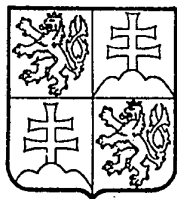


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 289

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 10 B 55/04

(21) PV 1861-87.0

(22) Přihlášeno 19 03 87

(30) Právo přednosti od 20 03 86 DE
(P 36 09 348.3)

(40) Zveřejněno 12 09 90

(45) Vydáno 08 07 92

(72) Autor vynálezu

MORGENSTERN MANFRED dipl.-ing.,
BERTRAND CLAUS dipl.-ing., CASTROP-RAUXEL (DE)

(73) Majitel patentu

RÜTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (DE)

(54)

Způsob kontinuálního koksování smol

(57) Koks pro reaktorový grafit se vyrábí koksováním tvrdé smoly s teplotou měknutí podle Kramera a Sarnova - K.S. přes 130 °C a s koksovatelným zbytkem alespoň 45 % hmotnostních v otočné trubkové peci opatřené protlačovákem a následující kalcinací bez mezichlazení. Plyny a páry, vznikající při koksování, se vedou v protiproudu ke koksované smole.

Vynález se týká způsobu kontinuálního koksování smol, obzvláště kamenouhelných dehtových tvrdých smol, a použití tímto způsobem získaného koksu.

Pro koksování vysokovroucích zbytků pocházejících z kamenouhelného dehtu nebo z minerálních olejů, se v současti používají tři způsoby koksování:

- a) způsob koksování v horizontální komoře,
- b) způsob zpožděného koksování,
- c) způsob fluidního koksování.

Způsob postupem podle a) je vysokoteplotní koksování a odpovídá až na některé zvláštnosti o sobě známému koksování uhlí. Jako výchozí produkt se používá kamenouhelná dehtová tvrdá smola s koksovatelným zbytkem podle Brockmanna a Mucka více než 50 %. Získaný koks je velmi tvrdý a není zapotřebí jej vzhledem k vysoké koksovací teplotě alespoň 1 000 °C kalcinovat. Uvedený způsob je finančně náročný.

Zařízení, obzvláště vyzdívky pecí, jsou vzhledem k jiným fyzikálním a chemickým vlastnostem uhlí podstatně náchylnější k poškození a jsou nutné častější opravy, než u zařízení pro koksování uhlí. Způsob samotný je diskontinuální, takže je nutný větší počet komor, aby se společně umožnil quasi-kontinuální provoz.

Při postupu podle b) se jedná o způsob nízkoteplotní karbonizace při teplotě asi 500 °C. Jako výchozí produkty přicházejí v úvahu vedle zbytků z průmyslu minerálních olejů také kamenouhelné dehtové měkké smoly. Původně se zpožděné koksování provádělo jako tepelné krakování. Bylo však brzy zjištěno, že se jedná o výborné zařízení pro výrobu vysoce anisotropních speciálních koksů. Získaný koks z nízkoteplotní karbonizace se musí pro další zpracování a použití vysušit a kalcinovat. Cena zařízení je vysoká, takže se rentability dosáhne pouze při výrobě obzvláště vysocehodnotných koksů nebo cenných olejů. To ovšem nepřichází v úvahu normálně při zpracování kamenouhelných dehtových smol. Samotný způsob je quasi-kontinuálně proveditelný za použití alespoň dvou koksovacích bubnů.

Postup podle c) je rovněž způsob nízkoteplotní karbonizace, který se však provádí kontinuálně. Fluidní koksování je tepelné krakování pro zbytky minerálních olejů. Koks vznikající jako odpadní produkt se používá jako palivo. Pro kamenouhelné dehtové smoly je tento způsob kvůli nepatrným výtěžkům oleje a plynu méně vhodný.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je vypracování jednoduchého a levného způsobu koksování kamenouhelných dehtových tvrdých smol a srovnatelných produktů a nalézt pro takto vyrobený koks vhodné oblasti použití.

Uvedený úkol byl podle předloženého vynálezu vyřešen tak, že se tvrdá smola koksuje ve z vnějšku vyhřívané otočné trubkové peci opatřené protlačovákem, při teplotě vnitřní stěny v rozmezí 500 až 800 °C a době prodlení v rozmezí 0,5 až 1,5 hodiny, přičemž vznikající plyny a páry se vedou v protiproudu ke koksované smole a získaný koks z nízkoteplotní karbonizace se potom výhodně bez předchozího ochlazení běžným způsobem kalcinuje.

Jako tvrdé smoly se označují aromatické zbytky s teplotou měknutí podle Kraemera a Sarnowa - K.-S. alespoň 130 °C a s koksovatelným zbytkem podle Brockmanna a Mucka - B.-M. alespoň 40 % hmotnostních. Mohou pocházet z kamenného uhlí, jako například kamenouhelná dehtová tvrdá smola, nebo mohou pocházet z minerálních olejů, jako je například tvrdá petrosmla z pyrolýzy benzínu pro výrobu olefinů.

