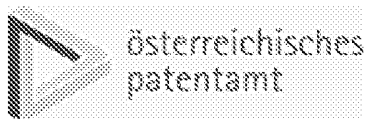


(19)



(10)

AT 507851 B1 2017-10-15

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 65/2009
(22) Anmeldetag: 16.01.2009
(45) Veröffentlicht am: 15.10.2017

(51) Int. Cl.: **C10L 5/06** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 0250219 A1
JP S5218714 A

(73) Patentinhaber:
Primetals Technologies Austria GmbH
4031 Linz (AT)

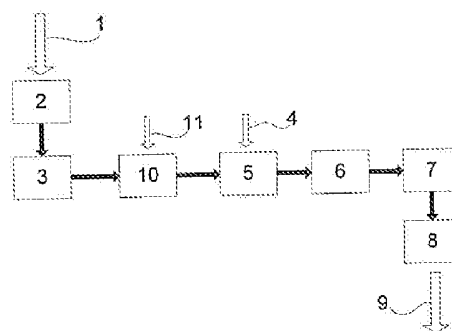
(72) Erfinder:
HECKMANN HADO DR.
LINZ (AT)
SCHENK JOHANNES LEOPOLD DIPL.ING. DR.
LINZ (AT)

(74) Vertreter:
Hedenetz Alexander Dr.
4031 Linz (AT)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLEPARTIKEL ENTHALTENDEN PRESSLINGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlepartikel enthaltenden Presslingen, die dabei gewonnenen Presslinge sowie die Verwendung der Presslinge in Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett oder in Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffträgern für Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett. Dabei wird das zu Presslingen zu verarbeitende Gut Kohlepartikel mit einer Substanz imprägniert, bevor es mit einem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem vermischt und schließlich zu Presslingen verarbeitet wird.

Fig. 2



Beschreibung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLEPARTIKEL ENTHALTENDEN PRESSLINGEN

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlepartikel enthaltenden Presslingen, die dabei gewonnenen Presslinge sowie die Verwendung der Presslinge in Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett oder in Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffträgern für Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett.

[0002] In Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett, beispielsweise in Einschmelzvergaser, oder in Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffträgern für Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett, beispielsweise Kokserzeugung für Hochöfen, verwendete, Kohlepartikel enthaltende Presslinge, beispielsweise Briketts, müssen nach dem Austrag aus der Presse eine gewisse Sturz- und Druckfestigkeit aufweisen. Die Sturzfestigkeit ist erforderlich, damit die ursprüngliche Größe der Presslinge im Zuge einer Chargierung in einen Prozess unbeschadet unvermeidlicher Stürze, beispielsweise bei der Übergabe von einem auf ein anderes Förderband oder bei Chargierung in einen Materialbunker, möglichst weitgehend erhalten bleibt. Die Druckfestigkeit ist erforderlich, damit die ursprüngliche Größe der Presslinge nach Chargierung in einen Materialbunker oder einen Festbettreaktor trotz eines durch überlagerte Materialschichten ausgeübten Druckes erhalten bleibt.

[0003] Diese Festigkeitsanforderungen werden auch unter dem Begriff Grünfestigkeit zusammengefasst.

[0004] Neben der Grünfestigkeit ist auch die Heißfestigkeit von Presslingen - insbesondere bei Verwendung in thermischen Prozessen - ein Kriterium für ihre Einsatztauglichkeit. Im besonderen Fall der Verwendung von feinkörnige Kohlepartikel enthaltenden Presslingen in Verfahren zur Roheisenerzeugung, wie beispielsweise in einem Einschmelzvergaser oder Hochofen, bezieht sich der Begriff der Heißfestigkeit a) auf eine Festigkeit der nach Pyrolyse der Presslinge in einer Hochtemperaturzone zurückbleibenden Halbkoks- beziehungsweise Koks-Partikel, und b) auf eine Festigkeit dieser Halbkoks- beziehungsweise Koks-Partikel nach erfolgtem chemischen Angriff eines heißen, CO₂-haltigen Gases. Ein Mindestmaß an Heißfestigkeit ermöglicht, dass die nach der Konvertierung der Presslinge durch Pyrolyse in Halbkoks- beziehungsweise Koks-Partikel vorhandene Größe dieser Partikel weitgehend erhalten bleibt.

[0005] Bei Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett ist die Entwicklung von Unterkorn aus Presslingen oder Koks-Partikeln vor Chargierung in ein Festbett oder innerhalb eines Festbettes deshalb unerwünscht, weil hierdurch die Permeabilität des Festbettes verschlechtert wird. Im besonderen Fall eines Verfahrens zur Roheisenerzeugung betrifft das sowohl die Gaspermeabilität als auch das Drainageverhalten des Festbettes bezüglich des flüssigen Roheisens und der Schlacke. Verschlechtert sich die Permeabilität des Festbettes, so sind nachteilige Auswirkungen auf dessen Produktivität, dessen spezifischen Energiebedarf, sowie dessen Produktqualität zu erwarten.

[0006] Aus WO 02/50219A1 ist es bekannt, Presslinge mit ausreichender Grünfestigkeit aus feinkörnigen Kohlepartikeln mittels eines Bindemittelsystems aus Branntkalk und Melasse herzustellen. Dabei werden feinkörnige Kohlepartikel von Feinkohle und Branntkalk vermischt, die Mischung zwecks Fortschreiten der Löschreaktion mit Feuchte aus den Kohlepartikeln ruhen gelassen, dann Melasse zugemischt, die dabei erhaltene Mischung geknetet und schließlich aus ihr Presslinge gepresst.

