Уфимском нефтеперерабатывающем заводе (НУНПЗ) в 1956 году позволила выявить ряд положительных сторон данного производства, а также недостатков, возникших при коксовании тяжелых нефтяных остатков, особенно крекинг-остатка. Помимо этого выявились некоторые дефекты в проекте установки, а также дефекты в аппаратурном решении [5].

Часть недостатков в конструкции установки была устранена сразу, но для устранения некоторых из них, таких, как коксование низа колонны, очистка сточных вод при гидравлической резке кокса от загрязняющих примесей (блок водоочистных сооружений) и транспорт кокса с коксовой площадки потребовалось выполнение дополнительных проектных и монтажных работ.

Серьезные недостатки, которые были выявлены в 1956 году, касаются блока водоочистных сооружений и коксования низа колонны. Ниже приведем

рекомендации сделанные на основании проведенных обследований стоков УЗК НУНПЗ [5]:

- стоки с УЗК загрязнены сравнительно небольшими количествами нефтепродуктов, механических примесей и сероводорода, однако для вновь строящихся УЗК рекомендуется все сероводородные воды подвергать очистке от сероводорода и после охлаждения направлять на повторное использование;

- применяемые на установке очистные сооружения не обеспечивают удаления из воды частиц коксовой мелочи до такого содержания (15-29мг/л), при котором было бы возможно повторное использование воды при гидравлической резке кокса. По этой причине коксовый фильтр, использованный в работе, признан непригодным. Для более эффективной доочистки сточных вод от механических примесей рекомендовано фильтрование их на двухслойных песчано-коксовых фильтрах;

- для вновь строящихся УЗК рекомендуется обеспечить предварительный трех-часовой отстой вод.

По этим и многим другим причинам, для того, чтобы приступить к промышленному производству нефтяного кокса на уфимской УЗК понадобилось около двух лет.

В тот момент стало понятно, что в целом, для усовершенствования производства, и в том числе для обеспечения бесперебойной длительной работы установки требовалось продолжение начатой научно-исследовательской работы. Поэтому, после 1956 года все усилия в отрасли были сконцентрированы на доработку технологии процесса.

Большую работу в деле освоения коксового производства на НУНПЗ провел заместитель главного инженера завода по термическим процессам Сыч Ю.И., который руководил процессом освоения и выводил установку на стабильную работу. При нем была введена турбулизация паром, поднята температура на входе сырья в печь, внедрен рисайкл, установка была переведена на основное сырье – крекинг-остаток, взамен мазута. Под активным руководством Сыча Ю.И. Сюняев З.И. начал внедрение в качестве сырьевых

смесей экстрактов от фенольной очистки масляных дистиллятов и тяжелых газойлей каталитического крекинга, обогащенных ароматическими веществами. Эта мера позволила установке заработать стабильно, поскольку сырье, обогатившись ароматическими веществами, не закоксовывало печь, т.е. не прилипало к стенкам печного змеевика, смолистые вещества растворяли смолы в крекинг-остатке и уносились потоком в реактор. Цикл работы установки составил 30-40 дней. Введенные изменения позволили УЗК НУНПЗ стать одной из наиболее производительных отечественных установок по производству кокса (до 100 тысяч тонн кокса в год).

Что касается реконструкции, то можно выделить лишь замену всех реакторов в 1988-1989 гг. Вместо реакторов из стали 20К были установлены реакторы из нержавеющей стали.

Примеры развития других отраслей промышленности показывают, что на исследования уходят многие десятки лет. В данном случае, острая необходимость в электродном коксе заставила страну, в кратчайший срок освоить процесс, для чего потребовалось максимум усилий всех участвующих в работе: научных работников, производственников (рабочих, инженеров) и промышленников в целом.

Следующий этап в истории отечественного коксования охарактеризовался исследовательским периодом, начавшимся в середине 1960-х гг. Начиная с этого времени, было проведено большое количество исследований, изучены неизвестные ранее направления. Таким образом, освоение и изучение процесса происходило параллельно, что создавало определенные трудности. К сожалению, для производящей отрасли невозможно было охватить все нюансы, касающиеся коксового производства в короткие сроки, и не возможно было рассчитывать на быстрое проведение научных исследований, объясняющих причинно-следственные механизмы коксования.

По указанным выше причинам, в первые годы уфимская установка, по сути, являлась промышленно-экспериментальной, и ее освоение способствовало накоплению бесценного практического опыта. Эксплуатация мощностей этой

установки позволила как ученым, так и производственникам отрегулировать огромное количество параметров определяющих работу установки, прояснить многие спорные вопросы, а так же дала возможность начать исследования закономерностей механизма протекания процесса.

Основные направления исследований были заложены Красюковым А.Ф. еще во время его работы в отделе нефтепереработки УфНИИ. Продолжив свою научную деятельность в БашНИИ НП, им было собрано большое количество показателей работы установки в виде табличных данных, графиков, схем, позволивших сделать первые теоретические выводы. Внимание ученого было сосредоточено на исследовании свойств нефтяных коксов, по качеству удовлетворяющих требованиям металлургов. Красюковым А.Ф. были введены новые методы оценки коксов, таких, как определение обратного расширения и релаксации, адсорбционной способности, окисляемости, микроструктуры. Им установлена зависимость качества коксов от режима коксования и свойств исходного сырья; он впервые определил роль режимов прокалки и графитации электродной продукции в получении графитовых изделий [161].

Красюков А.Ф. является основателем школы коксовиков института БашНИИ НП [161]. Практически все ученые института, включая «дочернюю» коксовую школу Уфимского нефтяного института, созданную позже Сюняевым З.И. и академиком АН РБ Гимаевым Р.Н., являются последователями и продолжателями дел и идей Красюкова А.Ф. Наиболее видными представителями являются: Слуцкая С.М., проводившая в конце 1950-х годов исследования закономерностей процесса коксования остатков сернистых нефтей, Шепшелевич М.И., занимавшийся исследованием сырья и продуктов коксования, технологией замедленного коксования, Гимаев Р.Н., углубившийся в изучение проблемы игольчатого кокса, Валявин Г.Г., изучавший проблему уменьшения коксования в змеевике нагревательной печи, кинетику процесса в реакторе, Сюняев З.И., занявшийся позднее проблемой обессеривания и прокалки кокса в кипящем слое на УЗК в Фергане и внесший большой вклад в теоретическое изучение процесса, – он предложил теорию сложно-структурных

единиц для объяснения образования структуры кокса, Ахметов М.М., занимавшийся прокалкой кокса на УЗК ФНПЗ. Отдельного внимания заслуживает направление по разработке оборудования для коксовых производств. Специалистами этого направления являются Походенко Н.Т., Кренин М.В., Брондз Б.И.

Таким образом, интенсивная исследовательская работа ученых была начата в 1960-х годах. Глубокий анализ проблемы коксования постепенно открывал новые знания, значит, обеспечивал научную базу для дальнейшего освоения процесса, а также обеспечил возможность строительства большого количества более усовершенствованных установок коксования в разных регионах бывшего СССР. Например, максимально приблизиться к производительности уфимской УЗК смогли на Ново-Куйбышевском НПЗ, а позднее там была внедрена укрупненная установка – 1,5 млн. тонн сырья в год.

Многие недоработки, выявленные при освоении Уфимской УЗК были учтены при проектировании последующих установок ЗК. Так, например, на установке коксования ВНПЗ, впервые в СССР, была [38] применена механизированная система транспортировки кокса в склад и погрузки его в вагоны. При эксплуатации ее скребкового транспортера выявился ряд недостатков, для устранения которых потребовалось: калиброванные цепи заменить пластинчатыми; демонтировать металлические щетки, предназначенные для сметания коксовой пыли и мелочи с ленты транспортера, так как они не выполняли своей роли; оборудовать стены бункера специальными окнами для ликвидации завалов кокса [38].

Имеются обобщенные данные [76] по изменениям сделанным при проектировании новых установок, позволившим улучшить работу ряда узлов, и облегчить обслуживание аппаратуры и оборудования.

1. Усовершенствование некоторых узлов реакторного блока:

- верхняя крышка реактора изготовлена на откидных болтах и уменьшен ее диаметр, что облегчило открывание и закрывание верхнего люка при разгрузке реактора от кокса;

- нижняя часть реакционной камеры изготовлена конической формы (вместо полусферы); это способствовало лучшему сползанию кокса в процессе его резки и устранению завалов внутри реактора;

- предусмотрены принципиально новые приспособления для монтажа и демонтажа крышек нижних люков реакторов; наряду с созданием более благоприятных условий для работы обслуживающего персонала, особенно в зимних условиях, несколько сократилось время, необходимое на открывание и закрывание нижнего люка;

- установлены радиационные уровнемеры кокса в реакторах.

2. Создание новой системы транспортирования кокса от реакторов на бункерный прирельсовый склад.

3. Присоединение всех предохранительных клапанов от коксовых камер и от ректификационной колонны к сбросной емкости.

4. Проектирование новой системы отстоя воды от коксовой пульпы.

И все же многие проблемные вопросы решались достаточно долго и перед тем как быть разрешенными с положительным результатом, повторялись на практике, выявлялись в работе и других УЗК. Такая ситуация объяснима - для определенной категории затруднений, выявленных в работе, требовались глубокие исследования условий протекания процесса, изучение причинно-следственных механизмов образования кокса т.п.

Например, в 1956 г. на УЗК НУНПЗ обозначилась достаточно серьезная проблема - закоксовывание низа ректификационной колонны из-за повышенных температур внизу и заноса коксовых частиц из реакторов в ректификационную колонну, а также в забивании печного насоса коксовыми отложениями. Подобная проблема повторилась на УЗК ВНПЗ. Наиболее частым затруднением в работе установки коксования ВНПЗ, так же как и в работе установки коксования НУНПЗ, [38] являлось отложение кокса в низу ректификационной колонны. Коксование низа колонны происходило обычно вследствие попадания высокосмолистого пенного слоя вместе с коксовыми частицами из реактора, когда уровень кокса в нем становился достаточно высоким, либо при понижении

температуры на выходе из печи. Реактора этой УЗК не были оборудованы уровнемерами ни для кокса, ни для пенного слоя, поэтому необходимо было дополнительно смонтировать отстойники на трубопроводах из камеры в колонну. Радиоактивные уровнемеры, установленные позже на коксовых камерах, исключили попадание пены и кокса в ректификационную колонну [38].

Во время строительства и в период пуско-наладочных работ типовой установки ЗК ВНПЗ ее схема так же претерпела изменения. К примеру, были перераспределены потоки печей [38]. Часть верхних труб потолочного экрана нагревательной печи была подсоединена к реакционному змеевику. Отопление печей было переведено на природный газ вместо ранее применявшегося жидкого топлива (газ в специальном теплообменнике подогревают до 80-90⁰С). Обвязка печных насосов была выполнена таким образом, что они стали взаимозаменяемыми, а их производительность повысилась благодаря замене паровых турбин ОР-300 на турбины ОК-500, конденсирующие мятый пар. Некоторые насосы установки также были заменены более производительными. Были смонтированы дополнительные контрольно-измерительные приборы [38].

Помимо вышеупомянутых отличий в технологии коксования НУНПЗ и ВНПЗ были внесены следующие изменения: цикл заполнения камеры коксом на ВНПЗ составил около 36 часов, что примерно на 8 часов больше, чем при переработке остатков башкирских нефтей. Период пропарки, охлаждения камеры, открытия и закрытия люков, выгрузки кокса и разогрева камеры продолжался около суток [38]. При таком распределении работ третья камера на установке оказалась лишней. Она систематически простаивала, так как была запроектирована без учета характера перерабатываемого сырья. Была дана рекомендация относительно использования двух камер вместо трех [38] на вновь строящихся установках в случае переработки сырья коксуюмостью, не превышающей 8%, что обеспечивало значительное снижение стоимости установки.

Работа по совершенствованию технологии получения кокса была продолжена на УЗК Ферганского НПЗ.

На этой УЗК была начата работа по изучению процессов, происходящих в реакционной камере во время реакции коксования остатков, изучено изменение прочности кокса и выхода летучих веществ по высоте и по сечению реактора [1]. Определение прочности кокса по сечению реактора, проведенное впервые, позволило получить полную картину распределения кокса по прочности во всем объеме реактора и рассчитать среднее значение этого показателя. На основе проведенных исследований было сделано заключение [1], что при коксовании любого сырья, прочность кокса зависит, главным образом, от качества сырья коксования, от режима коксования, от увеличения времени заполнения реактора коксом, от повышения температуры сырья на входе в реактор и от дополнительной изоляции реактора. Такая же зависимость была зафиксирована на установках коксования НУНПЗ и ВНПЗ.

Наиболее прочный кокс на Ферганском НПЗ был получен при прогреве кокса в реакторе парами газойля коксования ($500-520^{\circ}\text{C}$) в течение 5 часов, в результате чего [1] подача паров газойля вместо водяного пара была признана наиболее перспективным мероприятием, позволяющим значительно повысить прочность получаемого кокса.

Резюме:

Роль УЗК НУНПЗ в истории коксового производства значительна. Достигнув стабильной работы установки, у заводчан появилась возможность начать производство электродного кокса. Со временем, внося изменения в технологическую схему, удалось повысить производительность установки по сырью. Однако, не смотря на стабильную работу и высокую производительность, уфимская установка ЗК производила сернистый электродный кокс, используемый в качестве топлива, но не удовлетворяющий стандартам металлургической промышленности. Основываясь на опыте работы уфимского коксового производства, в стране было продолжено освоение метода замедленного коксования при переработке углеводородного сырья.

Сложившиеся условия положили начало дальнейшей научно-исследовательской работы, а также заложили основу для успешной работы установок замедленного коксования на других НПЗ. Так, в кратчайшие сроки приступили к налаживанию подобных производств в ряде других городов, в том числе в таких как Волгоград и Фергана, на заводах где перерабатываются малосернистые марки нефтей.

3. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫРЬЯ И КОКСА НА ПРИМЕРЕ ЗАВОДОВ НУНПЗ, ВНПЗ, ГНПЗ

На сегодняшний день известно, что [43] на показатели работы установок основное влияние оказывает механотехнологическое взаимодействие (рис.3.1), которое характеризуется дальнодействием и оказывает решающее влияние на производительность установок, качество кокса, материалоемкость и эксплуатационные затраты. Из рис. 3.1 также видно, что качество сырья оказывает первостепенное значение на характеристики конечного продукта, кокса. Поэтому столь важными оказались предварительные исследования сырья на каждой установке.



Рис. .3.1. Взаимосвязь механотехнологических параметров производства нефтяного кокса

Нефтеперерабатывающие предприятия изначально имеют разные производственные условия и работают на различных нефтях. Это обстоятельство является важным определяющим параметром для производства кокса заданного качества, поэтому запуск каждой новой установки в действие

требует детального изучения условий коксования, которыми располагает конкретный завод, – для каждого НПЗ установки замедленного коксования строились с учетом конкретных условий. Так, в 1961 году был исследован мазут Сахалинской нефти для проектирования УЗК на Комсомольском НПЗ [3]. В 1962 году исследовали тяжелые остатки Волгоградского НПЗ, и в соответствии с полученными данными был разработан проект установки коксования для этого завода [4]. В 1965 году были изучены продукты коксования Гурьевского НПЗ, и на основе полученных результатов также была спроектирована установка замедленного коксования [1].

Исследования характеристик сырых нефтей, также как и коксов проводятся относительно имеющихся стандартов качества. Так, например, технические условия на нефть для нефтеперерабатывающих предприятий, согласно ГОСТ 9965-76, подразделяют нефти на три группы в зависимости от степени подготовки, на три класса в зависимости от массовой доли серы, каждый класс нефти подразделяют на три типа в зависимости от плотности при 200⁰С (табл. 3.1).

Среди основных параметров, определяющих качество нефтей, таких как плотность, фракционный и химический состав нефтепродуктов, распределение серы по узким фракциям [39] наиболее значимыми являются плотность и показатель сернистости. Сера - одна из самых нежелательных примесей в составе сырых нефтей и конечного продукта, кокса. В зависимости от массовой доли серы, согласно ГОСТ 4.110-84, коксы также как и нефти классифицируются на малосернистые, сернистые, высокосернистые (табл. 3.2).

Ограниченное использование сернистых коксов объясняется не востребованностью в электродной промышленности. Они отличаются менее благоприятными свойствами, по сравнению с малосернистыми коксами - вызывают коррозию оборудования, повышенную трещиноватость электродных изделий, разрушение огнеупорной кладки печей прокаливания, вследствие чего их использование ограничено определенными областями [61].

Долгое время (конец 1940-х, начало 1950-х гг.) в отношении серы в коксе не было определенной ясности. Работники электродной, и алюминиевой промышленности считали, что норма на содержание серы в 1 % установлена без должного обоснования, поскольку повышенное содержание серы оказывает отрицательное влияние на санитарные условия обслуживания электродных ванн, несмотря на то, что сера в нефтяном коксе почти вся органическая и должна выгорать в ваннах [154].

