

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016143290, 02.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.11.2016Дата регистрации:
08.12.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.11.2016

(45) Опубликовано: 08.12.2017 Бюл. № 34

Адрес для переписки:
620000, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 39, а/я 612,
Шаховой Галине Николаевне

(72) Автор(ы):

Запорин Виктор Павлович (RU),
Стуков Михаил Иванович (RU),
Мамаев Михаил Владимирович (RU),
Лысенко Алексей Владимирович (RU),
Бидило Игорь (EE),
Загайнов Владимир Семенович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Промышленные инновационные технологии
Национальной коксохимической ассоциации"
(ООО "ПРОМИНТЕХ НКА") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2411283 C1, 10.02.2011. RU
2563493 C1, 20.09.2015. RU 2496852 C1,
27.10.2013. RU 2495078 C2, 10.10.2013. RU
2469066 C1, 10.12.2012.

(54) НЕФТЯНАЯ КОКСУЮЩАЯ ДОБАВКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к коксохимической промышленности, а именно к получению металлургического кокса из шихты. Нефтяная коксующая добавка состоит из продукта замедленного полукоксования тяжелых нефтяных остатков, полученного путем выдержки в течение 14-24 часов при температуре 450-500°C при коэффициенте рециркуляции в камере коксования от 1,05 до 1,2, характеризуется содержанием летучих веществ от 14 до 28% и коксуюмостью по

Грей-Кингу не ниже индекса G. Технический результат - повышение стабильности свойств и коксуюмости коксующей добавки, повышение качества кокса за счет повышения коксуюмости компонента шихты для коксования (коксующей добавки) и за счет обеспечения стабильности свойств компонента шихты для коксования (коксующей добавки) при ее содержании до 99% относительно общего объема шихты для коксования. 4 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 637 965**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C10B 55/00 (2006.01)
C10B 57/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2016143290, 02.11.2016**

(24) Effective date for property rights:
02.11.2016

Registration date:
08.12.2017

Priority:

(22) Date of filing: **02.11.2016**

(45) Date of publication: **08.12.2017** Bull. № 34

Mail address:

**620000, g. Ekaterinburg, ul. Lenina, 39, a/ya 612,
Shakhovoj Galine Nikolaevne**

(72) Inventor(s):

**Zaporin Viktor Pavlovich (RU),
Stukov Mikhail Ivanovich (RU),
Mamaev Mikhail Vladimirovich (RU),
Lysenko Aleksej Vladimirovich (RU),
Bidilo Igor (EE),
Zagajnov Vladimir Semenovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
"Promyshlennye innovatsionnye tekhnologii
Natsionalnoj koksohimicheskoy assotsiatsii"
(OOO "PROMINTEKH NKA") (RU)**

(54) **OIL COKING ADDITIVE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: additive consists of a product of delayed semi-coking of heavy oil residues, obtained by holding for 14-24 hours at a temperature of 450-500°C at a recycling ratio in the coking chamber from 1.05 to 1.2, is characterized by a volatile content of 14 to 28%

and a Gray-King coking rate of, at least, G index.

EFFECT: increasing the stability of properties and coking ability of coking additives, improvement of coke quality.

4 tbl

RU 2 637 965 C 1

RU 2 637 965 C 1

Изобретение относится к коксохимической промышленности, а именно к технологии получения металлургического кокса из шихты, включающей продукты переработки нефти, и может быть использовано в металлургии, в частности на коксохимических предприятиях.

5 Из патента РФ №2400518 известен способ получения коксующей добавки замедленным коксованием, включающий подачу нагретого сырья в камеру коксования, коксование сырья в течение 14-24 часов и последующую выгрузку в качестве коксующей
10 добавки образовавшегося кокса, при осуществлении которого в камеру коксования сырье подают с температурой 450-470°C, предпочтительно с температурой 455-465°C, при этом коэффициент рециркуляции составляет не более 1,2. Изобретение направлено на повышение выхода коксующей добавки - кокса с высоким содержанием летучих веществ.

Известен способ получения кокса по патенту РФ №2174528, в котором кокс получают из смеси углей различных технологических групп и нефтекоксовой мелочи. В угольную
15 шихту добавляют 6,1-15,0% нефтекоксовой мелочи при соответствующем уменьшении в шихте содержания слабоспекающихся или неспекающихся углей. Недостатком данного способа является то, что нефтяной кокс используется в шихте как отошающая добавка, что ухудшает качество получаемого кокса и не позволяет добавлять нефтяной кокс в угольную шихту в больших количествах.