[0007] Es gibt Kohlen, die ein außerordentlich hohes Wasseraufnahmevermögen zeigen, insbesondere gekennzeichnet durch eine hohe inhärente Feuchte. Für den Einsatz in der Roheisenerzeugung soll die Feuchte der Presslinge jedoch nicht zu hoch, das heißt bei maximal 7 Gewichts% liegen. Das deshalb, weil diese Feuchte bei der Verwendung der Presslinge zur Roheisenerzeugung oder zur Herstellung von Kohlenstoffträgern für Verfahren zur Roheisenerzeugung energetisch belastend wirkt, da mit der Feuchte der Presslinge der spezifische Ver-

brauch von Kohlenstoffträgern deutlich ansteigt. Daher sind Kohlen, deren Feuchte höher liegt, vor der Verarbeitung zu Presslingen zu trocknen. Zusätzlich zu dem in der ungetrockneten Kohle bereits vorhandenen unbenetzten Porenvolumen wird durch die Austreibung von Wasser aus Hohlräumen bei der Trocknung zusätzliches Porenvolumen erzeugt. Das unbenetzte Porenvolumen kann eine entsprechende Menge an Wasser beziehungsweise wässrigen Medien aufnehmen. Auch das zusätzliche Porenvolumen kann selbstverständlich erneut Wasser oder wässriges Medium aufnehmen. Überdies neigen bestimmte Kohlen auch dazu - insbesondere bei intensiver Trocknung - infolge Kornschädigung zusätzliches Porenvolumen zu generieren. Bei Trocknung einer Kohle mit hohem Wasseraufnahmevermögen auf eine akzeptable Feuchte vor der Anwendung des in WO 02/50219A1 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von Presslingen wird ein großes zusätzliches Porenvolumen generiert. Daher saugt ein getrockneter Kohlepartikel einen erheblichen Teil der zur Herstellung einer Bindung auf der Partikeloberfläche benötigten Melasse, die als wässrige Lösung aufzufassen ist, in seine Poren ein. Daher ist für solche Kohlen mit üblicherweise verwendeten Melassezusätzen von ≤ 10 Gewichts% Prozent, bezogen auf das Gewicht der zu verarbeitenden Kohle, keine ausreichende Festigkeit für die Presslinge zu erzielen. Um dennoch Presslinge mit ausreichender Festigkeit auf Basis Melassebinder herstellen zu können, muss

[0008] - auf die Generierung von unbenetztem Porenvolumen durch Trocknung verzichtet werden, oder

[0009] - um so viel mehr Melasse zugesetzt werden, wie von dem Porenvolumen aufgenommen wird und daher nicht zur Bindung der auf der Oberfläche der Kohlepartikel zur Verfügung steht.

[0010] Diese Maßnahmen sind jedoch aus Gründen der Prozessökonomie unerwünscht.

[0011] Auch bei von Natur aus weniger feuchten Kohlen, die zur Erreichung einer Feuchte der Presslinge von maximal 7 Gewichts% nicht getrocknet werden müssen, wird ein Teil der Melasse in Poren der Kohlepartikeln eingesogen. Melasse enthält jedoch Komponenten, die hinsichtlich einer Reaktion von Kohlenstoff mit heißen, CO_2 -haltigen Gasen katalytisch wirken, wodurch insbesondere in den heißen Zonen eines der Erzeugung von Roheisen dienenden Festbettes bei Temperaturen $> 800\text{-}1000^\circ\text{C}$, abhängig vom Druck, das Ausmaß einer Umsetzung von festem Kohlenstoff mit CO_2 gemäß Boudouard-Reaktion zunimmt. Infolgedessen lässt die Heißfestigkeit von, aus mit Melasse behandelten Presslingen durch Pyrolyse hervorgehenden, Halbkoks- beziehungsweise Koks-Partikeln nach.

[0012] Die in WO9901583A1 vorgeschlagene Verwendung von Bitumen als Bindemittel wirft solche mit Melasse verbundenen Probleme nicht auf. Eine Herstellung von Presslingen mit Bitumen ist jedoch mit sehr hohen Bindemittelkosten behaftet.

[0013] Die in der AT005765U1 vorgeschlagene Verwendung einer wässrigen Bitumenemulsion als Bindemittelsystem senkt den Bitumenverbrauch um bis zu mehr als 50%. In der Praxis hat es sich jedoch gezeigt, dass die Einsatzkohlen Feuchten von wesentlich über 5 Gewichts% aufweisen müssen, damit bei Verwendung derartiger Bitumenemulsionen stabile Presslinge entstehen. Zudem besteht das Problem, dass in den Kohlepartikeln vorhandene Poren wässrige Bitumenemulsion aufsaugen können, beziehungsweise der Emulsion Wasser entziehen und diese damit infolge Tröpfchen-Koaleszenz destabilisieren können, bevor eine weitgehend gleichmäßige Verteilung der Emulsion innerhalb des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes und entsprechend eine gleichmäßige Benetzung der Partikeloberfläche durch die Emulsion erfolgen kann. Hierdurch wird die Wirksamkeit der Emulsion als Bindemittel reduziert.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Presslingen bereitzustellen, bei dem diese Nachteile des Standes der Technik überwunden werden, und Presslinge mit genügender Grün- und Heißfestigkeit selbst bei Verwendung von Kohlepartikeln, die vorgetrocknet werden müssen, unter Einsatz einer gegenüber bekannten Verfahren geringeren Menge eines Wasser enthaltenden Bindemittelsystems hergestellt werden können.