Otočná trubková pec má být výhodně rozdělena na několik, různě vyhřívatelných sekcí. Vnější ohřevem se postupem určené segmenty zahřejí na vnější teplotu asi 850 °C. Vnější teplota následujících sekcí může potom klesnout až na asi 600 °C.

Aby se zabránilo adsorbci kondenzátu na koksu z nízkoteplotní karbonizace, vedou se plyny a páry v protiproudu ke koksované smole. Páry se po opuštění otočné trubkové pece kondenzují a mohou se použít jako komponenty sazových olejů nebo se mohou přivádět do do výroby tvrdé smoly. Přitom se ukázalo jako prospěšné shromažďování inertního plynu na

výstupní straně otočné trubkové pece. Doba prodlení par v koksovací zóně se tím zkracuje a potlačuje se tvorba sazí a usazenin v následujících vedeních býdů. Jako protlačovák se především osvědčil v přední části, směrem k podávací straně kónický, zrnitým materiálem zaplněný šnek, který je alespoň 1/3krát, výhodně 1/2krát tak dlouhý, než je otočná trubková pec, a jehož sklon je větší, než je sklon otočné trubkové pece. Na něm může být připojen hladký válec. Protlačovák je výhodně samostředěný a pohybuje se za silového spojení s bubnem.

Smola se může dodávat kusovitá, například přes podávací zařízení s korečkovým kolem, nebo v kapalném stavu. Na konci se koks z nízkoteplné karbonizace odebírá v kusovité formě přes vynášecí zařízení s korečkovým kolem a může se přímo odvádět do zařízení pro kalcinování. Vzhledem k tomu, že odpadá běžné ochlazování koksu vodou, což se provádí u postupů a) a b), je zapotřebí podstatně méně času a energie pro kalcinování.

Trubkové otočné pece se sice běžně používají pro koksování, popřípadě pro kalcinování pevných paliv, jako je nízkoteplně karbonizovaný koks a hnědé uhlí, nebo pro pyrolýzu převážně pevných odpadů, avšak při těchto známých postupech není koksování výchozích produktů na horkých stěnách pece zaručeno, nebo k němu dochází pouze v omezeném rozsahu.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Do otočné trubkové pece o vnitřním průměru 0,8 m a vyhřívané délce 7,2 m a se 4 m dlouhým kónickým šnekem v její přední části se dodává 75 kg/h kamenouhelné dehtové smoly s teplotou měknutí - K.-S. - 150 °C a s koksovatelným zbytkem - B.-M. - 50 % hmotnostních. Uvedená pec je rozdělena na šest sekcí, které jsou nepřímo vyhřívány plynem. Teplota vnější stěny v oblasti vstupu výchozí suroviny činí 850 °C a klesá směrem k výstupní části na 700 °C. Ve střední části vyhřívané zóny je vnější teplota stěny trubky asi 800 °C. Otočná trubka je poháněna 2 Upm. Střední doba prodlení koksované smoly v trubkové otočné peci činí asi 1,5 hodin. Na peci nevznikají žádné připečeniny, syrový koks vystupuje v kusovité formě a je tam 74 % hmotnostních částic větších než 5 mm, 99 % hmotnostních částic větších než 1 mm. Vzniklý koks má vysokou hustotu a pevnost. Bez ochlazování a meziskladování se přivádí do kalcinačního bubnu, kde se běžným způsobem kalcinuje při teplotě 1 300 °C.

Příklad 2

Postup podle příkladu 1 se opakuje s prosazením 300 kg/h při šesti otáčkách za minutu. Doba prodlení koksované smoly v otočné trubkové peci se přitom sníží na asi 0,5 hodiny. Vznikne 71 % hmotnostních syrového koksu se 3,5 % hmotnostními těkavými součástmi a o sypné hustotě 0,5 g/cm³, 11 % hmotnostních těžkého oleje, 14 % hmotnostních lehkého oleje a 4 % hmotnostní plynu a ztrát. Během koksování se do otočné trubkové pece vhání v protiproudu ke smole 30 m³/h dusíku. Plyny a páry opouštějí pec na straně přívodu smoly a kondenzují se ve dvou stupních. Srový koks se ihned přivádí do běžného kalcinačního bubnu a zde se při teplotě 1 300 °C kalcinuje. Získá se 89 % hmotnostních kalcinovaného koksu s obsahem zbytkové vody 0,1 % hmotnostních a o skutečné hustotě 2,028 g/cm³.

Analýzy olejů a plynu jsou uvedeny v následujících tabulkách I a II.

V tabulce III je srovnán kalcinovaný koks, získaný podle vynálezu, s vlastnostmi normálního petrokoku - typ 2 a koksu získaného ze smoly v horizontální komorové peci - typ 3. Pokusy jsou, jak je běžné, provedeny na tvarových tělesech.

