



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.06.75 (P. 181580)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.²
C10B 57/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Leonard James Dry, Andries Brink, Adriaan
Hendrikus Stander

Uprawniony z patentu: South African Coal, Oil and Gas Corporation
Limited, Sasolburg (Republika Południowej
Afryki)

**Sposób wytwarzania koksu nadającego się do celów
metalurgicznych przy użyciu kamiennego węgla niekoksującego
lub słabokoksującego**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania koksu nadającego się do celów metalurgicznych przy użyciu kamiennego węgla niekoksującego lub słabokoksującego w normalnych warunkach procesu koksowania.

Znane zasoby węgla brunatnego i kamiennego widziane w skali światowej są stosunkowo bogate, przy czym niestety jedynie niewielka część pokładów węgla kamiennego nadaje się do wytwarzania koksu, a zwłaszcza koksu hutniczego, w zwykłych warunkach stosowanych procesów. W wielu krajach brak węgla koksującego stał się już krytyczny.

Jest rzeczą fachowcom znaną, że dotąd ten stan rzeczy usiłowano poprawić przez mieszanie węgla koksującego o niskiej wartości z węglem koksującym o bardzo wysokiej wartości, przeważnie w określonej ilości. Dodatki takie jednak były stosunkowo duże i wymagane w ilości co najmniej 30% węgla koksującego o wysokiej wartości w przeliczeniu na całkowitą ilość mieszaniny. Osiąga się przez to pewną oszczędność zarówno węgla gorszego jak i pełnowartościowego węgla koksującego, jednak ogólnie jakość mieszaniny w niewielkim stopniu ulega poprawie na tyle, że spełnia jedynie minimalne wymagania.

Osiągana ogólnie jakość nie wynika przy tym jako średnia jakości węgla użytych, a jest z zasady niższa niżby należało oczekiwać wyliczając

2

na drodze arytmetycznej właściwości użytych węgli. Jest rzeczą również znaną, że z węgla niekoksujących (na przykład z węgla brunatnego) drogą tzw. rafinacji rozpuszczalnikowej można uzyskać ekstrakt koksujący.

W tak zwanej rozpuszczalnikowej rafinacji węgla (metoda SRC — Solven Refined Coal), która jako znany sposób, daje się stosować zarówno do węgla o niskim stopniu zwęglenia, zwłaszcza do węgla brunatnego, jak i do węgla o znacznym stopniu zwęglenia, na przykład do węgla kamiennego, węgiel w stanie rozdrobnionym poddaje się upłynnieniu w wysokowrzącym rozpuszczalniku (np. o temp. wrzenia 200—450°C), który w sensie fizycznym albo służy jako nośnik wodoru, przykładowo w temperaturze 350—500°C w obecności wodoru i pod ciśnieniem 30—250 barów. Po około 15—20 minutach, korzystnie po 50—90 minutach takiej obróbki redukuje się ciśnienie produktu reakcji a ciekłą mieszaninę reakcyjną oddziela się od ciał stałych, przeważnie drogą filtracji, w celu oddzielenia nierozpuszczonych składników, zwłaszcza ciał skoksowanych, fusainy i popiołu. Kląrowaną fazę ciekłą poddaje się destylacji w celu odzyskania i zawrócenia rozpuszczalnika.

Pozostałość podestylacyjna w postaci stałej jest węglem rafinowanym rozpuszczalnikowo, który nadaje się na przykład jako materiał wyjściowy do

katalitycznych procesów wodorowania-krakowania.

Stosunkowo trudne i pracochłonne oddzielenie substancji stałych jest w zasadzie częścią znanego procesu, ponieważ oddzielenia popiołu i innych nierozpuszczalnych składników szkodliwych dla katalizatorów i innych elementów stanowiło jeden z ważniejszych celów stosowanych procesów.

W patencie Stanów Zjednoczonych Am. P. Nr 2 686 152 produkt ekstrakcji rozpuszczalnikowej rafinacji lignitu łącznie z pozostałościami ekstrakcyjnymi zaproponowano poddawać koksowaniu. Ten nieuchronnie drogi produkt koksowania mógłby być stosowany jako produkt zastępczy koksu metalurgicznego. Wynikające z tej pozycji literaturowej właściwości koksu odpowiadają zaledwie w przybliżeniu właściwościom normalnego koksu i nie pozwalają liczyć na to aby materiał ten mógł służyć jako dodatek poprawiający właściwości węgla słabo koksującego lub całkowicie niekoksującego węgla kamiennego.