[0015] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Kohlepartikel ent-

haltenden Presslings, bei dem die Kohlepartikel mit einem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem vermischt werden und die dabei erhaltene Mischung durch Pressung zu Presslingen weiterverarbeitet wird, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem die Kohlepartikel einem Imprägnierungsschritt unterworfen werden, in welchem sie mit einer Substanz imprägniert werden.

[0016] Bei der Imprägnierung dringt die Substanz entweder in die Poren der Kohlepartikel ein und verhindert entsprechend durch Ausfüllung des Porenraumes ein Eindringen von Komponenten des wässrigen Bindemittelsystems. Oder die Substanz lagert sich in den Austrittsstellen der Poren auf der Kohlepartikeloberfläche, auch Porenhäse genannt, ab und verhindert durch dieses Verstopfen der Porenhäse ein Eindringen von Komponenten des wässrigen Bindemittelsystems in die Poren.

[0017] Auf diese Weise wird verhindert, dass wässriges Bindemittelsystem, welches auf der Kohlepartikeloberfläche zu Bindungszwecken benötigt wird, diese Bindungszwecke nach Eindringen in die Poren nicht mehr erfüllen kann. Entsprechend wird gegenüber einem Verfahren, bei dem wässriges Bindemittelsystem in die Poren eindringen kann, die Menge an benötigtem wässrigem Bindemittelsystem vermindert.

[0018] Das wässrige Bindemittelsystem kann, abgesehen von Wasser, eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten.

[0019] Der Imprägnierungsschritt kann aus Bedampfung der Kohlepartikel mit der Substanz, aus Besprühung der Kohlepartikel mit der Substanz, aus Einmischen der Substanz in eine bewegte Schüttung der Kohlepartikel, oder aus Einmischen der Substanz in eine Wirbelschicht der Kohlepartikel bestehen.

[0020] Nach einer Ausführungsform ist die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, Wasser.

[0021] Dann wird im Imprägnierungsschritt Wasser in die Poren eingesaugt, die infolgedessen kein Bestreben mehr zeigen, den Kohlepartikeln nach dem Imprägnierungsschritt zugeführte Komponenten des wässrigen Bindemittelsystems aufzusaugen. Infolgedessen können bei bisherigen Verfahren in Poren gesaugte und damit für das Binden der Presslinge unwirksam werdende Komponenten einen Beitrag zum Binden der Presslinge leisten.

[0022] Durch Begrenzung des Anteils von mit Wasser imprägnierten Presslingen in einer Einsatzmischung für einen Roheisenerzeugungsprozess in Kombination mit Kohlenstoffträgern, die eine geringe Feuchte als diese Presslinge aufweisen, kann der Wassereintrag in den Roheisenerzeugungsprozess auf ein akzeptables Ausmaß begrenzt werden.

[0023] Nach einer anderen Ausführungsform ist die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, eine wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz.

[0024] Werden die Poren im Imprägnierungsschritt mit einer solchen Substanz gefüllt, und dabei die Porenwände mit solchen Substanzen beschichtet, sinkt das Bestreben der Poren, Komponenten des wässrigen Bindemittelsystems aufzusaugen. Werden die Austrittsstellen der Poren auf der Kohlepartikeloberfläche von solchen Substanzen verschlossen, können keine Komponenten des wässrigen Bindemittelsystems mehr in die Poren eindringen. Infolgedessen können bisher in Poren gesaugte und damit für das Binden der Presslinge unwirksam werdende Komponenten einen Beitrag zum Binden der Presslinge leisten.

[0025] Die wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz gehört bevorzugt zu der aus Wachsen, organischen Kokerei- oder Raffinerieprodukten, sowie Kunststoffen beziehungsweise Kunststoffabfällen bestehenden Gruppe von Substanzen. Es kann sich auch um Altöl handeln. Diese Substanzen stehen üblicherweise in großen Mengen kostengünstig zur Verfügung.

[0026] Dabei erfolgt der Imprägnierungsschritt vorteilhafterweise bei einer Temperatur, bei der die wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz flüssig, insbesondere dickflüssig

vorliegt. Als dickflüssig in diesem Sinne werden Flüssigkeiten angesehen, deren Viskosität mindestens 1 Pas beträgt, und maximal 100 Pas, beispielsweise 10 Pas, beträgt. Bei diesen Bedingungen verteilt sich die Substanz auf der Oberfläche der Kohlepartikel und dringt in die Austrittsstellen der Poren aber kaum in das Innere der Poren ein. Dadurch wird der Verbrauch der wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßenden Substanz im Imprägnierungsschritt gering gehalten. Vorteilhafterweise verfestigt sich die wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz bei Abkühlung in den Austrittsstellen der Poren auf der Kohlepartikeloberfläche.

[0027] Nach einer anderen Ausführungsform ist die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, eine wässrige Lösung eines Stoffes oder einer Stoffmischung. Beispielweise ist es Melasse, welche eine wässrige Lösung einer Mischung von Kohlehydraten und anderen Naturstoffen ist.