Таблица 3.1

Применяемость показателей качества нефтяных коксов

В зависимости от массовой доли серы, S %:				
Малосернистые		до 0,60		
Сернистые		от 0,61 до 1,80		
Высокосернистые		более 1,80		
В зависимости от плотности при 200 ⁰ С, кг/м ³ :				
Легкие		до 850		
Средние		от 851 до 885		
Тяжелые		более 885		
По показателям степени подготовки:				
	Концентрация хлористых солей, мг/дм ³ <i>по ГОСТ 21534-76</i>	Массовая доля воды, % <i>по ГОСТ 2477-65</i>	Массовая доля механических примесей, % <i>по ГОСТ 6370-83, ГОСТ 9965-76 п.3.2</i>	Давление насыщенных паров, кПа <i>по ГОСТ 1756-52</i>
I группа	не более 100	не более 0,5	-	-
II группа	не более 300	не более 1,0	не более 0,05	не более 66,7
III группа	не более 900	не более 1,0	-	-

Работники нефтяной промышленности рассматривали вопрос только с точки зрения качества кокса. В результате такой неопределенности, в проекте уфимской УЗК не были учтены особенности, возникающие в работе с высокосернистой нефтью. Технология процесса, разработанная на мазуте, учитывала использование разных видов сырья (с различием в выходе и качестве

полученных продуктов), но не предполагала возникновения острой проблемы переработки сернистых нефтей.

Таблица 3.2

Классификация коксов в зависимости от массовой доли серы
по ГОСТ 4.110-84

Малосернистые, S %	$\leq 1,5$	1 подгруппа $\leq 1,0$
		2 подгруппа 1,0-1,5
Сернистые, S %	$\leq 3,0$	
Высокосернистые, S %	$> 3,0$	

С целью обессеривания готового продукта, был освоен вариант прокаливания кокса. Поначалу прокаливание производилось на металлургических комбинатах, затем более целесообразным было признано прокаливание кокса по месту его производства, непосредственно на УЗК. Так, например, с целью увеличения ресурсов малосернистого электродного кокса без увеличения расхода дефицитного малосернистого сырья, в [1] 1960-х гг. была предпринята попытка организовать обязательную прокалку всех фракций малосернистого кокса, вырабатываемого на УЗК.

К настоящему моменту известен еще один путь получения обессеренного нефтяного кокса из высокосернистых марок нефти, это предварительное удаление серы из сырой нефти методом гидрообессеривания, гидрокрекинга, или деасфальтизации [18]. Этот вариант приобретает все большую популярность, считается более действенным не смотря на то, что более сложный и требует вложения дополнительных затрат. Не все НПЗ могут позволить себе освоение подобных комплексов.

Применение технологий, позволяющих получать качественный кокс не зависимо от состава нефти, решает многие проблемы в работе ряда областей: обеспечивает электродную промышленность качественным сырьем, позволяет задействовать в производстве более широкий диапазон нефтей, а также углубить процесс переработки нефти на НПЗ [18].

Следует отметить, что проблема переработки высокосернистых нефтей, затронула около половины отечественных УЗК. В табл. 3.3 приводится среднее содержание серы в нефтяных коксах в 1976-1978 годах.

Проблема перерабатываемого сырья касается и уфимского коксового производства, [39] так как на территории Башкирии добываются тяжелые сернистые нефти, из которых получают товарные керосины, дизельное и котельное топлива и масла по обычной технологии без дополнительных затрат.

Таблица 3.3

Среднее содержание серы в нефтяных коксах в 1976-1978 годах

Наименование нефтеперерабатывающего предприятия, имеющего УЗК	Качество кокса	1976 год		1977 год		1978 год	
		К-во, т	сера, %	К-во, т	сера, %	К-во, т	сера, %
Волгоградский НПЗ	малосерн.	55,0	1,00	70,0	1,14	21,0	1,14
Комсомольский НПЗ	малосерн.	32,9	0,50	38,7	0,50	10,0	0,38
Красноводский НПЗ	малосерн.	24,0	0,66	56,7	0,66	12,0	0,66
Московский ОЗ ВНИИ	малосерн.	20,0	0,13	21,4	0,13	5,3	0,13
Ново-Бакинский НПЗ	малосерн.	43,3	0,69	47,0	0,63	11,9	0,95
Ново-Уфимский НПЗ	сернистый	37,0	2,20	25,6	2,20	12,3	2,02
Ферганский НПЗ	малосерн.	40,0	0,76	79,0	0,76	24,0	1,10
Херсонский НПЗ	сернистый	9,0	4,00	28,4	3,00	8,0	3,84
ПО «Ангарскнефтеоргсинтез»	сернистый	85,0	2,20	96,0	1,94	14,1	1,76
ПО «Горькнефтеоргсинтез»	малосерн.	25,0	0,40	25,0	0,40	6,5	0,28
ПО «Грознефтеоргсинтез»	малосерн.	74,0	0,64	65,0	0,64	20,0	0,64
ПО «Омскнефтеоргсинтез»	сернистый	21,0	2,60	32,4	2,54	12,0	2,40
ПО «Пермнефтеоргсинтез»	сернистый	35,6	3,70	42,0	3,56	10,5	3,40

Отсутствие "хорошей" нефти в регионе всегда доставляло большую проблему не только коксовикам, но и всем остальным производствам на заводе. Наличие большого количества серы в нефти затрудняет процессы полноценной

углубленной переработки углеводородного сырья, и осложняет протекание вторичных процессов переработки.

На сегодняшний день в шестнадцати районах республики разрабатывается до двадцати месторождений нефти, но несмотря на изобилие углеводородного сырья в регионе, башкирская нефть пригодна для производства кокса лишь теоретически, практически, она не удовлетворяет по качеству - [39] нефти Башкирии классифицируются как тяжелые сернистые, высокосернистые. Общее содержание серы в них колеблется от 0,68 (шкаповская Д-IV) до 4,53 вес. % (карача-елгинская нефть турнейского яруса). По этим причинам НУНПЗ перерабатывает сернистую западно-сибирскую нефть. Западно-сибирская нефть является более пригодной для переработки, - различие свойств башкирских нефтей и нефтей западной сибиря велико (табл. 3.4). В качестве добавок к сырьевым смесям используются также местные нефти типа арланской, девонской-туймазинской.

Таблица 3.4

Характеристика сырья коксования
башкирской и западно-сибирской нефтей [66]

Наименование показателей	Гудрон смеси западно – сибирских нефтей	Гудрон арланской нефти
Плотность, кг/м ³	1006	1012
Коксуемость, %	11,5	18,0
Содержание серы, %	2,5	4,4
Вязкость условная, ВУ при 100 ⁰ С	5,8	26,0
Групповой состав, %:		
- масла	70,5	59,3
- смолы	26,8	29,0
- асфальтены	2,7	11,7
- карбены и карбоиды	-	-

Характерной особенностью условий работы установок замедленного коксования являются сырьевые смеси всевозможных заводских остатков после переработки нефти. Сырьем служат [60] тяжелые фракции нефти образующиеся в результате атмосферной и вакуумной перегонки нефти (мазуты, полугудроны, гудроны), крекинг-остатки от термического крекинга мазутов и гудронов, тяжелые газойли каталитического крекинга, остатки масляного производства (асфальт пропановой деасфальтизации гудрона, экстракты фенольной очистки масел и процесса толуол, их смеси и др.).

Из всех нефтяных остатков, склонных к образованию различных видов структур кокса, наиболее предпочтительными считаются ароматические концентраты (дистиллятный крекинг-остаток) и некоторые другие высокомолекулярные углеводороды [60]. По этой причине дистиллятное сырье относят к перспективным видам сырья.

НУНПЗ (Уфа):

Исследования сырья НУНПЗ для коксования проводились в конце 1940-х гг. Исходным сырьем при проведении исследований 1947-1948 годов служил мазут туймазинской девонской нефти [5] (удельный вес-0,9407; содержание серы-2,38 %), а также гудрон туймазинской девонской нефти (удельный вес-1,03; содержание серы-2,72 %). Следует отметить, что мазут не являлся перспективным сырьем, и на нем проводились только первые пусковые пробеги установки. Впоследствии коксовали проектное сырье - гудрон и крекинг-остаток после термического крекинга гудрона той же нефти [5]. При коксовании прямогонных тяжелых остатков было отмечено значительно меньше осложнений в работе, чем при коксовании крекинг-остатка.

Крекинг-остаток Ново-Уфимского нефтеперерабатывающего завода был исследован в 1953 году в качестве сырья для получения дистиллятных фракций кокса. Исследуемый остаток являлся типичным, получаемым на установках термического крекинга НУНПЗ. Установки термического крекинга НУНПЗ в 1953 году перерабатывали 50-55%-ый мазут прямой гонки [2]. В табл. 3.5

приведены сравнительные характеристики продуктов коксования крекинг-остатка и гудрона туймазинской девонской нефти БашНИИ НП.

Кокс является одним из основных целевых продуктов вырабатываемых на УЗК. Основное требование, предъявляемое к кусковому нефтяному коксу в 1950-1970-х гг., это возможность использования его в качестве электродного [1]. Целевым продуктом УЗК НУНПЗ, помимо кокса электродного является котельное топливо, моторные, дизельные топлива.

Первые партии кокса, полученного на НУНПЗ, охарактеризовались высоким содержанием летучих веществ (от 5 до 23 %), высоким содержанием мелочи (20-40 % при выгрузке из реакторов, 50-80 % после погрузки в автомашины), достаточно высоким количеством серы (3,8-4,0 %). Содержание золы в коксе было невысокое (0,2-0,5 %). Из-за высокого содержания летучих веществ, коксовой мелочи и серы этот кокс не мог быть рекомендован для испытания в электродном, алюминиевом или химическом производствах [5].

Таблица 3.5

Сравнительные характеристики продуктов коксования
крекинг-остатка и гудрона туймазинской девонской нефти

Продукты коксования	Крекинг остаток туймазинской девонской нефти	Гудрон туймазинской девонской нефти
Выход кокса, %	30,2	23,7
Выход бензина, %	8,00	16,35
Выход керосино-газойлевой фракции, %	52,8	49,9
Выход газа, %	6,0	7,2
Наличие метана в составе газа, %	38,8	23,8
Наличие этана в газе, %	21,6	15,9
Наличие бутан-бутиленовой фракции в газе, %	8,2	19,6

Более подробно изучить характеристики сырья и кокса, производимого на УЗК НУНПЗ, можно обратившись к табличным данным (табл. 3.6, 3.7).

Низкое качество кокса получаемого на установке не устраивало производителей, результат оказался прямо противоположным ожидаемому. Первые годы производство не оправдывало возлагаемых на него надежд. Значительную роль на низкое качество уфимского кокса оказали «пробелы», выявившиеся при освоении установки, а также [16] использование не подходящей для коксования нефти, и технологические недоработки. В тот момент наиболее остро обозначилась проблема производства кокса из сернистых нефтей, хотя работа по исследованию свойств нефтяного сернистого кокса как сырья для электродного и алюминиевого производств проводилась институтом БашНИИ НП уже с 1953 года [5]. Эта необходимость была вызвана тем, что качественного малосернистого нефтяного кокса, получаемого в кубах из тяжелых остатков бакинских и грозненских нефтей уже было недостаточно для удовлетворения потребностей электродного и алюминиевого производств, а сернистый нефтяной кокс, производимый НУНПЗ целесообразно было применять в электрометаллургии только в смеси с малосернистым, в количестве не более 15 % на смесь [7]. Учитывая специфику вопроса, приступили к изучению разных направлений, пытались разработать способ получения малосернистого кокса из сернистого сырья. Этим и объясняется направление по вопросу исследования сырья коксования.

Уже в 1960 году ударение ставится на совершенствование и разработку методов производства и применения нефтяного кокса из сернистых нефтей [8]. Была осуществлена попытка промышленного внедрения сернистого нефтяного кокса на алюминиевых, ферросплавных и электродных заводах. Также и в 1963 году идет работа над освоением технологии производства малосернистого нефтяного кокса для алюминиевой и электродной промышленности из сернистых и высокосернистых нефтяных остатков с целью увеличения ресурсов сырья [7]. С этой целью в 1956 году совместно с Челябинским электродным заводом была проведена работа по получению графитированных электродов с применением нефтяного кокса, содержащего 3,6 и 4,0 % серы. В 1956-1957 годах были также проведены промышленные испытания нефтяного кокса

Грозненского НПЗ и Херсонского НПЗ с содержанием серы 2,38 % соответственно на Сталинском алюминиевом заводе (СТАЗ) и на Днепровском алюминиевом заводе (ДАЗ) [5].

По результатам исследований был сделан вывод, что сернистый нефтяной кокс, полученный из крекинг-остатка, не следует смешивать с каким либо другим видом кокса полученным из ароматизированного сырья (пековым или пиролизным), т.к. смешение разнородных коксов способствует повышенной осыпаемости анодов и ухудшению электропроводимости. Это условие было соблюдено в промышленных опытах на СТАЗе и ДАЗе [5]. Помимо этого для улучшения показателей качества кокса (удельное электросопротивление, истинный удельный вес и др.), а также для обессеривания сернистого кокса было рекомендовано проводить термообессеривание в ретортных печах при температуре 1350 °С.

ВНПЗ (Волгоград):

Волгоградский завод перерабатывает жирновскую и коробковскую нефти.

В табл. 3.8 приведены характеристики образцов гудронов жирновской и коробковской нефтей. Исследования проводились институтом Гипроазнефть, для проектирования УЗК на ВНПЗ [4]. В табл. 3.9 приведены характеристики образцов коксов из тяжелых остатков, производимых на ВНПЗ в 1960-е гг.

Нефти характеризуются относительно высоким содержанием серы по сравнению с обычными малосернистыми нефтями. По этой константе исследуемые остатки волгоградских нефтей занимают промежуточное положение между малосернистыми грозненскими нефтями и сернистыми девонскими типа туймазинской и ромашкинской [4].

По данным завода [4] в качестве сырья коксования на стадии проектирования предполагалось применение крекинг-остатка в смеси с асфальтом деасфальтизации и экстрактом селективной очистки масел, получаемых при переработке волгоградских нефтей. Все виды остатков (за исключением экстракта селективной очистки масел) имели повышенную зольность, которая объяснялась неудовлетворительной работой

Таблица 3.6

Качество первичного и вторичного сырья
при переработке туймазинской девонской нефти (НУНПЗ)

Показатели		Первичное сырье коксования				Вторичное сырье коксования					
		Мазут	Гудрон		Кр.-остаток		Мазут	Гудрон		Кр.-остаток	
			Среднее	Предельное	Среднее	Предельное		Среднее	Предельное	Среднее	Предельное
Коксуемость, %	8,9	15,7	15,0-16,5	17,5	16,3-18,7	9,7	15,9	13,4-17,8	18,7	16,6-20,0	
Плотность, г/см ³	0,9504	0,9970	0,9940-1,0033	1,0070	0,9940-1,0130	0,9792	0,9880	0,9749-0,9982	1,0280	1,0070-1,0900	
Содержание серы, %	-	2,4	-	2,35	-	-	-	-	-	-	
Содержание золы, %	-	0,99	-	0,091	-	0,05	0,071	-	0,076	-	
Групповой состав по ГрозНИИ, %	Масла	-	57,5	-	63,0	-	69,4	64,0	-	62,0	-
	Смолы	-	33,4	-	22,3	-	25,0	29,8	-	25,3	-
	Асфальтены	-	9,1	-	14,2	-	5,6	6,1	-	12,4	-
	Карбоиды	-	-	-	0,5	-	-	0,1	-	0,3	-

Таблица 3.7

Качество кокса из туймазинской девонской нефти (НУНПЗ)

Показатели		Сырье коксования с установки 21-10/300 НУНПЗ		
		Гудрон	Крекинг остаток	Мазут
Дата коксования		7-8.06.56	3-4.07.56	21-23.02.56
Номер пробега		8	11	1
Номер камеры		2	3	3
Коэффициент рециркуляции		1,63	1,58	1,2
Температура выхода паров из печи, °С		495	490	485
Сырой кокс	Содержание влаги, %	4,4	4,4	
	Содержание серы, %	4,03	3,78	3,9
	Содержание золы, %	0,22	0,41	0,42
	Истинный удельный вес, г/см ³	1,395	1,384	-
	Содержание летучих веществ, %	5,0	6,6	6,7
Кокс, прокаленный при 1300°С в течение 5 часов	Содержание серы, %	1,73	1,73	-
	Содержание золы, %	0,36	0,42	0
	Истинный удельный вес, г/см ³	2,12	2,13	-

обессоливающих установок. Невысокая плотность (наиболее низкую плотность имеет крекинг-остаток) и коксуюемость перерабатываемого сырья обусловили низкий выход кокса, не превышающий 11,5%, из наиболее тяжелых образцов сырья [38].

