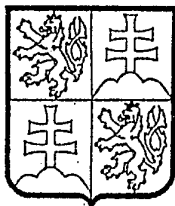


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 275 693

(21) Číslo přihlášky : 358-88.H

(22) Přihlášeno : 19 01 88

(30) Prioritní data :
19 01 87 - DE - WP C 10 L/299 316 7

(40) Zveřejněno : 16 07 91

(47) Uděleno : 20 12 91

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 10 L 5/14

(73) Majitel patentu : VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT, SCHWEDT
BERGAKADEMIE, FREIBERG (DE)
FA. TOYO ENGINEERING CORPORATION,
MITSUI COKE Co. LTD, TOKYO (JP)

(72) Původce vynálezu : NAUNDORF WOLFGANG, TROMMER DIETMAR, GÜNTHER ANDRE, FREIBERG,
SCHOLZ GÜNTHER, SEIFERT GÜNTHER, HOYERSWERDA,
SCHÜTTER WIELAND, MARKLEEBERG,
BOHLMANN DIETER, LIMMER HEINZ, STIRNAL GÜNTHER,
SCHÜTTER HARTMUT, HASE KLAUS, MATTHEY REINHARD, SCHWEDT,
DIETRICH DETLEV, VIERRADEN,
LINDNER HORST, WENDLAND GERD, SCHWEDT,
WUNDES HORST, DÖBERN,
SCHKOMMODAU FRITZ, HOYERSWERDA,
WOLLENBERG RALF, BRAND-ERBISDORF (DE)

(54) Název vynálezu : Způsob výroby briket pro pyrolýzu z hnědého uhlí

(57) Anotace :

Způsob výroby briket pro pyrolýzu z hnědého uhlí s obsahem vody 6 až 12 % hmot. spočívá v jeho rozemletí na velikost částic do 1 mm s následným mísením s pojivem a lisováním na briкеты, přičemž se uhlí mísí s pojivem, získatelným převedením těžkého zbytku po destilaci ropy nejprve ve vakuu vícestupňovým tepelným štěpením ze 40 až 65 % na produkty s teplotou varu nižší než 500 °C, přičemž první krakovací stupeň se provádí při teplotě 425 °C, při tlaku 1,4 MPa po dobu 20 minut a druhý krakovací stupeň se provádí při teplotě 400 °C, při atmosférickém tlaku po dobu 60 minut za přidání 15 % páry, po každém krakovacím stupni se produkty přeměny oddělí a přibližně 50 % zbytku z posledního krakovacího stupně se extrahuje lehkými uhlovodíky, toto pojivo se k hnědému uhlí přidává v množství 7,5 až 15 % hmot. a výsledná homogenní směs se lisuje při teplotě v rozmezí 65 až 80 °C a tlaku vyšším než 120 MPa.

Vynález se týká způsobu výroby briket pro pyrolýzu z hnědého uhlí. Tyto briky by měly být vyrobeny ve známých zařízeních při středních a vysokých teplotách odstraněním plynů, z briket by měl být získán kusový hnědouhelný koks. Tento kusový hnědouhelný koks je pak možno použít v průmyslu především při provozu vysokých pecí nebo také k vytápění ve velkých teplárnách.

Z různých typů hnědého uhlí je možno získat jednostupňovým koksovacím postupem vysoce výhřevné kusové typy koksu pouze v tom případě, že se hnědé uhlí lisuje na zvláštní typy briket a tyto briky se pak zpracovávají odstraněním plynů při vyšší teplotě, a to specificky v závislosti na složení výchozího materiálu. Při provádění způsobu podle Ramlera a Bilkenritha vzniká z hnědého uhlí pevný kusový koks pouze v tom případě, že se lisuje sušené hnědé uhlí, jemně mleté na velikost částic do 1 mm s malým obsahem vody přibližně 11 % za vysokého tlaku alespoň 120 MPa. Mimoto je zapotřebí užít hnědého uhlí s poměrně malým obsahem popelovin a s příznivým petrografickým složením. Za svrchu uvedených podmínek je možno získat známé DHT-koksy se střední pevností, která je však ještě příliš nízká pro použití tohoto koksu ve vysoké peci.

Dále je známo, že je možno podstatně zvýšit pevnost hnědouhelného koksu v případě, že se zpracovává lisováním na briky hnědé uhlí, které je mleté na podstatně menší částice s průměrem do 0,2 mm podle DD-WP 143 790 a podle DD-WP 134 958.

Zvýšení pevnosti koksu je možno dosáhnout také smísením hnědého uhlí s pomocnými činidly pro koksování a/nebo pro granulaci tak, jak byla tato činidla uvedena v DD-WP 120 217, DD-WP 124 192, DD-WP C 10 L/285 926 6. Jako pomocná činidla pro koksování připadají v úvahu zejména sulfitové odpadní louhy, popřípadě sušené a práškované, anorganické kyseliny, roztoky solí, ve vodě rozpustná pojiva, sloučeniny na bázi močoviny, sulfopryskyřice, jakož i modifikované produkty na bázi dehtu a ropy. Produkty na bázi dehtu a ropy se pro tento účel modifikují zahřátím za vlhka na teplotu s výhodou 100 °C postupem, který byl uveden v DD-WP 134 958, a publikaci Krug/Naundorf, "Braunkohlenbrikettierung", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Lipsko 1985, sv. 2, str. 152 ff. Postup se týká zpracování uhlí za přítomnosti vody při teplotě vyšší než 100 °C za přítomnosti hydroxidu, roztoků anorganických kyselin nebo roztoků anorganických solí.