[0028] Grundsätzlich können gelöste Stoffe aller Art, welche die Heißfestigkeit und Grünfestigkeit der Presslinge verbessern, eingesetzt werden, beispielsweise Stärke oder Lignin-Laugen aus Ablaugen der Zellstoffgewinnung.

[0029] Es ist bevorzugt, Lösungen von Stoffen oder Stoffmischungen zu verwenden, welche durch Wärmebehandlung und/oder Reaktion mit den Kohlepartikeln in wasserunlösliche Substanzen umgewandelt werden. Dadurch wird erreicht, dass die von diesen Stoffen oder Stoffgemischen hervorgerufenen Effekte nicht dadurch geschmälert werden, dass sie im Wasser des Wasser enthaltenden Bindemittelsystems aufgelöst und aus den Poren ausgeschwemmt werden.

[0030] Nach einer anderen Ausführungsform ist die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, eine wässrige Suspension von Feststoffkolloiden, wobei der Feststoff wasserabweisende Eigenschaften aufweist.

[0031] Beispiel dafür sind Suspensionen von kolloidalem Talk, von Graphit oder von Wachsen in Wasser. Lagern sich die Feststoffe in den Poren beziehungsweise in den Porenhälsen ab, ist der Eintritt von Wasser enthaltenden Bindemittelsystemen aufgrund der hohen Oberflächenspannung der wasserabweisenden Feststoffe erschwert.

[0032] Nach einer weiteren Ausführungsform ist die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, eine Emulsion enthaltend einerseits Wasser sowie andererseits kohlenstoffhaltige Substanzen wie beispielsweise Bitumina, Rohteere erhalten aus Steinkohle, Pech, Wachse, Öle.

[0033] Beim Eindringen solcher Emulsionen in die Poren werden die kohlenstoffhaltigen Substanzen in dünnen Schichten auf der Porenoberfläche abgelagert. Bei Pyrolyse entstehen aus diesen dünnen Schichten Kohlenstoffschichten. Diese vermindern die Reaktivität des Presslings gegenüber heißen CO₂-haltigen Gasen im Vergleich zu einer Ausführungsform, in der in den Poren keine dünnen Schichten der Substanzen abgelagert werden. Das liegt daran, dass die aus den Substanzen entstehenden Kohlenstoffschichten wenige oder keine bezüglich Reaktion mit heißen CO₂-haltigen Gasen katalytisch wirkende Substanzen enthalten. Im Gegensatz dazu enthalten die Kohlepartikel bzw. das Material, das zu Presslingen verarbeitet werden soll, katalytisch wirkende Verbindungen, bspw. Eisen oder Alkalien. Entsprechend ist die Reaktivität eines Presslings, dessen Oberfläche und Poren mit einer aus den Substanzen hervorgehenden Kohlenstoffschicht bedeckt ist, geringer als die eines Presslings ohne eine solche Kohlenstoffschicht.

[0034] Beim Einsatz von Kohlepartikeln, die vor der Verarbeitung zu Presslingen einer Vortrocknung bedürfen, ist es aus wirtschaftlichen Gründen von Vorteil, die Trocknung nicht wesentlich unter 5 Gewichts% Feuchte, das heißt auf maximal 4 Gewichts% Feuchte, voranzutreiben. Dadurch wird die Entstehung von zusätzlichem Porenvolumen infolge der Trocknung begrenzt und entsprechend im Imprägnierungsschritt weniger Substanz von Poren aufgenommen. Entsprechend wird im Imprägnierungsschritt weniger Substanz verbraucht. Zudem muss zur Trocknung weniger apparativer und energetischer Aufwand betrieben werden.

[0035] Die Untergrenze der Menge von im Imprägnierungsschritt zugesetzter Substanz, genannt Imprägnierungsmittel, beträgt 0,5 Gewichts%, bevorzugt 1 Gewichts%, die Obergrenze beträgt 5 Gewichts%, bevorzugt 3 Gewichts%, besonders bevorzugt 2 Gewichts%, bezogen auf das Gewicht des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes, also der Kohlepartikel. Zusatz von mehr als 5 Gewichts% Imprägnierungsmittel ist ökonomisch nicht sinnvoll. Bei Zusatz von weniger als 0,5 Gewichts% Imprägnierungsmittel ist eine Imprägnierung nicht mehr effektiv.

[0036] Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Bindemittelsystem Melasse sowie Branntkalk oder Kalkhydrat. Es kann auch aus diesen Komponenten bestehen.

[0037] Gemäß anderen Ausführungsformen enthält das Bindemittelsystem Melasse in Kombination mit starken anorganischen Säuren, wie beispielsweise Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure.

[0038] Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Bindemittelsystem eine Emulsion von Bitumen in Wasser. Es kann auch aus einer solchen Emulsion bestehen.

[0039] Gemäß weiterer Ausführungsformen enthält das Bindemittelsystem Produkte aus Ablaugen der Zellstoffgewinnung, Stärken, Cellulose, Rübenschnitzel, Altpapierschliff, Holzschliff, oder auch langkettige Polyelektrolyte wie beispielsweise Carboxymethylcellulose.