Целевой продукцией УЗК на ВМПЗ по проекту запланирован малосернистый электродный кокс по ГОСТ 3278-48, также рассматривалась возможность применения продуктов коксования в качестве различных топлив [4]. Повышенное количество серы (от 1,3 до 2,6 %) в коксе, полученном из волгоградских нефтей не соответствовало принятым в СССР нормам на малосернистый электродный нефтяной кокс поэтому было предложено при среднем содержании серы в малосернистом грозненском коксе не выше 0,6 % добавлять к нему 30% волгоградского кокса со средним содержанием серы 2% и получать содержание серы в шихте в среднем 1% [4].

Основная рекомендация, данная заводу: обеспечить получение малозольных остатков путем усовершенствования процесса обеззоливания исходных нефтей как в районах добычи, так и на НПЗ [4].

ГМПЗ (Гурьев):

В качестве сырья коксования для УЗК ГМПЗ исследовались остатки прорвенской, эмбенской и мангышлакской нефти. Характеристика нефтей приведена в табл. 3.10.

В табл. 3.11 приведены показатели качества кокса из гудронов эмбенской и прорвенской нефтей. Исследуемые образцы кокса по качеству близки к коксу из тяжелых остатков туймазинской и ромашкинской нефтей, за исключением состава золы и содержания серы в коксе из гудрона прорвенской нефти. Серы в этом коксе 4,7 %, тогда как в коксе из гудрона ромашкинской нефти максимальное содержание серы 4,0-4,1 %. После прокалки при 1300 °С в течение 5 часов содержание серы в коксе из гудрона эмбенской нефти снижается на 35 %, в коксе из гудрона прорвенской нефти на 50 %, в коксе из остатков туймазинской и ромашкинской нефтей, в среднем, на 40 % [1]. По составу золы

исследуемые коксы отличаются от кокса из остатков туймазинской и ромашкинской нефтей более низким содержанием ванадия и никеля.

Таким образом, кокс, полученный при переработке гудрона эмбенской и прорвинской нефтей, согласно стандарту, по показателю сернистости не соответствовал электродному. Для получения электродного кокса на Гурьевском заводе было рекомендовано подвергать коксованию тяжелые остатки мангышлакской нефти, поэтому в качестве основного сырья коксования для завода был испытан 34 % -й гудрон мангышлакской нефти [1].

Как видно из данных табл. 3.11, продукты коксования мангышлакского гудрона малосернистые. Кокс по всем показателям качества отвечает требованиям ГОСТ 3278-62 на кокс нефтяной электродный марки КНКЭ, кроме содержания золы в коксе (0,8 % при норме 0,6 %). Для снижения содержания золы в коксе был рекомендован вариант глубокого обессоливания исходной нефти.

Резюме:

Поскольку основными потребителями нефтяного кокса являются электродная и алюминиевая промышленности, более целесообразно рассматривать пригодность коксов относительно требований, предъявляемых этими отраслями. Пригодность коксов определялась только после испытания их в условиях этих производств.

Требования алюминиевой промышленности отличаются от требований электродного производства. Основными являются следующие: хорошая электропроводность прокаленного кокса и низкое содержание ванадия, титана, хрома и марганца. Суммарное содержание этих четырех металлов не должно превышать 0,01 % [1]. Для электродной промышленности основным критерием качества является однородность структуры коксов. Некоторые свойства кокса на период 1965 года, имеющие большое значение для его применения, не были отражены в нормах ГОСТа 3278-62, [1] например, механическая прочность,

которая не нормировалась стандартом из-за отсутствия единой отработанной методики определения данного параметра.

Согласно исследованиям ГОСНИИЭП [7] из всех испытанных коксов отечественного производства, включая пековые и пиролизные, наиболее подходящими для получения графитированных электродов были признаны коксы ФНПЗ и ВНПЗ.

Таблица 3.8

Качество тяжелых остатков
жирновской, коробковской нефтей (ВНПЗ)

Показатели качества	Крекинг остаток	Асфальт деасфальтизации	Экстракт селективной очистки масел	Гудрон жирновской нефти	Гудрон коробковской нефти
Коксуемость, %	6,2	20,5	4,2	8,2	8,4
Плотность, г/см ³	0,950	1,011	0,960	0,956	0,960
Содержание серы, %	0,64	1,63	0,90	0,63	0,95
Содержание золы, %	0,12	0,69	0,04	0,40	0,26
Масла	86,3	59,0	88,6	81,7	80,8
Смолы	8,5	36,3	11,2	17,0	17,5
Асфальтены	5,0	4,7	0,2	1,3	1,7

Таблица 3.9

Качество кокса из остатков
жирновской, коробковской нефтей (ВНПЗ)

Показатели качества		Крекинг- остаток	Асфальт деасфальтизации	Экстракт селективной очистки масел	Гудрон жирновской нефти	Гудрон коробковской нефти
Сырой кокс	Содержание влаги, %	0,5	0,8	1,5	0,7	1,0
	Содержание золы, %	0,74	1,7	0,20	2,3	1,5
	Содержание серы, %	1,3	2,6	1,4	1,5	2,0
	Выход летучих веществ, %	7,7	5,9	5,4	6,0	6,0
Кокс, прокаленный при 1300° С в течение 5 часов	Истинная плотность, г/см ³	2,11	2,12	2,09	2,11	8,11
	Удельное электросопротивление Ом.мм ² /м	368	430	390	460	410
	Коэффициент обратного расширения при 600 кг/см ² , %	8,1	9,1	7,8	8,5	8,5
	Коэффициент релаксации при 800 кг/см ² , %	6,1	6,6	8,0	7,0	7,0

Таблица 3.10

Качество сырья коксования
мангышлакской нефти, а также эмбенской и прорвенской нефтей (ГНПЗ)

Показатели качества	Сырье коксования			
	гудрон мангышлакской нефти	гудрон эмбенской нефти	гудрон прорвенской нефти	гудрон эмбенской и прорвенской нефтей
Плотность, г/см ³	0,9335	0,9871	1,022	1,008
Содержание серы, %	0,30	2,20	3,40	2,80
Содержание золы, %	0,10	0,16	-	-
Смолы	21,4	18,2	-	-
Асфальтены	0,3	1,7	-	-

4. НЕДОСТАТКИ, ВЫЯВИВШИЕСЯ В ПЕРИОД СТАНОВЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Оценивая работу отечественных УЗК в 1960-х гг. прошлого столетия можно использовать понятие не рентабельности производства. Большинство УЗК оказались не рентабельными по причине [52] малого выхода кокса, отвечающего техническим условиям на нефтяной электродный кокс.

Для того чтобы наладить производство кокса соответствующего техническим условиям на нефтяной электродный кокс необходимо было найти разрешения некоторых проблемных моментов выявившихся уже в 1950-х гг. Проблем оказалось не мало, и, степень их значимости в производственном процессе оценивается очень высоко. Ниже рассмотрим их.

- Одним из главных недостатков в проектах УЗК оказался следующий: при проектировании, строительстве, а также освоении установок не были учтены в полной мере требования потребителей к качеству кокса. Как ни парадоксально, но факт, что нефтяной кокс, вырабатываемый в 1960-е гг. на УЗК, по сравнению с коксом, получаемым на кубовых установках, содержал значительно больше летучих веществ, коксовой мелочи, влаги, а также серы и минеральных примесей [52].

В табл. 4.1 [52] приведем сравнительные характеристики коксов полученных разными способами (это кубовый кокс и кокс с установок замедленного коксования).

Таблица 4.1

Сравнительные характеристики коксов, полученных разными способами

Наименование показателей	Кокс кубовый	Кокс с УЗК НУНПЗ/ВНПЗ
Влага, %	1-2	10-12
Сера, %	-	1,6/4,5
Летучие вещества, %	2-3	7-10
Зольные примеси, %	0,2-0,3	0,5-0,9

- На всех установках без исключения наблюдался неоправданно большой процент выхода коксовой мелочи. Выход мелких фракций кокса в 1960-е гг. был очень высок (40%), и доходил до [52] 70-75% при транспортировке из-за недостаточной прочности кокса. Эти фракции не могли быть использованы в качестве сырья для алюминиевой и электродной промышленности.

- Еще одна серьезная проблема - это высокое содержание серы в коксе. Проблема, которая породила проблему обессеривания кокса.

Некоторое время вопрос обессеривания кокса при строительстве новых коксовых установок не находил реального решения и устоялась позиция такого рода – высокое содержание серы в коксе не обусловлено методом его получения, а зависит от сырья. Позже были разработаны процессы обессеривания тяжелых нефтяных остатков и коксов из них [52].

Следует отметить, что эта проблема была особо актуальна именно в 1950-1970-е гг., в период налаживания промышленного производства ЗК, и большое значение на развитие проблемы оказало географическое местоположение первой УЗК, которая находится в восточном районе бывшего СССР. Как известно восточные районы бывшего СССР перерабатывают тяжелые нефти с высоким содержанием серы. Это заводы в городах Уфа, Ангарск, Омск, Пермь, Херсон. Смысловой нагрузкой использования метода ЗК в этих городах можно назвать безотходную переработку заводских остатков. На заводах, перерабатывающих высококачественную нефть подобной проблемы не существовало.

- Существенным недостатком также явилось то, что не всегда достаточно эффективно работали на НПЗ установки по обессоливанию нефтей, что приводило к недопустимо повышенному содержанию минеральных примесей в нефтяных остатках и коксах из них. Очистка технологической воды от минеральных примесей давала снижение содержания зольных примесей в коксе с установок ЗК [52].

- Следующим отрицательным моментом можно назвать прокаливание нефтяного кокса на алюминиевых и электродных заводах, а не по месту его производства.

Очевидно, что в коксе с УЗК НУНПЗ содержалось очень много летучих веществ, которые делали неуправляемым процесс дальнейшей обработки продукта и возгорались. В связи с этим возникла необходимость подвергать сырой кокс прокаливанию при температуре примерно 1200-1300⁰С для того, чтобы его структура превратилась в структуру необходимую для конечного продукта, - близкую графиту.

Обычно прокаливали сырой кокс уже на металлургических комбинатах во вращающихся барабанных печах [52]. Прокаливание нефтяного кокса с установок ЗК с большим содержанием летучих веществ в установленных на алюминиевых и электродных заводах ретортных и вращающихся печах резко увеличило потери кокса и недопустимо повысило температуру отходящих газов, что привело в ряде случаев к аварийному состоянию печей. Во время такой прокалки в барабанах выделялись летучие вещества, которые загорались и затем попадали в дымовую трубу в дымовые газы. Таким образом, зачастую на установках можно было наблюдать возгорание факела на верху дымовой трубы (при добавлении определенного количества нефтяного кокса к каменноугольному пековому коксу), что являлось не просто необычным явлением, но и очередным серьезным недостатком в процессе производства нефтяного кокса.

Организация процесса прокаливания непосредственно на месте выработки способствовала увеличению ресурсов электродного кокса. Становилось возможным использование всех фракций, что позволяло повысить цену мелкого нефтяного кокса [52] и обеспечить значительный экономический эффект.

- Экономически не оправданной оказалась транспортировка кокса с имевшихся тогда коксовых установок, которые располагались или в Европейской части СССР, или в Средней Азии на алюминиевые заводы в Восточной Сибири. Учитывая содержание в сыром коксе 7-10% летучих веществ, около 10% влаги, а также 5-7% выгорающего при прокаливании, на расстоянии трех-четырёх тысяч километров транспортировался кокс содержащий более 25% балласта [52].

– Низкий выход фракций электродного кокса с новых коксовых установок predetermined острый дефицит углеродистого сырья. Положение усложнялось тем, что кроме ухудшения качества, на большинстве НПЗ, имеющих УЗК, не были достигнуты проектные мощности по производству кокса. [52]. Чтобы восполнить дефицит, возникла необходимость подшихтовки к малосернистому электродному нефтяному коксу мелочи и высокосернистого нефтяного кокса. Это ухудшило технологические показатели и санитарные условия труда предприятий.

Положительным опытом работы УЗК, с точки зрения качества производимого кокса, принято считать УЗК на Ферганском НПЗ. По всем показателям, за исключением содержания влаги, этот завод выпускал кокс в соответствии с требованиями государственного стандарта на нефтяной электродный кокс, получаемый ранее на кубовых установках [52].

На этой установке впервые перекрыли проектную мощность, обеспечив тем самым реальную возможность обеспечить цветную металлургию нефтяным коксом требуемого качества. Рабочие этого завода провели большую работу по совершенствованию технологической схемы производства кокса. Выход фракций крупного кокса, т.е. с большими размерами кусочков, на этом заводе составил в 1,5-2 раза выше, чем на других заводах [52].

На ФНПЗ была осуществлена тщательная подготовка сырья, подающегося на коксование. Ориентирование на увеличение содержания асфальто-смолистых веществ в гудроне повлияло на увеличение выхода электродного кокса. Реконструкция узла транспортировки и дробления кокса и внедрение гидрорезаков более совершенной конструкции позволило значительно увеличить выход крупного кокса. Обработка кокса в камерах керосиногазойлевой фракцией повысила механическую прочность кокса. Повышение температуры процесса коксования до 500-505°C снизило содержание летучих веществ в коксе, а усовершенствование схемы потоков печи привело к увеличению производительности установки по сырью.

Резюме:

По мнению авторов [52], трудности в обеспечении предприятий цветной металлургии нефтяным коксом в 1950-х гг. обусловлены не заменой кубовых установок установками замедленного коксования, а недостатками в их проектировании, в результате которых, например, не был предусмотрен процесс прокаливания всех фракций кокса с повышенным содержанием летучих. Большое количество проблем возникших при освоении технологии требовало решения не только механо – технологических вопросов, но также понимания механизмов образования нефтяного кокса.

5. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА МЕТОДОМ ЗК

Каким образом объясняет наука механизм образования кокса? Какие гипотезы выдвигали ученые на протяжении всего периода развития отрасли в нашей стране? Попробуем проследить основное научно обоснованное теоретическое направление, сложившееся со временем, начиная с 1950-х годов и по 1990-е годы, дающее объяснение внутренним процессам коксования, а также разобраться в гипотезах, дающих объяснение механизмам образования кокса из высокоуглеродистых нефтяных остатков.

Нефтяной кокс - это собирательное название для продуктов глубокой переработки нефти - твердых веществ состоящих в основном из углерода (около 90% масс.) [32]. На сегодняшний день ученые пришли к пониманию того, что структура углеродного вещества неисчерпаемо разнообразна [104], а доминантой ее является технология получения углеродосодержащего материала: это может быть аморфный углерод в виде лент, скрученных стержней; участки графитовой упаковки; участки с упаковкой, близкой к алмазу, и т.д. И хотя тенденция объединять все многообразие неалмазных полимерных форм углерода под определением графитов сохранилось до сих пор, опыт указывает на существование невообразимо большего множества кристаллических форм углерода. На сегодняшний день бесспорным является тот факт, что кристаллические графиты и алмазы являются лишь некоторыми из форм существования полимерного углерода. Так, например, известно о существовании кристаллического карбина, содержащего углеродные цепочки между узлами разветвления [104].

Таким образом, достижение стадии образования любого вида кристаллической формы углерода, в принципе, и есть конечная стадия образования коксового продукта, и конечная точка в наших исследованиях. Поняв механизм преобразований происходящих внутри процесса и ведущих к конечной стадии образования коксового продукта, представляется возможным

оценить степень изученности процесса с научной точки зрения. Для этого наиболее целесообразным представляется проследить основные научные теории, рассматривающие закономерности коксообразования по мере их появления.

За время, рассматриваемое нами в работе, исследования проводились по двум основным направлениям, а именно [42] исходя из представлений о молекулярной структуре органических соединений, входящих в состав коксуемых нефтепродуктов, и о состоянии связей.

Первоначально изучение механизмов коксообразования идентифицировалось с изучением преобразований возникающих в результате термического крекинга, по причине того, что [42] коксование тяжелых нефтяных остатков можно рассматривать как форму глубокого термического крекинга, который осуществляется обычно при температурах от 450°C до 550°C и давлении от атмосферного до 6 кг/см^2 . При этом получают газообразные и жидкие продукты реакций деструкции, а также твердый продукт реакций поликонденсации и глубокого уплотнения, углеродистый остаток - кокс. Следует отметить, что [20] термическое разложение углеводородов являлось предметом многолетнего изучения. За это время были предложены различные механизмы реакции. Получившую известность в 1930-х годах гипотезу о свободных радикалах предваряли и более ранние теории. К наиболее ранним относится механизм Бертло [92]. Согласно его представлениям обязательным промежуточным продуктом разложения является ацетилен, который полимеризуясь, образует сложные углеводороды, способные в свою очередь к разложению [20].