W celu zmniejszenia krytycznego deficytu węgla koksującego, w ostatnich czasach zaproponowano zupełnie inne rozwiązanie. Do nich należy sposób wytwarzania tzw. koksu formowanego (patrz na przykład patent Stanów Zjednoczonych A. P. nr 3 403 989). Według tego sposobu zwykły węgiel poddaje się drobnemu zmieleniu, wylewaniu, po czym drobnodziarnista pozostałość po wylewaniu miesza się ze smołą jako lepiszczem i brykietuje się. Lepiszczce utwardza się drogą utleniania, a utwardzone brykiety poddaje się karbonizacji bez dostępu powietrza. Podobna porowatość produktu powstaje w tym procesie nie na skutek przemian właściwych zwykłym procesom koksowania lecz na skutek wytworzonej uprzednio struktury brykietów. Ten bardzo drogi sposób ma bardzo niewiele lub zupełnie nic wspólnego ze stosowanym sposobem koksowania i wymaga całkowicie innych i drogich urządzeń. Sposób ten ze względu na wysokie koszty nie znalazł dotąd zastosowania.

Celem wynalazku było, na drodze gospodarczo uzasadnionej, udostępnienie mieszaniki względnie sposobu wytwarzania koksu pełnowartościowego (na przykład koksu hutniczego) w zwykłych urządzeniach, przy czym obok normalnego węgla kamiennego niekoksującego lub bardzo słabo lub niedostatecznie koksującego, byłby zastosowany dodatek w stosunkowo małych ilościach, wytwarzany z najuboższych węgla bez jakichkolwiek zdolności do koksowania na przykład z węgla brunatnego. Cel ten spełnia sposób według wynalazku, który polega na tym, że mieszanikę składającą się w przeważającej części z węgla kamiennego słabo koksującego się lub wcale niekoksującego oraz z określonej ilości materiału zawierającego węgiel, wytworzonego przez deoksygenację i ewentualnie odwodnienie stałych, zawierających węgiel kopalnych paliw, na przykład węgla brunatnego w obecności wodoru i rozpuszczalnika oraz nośnika wodoru, w warunkach ekstrakcji podczas znanego jako taki proces rozpuszczalnikowej rafinacji węgla (metoda SRC — Solvent Refined Coal), przy uży-

ciu na przykład oleju antracenowego lub kreozotowego jako rozpuszczalnika, w temperaturze 350—500°C, pod ciśnieniem 30—250 barów, przy czasie ekstrakcji 10—120 minut, korzystnie 50—90 minut i ewentualnej obecności katalizatora i następnym całkowitym zagęszczeniu produktu ekstrakcji i wyizolowaniu pozostałości ekstrakcyjnej, którego temperatura mięknienia wynosi więcej niż 30°C, korzystnie powyżej 100°C, określona metodą kula-pierścień, poddaje się koksowaniu z baterii koksowniczej.

Wynalazek pozwala na wytwarzanie nadającego się do celów metalurgicznych koksu przy zastosowaniu mieszaniki opisanej powyżej, w której węgiel, na przykład brunatny w warunkach znanego jako taki procesu SRC, poddany został deoksygenacji i ewentualnemu odwodnieniu, a wytworzony roztwór wraz z pozostałością ekstrakcji zagęszczeniu i nieznaczna ilość zagęszczonego produktu zmieszana została z przeważającą ilością niekoksującego lub słabo koksującego węgla kamiennego, po czym tak wytworzoną mieszaninę w zwykłych warunkach baterii koksowniczej przerabia się na koks.

Nieoczekiwanie i nawet dla fachowców trudne do przewidzenia, przy stosunkowo małych ilościach dodatku na przykład 5—10% materiału deoksydowanego uzyskuje się zadziwiająco dobre wyniki przewyższające znaczenie (przede wszystkim jeśli brać pod uwagę małe ilości dodatku) możliwe do osiągnięcia przez znane zmieszanie niskowartościowych węgla z wysokogatunkowym węglem koksującym. Chodzi tu oczywiście nie o prostą addycję właściwości produktów wyjściowych, lecz o nieznane dotąd niezwykle korzystne wzajemne oddziaływanie komponentów.

Przy sterowaniu procesem tak, aby przy deoksygenacji powstawały przede wszystkim ciała stałe obowiązują zasady znane jako takie fachowcom od rozpuszczalnikowej rafinacji węgla, a mianowicie unikanie zbyt wysokich ciśnień i temperatur oraz unikanie takich katalizatorów, które sprzyjają tworzeniu się ciekłych produktów.

Korzystnie stosuje się rozpuszczalnik, który sam posiada właściwości nośnika wodoru, a zwłaszcza rozpuszczalnik ze składnikami hydroaromatycznymi.

Jako nośnik wodoru może jednak być użyty w całości albo częściowo nielotny katalizator, który do układu w tym celu wprowadza się specjalnie, albo też taki, który zawarty jest już w popiele węgla.