[0040] Da Branntkalk oder Kalkhydrat enthaltende Bindemittelsysteme den Nachteil haben, dass Branntkalk CaO und Kalkhydrat Ca(OH)_2 die Reaktivität der Presslinge gegenüber heißen CO_2 -haltigen Gasen aufgrund katalytischer Wirksamkeit erhöhen, besitzen die Ausführungsformen ohne Branntkalk oder Kalkhydrat den Vorteil, Presslinge mit im Vergleich geringerer Reaktivität bereitzustellen.

[0041] Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden auch Eisen- oder Eisenoxid-haltige Partikel in einem Gemisch mit den Kohlenpartikeln verarbeitet.

[0042] Gemäß einer besonderen Ausprägung des erfinderischen Verfahrens werden die Presslinge nach der Pressung einer Wärmebehandlung unterzogen werden.

[0043] Die Wärmebehandlung erfolgt bei einer gegenüber der Pressung erhöhten Temperatur. Die Wärmebehandlung bewirkt eine Trocknung und/oder Härtung der Presslinge. Die Wärmebehandlung kann bei Temperaturen von bevorzugt $\geq 250^\circ\text{C}$ und $\leq 350^\circ\text{C}$ erfolgen, bei denen irreversible chemische Vorgänge Bindemittelkomponenten umwandeln können. Beispielsweise können wasserlösliche Bindemittelkomponenten in wasserunlösliche Verbindungen umgewandelt werden.

[0044] Die bei solchen Umwandlungen entstehenden Verbindungen können einen Beitrag zur Festigkeit der Presslinge leisten.

[0045] Im Fall eines Melasse enthaltenden Bindemittelsystems erfolgt beispielsweise eine Umwandlung von Melasse durch Karamellisierung.

[0046] Gemäß einer besonderen Ausprägung des erfinderischen Verfahrens werden die Kohlepartikel nach dem Imprägnierungsschritt vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem einer Wärmebehandlung unterzogen.

[0047] Die Wärmebehandlung bewirkt eine Trocknung. Für den Fall, dass sich in den Poren Lösungen oder Emulsionen befinden, bewirkt die Wärmebehandlung zusätzlich ein Einengen der Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen und entsprechend eine Beschichtung der Porenwandungen mit gelösten, suspendierten oder emulgierten Komponenten. Diese können, zusätzlich zu dem danach hinzugefügten wässrigen Bindemittelsystem, einen Beitrag zu erhöhter Heißfestigkeit und Grünfestigkeit der Presslinge liefern.

[0048] Weiterhin kann die Wärmebehandlung die Umwandlung der infolge der Wärmebehandlung zunächst entstehenden Beschichtung der Porenwandungen in wasserunlösliche Verbindungen, oder in die Reaktivität der Kohlepartikel gegenüber heißen CO_2 haltigen Gasen herab-

setzende Verbindungen bewirken. Die Maximaltemperatur der Wärmebehandlung ist durch die Pyrolyse der Kohlepartikel beschränkt und liegt bei 350 °C. Die Untergrenze für die Temperatur bei dieser Wärmebehandlung liegt bei 150 °C.

[0049] Wird für die Imprägnierung die gleiche Wasser enthaltende Emulsion verwendet, wie sie als Wasser enthaltendes Bindemittelsystem zum Einsatz kommt, so ist die im Imprägnierungsschritt zugegebene Menge geringer als die beim nachfolgenden Vermischen zugegebene Menge an Wasser enthaltenden Bindemittelsystem. Beispielsweise bei Verwendung von Bitumen in Wasser - Emulsion im Imprägnierungsschritt und als Bindemittelsystem erfolgt im Imprägnierungsschritt eine Zugabe von 2 -3 Gewichts%, während als Bindemittelsystem später 7-10 Gewichts% zugegeben werden.

[0050] Dasselbe gilt, wenn für die Imprägnierung die gleiche wässrige Lösung eines Stoffes oder eines Stoffgemisches verwendet wird, wie sie als Wasser enthaltendes Bindemittelsystem zum Einsatz kommt. Beispielsweise bei Verwendung von Melasse im Imprägnierungsschritt und als Bindemittelsystem erfolgt im Imprägnierungsschritt eine Zugabe von 3 bis 5 Gewichts%, während als Bindemittelsystem später 6 bis 8 Gewichts% zugegeben werden. Dabei sind die Grenzen der angegebenen Bereiche mit umfasst.

[0051] In diesen Fällen ist nach der Zugabe im Imprägnierungsschritt eine Wärmebehandlung notwendig, um die Trägerflüssigkeit Wasser soweit zu entfernen, dass die emulgierten Substanzen beziehungsweise die gelösten Stoffe sich in den Poren beziehungsweise den Porenhälsen absetzen. Dadurch werden die Poren belegt beziehungsweise die Porenhälsen verstopft. Insgesamt wird daher zur Herstellung der Presslinge weniger Wasser enthaltendes Bindemittelsystem benötigt als bei einer Herstellung ohne Imprägnierungsschritt.

[0052] Die Verarbeitung zu Presslingen nach dem Imprägnierungsschritt kann durch bekannte Verfahren, beispielsweise wie in WO 02/50219A1 oder in AT005765U1 beschrieben, beziehungsweise durch jedes zur Verarbeitung von Kohlepartikel mit einem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem zu Presslingen geeignete Verfahren erfolgen.