20 Известна добавка к угольным шихтам, используемым для производства металлургического кокса по патенту РФ №2411283, представляющая собой продукт замедленного полукоксования тяжелых нефтяных остатков с содержанием летучих от 12 до 25% и температурным интервалом пластичности не менее 120°C. Известная
25 добавка к угольным шихтам позволяет повысить качество получаемого кокса за счет высоких показателей спекаемости - по «индексу Рога» и за счет большого интервала пластичности от 120 до 350°C.

Добавка к угольным шихтам по патенту РФ №2411283 выбрана в качестве наиболее близкого аналога (прототипа).

Недостатком добавки по патенту РФ №2411283 является нестабильность ее
30 спекающих свойств, недостаточный уровень коксуемости добавки и, соответственно, нестабильное качество получаемого металлургического кокса, особенно в случае высокого содержания добавки в угольной шихте (более 50%), а также недостаточное качество получаемого кокса, обусловленное особенностями коксуемости добавки.

Задача, решаемая изобретением, - повышение качества кокса за счет повышения
35 коксуемости компонента шихты для коксования (добавки коксующей), и за счет обеспечения стабильности свойств компонента шихты для коксования (добавки коксующей) при содержании добавки коксующей до 99% относительно общего объема шихты для коксования.

Технический результат, достигаемый изобретением, - повышение стабильности
40 свойств добавки коксующей, повышение коксуемости добавки коксующей.

Заявленный технический результат достигается за счет того, что в нефтяной коксующей добавке, состоящей из продукта замедленного полукоксования тяжелых нефтяных остатков, согласно изобретению продукт замедленного полукоксования
45 тяжелых нефтяных остатков, полученный путем выдержки в течение 14-24 часов при температуре 450-500°C при коэффициенте рециркуляции в камере коксования от 1,05 до 1,2, характеризуется содержанием летучих веществ от 14 до 28% и коксуемостью по Грей-Кингу не ниже индекса G.

Нефтяные спекающие добавки, производимые на разных нефтеперерабатывающих

заводах, имеют большие отличия в показателях спекаемости в зависимости от выхода летучих веществ. В Таблице 1 приведены показатели спекаемости добавок, полученных на разных нефтеперерабатывающих заводах, и показатели качества, полученного из них кокса.

5 Спекаемость определяли по методу: ГОСТ Р ИСО 15585-2009 «Определение индекса спекаемости», коксование добавок проводили в печи Николаева до достижения температуры в центре загрузки 1000°C.

Таблица 1

№ п/п	Завод-изготовитель	Выход летучих, %	Спекаемость G, ед.	CSR, %	CRI, %
1	Новойл	16,82	8	56,5	23,9
2	Новойл	15,42	9	66,2	26,0
3	Новойл	15,82	11	68,8	20,5
4	Уфанефтехим	16,30	8	74,0	19,0
5	Уфанефтехим	19,40	11	77,1	19,7
6	Уфанефтехим	20,24	15	76,2	20,5
7	Лукойл	15,72	10	74,1	23,0
8	Лукойл	18,71	13	76,1	20,8
9	Лукойл	19,41	17	77,0	20,0

25 Нестабильность качества спекающих добавок, по мнению авторов, объясняется тем, что их производят на разном оборудовании по разным технологиям.

30 В процессе работы с коксующими добавками, получаемыми по известным технологиям, выяснилось, что они не всегда обладают хорошей коксуемостью (как известно свойства коксуемости и спекаемости отличаются друг от друга), что также не позволяет получить стабильно качественный металлургический кокс.

35 Таким образом, как оказалось, стабильность свойств кокса, полученного с содержанием известных коксующих добавок, в большой степени зависит не только от состава добавки и способа ее получения, но также от оборудования и конкретных технологий, посредством которых производят коксующие добавки, от исходных (природных) свойств сырья для получения добавки, обусловленных, в том числе, местностью происхождения сырья. Т.е. стабильность свойств добавки оказалась в значительной степени зависима, на первый взгляд, от второстепенных факторов, не очевидно влияющих на свойства добавки.