Т. Терпе и Д. Юнг [101] предложили теорию прямой молекулярной перегруппировки, то есть первичного разрыва углеводородной цепи, сопровождающимся одновременным смещением атомов водорода с образованием олефина и предельного углеводорода с меньшим числом атомов углерода или молекулы водорода. Согласно представлениям Ф. Габера [95] этот первичный разрыв происходит по месту крайней связи С-С с образованием метана. Однако последующие работы показали, что разрыв углеводородной

цепи может произойти в любом положении и что общая реакция представляет собой сумму таких различных расщеплений. [20].

Ранние теории были основаны на экспериментальных данных полученных в условиях глубокой конверсии, а [20] более глубокое понимание механизма реакции стало возможным благодаря развитию более точных методов анализа. После этих попыток были выдвинуты теории [20] предполагающие образование в качестве промежуточных продуктов свободных радикалов. Особое значение теория свободных радикалов приобрела в работах Ф. Райса [63], который рассматривал метил, этил, пропил и аналогичные высшие радикалы как единственные промежуточные продукты реакции; он разработал детально этот механизм с учетом надежных данных по энергиям активации указанных реакций. И хотя Ф. Райс подтвердил свою теорию экспериментальными кинетическими данными [20], сомнение в их существовании исторически преодолевалось с большим трудом. Долгое время наличие и тем более значение их в процессе разложения углеводородов не признавалось. Это объясняется тем, что [97] доказательство существования стабильных свободных радикалов проводилось косвенными химическими методами.

История внедрения свободных радикалов в научное сознание довольно интересна, потому как "привыкание" к гипотезе происходило очень долго. Наиболее широкое распространение теория получила в 30-х годах прошлого столетия, хотя открыты свободные радикалы были М. Гомбергом [93] в 1900 году, который синтезировал гексафенилэтан, и при растворении его в бензоле при комнатной температуре получил свободные радикалы трифенилметила согласно обратимой реакции. Позднее, в 1944 году был разработан метод, позволяющий непосредственно регистрировать наличие свободных радикалов в веществе, что позволило говорить о радикалах всерьез и использовать знания о них как материал для дальнейшего изучения механизма преобразования углерода. Итак, согласно цепному радикальному механизму, предложенному Райсом, первичный разрыв связи С-С происходит с образованием свободных радикалов. Последние участвуют в реакциях отщепления атома водорода от

углеводорода с образованием другого радикала, в реакциях термического разложения радикалов с длинной цепью и рекомбинации радикалов с обрывом цепи [20].

К концу пятидесятих годов, по мнению авторов [20], общепризнанными являлись два механизма разложения углеводородов: прямая молекулярная перегруппировка и свободнорадикальный механизм, предложенный Ф. Райсом. Таким образом, недостатка в гипотезах на тот момент не существовало. Теория о свободных радикалах и теория параллельно-последовательных реакций появились примерно в одно и то же время (в 1930-е гг.), но относительно теории свободных радикалов возникли затруднения следующего рода: невозможно было определить их наличие в веществе. По этой причине гипотезу не использовали полноценно. И только после того как в 1944 году был открыт метод электронного парамагнитного резонанса, позволяющий фиксировать наличие свободных радикалов в веществах, на теорию обратили усиленное внимание, начали активно использовать ее для объяснения механизма реакции.

Относительно теории параллельно-последовательных реакций ситуация складывалась иначе. Долгое время механизм образования кокса из углеводородного сырья рассматривали на уровне «черного ящика», экспериментальным путем подбирая технологические параметры процесса. Было понятно, что происходит трансформация углеводородов и неуглеводородных компонентов сырья в сторону увеличения молекулярной массы компонентов. Процесс получил название «поликонденсация». В процессе крекинга углеводородов образовывались голоядерные ароматические структуры, которые конденсировались в более протяженные псевдографитовые структуры – предшественники кокса. Совокупность этих фактов была представлена в виде теории параллельно-последовательных реакций крекинга и поликонденсации. Было предложено множество вариантов схем параллельно-последовательных реакций, Большое количество модификаций схем объясняется учетом особенностей разнообразного состава сырья.

5.1. Теория о параллельно-последовательных реакциях уплотнения последовательного образования смол, асфальтенов, карбенов и карбоидов

Итак, к концу 1940-х гг. гипотеза о радикально-цепном механизме расширяется до теории параллельно-последовательных реакций деструкции и уплотнения на основе радикально-цепного механизма. К примеру, А.Ф. Красюков в своей книге, являющейся первой книгой выпущенной в печати на тематику замедленного коксования, представляет процесс коксования как сумму параллельно-последовательных реакций, протекающих по радикальному механизму [11, 29, 55, 63, 69, 78]. Эта попытка объяснить механизм термического преобразования нефтяных остатков является довольно серьезной и масштабной (теория не потеряла своей актуальности около 20 лет). Параллельно-последовательные реакции деструкции и уплотнения долгое время были приняты за основу механизма коксообразования. Помимо А.Ф. Красюкова эту идею поддержали многие исследователи того времени и использовали ее в своих разработках по изучению процесса коксования. Обобщенная теория параллельно-последовательных реакций применительно к разложению газообразных, жидких и твердых топлив изложена в работе [90] и выглядит следующим образом. В результате термического воздействия на нефтяные остатки происходят деструктивные изменения их компонентов, сопровождающиеся распадом исходных молекул и образованием новых. Сущность теории заключается в том, что при термическом разложении топлива протекает одновременно несколько реакций с различными энергиями активации [76]. Следует отметить, что в практике изучения строения высокомолекулярных органических соединений нефти принят метод разделения их на ряд структурных групп (масла, смолы, асфальтены, карбоиды и др.) и последующего изучения их химического состава [24, 99]. [42] Среди всех групп наибольший интерес при исследовании процесса коксования представляют смолы и асфальтены, которые являются высокомолекулярными гетероциклическими соединениями нефти, и которые считаются коксообразующими веществами.

Смолы и асфальтены характеризуются сложностью структуры, низкой стабильностью, высокой реакционной способностью, полярностью и поверхностной активностью [35, 48, 49, 71]. В результате распада высокомолекулярных соединений (распад боковых и соединительных цепочек в молекулах смол и асфальтенов; разрушение нафтеновых колец – исчезновение алифатических цепочек в структуре составляющих остатка, приводящее к уплотнению) в нефтяных остатках накапливаются прочные связи, а слабые исчезают. Этот отбор связей по прочности и определяет общее направление распада и поликонденсации составляющих остатка [25], таким образом, происходит непрерывное уплотнение молекулярной структуры, обуславливающее ее прочность.

Работа над схемой параллельно-последовательных преобразований берет начало еще с конца 20-х годов прошлого столетия. Вопросами изучения кинетики термического разложения нефтяных остатков и их групповых компонентов занимались многие исследователи: М.Д. Тиличев, А.Н. Саханов, С.Н. Обрядчиков, Е.В. Смидович, А.Ф. Красюков, М.Е. Левинтер, Р.З. Магарил, З.И. Сюняев и др. [23]. Например, предложенная в 1928 году М.Д. Тиличевым и А.Н. Сахановым схема коксования на основе механизма параллельно-последовательных реакций уплотнения, была признана довольно убедительной и имеющей практическое подтверждение. Согласно этой схеме, образование карбоидов в жидкой фазе происходит по следующим этапам: [62, 65, 76] шестичленные цикланы → ароматические углеводороды → масла → смолы → асфальтены → карбоиды. Подобную схему высокомолекулярных веществ в исследованиях использует С.Р. Сергиенко и объясняет ее как [70] процесс обогащения углеродом и обеднения водородом при термической переработке нефти (углеводороды → смолы → асфальтены прямогонных остатков → асфальтены крекинг-остатков → карбены → карбоиды). Каждый последующий член этого ряда отличается от предшествующего меньшим содержанием водорода, большей "ароматизацией" и конденсированностью полициклической структуры, большим удельным весом и меньшей растворимостью [70]. Согласно

схеме асфальтены не мгновенно превращаются в кокс, а проходят ряд ступеней. Качество кокса, по мнению авторов [76], зависит от того, на какой стадии заканчивается коксование.

Г.Г. Валявин высказал сомнение по поводу обоснованности первой стадии данной схемы на основании того, что шестичленные нафтены в условиях крекинга и коксования дают очень мало ароматических углеводородов, а ароматические углеводороды могут образовываться и при крекинге парафинов через непредельные углеводороды. Г.Г. Валявин, изучавший кинетику коксования нефтяных остатков, пришел к заключению о том, что [6] образование карбоидов в схеме последовательно - параллельных реакций коксообразования начинается при достижении некоторой предельной концентрации асфальтенов, величина которой зависит в основном от соотношения групповых компонентов (величина предельной концентрации асфальтенов возрастает с повышением ароматичности дисперсионной среды).

С.Н. Обрядчиковым и Е.В. Смидович [57, 68] на основе экспериментальных данных было показано, что нафталин и парафин в определенных условиях не дают карбоидов, однако при крекинге их смеси в тех же условиях образуется заметное количество карбоидов [23].

М.Д. Тиличев, изучая кинетику крекинга углеводородов, предложил двухканальную схему образования карбоидов при крекинге ароматических углеводородов с разветвленными боковыми цепями (рис. 5.1) [76].

В работе [68] предполагается, что образование карбоидов протекает несколькими путями (рис. 5.2).

На рис. 5.3 [51] показана предложенная М.Е. Левинтером кинетическая схема образования кокса при коксовании асфальтенов. На основе этой схемы, рассматривая реакции как чисто химические, М.Е. Левинтер с сотрудниками попытался разработать математическую модель, определив экспериментально константы реакций [105, 106]. Однако, эта схема была получена для случая коксования асфальтенов без учета влияния дисперсионной среды и ее нельзя было рекомендовать для практических расчетов. Фактически система уравнений

описывала процесс крекинга, а не коксообразования, поэтому не позволила получить количественные данные по выходу кокса, сравнимые с экспериментальными [32].

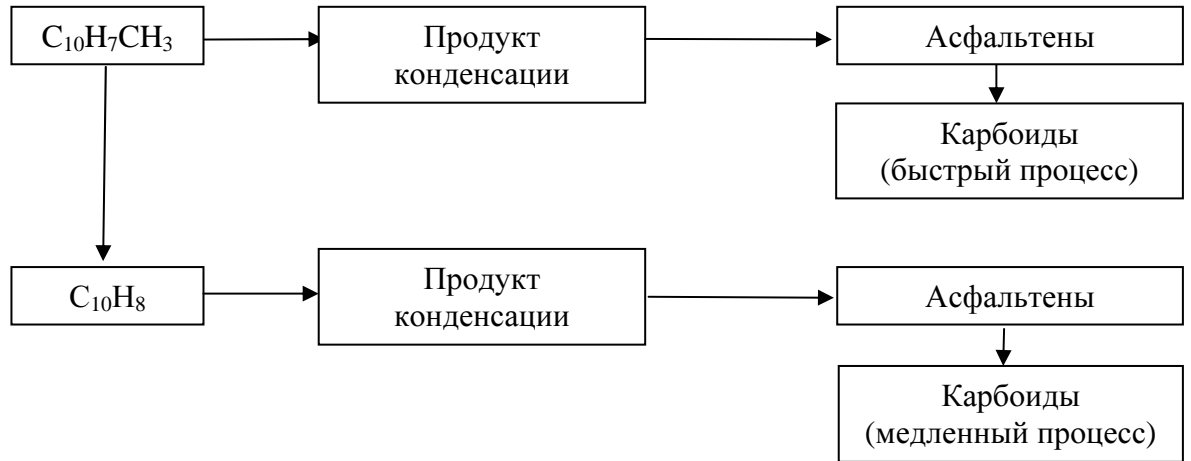


Рис. 5.1. Схема образования карбоидов по М.Д. Тиличеву



Рис. 5.2. Схема образования карбоидов по Е.В. Смидович



Рис. 5.3. Схема образования карбоидов при разложении асфальтенов
по М.Е. Левинтеру

Большое количество схем не давало понимания глубинных механизмов коксообразования. Это стало очевидным, когда ученым (Р.Н. Гимаев, В.З. Губайдуллин) потребовалось объяснить свойства и выявить механизм образования нового вида высококачественного анизотропного кокса – так называемого «игольчатого» кокса.

Таким образом, мы видим, что научные исследования 1940-1970-х годов базируются на параллельно-последовательных реакциях деструкции и уплотнения. Такой подход к объяснению механизмов коксообразования считался классическим, и отойти от него, практически, было невозможно. Однако, следует отметить, что данные по химизму и кинетике реакций индивидуальных углеводородов на основе параллельно-последовательного механизма давали только ориентировочное представление о химизме и кинетике крекинга нефтепродуктов и в особенности тяжелых нефтяных остатков [100] и не давали полного представления о том, каким образом из углеводородов образуется графит в конечном итоге [16].

Такой подход в науке обычно называется феноменологией, когда известны входные и выходные параметры, а что происходит посередине процесса остается лишь предполагать, может быть, это параллельно-последовательные реакции

или что-то еще. Р.З. Магарил [107], тщательно изучая химизм процесса коксообразования, пришел к окончательному выводу, что в рамках представлений о параллельно-последовательных реакциях деструкции и конденсации невозможно описать все характерные особенности процесса. Основанием для этого вывода послужило обнаружение обязательного условия образования кокса, это достижение определенного состояния жидкой фазы, застудневания [32], которая возникает спонтанно наподобие фазовых переходов. Потребовалось также ввести понятие промежуточной фазы (мезофазы), необходимой для образования игольчатого кокса. Направление дальнейших исследований было продиктовано необходимостью определения структуры «студнеобразной» фазы. основополагающая работа Г. Брукса и Г. Тейлора о мезофазных превращениях при термической обработке нефтепродуктов, послужили толчком для развития физических идей фазового перехода. В основном эти идеи заключались в рассмотрении возникающих при термообработке структур, напоминающих по ряду свойств традиционные жидкие кристаллы [32]. В концентрированном виде исследования мезофазных превращений изложены в работах Р.Н. Гимаева [108].

Суть теории мезофазных превращений заключается в следующем. На первой стадии процесса происходит накопление в жидкой фазе полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Кокс образуется только при наличии в карбонизирующейся массе отдельной фазы асфальтенов, причем концентрация и фазовое состояние асфальтенов существенным образом влияют на кинетику коксообразования и на качество кокса. В случае использования высокоароматизированного сырья, в котором асфальтены хорошо растворяются, выделение асфальтеновой фазы наступает только при достижении концентрации, соответствующей застудневанию. Длительная термообработка при концентрациях ниже концентрации застудневания способствует более полному отщеплению боковых углеводородных цепочек и повышению содержания голоядерных ароматических структур, что в свою очередь приводит к улучшению структуры кокса. Мезофаза

зарождается и растет в асфальтеновой фазе. Наиболее вероятно, что образуется так называемая дискотическая жидкокристаллическая фаза [32].

Поскольку такой подход к описанию коксообразования не дал объяснения всей совокупности известных фактов, акцент в исследованиях стал смещаться в сторону изучения коллоидных свойств нефтепродуктов, процессов структурирования в жидкой фазе [32].