[0053] Eine erfindungsgemäß erst nach dem Imprägnierungsschritt mit einer wasserunlöslichen und/oder wasserabstoßende Substanz erfolgende Zugabe von Wasser enthaltenden Bindemittelsystemen bei der Herstellung von Presslingen vermindert die Verfahrenskosten gegenüber herkömmlichen Verfahren wie etwa gemäß WO 02/50219A1. Die Vermeidung einer Wasseraufnahme der Kohle während der Herstellung von Presslingen mit Wasser enthaltenden Bindemittelsystemen vermindert einerseits den spezifischen Kohleverbrauch bei Roheisenerzeugungsverfahren, bei denen die Presslinge oder aus ihnen gewonnener Koks zum Einsatz kommen, da weniger Wasser aus dem Bindemittelsystem im Pressling vorhanden ist und entsprechend weniger Energie für dessen Verdampfung aufgewendet werden muss. Andererseits kann eine in herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Presslingen aufgrund der Wasseraufnahme aus dem Bindemittelsystem auftretende Notwendigkeit zur Nachtrocknung der Presslinge bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens entfallen, oder der Trocknungsaufwand reduziert werden, woraus eine Energieeinsparung resultiert. Da entsprechend auf die Errichtung oder den Betrieb von Vorrichtungen zu Nachtrocknung verzichtet werden kann, oder die Dimensionen der Vorrichtungen und der Aufwand ihres Betriebes reduziert werden kann, ist dies gleichbedeutend mit einer Betriebskosten- sowie einer Investmentkostensenkung.

[0054] Als zusätzlicher vorteilhafter Effekt des Imprägnierungsschrittes kann sich, je nach Art der zur Imprägnierung verwendeten Substanz, eine Minderung der CO₂-Reaktivität des nach Pyrolyse der Presslinge in einem Einschmelzvergaser entstandenen Halbkokes beziehungsweise des aus Presslingen gewonnenen Kokes ergeben. Eine geringe CO₂-Reaktivität ist beim Betrieb eines Einschmelzvergasers gewünscht, damit der Halbkoks im Festbett des Einschmelzvergasers bzw. der Koks im Festbett eines Hochofens von der Chargierung auf die Bettoberfläche bis zum Erreichen der unmittelbaren Vergasungszone im Bereich der Sauerstoffdüsen bzw. der Windformen stabil bleiben und dadurch die Permeabilität des Festbettes in Bezug auf die Durchgasung und die Drainage schmelzflüssiger Phasen fördern. Die Minderung der CO₂-Reaktivität des Halbkokes beziehungsweise des Kokes wird dadurch erreicht, dass

die innere Oberfläche der Poren der Kohlepartikel im Pressling durch die Imprägnierung nicht mehr von einem Bindemittel, welches reaktivitätsfördernde Substanzen enthält, überzogen werden kann. Beispielsweise enthält die Bindemittelkomponente Melasse als reaktivitätsfördernde Substanzen Alkalien. Wird durch die Imprägnierung, beispielsweise mit Bitumina oder Wachse enthaltenden Substanzen, vermieden, dass Melasse die innere Oberfläche der Poren überzieht, ist die CO₂-Reaktivität also gegenüber mittels eines Verfahrens ohne Imprägnierungsschritt gewonnenem Halbkoks oder Koks herabgesetzt.

[0055] Ein Minderanteil von unterkörnigem Koks wird im COREX®- oder FINEX®-Verfahren zur Roheisenerzeugung in einem Festbett eines Einschmelzvergasers häufig zur Einsatzkohle gegeben, um die Permeabilität des Festbettes zu verbessern. Bei Verwendung von erfindungsgemäß hergestellten Presslingen, oder aus solchen hergestelltem Koks, wird eine Entfestigung der Halbkoks- bzw. Koks-Partikel durch heißes CO₂ inhibiert und somit einem Zerfall der Partikel entgegengewirkt. Mit einem aus erfindungsgemäß hergestellten Presslingen durch Pyrolyse abgeleitetem Halbkoks gepacktem Festbett werden eine deutlich bessere Gaspermabilität und ein besseres Drainageverhalten des Festbettes ermöglicht als nach dem Stand der Technik. Die Verbesserung der Reaktivitätseigenschaften des Halbkoks ermöglicht daher eine Verringerung oder gar Vermeidung des Koksatzes zur COREX®- oder FINEX®- Einsatzkohle.

[0056] Im Bereich der Kokereitechnik wird bekanntlich durch eine Erhöhung der Schüttdichte der Einsatzkohle die Qualität des daraus erzeugten Koks verbessert. Die Verwendung vieler Einsatzkohlen für die Erzeugung von Hüttenkoks wird durch eine Verdichtung der Einsatzkohle überhaupt erst möglich. Neben Stampfkokereien wurden daher Verfahrenvarianten für Kokereien im Schüttnbetrieb entwickelt, die eine Brikettierung bzw. teilweise Brikettierung der Einsatzkohlen vorsahen. Aus heutiger Sicht ist jedoch eine Brikettierung mit bituminösen Bindemittel aus wirtschaftlichen Gründen, eine Heißbrikettierung oder eine Brikettierung mit Steinkohlenteer-stämmigen Binder aus Gründen des Gesundheitsschutzes, und eine Brikettierung mit Melasse oder vergleichbaren Bindern wegen des Eintrags unerwünschter Stoffe in den Koks problematisch.