40 Согласно заявляемому способу смесь тяжелых нефтяных остатков выдерживают в течение 14-24 часов при температуре 450-470°C, при этом коэффициент рециркуляции составляет $K_p=1,05-1,2$. Коэффициент рециркуляции - это доля вновь образующихся легкокипящих продуктов коксования к общей массе сырья, подаваемого на коксование, возвращаемая обратно в реактор. Вовлечение в исходное сырье коксования, из которого производится коксующая добавка, рециркулирующих фракций способствует повышению стабильности состава получаемого продукта за счет того, что рециркулят представляет собой продукт коксования (точнее - полукоксования, поскольку осуществляется при температурах до 500°C), уже претерпевший термические превращения, и, как следствие,

обладает повышенной термостабильностью, и при возврате его вновь в процесс коксования он в меньшей степени подвергается реакциям крекинга (распада). Но увеличение коэффициента рециркуляции (т.е. вовлечение в процесс коксования большего количества термостабильных, уже подвергавшихся термолизу рециркулирующих фракций) выше 1,2, приводит к получению коксующей добавки с меньшим содержанием летучих веществ. И, напротив, уменьшение коэффициента рециркуляции ниже 1,05 способствует получению коксующей добавки с чрезмерно большим содержанием летучих веществ. Что в обоих случаях приводит к уменьшению коксуемости добавки.

Нефтяной полукокс, полученный при температуре 450-495°C с коэффициентом рециркуляции $K_p=1,05-1,2$, характеризуется высокими показателями коксуемости, что позволяет добавлять его в угольную шихту в любых весовых соотношениях - до 99 мас. %.

Для проведения опытов были отобраны пробы нефтяного полукокса, полученного при температуре 465°C и 495°C с коэффициентом рециркуляции 1,05-1,2 с различным значением величины выхода летучих веществ (в %).

Известно, что показатель коксуемости каменных углей определяется методом Грей-Кинга (ГОСТ 16126-91 (ИСО 502-82)).

При этом также известно, что показатель коксуемости, определяемый методом Грей-Кинга, не имеет точного (прямого или иного) соотношения с показателями содержания летучих веществ или индекса свободного вспучивания. При разных значениях содержания летучих веществ показатель коксуемости по Грей-Кингу может быть одинаковым, например G.

В таком случае, авторы изобретения полагают, что показатель коксуемости по Грей-Кингу характеризует не только коксуемость добавки, но и качественный состав летучих веществ. В частности, спекаемость и коксуемость летучих веществ в нефтяной коксующей добавке (НКД) будут определяться их ароматичностью. Чем более ароматизованы летучие вещества, тем в большей степени они обладают спекающими и коксующими свойствами даже при меньшем их содержании в НКД. И наоборот. В этой связи, при увеличении коэффициента рециркуляции, мы увеличиваем степень ароматизации летучих веществ и тем самым увеличиваем спекаемость и коксуемость собственно самой НКД. Наоборот, при уменьшении коэффициента рециркуляции, из-за недостатка тепла в коксе остаются вещества, не до конца подвергнувшиеся крекингу, следовательно, менее ароматизованные, вследствие чего НКД обладает меньшей спекаемостью и коксуемостью.

Согласно первому примеру для анализа были отобраны пробы нефтяного полукокса, полученного при температуре 465°C с различным значением коэффициента рециркуляции и с разными показателями выхода летучих веществ (в пределах 11,2-28,5%). Определение типа нефтяного полукокса по методу Грей-Кинга проводилось в трубчатой печи по ГОСТ 16126-91 (ИСО 502-82). Результаты эксперимента представлены в Таблице 2.

Номер пробы	Выход летучих веществ, %	Коэффициент рециркуляции	Тип кокса по методу Грей-Кинга
1	11,0	1,05	C
2	11,0	1,20	C
3	12,0	1,05	C
4	12,0	1,20	D
5	13,0	1,05	D
6	13,0	1,20	G
7	14,0	1,05	G
8	14,0	1,20	G
9	15,0	1,05	G1
10	15,0	1,20	G2
11	17,0	1,05	G3
12	17,0	1,20	G4
13	20,0	1,05	G5
14	20,0	1,20	G5
15	23,0	1,05	G3
16	23,0	1,20	G5
17	25,0	1,05	G3
18	25,0	1,20	G4
19	27,0	1,05	G1
20	27,0	1,20	G2
21	28,0	1,05	G
22	28,0	1,20	G

При исследовании обнаружена следующая закономерность: с увеличением значения выхода летучих веществ тип полукокса по Грей-Кингу улучшается и, ориентировочно, при значении выхода летучих, равном 14%, коксовый остаток нефтяной коксующей добавки сплавляется в прочный или «нормальный» кокс (тип G). Это означает, что коксующую добавку с выходом летучих веществ более 14% можно давать в угольную шихту без ограничения ее количества.

При значении летучих веществ 28% показатель коксуемости по Грей-Кингу опять становится равным G (как и при содержании летучих веществ 14%). При дальнейшем увеличении летучих веществ наблюдается снижение коксуемости коксующей добавки ниже «нормального» уровня G.