Obecność katalizatora nie jest konieczna.

Proces wytwarzania można przeprowadzać przy pomocy technicznego wodoru, ewentualnie z mieszaninami gazów zawierających wodór, na przykład z mieszaninami wodoru, tlenu węgla i pary wodnej, wytwarzanymi na skalę wielkotechniczną, lub mieszaninami, z których w czasie wytwarzania w wyniku reakcji chemicznej wydzielają się wodór, na przykład z tlenu węgla i wody. Przy stosowaniu gazu wodnego lub gazu ze zgazowania ciśnieniowego można ewentualnie usuwać dwutlenek węgla za pomocą wyfukiwania, co jednak nie jest warunkiem nieodzownym.

doru przez reakcję wytwarzania gazu wodnego. Ewentualnie można też zwiększyć zawartość w- ewentualnie za pomocą operacji oczyszczania.

Poprzez zateżnienie pozostałości zawierającej nie- rozpuszczalną pozostałość, zawierającą węgiel, i popiół i ewentualnie, przez celowe wybranie surowca wyjściowego, odpowiadającego wyżej wy- liczonemu wymaganiom, umożliwia się trudne technicznie i wymagające nakładu rozdzielanie nierozpuszczalnego produktu w sposobie wytwa- rzania węgla rafinowanego za pomocą rozpuszcza- lnika, a tym samym umożliwia się w istocie bardziej ekonomiczne wytwarzanie wielkotechni- czne wartościowego produktu.

Korzystnie stosuje się jako surowiec wyjścio- wy niskowartościowy węgiel, szczególnie węgiel brunatny. Węgiel brunatny odznacza się najczę- ściej niską zawartością popiołu i jest tym samym szczególnie przydatny dla niniejszego celu. Ewen- tualnie można też stosować torf do wytwarzania produktu sposobem według wynalazku.

Warunki deoksygenacji mogą w dużym stopniu odpowiadać warunkom znanym dla rafinacji wę- gla za pomocą rozpuszczalnika. Jako płynny roz- puszczalnik i nośnik wodoru stosuje się na przy- kład ten sam wysokowrzący rozpuszczalnik, zna- ny z metody rafinacji węgla za pomocą rozpusz- czalnika, na przykład ciecze hydroaromatyczne o zakresie wrzenia 200—450°C. Stosuje się na przy- kład frakcje oleju kreożotowego, które dla tego celu poddaje się wstępnej obróbce lub frakcje smoły ze zgazowania węgla, na przykład frakcje antracenową lub podobną. Aromatyczny ekstrakt z rafinacji oleju ciężkiego można stosować po odpowiedniej obróbce wstępnej korzystnie po częściowym uwodornieniu.

Rozpuszczalnik stosuje się w ilości wystarczają- cej do wytworzenia zawiesiny, jak przy procesie rafinacji węgla za pomocą rozpuszczalnika. Sto- sunek ilości rozpuszczalnika do ilości węgla mo- że wynosić na przykład 0,5 i więcej do 5,0, ko- rzystnie w granicach 1—3. Deoksygenacja przebie- ga korzystnie powyżej 350°C, lecz poniżej 500°C i zwłaszcza w granicach 400—450°C, na przykład 430°C. Ciśnienie wodoru powinno wy- nosić 30—250 barów, korzystnie 30—70 barów, na przykład 40 barów. Wyższe temperatury wchodzi- też w rachubę, przy założeniu zastosowania wyż- szych ciśnień i założeniu, że wytwarzanie płynnego produktu w dostatecznym stopniu zostaje wstrzy- mane.

Sposób wytwarzania mieszanki węglowej do ko- ksovania sposobem według wynalazku może być prowadzony okresowo lub w sposób ciągły.

Sposób wytwarzania koksu według wynalazku, szczególnie dla celów metalurgicznych jest zna- mienny tym, że mieszaninę wytworzoną przy uży- ciu dodatku poddaje się skoksowaniu, korzystnie z udziałem węgla trudno ulegającego skoksowaniu w warunkach znanych dla skoksowania.

Wynalazek ma na celu umożliwienie wytwa- rzania ulegającej skoksowaniu mieszanki węglo- wej, w ten sposób, że materiał węglowy wytwor- zony przez deoksygenację paliwa miesza się z in- nym surowcem zawierającym węgiel, korzystnie

z węglem kamiennym o względnie niskiej zdolno- ści skoksowania.