[0057] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Presslingen ermöglicht es, auch bei der Herstellung von Koks unter Verwendung von Presslingen der Einsatzstoffe den Verbrauch an Bindemittel zu reduzieren beziehungsweise die schädlichen Auswirkungen reaktivitätsfördernder Bindemittelkomponenten einzudämmen.

[0058] Die Presslinge können beispielsweise Briketts oder Schülpen aus einer Kompaktierung sein.

[0059] Die Presslinge enthalten bis zu 97 Gewichts% Kohlepartikel, und bis zu 12 Gewichts% Komponenten eines Bindemittelsystem, sowie, bezogen auf das Gewicht des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes Kohlepartikel, wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanzen, oder Feststoffe mit wasserabweisenden Eigenschaften, in einer Menge, deren Untergrenze 0,5 Gewichts%, bevorzugt 1 Gewichts%, beträgt, und deren Obergrenze 5 Gewichts%, bevorzugt 3 Gewichts%, besonders bevorzugt 2 Gewichts%, beträgt. Nach einer Ausführungsform enthält der Pressling auch Eisen- oder Eisenoxid-haltige Partikel. Solche Partikel können beispielsweise aus bei der Roheisen- oder Stahlerzeugung anfallenden Stäuben oder Schlämmen stammen.

[0060] Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand der in den Figuren 1 bis 3 dargestellten Blockschemata skizziert.

[0061] Figur 1 zeigt ein herkömmliches Verfahren zur Herstellung von Presslingen ohne Imprägnierungsschritt.

[0062] Figur 2 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Presslingen mit Imprägnierungsschritt.

[0063] Figur 3 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Presslingen mit einer dem Imprägnierungsschritt vorgelagerten Wärmebehandlung.

[0064] Gemäß Figur 1 wird die zu Presslingen, in diesem Fall Briketts, zu verarbeitende Kohle 1 einer Trocknung 2 unterzogen und danach durch Körnen 3 auf eine gewünschte Körnung gebracht. Zu den dabei erhaltenen Kohlepartikeln erfolgt danach der Zusatz eines Wasser enthaltenden Bindemittelsystems 4, in diesem Fall Melasse, gegebenenfalls unter Zusatz fester, feinteiliger Bindemittelkomponenten wie Kalkhydrat oder Branntkalk, unter Mischen 5, wobei das Mischen 5 ein- oder mehrstufig sein kann. Die dabei erhaltene Mischung wird einer Knetung 6 und einer Mischung 7 unterworfen. Das nach Härten 7 erhaltene Produkt ist das Brikett.

[0065] Das erfindungsgemäße Verfahren nach Figur 2 unterscheidet sich von dem in Figur 1 dargestellten Verfahren dadurch, dass vor dem Mischen 5 mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem 4 die Kohlepartikel einem Imprägnierungsschritt 10 unterzogen werden, bei dem sie mit einer Substanz 11, dem Imprägnierungsmittel, imprägniert werden. Erst nach diesem Imprägnierungsschritt 10 erfolgt das Mischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem 4 und die Weiterverarbeitung der dabei erhaltenen Mischung entsprechend Figur 1.

[0066] In Figur 3 ist eine Variante des Verfahrens aus Figur 2 dargestellt, in der nach dem Imprägnierungsschritt 10, vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem 4, eine Wärmebehandlung 12 durchgeführt wird.

BEZUGSZEICHENLISTE

- | | |
|----|---------------------------------------|
| 1 | Kohle |
| 2 | Trocknung |
| 3 | Körnen |
| 4 | Wasser enthaltendes Bindemittelsystem |
| 5 | Mischen |
| 6 | Knetung |
| 7 | Pressung |
| 8 | Härten |
| 9 | Produkt |
| 10 | Imprägnierungsschritt |
| 11 | Substanz (Imprägnierungsmittel) |
| 12 | Wärmebehandlung |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kohlepartikel enthaltenden Presslings, bei dem die Kohlepartikel mit einem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem vermischt werden und die dabei erhaltene Mischung durch Pressung zu Presslingen weiterverarbeitet wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem die Kohlepartikel einem Imprägnierungsschritt unterworfen werden, in welchem sie mit einer Substanz imprägniert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Imprägnierungsschritt aus Bedampfung der Kohlepartikel mit der Substanz, aus Besprühung der Kohlepartikel mit der Substanz, aus Einmischen der Substanz in eine bewegte Schüttung der Kohlepartikel, oder aus Einmischen der Substanz in eine Wirbelschicht der Kohlepartikel besteht.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, Wasser ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, eine wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, eine wässrige Lösung eines Stoffes oder einer Stoffmischung ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, eine wässrige Suspension von Feststoffkolloiden, wobei der Feststoff wasserabweisende Eigenschaften aufweist, ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substanz, mit der die Kohlepartikel im Imprägnierungsschritt imprägniert werden, eine Emulsion, enthaltend einerseits Wasser sowie andererseits kohlenstoffhaltige Substanzen, ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Untergrenze der Menge von im Imprägnierungsschritt zugesetzter Substanz 0,5 Gewichts%, bevorzugt 1 Gewichts%, beträgt, und die Obergrenze 5 Gewichts%, bevorzugt 3 Gewichts%, besonders bevorzugt 2 Gewichts%, bezogen auf das Gewicht des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes Kohlepartikel, beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bindemittelsystem Melasse sowie Branntkalk oder Kalkhydrat enthält.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Bindemittelsystem eine Emulsion von Bitumen in Wasser enthält.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass auch Eisen- oder Eisenoxid-haltige Partikel in einem Gemisch mit den Kohlenpartikeln verarbeitet werden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Pressling nach der Pressung einer Wärmebehandlung unterzogen wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kohlepartikel nach dem Imprägnierungsschritt vor dem Vermischen mit dem Wasser enthaltenden Bindemittelsystem einer Wärmebehandlung unterzogen werden.