Všechny postupy, při nichž se používá modifikovaného dehtu a modifikovaných ropných produktů, se vyznačují vysokou technologickou náročností, přičemž současně dochází pouze k malému zvýšení pevnosti koksu. Mimoto dochází při použití hydroxidů, anorganických kyselin nebo roztoků anorganických solí ke vzniku dalších problémů, které jsou způsobeny korozí, zhoršením kvality koksu a také znečištěním životního prostředí. Z uvedených důvodů dosud nebyly k uvedenému účelu užity produkty, získané zpracováním dehtu a ropy. Dále je známo, že již přidáním malého množství dehtu nebo živice k sušenému hnědému uhlí dochází ke snížení briketovatelnosti a tvorby kusového koksu, přičemž v případě, že podíl dosáhne více než 10 %, není již možno hnědé uhlí briketovat a získat koks. Tyto skutečnosti byly uvedeny v publikacích Krug/Naundorf, "Braunkohlenbrikettierung", sv. 2, str. 152 a Krug/Naundorf/Trommer, "Das Brikettier- und Verkokungsverhalten von Brikettgrus". Freib. Forsch.-H. A 714 (1985), str. 16. V průmyslu, zpracovávajícím hnědé uhlí, je tato známá skutečnost využívána k produkci "olejového uhlí", které se užívá na počátku a na konci briketovacího postupu v briketovacím lisu.

Vynález si klade za úkol navrhnout postup, při němž by bylo možno z nejrozumnějšího hnědého uhlí získat při malých technologických nárocích vysoce hodnotné briky, vhodné pro pyrolýzu, z nichž by bylo možno získat koksováním kusový koks s podstatně vyšší pevností. Jako výchozí materiál by mělo být možné použití také hnědého uhlí s poměrně nepříznivým složením nebo při vyšším prouhelnění. Přesto by měly být získány vysoce hodnotné briky, vhodné pro pyrolýzu.

Způsobem podle vynálezu je tento úkol vyřešen tak, že se uhlí mísí s pojivem, které se získá zvláštní technologií z těžkých zbytků po destilaci ropy ve vakuu. Při výrobě po-

jiva se těžký zbytek po vakuové destilaci ropy nejprve převede několikastupňovým štěpením při vyšší teplotě ze 40 až 65 % na produkty s teplotou varu nižší než 500 °C, přičemž každý následující krakovací stupeň se provádí při nižším tlaku, nižší teplotě a po delší dobu, po každém krakovacím stupni se produkty přeměny oddělí a zbytek z posledního krakovacího stupně se extrahuje přibližně z 50 % lehkými uhlovodíky. Výsledný zbytek se užije jako pojivo pro výrobu briket pro pyrolýzu a je vhodný i v tom případě, že se zbytek z posledního krakovacího stupně extrahuje pomocí lehkých uhlovodíků společně s určitým podílem zbytků z jednoho nebo většího počtu jiných krakovacích stupňů.

Výchozí materiál se lisuje na brikety, vhodné pro pyrolýzu s výhodou v briketovacím lisu při teplotě 65 až 80 °C a při tlaku 120 MPa. Je výhodné přidávat k mletému výchozímu materiálu před briketováním přibližně 3 až 5 % hmot. sulfitového odpadního louhu s obsahem pevného podílu 32 až 42 % hmot., s výhodou 36 % hmot. Z takto získaných briket vzniká při koksování při teplotě až 1 000 °C za jinak obvyklých podmínek pro koksování hnědého uhlí pevný kusový koks s pevností tlaku vyšší než 35 MPa. Zvláště kvalitní brikety pro pyrolýzu je možno získat při mletí směsi sušeného hnědého uhlí a zbytků po extrakci na velikost částic do 0,25 mm. Jemně mletý výchozí materiál se nejprve zpracovává předběžnou granulací při nižším tlaku přibližně 30 až 40 MPa, načež se takto zahuštěný materiál opatrně drtí na velikost granul přibližně do 4 mm. Kvalitu granulátů je dále možno zlepšit tak, že se jemně mletá směs před granulací smísí s přibližně 3 až 5 % hmot. sulfitového odpadního louhu s obsahem pevného podílu 32 až 42 %. Granulát se pak lisuje při teplotě 65 až 80 °C a při vysokém tlaku 120 MPa v briketovacím lisu. Z těchto briket je pak možno získat pyrolýzou kusový hnědouhelný koks s pevností tlaku vyšší než 45 MPa.

Výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že je možno získat vysoce pevný hnědouhelný kusový koks i z méně vhodného hnědého uhlí. Současně se při tomto postupu spotřebovává zbytek po extrakci ropy, který až dosud nebylo možno použít k žádnému jinému účelu.