TABULKA I

Analýzy kondenzátu

		těžký olej	střední olej
hustota při 120 °C	(g/cm ³)	1,21	1,15
teplota měknutí (K.-S.)	(°C)	48	-
QI	(% hm.)	5,4	3,0
TI	(% hm.)	6,4	3,7
koksovatelný zbytek (B.-M.)	(% hm.)	13,3	7,1
popel	(% hm.)	0,1	0,03
C	(% hm.)	91,6	92,4
H	(% hm.)	5,1	5,2
N	(% hm.)	1,21	1,11
S	(% hm.)	0,7	0,74
destilační analýza	(°C)		
počátek		344	264
10 %		410	302
20 %		444	320
30 %		465	350
34 %		475	379
40 %			429
50 %			455
60 %			460
zbytek: teplota měknutí (K.-S.)		130	128

TABULKA II

Analýza plynu (včetně přiváděného dusíku)

		% objemová
O ₂		1,3
N ₂		27,0
CO		0,9
CO ₂		0,5
H ₂		54,4
CH ₄		12,3
C ₂ H ₄		0,4
C ₂ H ₆		0,8
C ₃ H ₈		1,0
H ₂ S		0,25

TABULKA III
Vlastnosti koksu

typ koksu	CO ₂ -opal (mg/cm ²)	elektrická vodivost (S/cm)	
		podél	napříč
1	120	154	130
2	110	140	117
3	154	142	111

Koks podle vynálezu se vyznačuje nepatrným CO₂-opalem a vysokou elektrickou podélnou vodivostí. Jeho struktura je přes vyšší vodivost ve srovnání s běžným koksem ze smoly jemnější a rovnoměrně mozaikovitá, jak je ve srovnání ukázáno na metalografickém výbrusu.

Výhody způsobu koksování podle vynálezu spočívají v krátké době koksování 0,5 až 1,5 hodiny, v nepatrných investičních nákladech a šetrných podmínkách. Kromě uvedeného je možné jemný podíl vyrobeného koksu vést zpět a koksovat společně se zpracovávanou smolou.

Vzhledem k rovnoměrné mozaikovitě struktuře koks získaný postupem podle vynálezu je vhodný pro výrobu reaktorového grafitu. Je známo, že pro tento účel jsou obzvlášť vhodné koks s nízkým anisotropním koeficientem.

100 hmotnostních dílů koksu vyrobeného postupem podle vynálezu se rozemele na zrnitost maximálně 0,5 mm a smísí se s 27,5 hmotnostními díly standardní smoly pro elektrody. Tato hmota se slisuje na testovací elektrody a při teplotě 900 °C se vypálí. Z testovacích elektrod se vyříznou tyčinky, které se kalcinují při teplotě 1 300 °C, načež mají potom skutečnou hustotu 2,12 g/cm³ a tepelný součinitel roztažnosti (alfa) v podélném a příčném směru v rozmezí 20 až 200 °C

$$\alpha(\alpha_{//}) = 4,6 \cdot 10^{-6}/K$$

$$\alpha(\alpha_{\perp}) = 5,1 \cdot 10^{-6}/K.$$

Z toho se vypočte anisotropní koeficient $\alpha_{\perp}/\alpha_{//}$ 1,11. Tyčinky se při teplotě 2 700 °C grafitují. Jejich fyzikální vlastnosti jsou v následující tabulce srovnány s reaktorovým grafitem z gilsonitového koksu:

	grafit podle vynálezu	gilsonitový grafit
skutečná hustota (g/cm ³)	2,18	2,16 až 2,19
koeficient tepelné roztažnosti (20 až 1 000 °C)		
$\alpha(\alpha_{\perp}) 10^{-6} K^{-1}$	5,22	5,30 až 6,25
$\alpha(\alpha_{//}) 10^{-6} K^{-1}$	4,72	4,85 až 6,00
$\alpha(\alpha_{\perp}/\alpha_{//})$	1,11	1,09 až 1,4

Jak ukazují hodnoty analýzy, je koks vyrobený podle vynálezu podstatně vhodnější pro výrobu reaktorového grafitu. Má pro koks z normální nečištěné tvrdé smoly nezvykle nízké koeficienty roztažnosti a malý anisotropní koeficient. Další jeho výhodou je nepatrný objem pórů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob kontinuálního koksování smol, vyznačující se tím, že se tvrdá smola s teplotou měknutí podle Kraemera a Sarnowa alespoň 130 °C a koksovatelným zbytkem podle Brockmanna a Mucka alespoň 45 % hmotnostních koksuje v otočné trubkové peci vnějším vyhříváním při teplotě vnější stěny v rozmezí 500 až 800 °C a době prodlení v rozmezí 0,5 až 1,5 hodiny, přičemž eventuálně vznikající napečeniny koksu se mechanicky rozpouštějí, vznikající plyny a páry se vedou v protiproudu ke koksované smole a získaný koks z nízkotepečné karbonizace se potom, například bez předchozího ochlazení, kalcinuje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že ke koksované tvrdé smole se vede v protiproudu inertní plyn.