14. Pressling, enthaltend bis zu 97 Gewichts% Kohlepartikel, und bis zu 12 Gewichts% Komponenten eines Bindemittelsystem,
dadurch gekennzeichnet, dass er, bezogen auf das Gewicht des zu Presslingen zu verarbeitenden Gutes Kohlepartikel, wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanzen, oder Feststoffe mit wasserabweisenden Eigenschaften, in einer Menge enthält, deren Untergrenze 0,5 Gewichts%, bevorzugt 1 Gewichts%, beträgt, und deren Obergrenze 5 Gewichts%, bevorzugt 3 Gewichts%, besonders bevorzugt 2 Gewichts%, beträgt.
15. Pressling nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wasserunlösliche und/oder wasserabstoßende Substanz zu der aus Wachsen, organischen Kokerei- oder Raffinerieprodukten, sowie Kunststoffen beziehungsweise Kunststoffabfällen, und Altöl bestehenden Gruppe von Substanzen gehört.
16. Pressling nach einem der Ansprüche 14 und 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Pressling auch Eisen- oder Eisenoxid-haltige Partikel enthält.
17. Verwendung eines Presslings gemäß einem der Ansprüche 14 bis 16
in einem Prozess zur Roheisenerzeugung in einem Festbett als Kohlenstoffträger oder in einem Prozess zur Herstellung von Kohlenstoffträgern für einen Prozess zur Roheisenerzeugung in einem Festbett.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

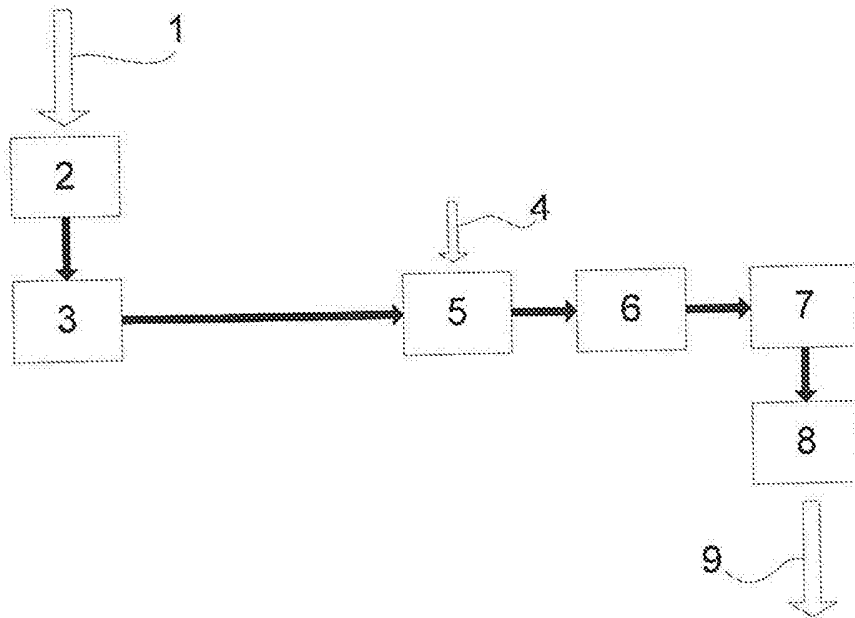


Fig. 2

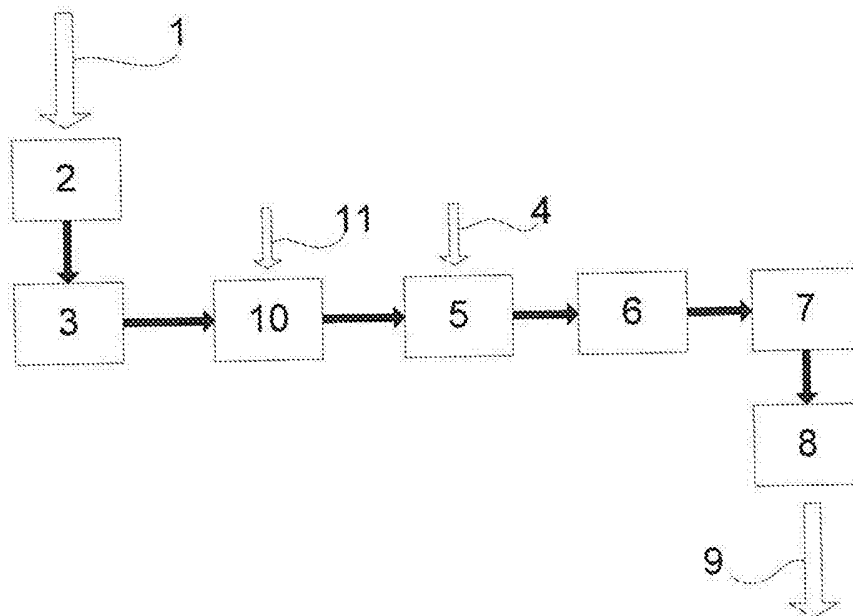


Fig. 3