5.2. Теория З.И. Сюняева о сложных структурных единицах (ССЕ)

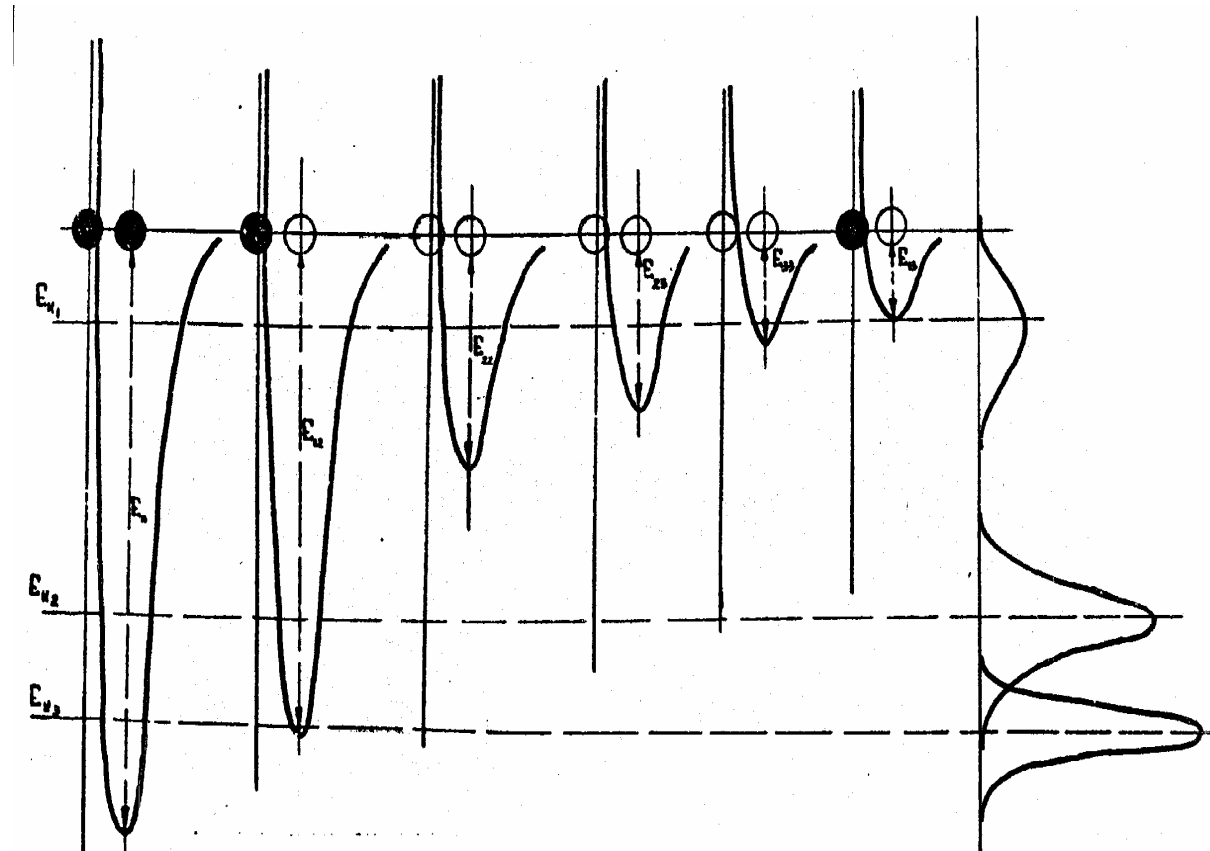
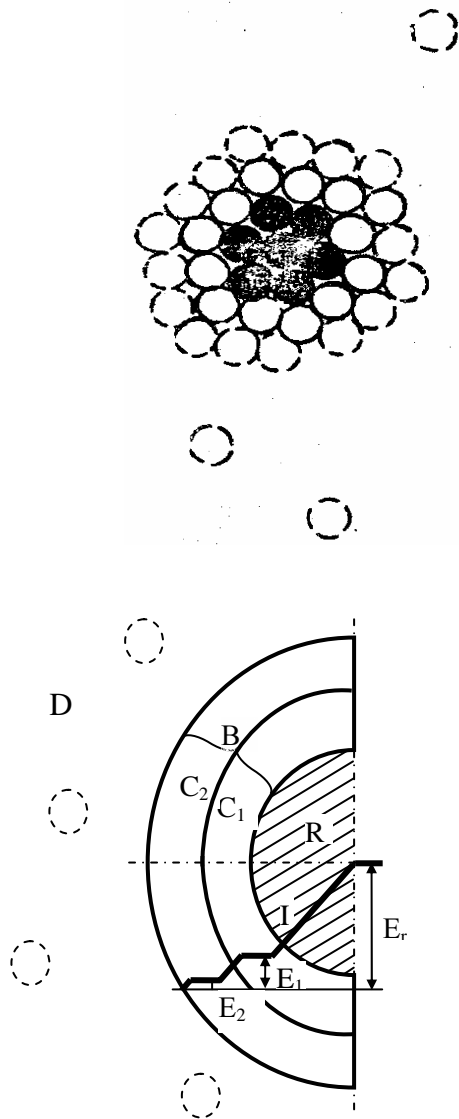
В полной мере процесс структурирования в жидкой фазе при фазовых превращениях в нефтяных дисперсных системах осознан З.И. Сюняевым и развит в работах его школы [109] и др. В конце 1970-х годов, З.И. Сюняев заинтересовывается структурными единицами при рассмотрении физико-химической механики нефтяных дисперсных систем. Почему ученый уделяет большое внимание структурным единицам и в чем суть новой гипотезы?

Поскольку [75] переработка нефти, начиная с первых стадий (деэмульсация, прямая перегонка) и кончая переработкой нефтяных остатков (коксование, гидрокрекинг, добен - деасфальтизация остатков бензином и др.), основана на регулировании структурно-механической прочности и устойчивости нефтяных дисперсных систем, направление внимания ученого на исследование подобных систем вполне объяснимо. В исследованиях появляются попытки на основании схемы агрегирования (по П. Ребиндеру), представить коксообразование как результат изменения дисперсной системы [32]. Руководствуясь идеей о том, что любой активный сгусток вещества за счет поверхностной энергии собирает сольватную оболочку, З.И. Сюняев развил теорию о том, что в любой нефтяной системе образуются структурные единицы (СЕ), в которых есть ядро и окружающая его сольватная оболочка.

Структурные единицы (исходные надмолекулярные структуры, промежуточные и конечные их виды) имеют сложное строение, обусловленное природой и геометрической формой макромолекул высокомолекулярных

структур, поверхностными силами между ними, взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой и другими факторами (рис. 5.4). Нефтяные фракции, состоящие из смеси полярных и неполярных соединений, взаимодействуют с надмолекулярными структурами, в результате чего вокруг надмолекулярной структуры (ассоциата или комплекса) формируются сольватные оболочки различной толщины. Такая дисперсная частица сложного строения (надмолекулярная структура + сольватный слой) способна к самостоятельному существованию и получила название сложной структурной единицы (ССЕ) [75]. При определенных условиях различные составляющие нефтепродуктов, жидкие, твердые и газообразные, могут служить ядром ССЕ. Сложно-структурная единица изменяет структуру окружающего пространства, создавая оболочку толщиной, изменяющейся в широких пределах в зависимости от внешних факторов и растворяющей способности среды [32].

Теория о ССЕ, предложенная З.И. Сюняевым является одной из первых моделей, которую можно было использовать для моделирования студнеобразной фазы. [32] Представления типа «ядро-оболочка» о структурировании в жидкой фазе, позволили разработать модель для описания студнеобразного состояния системы фактически определив ступенчатость фазового перехода при термообработке нефтяных остатков. Эта идея была весьма плодотворной и позволила объяснить ряд экспериментальных фактов. Вместе с тем возникли очевидные трудности, связанные с механизмом и закономерностями образования ССЕ. Наиболее уязвимым местом физико-химической механики нефтяных дисперсных систем явилось то, что в ее рамках не было обоснованного ответа на вопрос, какова природа сил, ответственных за структурирование столь разнородных по химическому строению веществ [32]. Поскольку эти трудности не были разрешены в рамках существующих представлений, на некоторое время от идеи ССЕ пришлось отказаться.



- R — ядро сложной структурной единицы, состоящее из радикалов;
 B — межфазный слой, состоящий из сольватных слоев;
 C₁, C₂ — сольватные слои, образованные диамагнитными соединениями с убывающими величинами обменной корреляции электронов во внешней обобщенной оболочке;
 I — кривая распределения потенциала парного взаимодействия между молекулами в радиальном направлении к периферии;
 E — уровень потенциальной энергии парного взаимодействия отдельного слоя или среды

Рис. 5.4. Схема сравнения уровней энергии взаимодействующих молекул

Попытки найти причины агрегирования, так или иначе, связывались со структурами объединенными под названием асфальтены. Этот факт объясняется тем, что коксообразование начинается только при достижении определенной концентрации асфальтенов, [32] – высокотемпературные процессы нефтепереработки, а именно процесс карбонизации нефтяных систем непременно характеризуется необратимым ростом твердой фазы, который в общепринятой трактовке, объясняется ростом содержания в системе фракции асфальтенов, карбоидов [139]. В конце 1970-х начале 1980-х годов появились публикации о парамагнитной природе асфальтенов, осадков, выделяемых из нефтеподобных систем в результате внешних воздействий (температуры, растворителя) [110, 111]. Этим работам предшествовал успех химии свободных радикалов [112-120, 136] и достаточно широкое распространение в исследовательской практике аппаратуры прямой регистрации неспаренных электронов – электронного парамагнитного резонанса.

5.3. Теория Ф.Г. Унгера о парамагнитных структурах

Следующая теория, которая существенно обогатила представления о механизмах трансформации сырья в процессе получения кокса, связана с изучением Ф.Г. Унгером, в 1980-х годах, парамагнетизма в нефтяных системах. В работе Ф.Г. Унгера и сотрудников [129] показано, что широко распространенное в нефтехимической литературе мнение о квазикристалличности основной части надмолекулярных образований, объединенных под общим названием асфальтены, расходится с экспериментальными данными, получаемыми методами рентгеновской дифракции. Из этого следует, что структура асфальтенов является неупорядоченной, что создает трудности при их идентификации и исследовании [139]. Фундаментальные исследования, проведенные Ф.Г. Унгером [111] включающие применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволили установить, что понятия парамагнетизм и асфальтены

неразделимы, и тем самым выявить природу сил, ответственных за структурирование – это спин-спиновое взаимодействие свободных нейтральных радикалов [32]. Было обнаружено, что на каждой из стадии параллельно-последовательных реакций уплотнения до кокса, изменяется сигнал парамагнитного резонанса, - он увеличивался каждый раз на порядок. В [10] было впервые показано, что притяжение и отталкивание молекул нефтяных дисперсных систем есть следствие обменных взаимодействий парамагнитных и спин-поляризованных молекул и что энергия взаимодействия молекул в ассоциатах сравнима с энергией разрыва С-С связи, поэтому такой ассоциат ведет себя как молекула большого размера.

Было выявлено, что взаимозависимость парамагнетики – асфальтены подчиняется причинно-следственной связи, в которой парамагнитные молекулы причина, а порошкообразный продукт следствие. Активность, энергия взаимодействия с окружающими молекулами различных радикалов (от очень стабильных дублетных состояний и парамагнитных комплексов, триплетных бирадикалов до короткоживущих, стабилизированных спин-поляризованными молекулами, продуктов гомолитических процессов – парамагнитных осколков молекул и триплетных возбуждений с относительно быстрым возвратом в синглетную форму) обуславливает образование различных типов порошков, асфальтенов, и их поведение в дальнейшем. Однако, они имеют одно общее свойство: если в веществе отсутствуют парамагнетики и энергия гомолитического перехода слишком велика, то осадок – порошок (асфальтены) не выпадает [137, 138].

Ф.Г. Унгером было выдвинуто предположение о том, что парамагнитные центры образуются за счет, так называемых, гомолетических реакций распада [16], а также предположение о существовании так называемой парамагнитной органики, хотя химики и органики отрицали существование подобных химических соединений (считалось, что таких соединений в природе не должно существовать поскольку парамагнитный сигнал дает один из спинов электронов, который не скомпенсирован). Тем не менее, была опубликована статья, где

показывалось, например, что есть так называемый трифенильный радикал, нафтантриловый радикал из пяти колец, которые органики в принципе отрицали [16].

Большое количество экспериментальных данных, показывающих способность нефтяных систем изменять свою внутреннюю организацию под воздействием внешних факторов [126-129] и с течением времени [142, 123-125], позволило установить, что нефтеподобные системы являются термодинамическими подвижными системами, в которых непрерывно осуществляются гомолитические переходы диамагнитных молекул в парамагнитные и обратно, и что именно парамагнитные молекулы и гомолетические процессы вызывают переорганизацию надмолекулярных структур (НДС), т.е. определяют поведение системы в целом. Это привело к пониманию равновесной динамики коллоидного состояния сложных объектов, в частности условий образования, стабилизации радикалов и их рекомбинации в НДС при изменении внешних условий [81, 130, 131, 132, 82, 133-135].

На идею парамагнетизма асфальтенов обратили внимание, стали использовать при исследованиях, хотя и не знали по началу каким образом исследовать это явление и как использовать эту информацию. Следует отметить, что парамагнетизму нефтей и нефтепродуктов было уделено повышенное внимание, потому как [97] одним из классов парамагнитных молекул являются свободные радикалы, которые в свою очередь [82] выполняют в нефтепродуктах ту же роль, что и ионы в водных растворах. Стабильные и нестабильные свободные радикалы являются органическими соединениями, входящими в состав нефти и нефтепродуктов, а также представляют из себя электрически нейтральные молекулы, обладающие неспаренным электроном в одной или нескольких молекулярных орбиталях (в том числе и триплетно-возбужденные молекулы - бирадикалы и, согласно [96] - синглетные бирадикалы). К свободным радикалам относятся также ион - радикалы, представляющие собой электрически заряженные молекулы с одним или несколькими электронами [97].

История закрепления в научных исследованиях теории парамагнетизма нефтяных систем характерна следующими особенностями. Наиболее активные исследования стали возможными после 1944 года, поскольку, в этот год Е.К. Завойским [37], в СССР, был открыт метод электронного парамагнитного резонанса, явившийся прямым методом регистрации свободных радикалов и любых молекул и атомов, содержащих один или несколько неспаренных электронов в электронной оболочке. Ряд монографий был посвящен исследованию свободных радикалов [19, 59, 31, 56, 9, 61, 21, 50] как стабильных, так и возникающих и рекомбинирующих в реакциях, как возбужденных излучениями в твердых телах, так и парамагнитных комплексов переходных металлов, ферромагнетиков и электронов проводимости [97]. Позже Н.С. Гарифьянов и Б.М. Козырев обнаружили в спектре электронно - парамагнитного резонанса (ЭПР) нефтей и битумов сигнал поглощения, что свидетельствовало о наличии в этих веществах парамагнитных молекул [30]. Таким образом, в 1956 г. был открыт парамагнетизм нефтей. К концу пятидесятых годов утвердился тот факт, что парамагнетизм нефтей и нефтепродуктов концентрируется в асфальтенах – в 1958 г. Г.С. Гутовский с соавторами [94] сообщили, что парамагнетизм нефтей концентрируется в асфальтеновой фракции.

Итак, ученые пришли к пониманию того, что нефтяная ассоциативная комбинация (или ССЕ) сферически-симметричной формы, представляющая собой студнеобразную асфальтеновую фазу, состоит из ядра парамагнитных молекул (радикалов) с большими потенциальными энергиями взаимодействия и оболочек различных диамагнитных молекул, располагающихся от ядра к периферии в соответствии с уменьшением их взаимных потенциалов. Вокруг парамагнитного ядра послойно группируются ароматические, нафтенные и парафиновые углеводороды. Гетероатомные соединения как ароматического, так и неароматического рядов могут располагаться в различных слоях, начиная с первого, поскольку гетероатомные пи-связанные диамагнитные молекулы обладают наименьшей энергией возбуждения (перехода) в триплетное состояние и легко вступают в гомолетические реакции [136], т.е. являются спин-

поляризованными молекулами и потенциальным источником образования радикалов. Структурный фазовый переход происходит при достижении критической концентрации асфальтенов.

Затруднения ученых возникли с определением управляющего параметра в подобной самоорганизующейся системе.

5.4. Теория уфимских ученых о фрактальности парамагнитных образований и гипотеза иерархических уровней роста дисперсной фазы

По причине политико-экономического кризиса в стране, в 1990-х годах научно-исследовательская работа в этой области нефтепереработки находилась в упадочном состоянии. Поскольку финансирование научно-исследовательских работ было фактически закрыто, исследования в этой отрасли науки были инициативными, но достаточно результативными. Появилась новая теория, объясняющая механизмы образования кокса.

Идея объединения сложных структурных единиц З.И. Сюняева и парамагнетизма Ф.Г. Унгера, за счет идеи фрактальности принадлежит уфимской группе ученых, и экспериментально доказана И.З. Мухаметзяновым [54]. И.З. Мухаметзяновым было получено доказательство изменения парамагнетизма (его увеличения от периферии к ядру) для парамагнитных ассоциатов в НДС на основании математических расчетов фрактальных систем [137,138]. Термин “фрактал” (fractus – дробный, ломаный) был введен профессором Гарвардского университета Б. Мандельбротом, автором известной книги [115]. Фракталы – это объекты древовидной, коралловидной и других сложных форм, обладающие свойствами однородности и самоподобия, и особенностью неплотно занимать окружающее их пространство [47]. В исследованиях был использован метод имитационного моделирования процесса на ЭВМ [139], так как считается, что наиболее корректные результаты по структуре неупорядоченных систем и их динамике могут быть получены с помощью машинного моделирования роста на ЭВМ.

Интенсивное исследование теории фракталей применительно к реальным системам началось с появления в 1981 году статьи Т.А. Виттена и Л.М. Сандера [153], где в рамках аналога модели роста Идена [126], было проведено имитационное моделирование роста кластера на ЭВМ. Кластер – большое число связанных атомов или молекул, которые внутри системы сохраняют свою индивидуальность [144]. Определение распространяется и на системы, состоящие из большого числа макроскопических частиц. Кластеры, имеющие характерную ветвистую структуру и обладающие общими свойствами фрактальных структур, как, например, диффузионный характер движения частиц, принято называть фрактальными структурами [139]. В работе Т.А. Виттена и Л.М. Сандера с помощью численного моделирования был найден исходный пункт для теоретического исследования случайных структур.