При увеличении температуры получения нефтяного полукокса выше 500°C тип полукокса по Грей-Кингу несколько ухудшается. В связи с этим температуру получения нефтяного полукокса при коэффициенте рециркуляции 1,05-1,2, нецелесообразно поднимать выше 500°C.

Согласно второму примеру, приведенному для сравнения, в Таблице 3 представлены результаты определения типа нефтяного полукокса по методу Грей-Кинга для нефтяного полукокса, полученного при температуре 495°C с коэффициентом рециркуляции 1,05-1,2.

Таблица 3

Номер пробы	Выход летучих веществ, %	Коэффициент рециркуляции	Тип кокса по методу Грей-Кинга
1	11,0	1,05	C
2	11,0	1,20	C
3	12,0	1,05	C
4	12,0	1,20	C
5	13,0	1,05	D
6	13,0	1,20	G
7	14,0	1,05	G
8	14,0	1,20	G
9	15,0	1,05	G1
10	15,0	1,20	G1
11	17,0	1,05	G2
12	17,0	1,20	G4
13	20,0	1,05	G4
14	20,0	1,20	G4
15	23,0	1,05	G3
16	23,0	1,20	G4
17	25,0	1,05	G2
18	25,0	1,20	G3
19	27,0	1,05	G1
20	27,0	1,20	G1
21	28,0	1,05	G
22	28,0	1,20	G

В результате проведенных исследований, связанных определением факторов, влияющих на стабильность свойств кокса, получаемого из такой коксующей добавки, выявилось, что значение имеет не только количественное содержание летучих веществ в коксующей добавке, но и их качественный состав, характеризующийся в данном случае коксующестью по Грей-Кингу.

Качество полученного металлургического кокса из смеси производственной угольной шихты ПАО «Мечел» с предлагаемой нефтяной коксующей добавкой представлено в Таблице 4. Угольные шихты коксовали в печи Николаева до достижения температуры в центре загрузки 1000°C.

Таблица 4

№ п/п	Состав шихты	Тип кокса по методу Грей-Кинга из НКД	CRI, %	CSR, %	CBS, %
1	Угольная шихта - 100%	-	32,0	52,0	84,0
2	Шихта 95% + НКД 5%	G4	31,2	54,6	84,2
3	Шихта 85% + НКД 15%	G3	29,1	56,0	84,7
4	Шихта 70% + НКД 30%	G3	27,5	58,9	85,2
5	Шихта 50% + НКД 50%	G4	26,1	63,6	85,8
6	Шихта 30% + НКД 70%	G3	23,6	66,7	86,0
7	Шихта 5% + НКД 95%	G3	19,7	72,1	87,3

Полученные результаты показывают, что использование нефтяной коксующей добавки с показателем коксуемости по Грей-Кингу не ниже G позволяет получить металлургический кокс высокого и стабильного качества при любом весовом соотношении коксующая добавка-уголь в шихте.

5 Под стабильностью понимается, прежде всего, механическая прочность кокса - она во всех случаях выше, чем у кокса из 100%-ной угольной шихты. А реакционную способность и горячую прочность можно варьировать в зависимости от потребностей потребителей кокса.

10 Стоимость нефтяной коксующей добавки ниже, чем стоимость коксующихся каменных углей, поэтому использование больших объемов добавки для получения металлургического кокса (без снижения его качества) позволит существенно улучшить показатели экономической эффективности коксохимических и металлургических предприятий.

15 Продукт замедленного коксования остатков переработки нефти с содержанием летучих от 14 до 28% и типом кокса по методу Грей-Кинга не ниже G, применяют в качестве нефтяной коксующей добавки (НКД) к угольным шихтам, используемым для производства металлургического кокса. Изобретение позволяет создать добавку к угольным шихтам, обеспечивающую совместное коксование в шихтах углей с добавкой в любых весовых соотношениях без ухудшения качества кокса.

20

(57) Формула изобретения

Нефтяная коксующая добавка, состоящая из продукта замедленного полукоксования тяжелых нефтяных остатков, отличающаяся тем, что продукт замедленного полукоксования тяжелых нефтяных остатков, полученный путем выдержки в течение 25 14-24 часов при температуре 450-500°C при коэффициенте рециркуляции в камере коксования от 1,05 до 1,2, характеризуется содержанием летучих веществ от 14 до 28% и коксуемостью по Грей-Кингу не ниже индекса G.

30

35

40

45