Praktické provedení způsobu podle vynálezu bude osvětleno následujícími příklady.

Příklad 1

Těžký zbytek po vakuové destilaci vody se podrobí štěpení při vyšší teplotě ve dvou stupních, přičemž první krakovací stupeň se provádí při tlaku 1,4 MPa, teplotě 425 °C a době krakování 20 minut a druhý krakovací stupeň se provádí přibližně při atmosférickém tlaku, teplotě 400 °C a době krakování přibližně 1 hodina za současného přidání 15 % páry, vztaženo na celkové množství výchozích látek, přičemž po každém stupni se produkty přeměny oddělí. Zbytek po druhém krakovacím stupni se z 50 % extrahuje lehkými uhlovodíky. 10 % hmotnostních tohoto zbytku se pak smísí s 90 % hmotnostními hnědého uhlí (Niederlausitz) s obsahem vody 10,2 % a směs se mele na velikost částic do 0,7 mm. Takto získaný produkt z hnědého uhlí a zbytků po extrakci se homogenně promísí s 3,5 % hmot. sulfitového odpadního louhu s obsahem pevných látek 36 % a pak se lisuje při teplotě 80 °C a tlaku 140 MPa na briketovacím lisu. Takto získané brikety se koksuji při použití pyrolýzy při teplotě 1 000 °C známým způsobem podle Vollmaiera, čímž se získá kusový hnědouhelný koks s pevností v otěru M 40 = 81 % a s pevností v tlaku 41 MPa.

Příklad 2

90 % hmotnostních sušeného hnědého uhlí s průměrným obsahem popelovin 16 % a s obsahem vody 10,5 % se společně s 10 % hmotnostními zbytků po extrakci, získaném způsobem podle příkladu 1 mele na velikost částic do 0,2 mm. Takto získaný materiál se pak homogenně promísí s 3,5 % hmot. sulfitového odpadního louhu s obsahem pevných látek 36 % a pak se předběžně zhutní při tlaku 40 MPa, načež se získaný materiál převede na granulát s velikostí granul do 4 mm. Takto získaný granulát se pak zpracovává na brikety v briketovacím lisu při teplotě 80 °C a při tlaku 140 MPa. Tyto brikety se pak zpracovávají na koks pyrolýzou při teplotě až 1 000 °C při použití známého způsobu podle Vollmaiera, čímž se získá

kusový hnědouhelný koks, který má pevnost v otěru $M_{40} = 85\%$ a pevnost tlaku 51 MPa.

Příklad 3

90 % hmotnostních tvrdého hnědého uhlí s obsahem vody 8,5 % se mele společně s 10 % hmotnostními zbytky po extrakci, získaném způsobem podle příkladu 1 na materiál, který má velikost částic do 0,2 mm. Takto získaný mletý materiál se pak homogenně promísí s 3,5 % hmot. sulfitového odpadního louhu s obsahem pevného podílu 36 %, načež se materiál předem zhutní při použití tlaku 40 MPa a pak se takto zhutněný materiál drtí na granulát, který má velikost zrn do 4 mm. Takto získaný granulát se zpracovává na brikety, vhodné pro výrobu koksu pyrolýzou v briketovacím lisu při teplotě 80 °C a při tlaku 140 MPa. Získané brikety se pak podrobí zpracování na koks při teplotě až 1 000 °C při známém postupu zahřívání podle Vollmaiera, čímž je možno získat kusový hnědouhelný koks, který má pevnost v otěru $M_{40} = 82\%$ a pevnost v tlaku 48 MPa.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby briket pro pyrolýzu z hnědého uhlí s obsahem vody 6 až 12 % hmotnostních po jeho rozemletí na velikost částic do 1 mm s následným mísením s pojivem a lisováním na brikety, vyznačující se tím, že se uhlí mísí s pojivem, získatelným převedením těžkého zbytku po destilaci ropy nejprve ve vakuu vícestupňovým tepelným štěpením ze 40 až 65 % na produkty s teplotou varu nižší než 500 °C, přičemž první krakovací stupeň se provádí při teplotě 425 °C, při tlaku 1,4 MPa po dobu 20 minut a druhý krakovací stupeň se provádí při teplotě 400 °C, při atmosférickém tlaku po dobu 60 minut za přidání 15 % páry, po každém krakovacím stupni se produkty přeměny oddělí a přibližně 50 % zbytku z posledního krakovacího stupně se extrahuje lehkými uhlovodíky, toto pojivo se k hnědému uhlí přidává v množství 7,5 až 15 % hmotnostních a výsledná homogenní směs se lisuje při teplotě v rozmezí 65 až 80 °C a tlaku vyšším než 120 MPa.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se homogenní směs promísí ještě s 3 až 5 % hmotnostními sulfitových odpadních louhů s obsahem pevných látek 32 až 42 %.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se homogenní směs výchozích produktů s velikostí částic menší než 0,5 mm převádí před briketováním za vysokého tlaku na granulát s velikostí částic do 4 mm.