Przykład I. Stosuje się węgiel brunatny o następującym składzie chemicznym (w % wag.):

popiół	1,0
woda	10,1
węgiel	60,3
wodór	4,0
azot	0,5
siarka	0,25
tlen	23,9

500 g powyższego surowca miele się do roz- drobnienia niższego niż 0,21 mm i tworzy się jego zawiesinę w 1000 g tetralenu. Zawiesinę ogrze- wa się mieszając w czasie 75 minut w reaktorze w temperaturze 420°C i w obecności wodoru i przy ciśnieniu początkowym 90 barów. Nie stosuje się katalizatora. Następnie redukuje się ciśnienie i zawiesinę bezpośrednio przesyła się do urządze- nia destylacyjnego i destyluje się pod zmniejszo- nym ciśnieniem. Temperatura wrzenia odpowiada 420°C przy ciśnieniu 760 mm.

Pozostałość jest produktem łamliwym, ciemnym, z połyskiem, twardym o następującym składzie w procentach wagowych:

popiół	2,0
woda	0,0
węgiel	86,2
wodór	5,9
azot	0,5
siarka	0,07
tlen	5,4

Wydaźność wynosi około 50% wag. węgla w surowcu wyjściowym.

Przykład II. Z produktu wytworzonego we- dług przykładu I sporządza się mieszaniny do skoksowania w następujący sposób:

Ekstrakt z węgla brunatnego miele się i miesza w ilości 5% wag., ewentualnie 10% wag. z dwoma asortymentami węgla, z których jeden nie posiada zupełnie zdolności skoksowania, podczas gdy dru- gi węgiel posiada dobrą zdolność skoksowania. Zdolność skoksowania mieszanin określa się przez oznaczenie liczby Rogi i za pomocą dylatometru.

	Liczba Rogi	Procent rozszerzenia
Węgiel A	24	—15
+5% ekstraktu węgla brunatnego	29	—12
+10% ekstraktu węgla brunatnego	35	—5
Węgiel B	55	50
+5% ekstraktu węgla brunatnego	56	90
+10% ekstraktu węgla brunatnego	61	139

Wynaleziony ekstrakt z węgla brunatnego dzia- ła w wyraźny sposób korzystnie na własności koksujące węgla. Wyniki wskazują, wyraźnie, że

zestawione właściwie mieszaniny surowca ustalonego zgodnie z wynalazkiem dają koks odpowiedni dla celów metalurgicznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania koksu nadającego się do celów metalurgicznych przy użyciu kamiennego węgla niekoksującego lub słabokoksującego w normalnych warunkach procesu koksowania, **znamienny tym**, że do węgla kamiennego dodaje się do 10%, korzystnie 5—10% dodatku wytworzonego przez deoksygenację i ewentualnie odwodnienie stałego węglowego paliwa kopalnego w obecności wodoru i rozpuszczalnika oraz nośnika wodoru w warunkach ekstrakcji procesu znanego jako rozpuszczalnikowa rafinacja węgla, na przykład w obecności oleju antracenowego lub krezotowego jako rozpuszczalnika, w temperaturze 350—500°C, pod ciśnieniem 30—250 barów w czasie 10—120 minut, korzystnie 50—90 minut, ewentualnie w obecności katalizatora, a po następnym całkowitym zagęszczeniu produktu ekstrakcji i pozostałości poekstrakcyjnej, wydzielony i posiadający temperaturę mięknięcia wyższą niż 30°C, korzystnie powyżej 100°C, ustaloną metodą kul-pierścień, po czym tak wytworzoną mieszaninę poddaje się znanym sposobem koksowania w baterii koksowniczej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek, który zawiera nierozpuszczalną pozostałość składającą się z popiołu i nierozpuszczalnych części wyjściowych kopalnego pali-

wa węglowego w ilości niższej niż 12%, korzystnie niższej niż 8% w stosunku do suchej zawartości części stałych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek, w którym rzeczywista zawartość popiołu wynosi mniej niż 10%, korzystnie mniej niż 7%, w stosunku do suchej zawartości części stałych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek wytworzony z węgla brunatnego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek, w którym zawartość siarki wynosi maksymalnie 2%, korzystnie mniej niż 0,5%, w stosunku do suchej zawartości części stałych.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek wytworzony w warunkach procesu rozpuszczalnikowej rafinacji z węgla, o małym stopniu zwęglenia, na przykład węgla brunatnego o zawartości popiołu maksymalnie 7%, korzystnie maksymalnie 4% i zawartości siarki maksymalnie 4%, korzystnie maksymalnie 2% w stosunku do suchej zawartości ciał stałych.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek wytworzony z węgla brunatnego o zawartości popiołu mniejszej niż 2% wag. i zawartości siarki mniejszej niż 1% w stosunku do suchej zawartości ciał stałych.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek wytworzony przy użyciu jako nośnika wodoru do deoksygenacji technicznej mieszaniny zawierającej wodór, na przykład gazu wodnego lub sprężonego gazu generatorowego.