В исследованиях уфимских ученых были использованы две базовые модели неравновесного роста. Это модель диффузионно-ограниченной агрегации, предложенная Т.А. Виттеном и Л.А. Сандером, и более близкая к реальным условиям модель кластер-кластерной агрегации, предложенная в работах [146, 147]. Параметром порядка в данном случае была принята фрактальная размерность кластера, что позволило по-новому оценить механизм роста и свойства неупорядоченных структур. В случае кластер-кластерной модели в пространство одновременно запускается большое количество частиц. В результате случайных блуждений и агрегации частиц и кластеров формируется большое число малых кластеров. Дальнейшее движение и агрегация кластеров приводит к образованию сети или одного большого кластера [139]. Несмотря на кажущуюся хаотичность, такой кластер имеет внутренний порядок. Характерные стадии роста модельного фрактального кластера показаны на рис. [47].

Суть теории может быть представлена следующим образом. Модель фрактального роста предполагает наличие некоторого образующего систему элемента – частицы и наличия взаимодействия ее с аналогичными. Причем не имеет значения природа частиц, в результате чего она образуется, каков ее

размер, а учитывается лишь дальнейшее поведение частицы в процессе – диффузия, агрегация, то есть детали процесса [139]. Применительно к образованию асфальтенов такими образующими элементами явились ароматические молекулы с нечетным числом колец и нескомпенсированным спином одного из внешних электронов атома [140], например, нафтантриловый радикал [141]. Такой выбор согласуется с выводом Ф.Г. Унгера [122] о решающей роли спин-спиновых взаимодействий при образовании надмолекулярной структуры. Согласно анализу применимости агрегационных моделей неупорядоченных систем к нефти и процессам в ней, проведенным В.В. Фараоновым [143], нижний предел применимости модели фрактального роста может быть порядка размера атомных ядер, верхний же предел определяется условиями конкретно поставленной задачи [139]. Было показано, что фрактальные структуры, возникают как устойчивые образования, когда требуется осуществить захват пространства малым числом элементов, в роли которых выступают парамагнитные соединения.

Смолы, асфальтены представляют главную проблему при переработке остаточного сырья и являются лимитирующей фазой при увеличении отбора светлых нефтепродуктов. Кроме этого, в процессах получения связующих или углерода на основе нефтяного сырья структура надмолекулярных образований определяет конечные свойства продукта, поэтому применимость модели фрактального роста к образованию надмолекулярных структур, объединенных под общим названием асфальтены, по сути, позволяет рассматривать процессы на атомарно-молекулярном масштабе, поскольку на основе фрактальной теории в рассмотрение вводится параметр порядка структуры парамагнитных агрегатов, что хорошо объясняет макроскопические свойства изучаемых систем. Подтверждение фрактальных свойств ассоциатов на масштабах ансамбля надмолекулярных структур и макроскопическом масштабе, а также в применимости скейлингового подхода к изучению структур в нефтяных дисперсных системах позволило сделать вывод, что модель фрактального роста можно применить к изучению кинетики и структуры на атомарно-молекулярном

масштабе [139]. Анализ различных моделей структуры асфальтенов [149, 70, 150, 151] указывает на характерную для фракталов ветвистую структуру. Использование теории графов [152] позволяет опустить из рассмотрения понятие молекул и атомов [143]. Модель асфальтенов в таком случае представляется ломаной ветвистой линией или типичной фрактальной структурой (рис. 5.5, 5.6). Характерный размер применимости модели фрактального роста представлен порядком размера молекулы.

Для объяснения взаимосвязи процессов, происходящих на микроуровнях и макроуровнях (преобразование ароматических молекул, – мизерных ангстремов, в большие графитовые пачки) [32] нефтяной дисперсной системы, было использовано понятие иерархичности структуры коксов. Согласно основополагающей работе И.Р. Кузеева [148] существует иерархия структур в нефтяных дисперсных системах. Законы поведения каждого элемента, системы в целом, и ее частей одинаковы и могут быть описаны некоторыми универсальными показателями. В качестве показателей были выбраны скейлинговые имеющие фрактальную размерность. При этом рост фракталов может наблюдаться до глобальных размеров [139].

Скейлинг в неупорядоченных системах означает, что на различных масштабах система проявляет одинаковые свойства [145]. Применительно к росту неупорядоченных структур – статистически самоподобные структуры. Существуют скейлинговые показатели, инвариантные относительно изменения масштаба и описывающие структуру, например, фрактальная размерность [139].

Гипотеза о фрактальной структуре ассоциатов надмолекулярных образований подтвердилась на основе экспериментальных данных по фракционированию и электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР). Корректность применяемых подходов и достоверность полученных результатов подтверждается высокой степенью соответствия независимых теоретических и экспериментальных результатов по вискозиметрии, фракционированию и ЭПР, по изучению характеристик макроскопических структур [139].

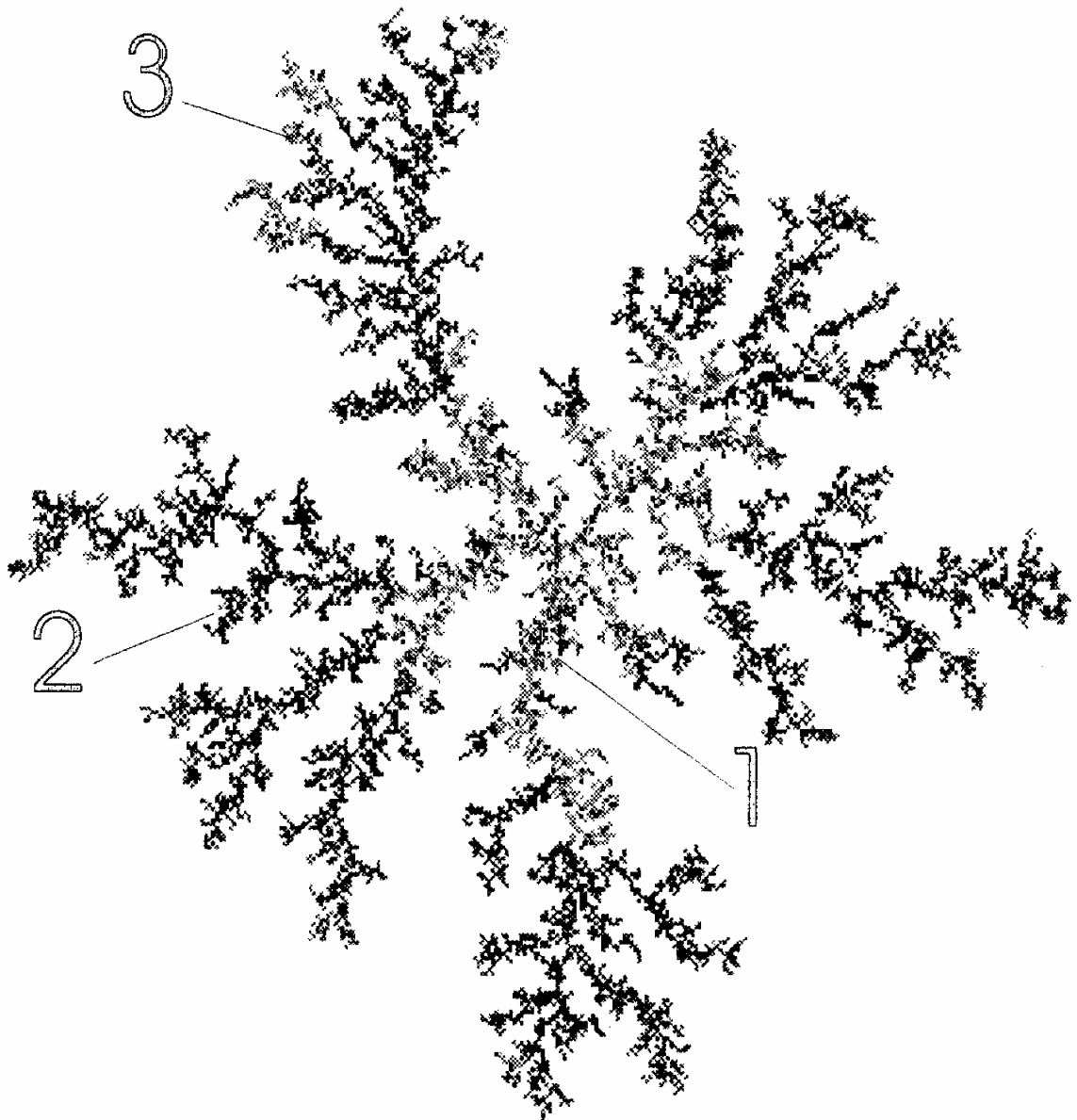


Рис. 5.5. Фрактальный DLA - кластер, полученный
при помощи модифицированной модели

- 1 - центральное ядро, состоящее из наиболее активных парамагнитных частиц;
- 2 - первая сольватная оболочка (преимущественно диамагнитные частицы);
- 3 - нестроенная внешняя сольватная оболочка (преимущественно немагнитные соединения)

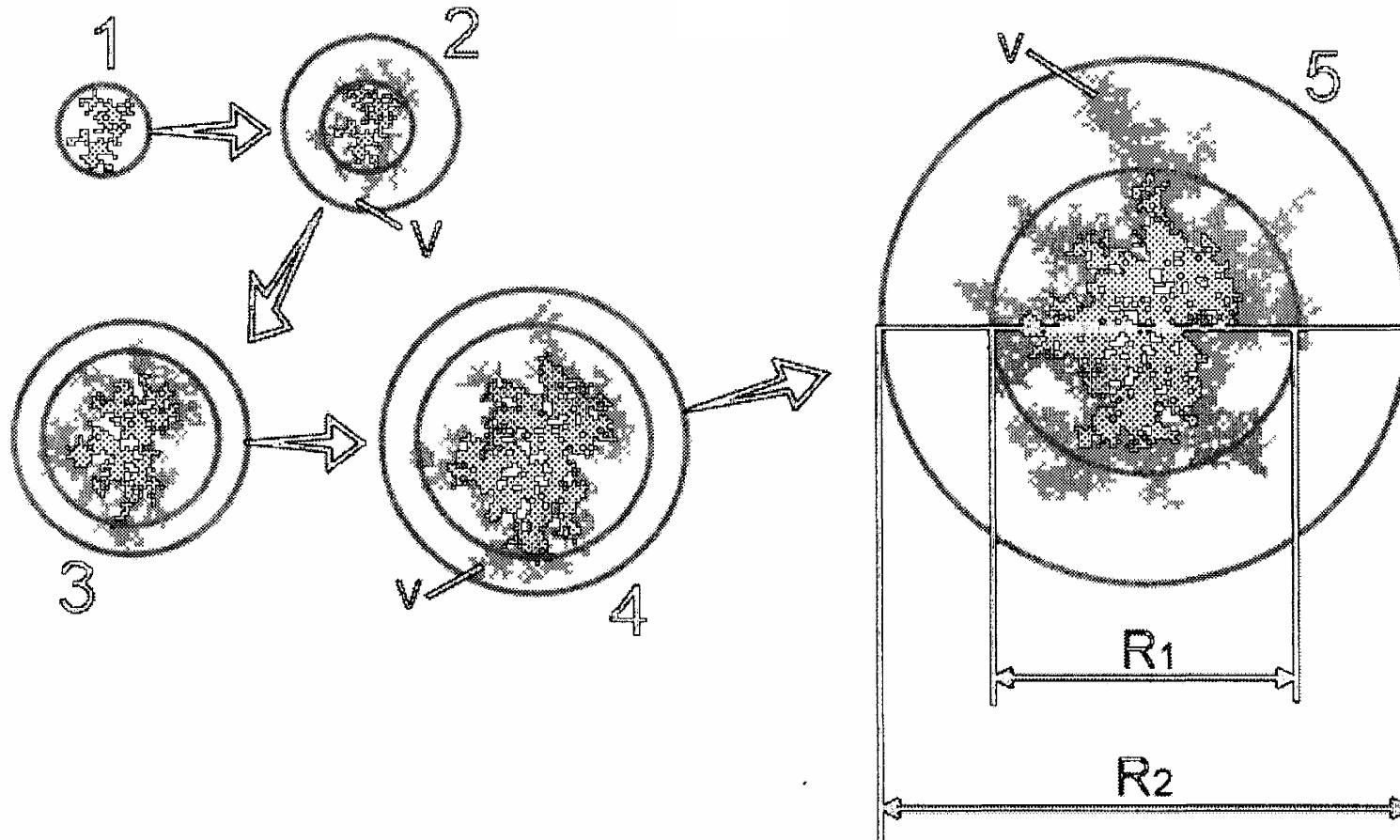


Рис. 5.6. Характерные стадии роста фрактального кластера:

1- плотный зародыш; 1-2, 3-4, 4-5 - стадии расширения сферы влияния; 2-3 - стадия заполнения сферы влияния веществом;

R_1 максимальный радиус кластера в начале стадии; R_2 - максимальный радиус кластера в конце стадии;

V - выброс кластером отдельной ветви

В процессе создания модели иерархического роста дисперсной фазы в нефтяных дисперсных системах возникла проблема определения критерия завершения процесса роста частиц дисперсной фазы на определенном иерархическом уровне и наступления этапа химической трансформации (за которым вновь наступает процесс структурирования на следующем масштабном уровне) [47]. Проблему удалось раскрыть в исследованиях проведенных Д.В. Куликовым в 1998 году.

В исследованиях Д.В. Куликова наблюдается более глубокое использование метода численного моделирования. Он создал синтетическую модель из известных моделей кластер-кластерной агрегации и модели агрегации ограниченной диффузией, которая позволила моделировать иерархические структуры. Наиболее существенным моментом в созданной Д.В. Куликовым модели явился обнаруженный механизм ограничения роста фрактальных кластеров, который является причиной иерархичности систем.

Определение четкого критерия завершения процесса структурирования в углеводородной смеси на каждом масштабном уровне дало возможность получать численные данные по среднему размеру и прочим характеристикам элементов структуры, а также осуществлять иерархические переходы от структуры дисперсной фазы одного масштаба к структурам на более высоких масштабах [47].

Таким образом, в рамках компьютерного моделирования Д.В. Куликов произвел классификацию основных типов макроструктуры в нефтяных дисперсных систем, показал, что [47] в пеке формируется ряд иерархических структурных уровней, на которых происходит постепенное, ступенчатое сглаживание хаоса и его переход через фрактальные формы в порядок. Для этого процесс трансформации углеводородной смеси при ее карбонизации был разбит на несколько стадий, циклически повторяющихся на каждом из масштабных уровней. На каждом из трех уровней, соответствующих масштабу асфальтеновых ассоциатов, сфероидной и зернистой структур, было выделено по 3 стадии (рис. 5.7) [47]:

1. Химическая трансформация углеводородной системы, при которой происходит накопление концентрации парамагнитных компонентов, инициирующих процесс структурирования. Стадия является длительным физико-химическим процессом, в результате которого происходит изменение, как концентрации фракций, так и концентрации частиц. Система достигает гелеобразного состояния, когда все сольватные оболочки частиц дисперсной среды соприкасаются. С этого момента в сольватных оболочках возможно активное химическое преобразование компонентов. Непрерывно возникающие на данном этапе компоненты парамагнитной фракции продолжают формировать частицы дисперсной фазы, таким образом, процесс структурирования нефтяной системы не прекращается.

Если достижение очередной критической концентрации парамагнитной фракции не может быть достигнуто за счет химической трансформации несвязанных в кластеры диамагнитной и немагнитной фракций, возникновение новых масштабных уровней структуры в углеводородной смеси прекращается.

2. Формирование нового масштабного уровня дисперсной фазы. Новый уровень дисперсной фазы образуется в момент достижения критической концентрации парамагнитной фракции, когда углеводородная система достигает крайне нестабильного состояния. Эта стадия является кратковременным релаксационным процессом.

3. Масштабное преобразование (скейлинг), позволяет переместить точку зрения исследователя на одну иерархическую ступень выше и рассматривать фрактальные кластеры (частицы дисперсной фазы), сформированные на предыдущей стадии, в качестве отдельных частиц. Скейлинг в сочетании с механизмами пересчета параметров частиц делает процесс имитационного моделирования инвариантным относительно масштабного уровня формируемой структуры. Эта стадия является искусственным и необходимым математическим преобразованием.

