



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 139 948

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

(11)	139 948	(45)	30.01.80	Int. Cl. ³ 3(51)	C 10 B 57/06
(21)	WP C 10 b / 191 362	(22)	20.02.76		

(71) VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, DD
(72) Singer, Walter, Dr.rer.nat.et.oec.habil. Dipl.-Ing.; Budde, Klaus, Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Dressel, Siegfried, Dipl.-Ing.; Zobel, Fritz, Dipl.-Ing.; Schäfer, Dieter, Dipl.-Chem.; Pauli, Werner, Dr. Dipl.-Ing., DD
(73) siehe (72)
(74) Werner Kunze, Kombinat VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau

(54) Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenkoks mit verminderter elektrischer Leitfähigkeit der Kokssubstanz

6 Seiten



Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenkoks, der gegenüber den bisher bekannten Kokssorten bei sonst im wesentlichen gleichen Gebrauchseigenschaften, eine erheblich geringere elektrische Leitfähigkeit der Kokssubstanz aufweist.

An einem Koks mit möglichst geringer spezifischer elektrischer Leitfähigkeit besteht ein großes Interesse bei den elektrothermischen Prozessen, insbesondere bei allen Elektroreduktionsverfahren, d.h. bei allen jenen Verfahren, die mit Reduktionsvorgängen verbunden sind und deren Wärmebedarf durch direkte elektrische Heizung gedeckt wird.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt einen Koks herzustellen, der diesen speziellen Bedingungen entspricht. Hierzu wurden grundsätzlich folgende zwei Wege beschritten:

- Die Korngröße des bei elektrothermischen Prozessen eingesetzten Kokses wurde verkleinert, wodurch sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit entsprechend verminderte. Diese Maßnahme ist jedoch durch die unabdingbare Anforderung des praktischen Betriebes von Elektroreduktionsöfen hinsichtlich einer guten Gasdurchlässigkeit der Reaktionsmasse begrenzt und kann daher nur bis zu einer bestimmten Korngröße praktisch realisiert werden. Bei gut arbeitenden Elektroreduktionsöfen wird die durch Korngrößenverkleinerung praktisch mögliche Verminderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Kokses in der Regel bereits voll ausgenutzt, so daß in dieser Richtung keine wesentlichen Verbesserungen mehr möglich sind.
- Der Prozeß der Verkokung von Steinkohle wurde in einigen seiner Parameter modifiziert, z.B. indem man die Temperatur der Verkokung oder die Verkokungszeit verminderte, um dadurch einen Koks mit geringerer elektrischer Leitfähigkeit zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Weg nur eine relativ geringe Verkleinerung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit brachte. Außerdem war er mit einer Reihe von Nachteilen verbunden, indem andere - an sich genauso notwendige Eigenschaften des Kokses - z.B. der Restgehalt

an flüchtigen Bestandteilen dabei verschlechtert wurden. Daher wurde dieser Weg auch nicht in der Praxis beschritten.

Andere Wege zur Erzielung einer verminderten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von Koks sind bisher nicht bekannt geworden.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es nun, die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Steinkohlenkoks dadurch zu reduzieren, daß man die elektrische Leitfähigkeit der Kokssubstanz selber vermindert. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Prozeß der Verkokung von Steinkohle so zu gestalten, daß die beim Verkokungsprozeß entstehende Koksstruktur mit einer Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit der Kokssubstanz gegenüber der beim üblichen Verfahren vorhandenen verbunden ist.

Erfindungsgemäß konnte diese Aufgabe dadurch gelöst werden, daß man die Steinkohle vor dem Verkokungsprozeß mit Calciumoxid oder Calciumhydroxid in feiner Verteilung vermischt und dieses Gemenge in an sich bekannter Weise dem Verkokungsprozeß unterzieht. Der Anteil an Calciumoxid im Gemisch kann dabei 1 bis 50 Ma.-% betragen, wird jedoch vorzugsweise auf 2 bis 15 Ma.-%, berechnet als CaO , eingestellt.

Da Kokskohle einen Wassergehalt bis zu ca. 10% besitzt und z.B. beim Stampfbetrieb ein bestimmter Wassergehalt für die Erzielung ausreichender Festigkeit des gestampften Kokskuchens unbedingt notwendig ist, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Calciumhydroxid einzusetzen. Dieses kann z.B. in Form von Karbidkalkhydrat eingesetzt werden, das bei der Herstellung von Acetylen aus Calciumkarbid anfällt. Zur Herstellung derartiger Verbundkokse eignen sich im Prinzip alle jenen Steinkohlensorten, die auch zur Herstellung eines normalen Steinkohlenkokes Verwendung finden. Es können daher sowohl gut backende Fettkohlen als auch Gemische derselben mit schwächer backenden Kohlen z.B. Gaskohlen, gegebenenfalls auch unter Zusatz von nicht backenden Kohlen, eingesetzt werden. Es ist dabei vorteilhaft, solche Steinkohlen zu ver-

wenden, deren Asche bereits einen möglichst hohen Anteil an Calciumoxid aufweist, soweit dieser innerhalb der oben angegebenen Grenze liegt.

Verbundkokse, die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren aus einem Gemisch von Steinkohle und Calciumhydroxid hergestellt wurden, weisen im Temperaturbereich von 20 bis 1800 °C eine spezifische elektrische Leitfähigkeit auf, die im Mittel bei ca. 50% derjenigen liegt, die normale Steinkohlenkokse besitzen. Dabei sind die Leitfähigkeitsunterschiede im Temperaturbereich bis 500 °C am größten, werden mit zunehmender Temperatur immer geringer und nähern sich einander oberhalb 1600 bis 1800 °C.