Таким образом, разработанная имитационная модель позволяет моделировать этапы структурирования, имеющие место в углеводородной смеси

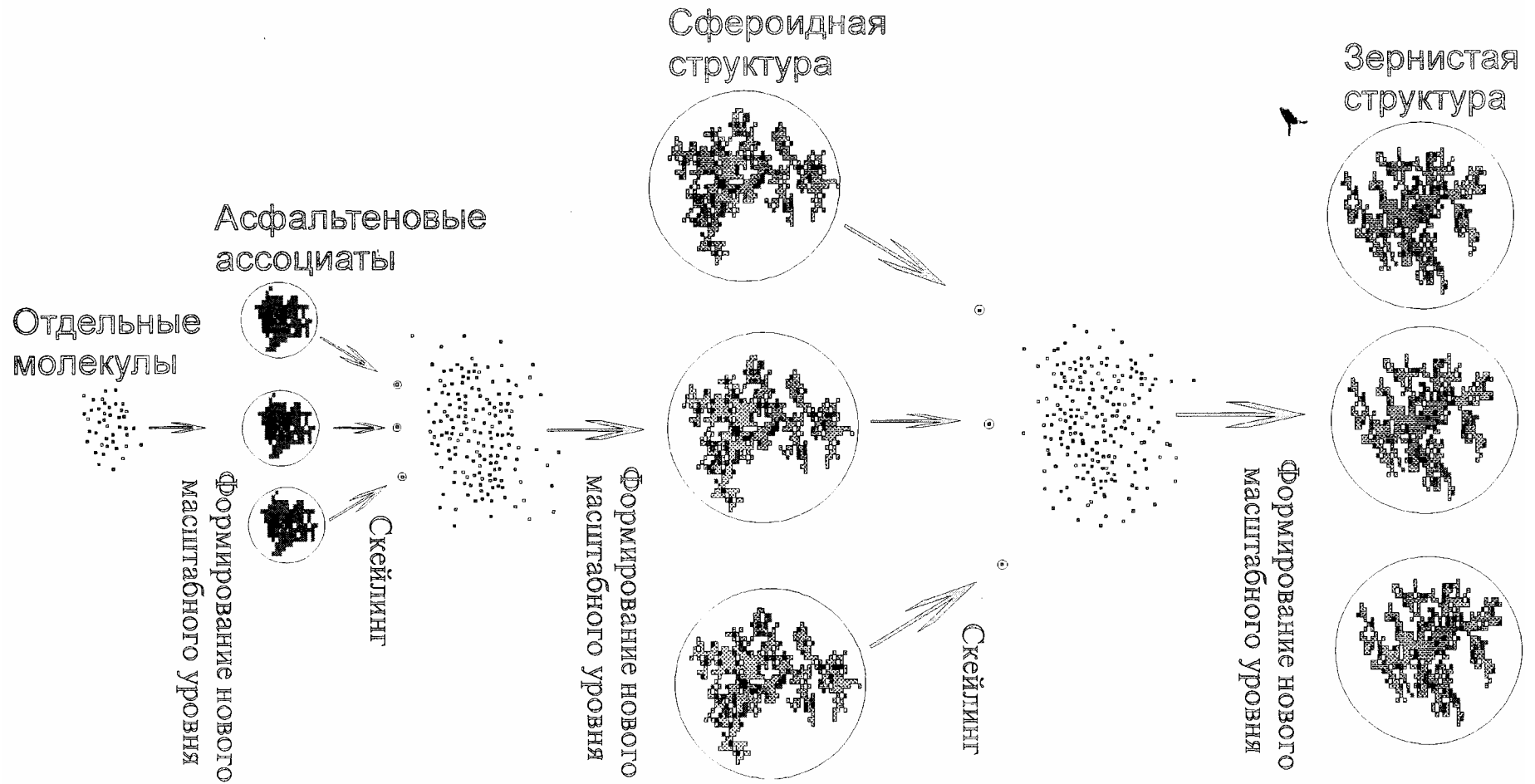


Рис. 5.7. Иерархическая последовательность стадий роста дисперсной фазы в критических точках

в процессе карбонизации и осуществлять масштабные переходы между ними. На рис. 5.8 приведена схема последовательных стадий трансформаций углеводородной системы для первого масштабного уровня. В табл. 5.1 показаны параметры, изменение которых происходит при осуществлении трансформации углеводородной смеси на любой из стадий, в пределах определенного масштабного уровня.

Раскрытие механизма ступенчатого фазового перехода при образовании кокса позволило разработать мероприятия, повышающие качество целевого продукта. Определено, что качество кокса зависит от многих факторов, и в основном, по мнению автора [148], от соответствия скорости вырождения сольватной оболочки изменению технологических факторов (в первую очередь температуры). Согласно представленному научному обоснованию, образование кокса обязательно проходит через пековую фазу, состоящую из первичных структур типа ядро – сольватная оболочка, поэтому было выдвинуто предположение, что прочностные свойства, содержание летучих веществ, истинная плотность кокса зависят от количества асфальтеновых молекул и других коксогенных углеводородов, находящихся в неупорядоченном состоянии, т.е. образующих сольватную оболочку.

Проблема производства кокса заданного качества, в условиях детального понимания структуры процесса коксообразования, представляется в следующем, – в объеме реакционной камеры условия коксообразования различаются в широких пределах, (не во всем объеме реактора имеются условия для благоприятного протекания процесса). С целью создания оптимальных условий коксообразования за счет расчленения сольватных оболочек, а также для создания равнозначных условий коксообразования в объеме реактора была предпринята попытка упорядочения потоков сырья подаваемых в реактор на переработку. Для этого на УЗК НУНПЗ в 1986 году был испытан центральный ввод сырья, совмещенный с акустическим излучателем пластинчатого и стержневого типа [148].



Рис. 5.8. Схема последовательных стадий трансформации углеводородной системы в пределах одного масштабного уровня

Таблица 5.1

Изменение параметров углеводородной системы на разных стадиях ее трансформации в пределах одного масштабного уровня

Параметры	Химическая трансформация	Формирование нового масштабного уровня	Скейлинг
1. Структура кластеров	const	var	var
2. Концентрации частиц	var	var	const
3. Концентрации фракций в углеводородной системе	var	const	const
4. Концентрации фракций в кластерах	const	var	const
5. Потенциальные энергии парного взаимодействия	const	const	var
Примечание: Var - параметр изменяется; const - параметр не изменяется.			

В разработке и реализации системы принимали участие В.Д. Денисов, Н.С. Гаскаров, Р.М. Усманов, Ф.Ш. Хафизов, Ю.М. Абызгильдин, С.А. Ахметов, Г.Г. Теляшев [148]. Результаты промышленного эксперимента по применению волнового излучателя (В.Д. Денисов, И.Р. Кузеев), при переработке крекинг-остатка и дистиллятного крекинг-остатка западно-сибирских нефтей могут служить подтверждением правильности сложившегося направления в исследованиях. При обеспечении акустического воздействия магнитострикционного излучателя непосредственно на коксующуюся массу были достигнуты существенные улучшения показателей.

Анализ результатов показал, что для стандартного цикла наблюдается резкое ухудшение механической прочности коксов из верхней части реактора и увеличение содержания летучих. При акустическом же воздействии [148] прочность кокса высока (9-10 МПа) по всей высоте реактора, а содержание летучих веществ не превышает 5,5% и во всем объеме колеблется незначительно (4,5-5,5%). Истинная плотность прокаленного кокса выше, чем при стандартном режиме и не снижается менее $2,120 \text{ г/см}^3$. Помимо этого, выработка крупнокусковых фракций стабильно повысилась на 3%, что дало значительный экономический эффект. При совершенствовании системы гидроудаления предполагается осуществлять выход крупнокусковых фракций не менее чем 80%.

Существенное снижение содержания летучих было достигнуто за счет удаления их из сольватных оболочек структурных составляющих жидкой фазы.

Таким образом, результаты промышленного эксперимента подтвердили теоретические концепции. Подобный способ имеет особое значение для установок замедленного коксования, где наблюдается повышенное содержание летучих веществ в товарном продукте, например на Херсонском НПЗ [148].

Резюме:

На тот момент, когда многие из процессов происходящих при коксовании нефтяного углерода стали понятны (конец 1990-х гг.), в стране сложилась ситуация когда актуальность изучаемой проблемы была уже не столь велика как

прежде и значимость новых открытий в научном мировоззрении не была понята до конца.

В работе сделана попытка проследить ключевые и наиболее значимые моменты в истории развития научной мысли. Подводя итог проделанному анализу, выделим пять ключевых моментов в истории развития научного мировоззрения на тему производства нефтяного кокса методом замедленного коксования:

- теория Ф.О. Райса о свободных радикалах;
- теория о параллельно-последовательных реакциях;
- теория З.И. Сюняева о сложных структурных единицах;
- теория Ф.Г. Унгера о парамагнитных структурах;
- теория уфимской школы о фрактальности парамагнитных образований.

Правы ли ученые сейчас, когда говорят, что кокс образуется таким образом? Мы не можем быть абсолютно уверенны в этом потому, что, к примеру, до сих пор нет классификации парамагнитной органики. Химики сегодня не заинтересованы в новых знаниях о парамагнитных соединениях, однако, так называемая парамагнитная органика, выдвинутая к рассмотрению Ф.Г. Унгером, вносит в устоявшиеся понятия некоторую неопределенность и, наряду с этим, перспективу для продолжения исследований.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1) Собран, обобщен и представлен материал, позволяющий показать условия зарождения, становление и развитие отечественного промышленного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования. На основании архивных и литературных данных показаны основные технологические установки, их проектные параметры. Показано в сравнении освоение первых УЗК (НУНПЗ, ФНПЗ, ВНПЗ), что позволило выявить наилучшие условия и параметры получения продуктов замедленного коксования с повышением качества.

2) Показано, что програмно-целевые подходы к решению проблемы освоения промышленного производства нефтяного кокса методом ЗК позволили в короткий срок добиться усовершенствования технологии процесса, модернизации установок и значительного повышения качества производимых коксов:

– целенаправленное изучение процессов, происходящих во время реакции коксования в аппаратах (печь, камера, колонна), позволило выявить наиболее значимые из них с точки зрения влияния их на механизм коксообразования и наиболее «слабые» моменты в связке аппараты→условия коксообразования;

– в рамках программы по разработке технологии производства малосернистого нефтяного кокса из сернистых и высокосернистых нефтей были осуществлены попытки промышленного внедрения сернистого нефтяного кокса на алюминиевых ферросплавных и электродных заводах, позволившие получить объективную информацию по работе с сернистым сырьем.

3) На примере трех УЗК показана взаимосвязь между перерабатываемыми нефтями и качеством получаемых из них коксов.

4) Результат развития научной мысли в условиях тесного сотрудничества с промышленным производством представляется высокопродуктивным относительно поставленных перед исследователями задач по освоению процессов обессеривания и получения коксов игольчатой структуры, задач по определению механизма коксообразования, а также относительно рассматриваемого в работе временного периода. Объяснение процесса трансформации углеводородной смеси, полученное в результате научных исследований, подтверждается испытаниями, проведенными в промышленных условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Выдача данных для проектирования УЗК на Гурьевском НПЗ: Отчет БашНИИ НП. – 1965. – № 1603.
2. Исследование крекинг остатка НУНПЗ как сырья для получения дистиллятных фракций и кокса: Отчет БашНИИ НП. – 1953.– № 74.
3. Получение и применение нефтяного кокса из сернистого и высокосернистого сырья и усовершенствование существующей технологии: Отчет БашНИИ НП. – 1961.– № 1002.
4. Проведение опытов коксования тяжелых нефтяных остатков Волгоградского НПЗ и выдача данных для проектирования УЗК: Отчет БашНИИ НП. – 1962. – № 1011.
5. Разработка мероприятий по улучшению качественных и количественных показателей работы установки 21-10/300 на НУ НПЗ и по применению кокса в металлургии. Этап 1. Участие в освоении установки с обследованием ее на установившихся режимах и с выдачей рекомендаций по оптимальному технологическому режиму: Отчет БашНИИ НП. – 1956. – № 299.
6. Разработка процесса непрерывного коксования тяжелых остатков нефтей: Отчет Министерства нефтяной промышленности восточных районов СССР совместно с «ЦИАТИМ». – 1948. – № 49.
7. Разработка технологии производства малосернистого нефтяного кокса для алюминиевой и электродной промышленности из сернистых и высокосернистых нефтяных остатков с целью увеличения ресурсов сырья: Отчет БашНИИ НП. – 1963. – № 2029.
8. Совершенствование и разработка методов производства и применения нефтяного кокса из сернистых нефтей: Отчет БашНИИ НП. – 1960. – № 1221.
9. Альтшулер С.А., Козырев В.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – М.: Наука, 1972. – 672 с.

10. Баженов В.К., Федотов С.П., Ермолаев В.А. Определение содержания асфальтенов в нефти методом ЭПР // Заводская лаборатория. – 1969. – №2. – С.182 – 184.
11. Баландин А.А., Васкевич Д.Н. // ЖОХ. – 1936. – VI (XVIII).
12. Бикбулатова А.М. Этапы становления производства замедленного коксования // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Сб. статей. – Уфа: Изд-во ГИНТЛ «Реактив», 2001. – С. 97-102.
13. Бикбулатова А.М. Эксплуатация установки замедленного коксования на НПЗ – вариант рационального использования углеводородного сырья // Проблемы нефтегазовой отрасли: Материалы межрегиональной научно-методической конференции. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. – С. 197.
14. Бикбулатова А.М. Исторические аспекты научных изысканий методов получения кокса // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы I Всероссийской научно-практической конференции по истории науки и техники. – Уфа: Изд-во ГИНТЛ «Реактив», 2000. – С. 8.
15. Бикбулатова А.М. Основные направления научных исследований процесса замедленного коксования в СССР в конце 1940-х годов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Материалы XIV Международной научно-технической конференции. – Уфа: Изд-во ГИНТЛ «Реактив», 2001. – С. 154.
16. Мухаметзянова Э.Г., Бикбулатова А.М. Начало производства нефтяного кокса // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы II Международной научной конференции по истории науки и техники. – Уфа: Изд-во ГИНТЛ «Реактив», 2001. – С.38.
17. Бикбулатова А.М., Кузеев И.Р., Мовсум-заде Э.М. Опыт внедрения технологии получения игольчатого кокса из нефтей Западной Сибири на

- Ново-Уфимском НПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – №2. – С. 28-32.
18. Бикбулатова А.М., Кузеев И.Р., Мовсум-заде Э.М. Сернистое углеводородное сырье – основная проблема в производстве нефтяного кокса // Мировое сообщество: проблемы и пути решения. – 2001. – №8-10. – С. 187-190.
 19. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение ЭПР в химии. – Новосибирск: СО АН СССР, 1962. – 240 с.
 20. Брукс Б.Т., Бурд С.Э., Куртц С.С., Шмерлинг Л. Химия углеводородов нефти: Т.- 2. – Л.: Гостоптехиздат, 1958. – 390 с.
 21. Бучаченко А.Л. Стабильные радикалы. – М.: АН СССР, 1963. – 172 с.
 22. Вакуров А. П. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – №1. – С.12-15.
 23. Валявин Г.Г. Исследование термических превращений нефтяных остатков с целью интенсификации процесса замедленного коксования: Дис...канд.техн.наук.–Уфа: УНИ, 1975.
 24. Васильев Н.А. Химический состав нефтей и нефтепродуктов: Труды ГрозНИИ, ОНТИ НКТП СССР. – 1935.
 25. Веселовский В.С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. – М.: Наука, 1956.
 26. Веселовский В.С. Технология графита: ОНТИ. – 1935.
 27. Веселовский В.С. Углерод, алмазы, графиты и угли и методология их исследования. – М.: Госхимиздат, 1934.
 28. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых. – М.: Изд. АН СССР, 1955.
 29. Воеводский В.В., Кондратьев В.Н. // Успехи химии. – 1950. – XIX, 673.
 30. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. Парамагнитный резонанс в антраците и других углеродистых веществах // ЖЭТФ. – 1956. – 30 (2). – С.255-263.
 31. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения / Пер. с англ. Ю.Г. Гребенщикова. – М.:Мир, 1973. – 212 с.

32. Гимаев Р.Н., Кузеев И.Р., Абызгильдин Ю.М. Нефтяной кокс. – М.: Химия, 1992.- 76 с.
33. Гимаев Р.Н., Шипков Н.Н., Горпиненко М.С., Зеленина В.В., Смоленцева В.А. Нефтяной игольчатый кокс. – Уфа: АН РБ БГУ, 1996.
34. Глаголева О.Ф. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – №3. – С. 11-12.
35. Деменкова П.Я., Захаренкова Л.Н., Курбатская А.П., Геохимический сборник: Труды ВНИГРИ, М.: Гостоптехиздат, 1958. – №5. – Вып. 123.
36. Душин А.А. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – №8. – С. 13-14.
37. Завойский Е.К. Электронный парамагнитный резонанс // Journal of physics. – 1945. – V.9. – № 3.
38. Змиевский П.К., Мартыненко В.В. О работе установки замедленного коксования // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1964. – №5. – С.12.
39. Ивченко Е.Г., Севастьянова Г.В. Сернистые и высокосернистые нефти Башкирской АССР. – М.: Химия, 1967.- 208 с.
40. Исследования в области производства нефтяного кокса: Сборник научных трудов БашНИИ НП. / ЦНИИТЭнефтехим. – 1984. – 188 с.
41. Каждан Я.С. Технология электродов: ГОНТИ. – 1941.
42. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. – М.: Химия, 1966.- 264 с.
43. Кретинин М.В. Влияние механотехнологических взаимодействий на работу установок замедленного коксования // Нефтеперерабатывающая промышленность: технологии, оборудование, материалы. На рубеже тысячелетия. – 1999. – №12.– С.22.
44. Крылов В.Н. Производство угольных и графитированных электродов: ГОНТИ, НКТП СССР. – 1939.
45. Кузеев И.Р. Структурирование в пековой фазе при получении нефтяного кокса // Проблемы углубления переработки нефти. – Уфа: УНИ, 1985. – С. 59-68.

46. Кузеев И.Р., Бикбулатова А.М., Мовсум-заде Э.М. Этапы становления представлений о механизмах образования нефтяного кокса // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. - № 10. С. 27-30.
47. Куликов Д.В. Структурная иерархия нефтяных пеков: Дис...канд. техн. наук. – Уфа: УГНТУ, – 1998.
48. Кусаков М.М., Зинченко К.Е. // Изв. АН СССР. ОТН. – 1940. – № 4, 19.
49. Кусаков М.М., Мексницкая Л.М., // Труды МНИ. – М.: Гостоптехиздат, 1953. – № 13.
50. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. – М.: Мир, 1970. – 217 с.
51. Лапина Н.А. Химия твердого топлива. – 1973. – № 2, 90.
52. Ломако П.Ф. Увеличение выпуска высококачественного нефтяного кокса – важнейшая народохозяйственная задача // Химия и технология топлив и масел. – 1968. – № 4. – С. 1.
53. Магарил Р.З. и др. // Изд. вузов. Сер. Нефть и газ, 1967. – 11,134.
54. Мухаметзянов И.З. Структурирование в жидкой фазе и фазовые переходы при термолизе нефтяных остатков: Дис. канд. техн. наук. – Уфа: УНИ, 1990. – 207 с.
55. Нагиев М.Ф. Основы химической кинетики промышленных систем, Изд. АН АзССР, 1950.
56. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. – М.: Мир, 1977. – 606 с.
57. Обрядчиков С.Н. Об унификации тепловых расчетов: ГНТИ. – М. - Л., 1932.
58. Ощепкова Н.В., Сухоруков И.Ф., Тиняков О.Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1965. – № 7.
59. Пейк Дж. Парамагнитный резонанс / Пер. с англ. Т.Г. Изюмовой. – М.: Мир, 1965. – 278 с.
60. Походенко Н.Т., Брондз Б.И. Получение и обработка нефтяного кокса. – М.: Химия, 1986.- 310 с.
61. Пул Ч. Техника ЭПР-спектрометрии. – М.: Мир, 1970. – 557 с.

62. Рабинович Г.Г. Расчеты нефтеперегонной аппаратуры. – М.: Гостоптехиздат, 1941.
63. Райс Ф.О., Райс К.К. Свободные алифатические радикалы: ОНТИ. – 1937.
64. Романов С.И. Исследование парамагнитных свойств дорожных нефтяных битумов // Труды СоюздорНИИ. – Балашиха, Москв. обл., 1970. – Вып.46. – С. 124-128.
65. Русчев Д.Д. // Успехи химии. – 1974. – Т. 43, 10, 1844.
66. Садыков Р.Х., Усманов Р.М., Теляшев И.Г., Хатмуллин И.Г. Проблемы производства нефтяного кокса // Сб. науч. тр. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987.
67. Повышение качества графитированной продукции – основная задача электродной промышленности: Материалы к отраслевому техническому совещанию. – Челябинск, 1966.
68. Седов Н.С., Валявин Г.Г. и др. // Переработка нефти и нефтехимический синтез:, Труды УНИ. – Уфа, 1974. – Вып.16. – С.19.
69. Семенов Н.Н. Цепные реакции, 1934 // Успехи химии. – 1951. – XX, 673; 1952. – XXI, 641; 1953. – XXII, 521.
70. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. – М.: Химия, 1964.- 542 с.
71. Сергиенко С.Р., Давыдов Б.А. // ДАН СССР. – 1955. – 104, 555.
72. Сухоруков И.Ф., Ульянов В.И., Ощепкова Н.В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1966. – № 5.
73. Сухоруков И.Ф., Ульянов В.И., Ощепкова Н.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1964. – № 9.
74. Сюняев З.И. Замедленное коксование нефтяных остатков. – М.: Химия, 1967.
75. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. – М.: Химия, 1980.- 272 с.
76. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. – М.: Химия, 1973.- 296 с.
77. Сюняев З.И., Мартиросов В.Р., Туманян Б.П. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – № 4. – С.3-4.
78. Тиличев М.Д. Химия крекинга. – М.: Гостоптехиздат, 1941.

79. Проблемы развития производства электродного кокса / Под ред. Б.М. Ежова и др.: Тр. БанНИИ НП. – Уфа, 1975. – Вып. XIII. – 320 с.
80. Унгер Ф.Г. Изучение асфальтенов западносибирской товарной нефти методами масс-спектрометрии и радиоспектроскопии // V Международный симпозиум «Петромасс-82» (10-16 окт. 1982 г., г. Душанбе): Тез. докл.- Душанбе: АН СССР, 1982. – С. 51.
81. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов // Препринт № 38 / Томский филиал СО АН СССР. – Томск, 1986.
82. Унгер Ф.Г., Красногорская Н.Н., Андреева Л.Н. Роль парамагнитных молекул в межмолекулярных взаимодействиях нефтяных дисперсных систем // Препринт № 11 / Томский филиал СО АН СССР. – Томск, 1987.
83. Унгер Ф.Г., Хайрудинов И.Р., Доломатов М.Ю., Кульчицкая О.В., Амирова С.И. Особенности кинетики и механизма процессов жидкофазного окисления сернистых нефтяных остатков // Препринт № 6 / Томский филиал СО АН СССР. – Томск, 1988.
84. Унгер Ф.Г., Яруллин К.С., Триф Э.И. Содрержание ванадия и асфальтенов в нефтях Башкирии // Геохимия нефти и газа. – 1978. – № 8. – С. 49-54.
85. Федотов В.Е. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1983. – № 10. – С.3-5.
86. Фиалков А.Я. Технология и оборудование электроугольного производства. – М.: Госэнергоиздат, 1958.
87. Химия нефти / Под. ред. З.И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984.- 360 с.
88. Чверткин А.Л., Тимерханов Р.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1978. – № 7. – С. 1-6.
89. Чверткин А.Л., Тимерханов Р.В., Лагутенко Н. М. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1982. – № 3. – С.6-8.
90. Чуханов З.Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики. – М.: Изд. АН СССР, 1961.

91. Шахназаров Р.А., Бахман В.Х., Седов П.С. // Труды БашНИИ НП. – 1979. – Вып. 18. – С. 65-71.
92. Berthelot M., // Ann. Chim. – 1866. – IV9, 445.
93. Gomberg M. Veber die Darstellung des Triphenyl – chor – methanes // Ber.Dt. chem.Ges. – 1900. – Bd.3,5.3144 – 3149.
94. Gutowsky H. S. Carbonateous free radicals in crude petroleum // J. Chem. Phys. – 1958. – 28. – P. 744-745.
95. Haber F. // Ber. – 1896. – 29, 2691.
96. Niizuma Shigeeya, Stede C. Truman, Gunning Hurry E., Strausz Otto P. Electron spin resonance Stuty of free radicals in Athabasca Asphaltene // Fuel. – 1977. – 56. – № 3. – P. 249-256.
97. O'Reilly D.E. Paramagnetic resonance of vanadyl etioporphyrin. // J. Phys. Chem. – 1958. – 29. – P.1-118.
98. Rice F.O. // J. Am. Chem. Soc. – 1931. – 53, 1959.
99. Richardson V. The Modern Asphalt, Pavement. – New York, 1913.
100. Sachanen A. N. Conversion of petroleum Production of motor fuels by thermal and Catalytic processes, Reinhold Publ. Corp. – N. Y., 1940.
101. Thorpe T.E. and Young J. // Proc. Roy. Soc. – 1873. – 21, 184.
102. Williams R.B., Saunders R.K. // US Patens. – 1959. – № 2, 909, 482, 483.
103. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: ВО «Наука» СИФ РАН, 1995.- С. 187.
104. Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ю.Н. Строение полимерного углерода // Успехи химии.- 1982. – Т. 51. – Вып. 5. – С. 736-765.
105. Левинтер М.Е., Медведева М.И., Панченков Г.М. и др. Механизм образования кокса при крекинге групповых компонентов нефтяных остатков //Химия и технология топлив и масел. 1966. № 9. С. 31-35.
106. Левинтер М. Е., Медведева М. И., Панченков Г.М. и др. Кинетика образования кокса при крекинге групповых компонентов нефтяных остатков // Химия и технология топлив и масел. – 1966. – № 11. – С. 25-27.

107. Магарил Р.З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. – М: Химия, 1973. – С. 143.
108. Гимаев Р.Н. О механизме образования кокса с волокнистой и изотропной структурами // Наука и технический прогресс в нефтехимии. – Уфа: УНИ, 1974. – С. 100-111.
109. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем. – М.: МИНГ и ГП, 1981. – 91 с.
110. Унгер Ф.Г. Масс- и радиоспектральное исследование группового состава и надмолекулярной структуры нефтей и нефтепродуктов: Дис... д-ра хим. наук.- М., 1984. – 413 с.
111. Унгер Ф. Г., Варфоломеев Д.Ф., Андреева Л.Н., Гордеев В.Н. Применение метода ЭПР к анализу парамагнетизма в нефтях и нефтепродуктах // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов.- М.: Наука, 1985. – С. 181-197.
112. Уотерс У. Химия свободных радикалов.- М.: Изд-во иностр. лит., 1948.- 320 с.
113. Уоиллинг Ч. Свободные радикалы. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 531 с.
114. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. – М.: Химия, 1973. – 408 с.
115. Нонхибел Д., Уолтон Дж. Химия стабильных радикалов. – М.: Мир, 1977. – 606 с.
116. Пармон В.Н., Кокорин А.И., Жидомиров Г.М. Стабильные бирадикалы. – М.: Наука, 1980. – 239 с.
117. Розанцев Э.Г. Стабильные иминоксильные радикалы. – М.: Химия, 1970. – 198 с.
118. Жидомиров Г.М., Счастнев П.В., Чувылкин Н.Д. Квантово-химические расчеты магнитнорезонансных параметров. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1978. – 363 с.

119. Бучаченко А.Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. – М.: Наука, 1984. –157 с.
120. Девис Д., Перрет М. Свободные радикалы в органическом синтезе.- М.: Мир, 1980. – 205 с.
121. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия. – М.: Мир, 1977. – 595 с.
122. Унгер Ф.Г. Роль парамагнетизма в образовании структуры нефтей и нефтяных остатков // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – С. 151-167.
123. Чернышева Е.А., Степанов А.А. Изменение физико-химических свойств нефтей и их смесей во времени. – М.: Ин-т нефти и газа, 1989. –7с. Деп. в ЦНИИТЭнефтехим 15.05.89, № 129-нх 89.
124. Ступак С.В., Гуреев А.А., Кононов В.Н. Фазовые переходы в битум при старении в асфальтобетоне // ХТТМ. – 1989. - № 1. – С. 36-37.
125. Анисимов М.А., Дмитриева И.А., Крупина А.А. и др. Ассоциация и фазообразование в растворах асфальтенов // ХТТМ. – 1988. - № 8. – С. 34-36.
126. Апостолов С.А. Структура коллоидных частиц нефтяных смол и асфальтенов // Нефтехимия. – 1988. – Т.28. – № 3. – С. 416-420.
127. Колесников С.И., Туманян Б.П., Сюняев З.И. и др. Калориметрическое изучение фазовых переходов асфальтено-ароматических смесей, наполненных трикозаном // Журн. прикл. химии.- 1989. – Т.62. – № 6. – С. 1347-1351.
128. Burke N.E., Hobbs R.E., Kashou S.F. Measurement and modeling of Asphaltene precipitation // Carbon. – 1990. -№ 11. – P. 1440-1446.
129. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Кухаренко О.А. и др. Перестройка структуры нефтяных систем в условиях гомолетических процессов // Проблемы синергетики: Тез. докл. науч. - тех. конф. - Уфа: Уфим. нефт. ин-т, 1989. – С. 102-103.
130. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Шепеленко С.Д., Мартынова В.А. Квантовомеханические предпосылки возникновения и существования

- смолисто-асфальтеновых веществ в нефтеподобных объектах. – Томск: ИХН СО РАН, 1990. – С.100-118.
131. Unger F.G., Andrejeva L.N. Grundlegend Aspekte der Chemie der Erdoele. Natur der Harze und Asphaltene // Erdoel und Kohle Erdgas Petrochemie.- 1994. - №1. –S. 18-23.
132. Красногорская Н.Н., Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. и др. Модель сложной структурной единицы в конденсированных средах // ХТТМ. –1987. -№ 5. – С. 35-36.
133. Унгер Ф.Г., Андреева Л.И. Изменение структуры нефтяных дисперсных систем в различных условияю – Томск, 1987. –39 с. – (Препр. / АН СССР, Сиб. отд-ие. Ин-т химии нефти; № 19).
134. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Мартынова В.А. Некоторые теоретические аспекты природы органических и неорганических вяжущих. 1. Природа коллоидной структуры битумных систем // Изв. вузов. Строительство. –1994. -№ 12. – С. 57-99.
135. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Александрова С.Я. Некоторые теоретические аспекты природы органических и неорганических вяжущих. 2. Диссоциация и процессы образования ассоциативных комбинаций // Изв. вузов. Строительство. –1995. - № 3.
136. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия. – М.: Мир, 1977. – 595 с.
137. Чернышева Е.А. Самоорганизация нефтяных структур во времени при смешении нефтей // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Проблемы синергетики». – Уфа: Уфим. нефт. ин-т, 1989. – С.104.
138. Сюняев З.И. Самоорганизующиеся структуры в нефтяных системах // Там же. – С.94.
139. Кузеев И.Р., Абызгильдин Ю.М., Мухаметзянов И.З. Фазовые переходы в нефтяных системах при термолизе с образованием твердого углеродистого вещества: Учебное пособие. – Уфа: УГНТУ, 1990. –119 с.

140. Мухаметзянов И.З., Хафизов Ф.Ш., Кузеев И.Р. Фрактальная модель конденсированных нефтяных систем // Проблемы синергетики: Тез. докл. науч.-техн. конф. –Уфа, 1989. – С.106.
141. Levis I.S. Chemistry of carbonisation // Carbon. – 1982. – V.20. – P. 519-529.
142. Унгер Ф.Г. Роль парамагнетизма в образовании структурных нефтей и нефтяных остатков // Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – С. 151-167.
143. Фарафонов В.В. О применимости агрегационных моделей неупорядоченных систем к нефти // Проблемы синергетики: Тез. докл. науч.-техн. конф. –Уфа, 1989. – С.106.
144. Петров Ю.Н. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 366 с.
145. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. – М.: Мир, 1982.
146. Kolb M. Botel R., Jullien R. // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 51. – P. 1123.
147. Meikin P. // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 51. – P. 1119.
148. Кузеев И.Р. Совершенствование технологий и повышение долговечности реакционных аппаратов термодеструктивных процессов переработки углеводородного сырья: Дис. ... докт. тех. наук. –Уфа: Уфим. нефт. ин-т, 1987. – 429 с.
149. Магарил Р.З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. – М.: Химия, 1973. – 143 с.
150. Hirsh E., Altgelt K.H. // Analyt. Chem. – 1970. – V.42. – № 12. – P. 1330-1339.
151. Winniford R.S. Witherspoon P.A. // Konferenz uber die Chemie und chemische Verarbeitung des Erdols und Erdgases. – Budapest, 1968. – S. 967-980.
152. Применение теории графов в химии / Под. ред. Н.С. Зефирова, С.И. Кучакова. – Новосибирск: Наука, 1988. – 304 с.
153. Witten T.A., Sander L.M. // Phys. Rev. Lett. – 1981. – V. 47. – № 19. – P. 1400.

154. Красюков А.Ф. Исследование основных вопросов производства нефтяного кокса в кубах: Дис...канд. техн. наук. – М.: ЦИАТИМ, 1949.
155. Сюняев З.И., Гимаев Р.Н. Коксование нефтяных остатков. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1968. – 106 с.
156. Бендеров Д.И., Походенко Н.Т., Брондз Б.И. Процесс замедленного коксования в необогреваемых камерах. – М.: Химия, 1976. – 176 с.
157. Красюков А.Ф. и др. // Проблемы развития производительных сил Башкирии. – Уфа: Башкнигоиздат, 1969. – С. 98-106.
158. Пичугин А.П. Переработка нефти. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 344 с.
159. Валявин Г.Г., Ежов Б.М., Саляхов О.М. Опыт эксплуатации технологического оборудования и мероприятия по увеличению сроков межремонтных пробегов установок замедленного коксования. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 45 с.
160. Походенко Н.Т. и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 3. – С. 37-40.
161. К 45-летию БашНИИ НП – ИП НХП АН РБ. Институт: Исторические очерки. – 2001.