So weist z.B. ein mit 5% Kalkanteil hergestellter Verbundkoks gegenüber einem normalen Steinkohlenkoks folgende verminderten spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten auf:

Temp. (°C)	100 °C	500 °C	1000 °C	1500 °C	1800 °C
Leitfähigkeits- verhältnis	0,2	0,4	0,55	0,8	1,0

Der Einsatz eines solchen Verbundkokes in Produktionsprozessen, die auf Elektroreduktionsverfahren beruhen, ermöglicht erhebliche Verbesserungen bei der Fahrweise der Elektro-Reduktionsöfen, sowie wesentliche Leistungssteigerungen und Verbesserungen der qualitativen Faktoren der Produktion z.B. Senkung des spezifischen Energieverbrauches bei derartigen Produktionen.

Ausführungsbeispiel

In der Aufbereitungsanlage einer Kokerei wird gut backende Steinkohle in einer Hammermühle zerkleinert, so daß eine Korngröße von 80 Ma.-% < 2 mm und 20 Ma.-% 2 bis 10 mm entsteht. Diese Feinkohle mit einem Wassergehalt von 8% wird mit 5 Ma.-% CaO in Form von Calciumhydroxid - dessen Korngröße unter 1 mm liegt - in einem Mischaggregat innig vermischt, bis eine gleichmäßige feine Verteilung des Calciumhydroxids in der Kohle vorliegt. Das dabei entstehende Gemisch wird dann in an sich bekannter Weise in eine Stampfmaschine lagenweise ein-

gefüllt sowie auf eine Stampfdichte von 1050 kg/m^3 gestampft und der anfallende Stampfkuchen in die Ofenkammer eingefahren. Anschließend erfolgt darin bei einer Heizzugtemperatur von 1300°C über eine Garungszeit von 26 h die Verkokung unter Bildung des Verbundkokses. Nach beendeter Garung wird vermittels einer Koksandrückmaschine der Kokskuchen aus der Ofenkammer in den Kokslöschwagen gedrückt. Dieser wird in eine Anlage zur Trockenlöschung gefahren und dort mit einem inerten Kreislaufgas gekühlt, wobei man den nutzbaren Wärmeinhalt des Kokses zur Dampferzeugung ausnutzt. Der dabei anfallende nahezu wasserfreie Koks wird dann in einer Brech-Sieb-Anlage auf einem Korngrößenbereich 3 bis 25 mm mit einer mittleren Korngröße von 15 mm eingestellt, mit Branntkalk in einem Verhältnis $520 \text{ kg C} : 900 \text{ kg CaO}$ vermischt und einem geschlossenen, symmetrischen Dreiphasen-Elektroreduktionsofen zur Herstellung von Kalziumkarbid mit einer Leistung von 30 MW kontinuierlich zugeführt. Dabei konnte gegenüber einer Beschickung dieses Karbidofens mit normalem Koks bei gleichem Abstand zwischen Elektroden spitzen und Ofenboden eine Erhöhung des wirksamen Nutzwiderstandes um 38% erzielt werden. Diese wurde zur Intensivierung der Karbidproduktion zu annähernd gleichen Anteilen für folgende Rationalisierungsmaßnahmen nutzbar gemacht:

- Der mittlere Abstand zwischen den Elektroden spitzen und dem Ofenboden wurde um 10 bis 15% verkleinert. Dadurch konnte die Abgastemperatur um ca. 200°C gesenkt, der Verschleiß am Ofendeckel und den Ofenarmaturen erheblich verringert und die zeitliche Verfügbarkeit des Karbidofens erhöht werden. Gleichzeitig wurde eine Verbesserung der Absticharbeit erzielt und eine Erhöhung der Qualität des Kalziumkarbids herbeigeführt.
- Die mittlere Spannung der Phasen wurde unter Ausnutzung einer vorhandenen Spannungsreserve der Transformatoren um 12 bis 25% erhöht und gleichzeitig die Stromstärke, die bisher der Grenzstromstärke der Transformatoren entsprach, um 6 bis 12% vermindert. Dadurch konnte eine Erhöhung der Produktionsleistung des Karbidofens um 7 bis 13% und eine Verminderung des spezifischen Elektroenergieverbrauches um 1 bis 2% erzielt werden.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenkoks mit einer gegenüber normalen Steinkohlenkoksen verminderten spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Kokssubstanz, dadurch gekennzeichnet, daß man die zerkleinerte Steinkohle mit Calciumoxid oder bei der Verkokung dieses bildende Calciumverbindungen, vornehmlich Calciumhydroxid in einem Anteil von 1 bis 50 Ma.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Ma.-% berechnet als CaO , in feiner Verteilung homogen vermischt und dieses Gemisch anschließend in an sich bekannter Weise einem Verkokungsprozeß unterzieht.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kalkkomponente bevorzugt Karbidkalkhydrat aus der Produktion von Acetylen aus Calciumkarbid mit oder ohne vorherige Aufbereitung zur Entfernung von Verunreinigungen einsetzt.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vornehmlich solche Steinkohlen verwendet, deren Asche innerhalb der angegebenen Grenzen einen möglichst hohen Anteil an Calciumoxid aufweist.