

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

55707

Patent dodatkowy
do patentu: _____

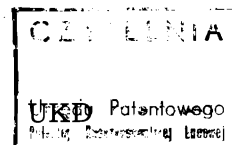
Zgłoszono: 02. XI. 1966 (P 117 172)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. IX. 1968

Kl. 10 a, 22/05

MKP C 10 b 55/02



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Tadeusz Niewiadomski, mgr inż. Henryk Kaczmarczyk, mgr inż. Tadeusz Kapcia, mgr inż. Zbigniew Grabowski, mgr inż. Andrzej Śladek, mgr inż. Maria Szudek

Właściciel patentu: Zakłady Koksochemiczne „Concordia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Zabrze (Polska)

Sposób wytwarzania niskopopiołowych koksów elektrodowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania niskopopiołowych koksów, stosowanych do wytwarzania różnych wyrobów dla przemysłu elektrodowego, elektrotechnicznego, aluminiowego itp., na przykład elektrod grafitowanych, grafitowych tworzyw konstrukcyjnych, masy anodowej, stosowanej w termoelektrolizie glinu.

W zależności od stosowanych surowców i sposobu wytwarzania, koksy elektrodowe charakteryzują się odmiennymi własnościami pod względem zawartości popiołu, siarki i części lotnych, przewodnictwa cieplnego i elektrycznego, skurczliwości i własnościami mechanicznymi, jak również zdolnością do grafityzacji.

Dotychczas koksy elektrodowe otrzymuje się bądź z ropy naftowej przez złożony proces destylacyjny aż do uzyskania stałej masy koksowej, bądź z produktów przeróbki smoły z węgla kamiennego poprzez koksovanie w komorach baterii koksowniczych. Produktem końcowym w pierwszym przypadku jest koks naftowy a w drugim przypadku koks pakowy. Obydwa produkty, jako koksy elektrodowe w zastosowaniu do wytwarzania wyrobów dla przemysłu wykazują szereg wad.

Otrzymane z ropy naftowej koksy naftowe odznaczają się wprawdzie dobrą zdolnością do grafityzacji i wysokim ciężarem właściwym, ale ich anizotropowa, cienkościenna, struktura, jak również niska wytrzymałość na ścieranie uniemożli-

2

wia uzyskanie z nich grubszych klas ziarnowych, wymaganych w recepturach na wyroby mające większe wymiary. Ponadto wyroby z koksu naftowego, mającego strukturę drobnopopiołą, cechują się niską wytrzymałością na ściskanie dużą reaktywnością w warunkach eksploatacyjnych.

Natomiast koks pakowy otrzymywany z produktów smołowych węgla kamiennego, obok takich zalet jak wysoka wytrzymałość mechaniczna, czystość i niska reaktywność, ma tę wadę, że może być stosowany tylko w ograniczonym zakresie do wytwarzania wyrobów węglowych, stosowanych na przykład w przemyśle elektrotechnicznym i aluminiowym. Koks pakowy jest materiałem trudno grafitującym się i ponadto odznacza się bardzo wysokimi wskaźnikami skurczliwości w procesie obróbki termicznej, w szczególności w zakresie temperatur powyżej 2000°C, co powoduje powstawanie dużej ilości wybraków w procesie grafityzacji. Elektrody grafitowane, wyprodukowane z takiego koksu cechują się niską elastycznością i odpornością termiczną, co prowadzi do ich zrywania się w piecu elektrycznym przy zbyt gwałtownym obciążeniu prądem.

Wyroby wytwarzane oddzielnie albo z koksu naftowego albo pakowego wykazują niestety opisane wyżej wady. Można wprawdzie drogą skomplikowanych zabiegów technologicznych i przez zastosowanie drogich surowców, czynić starania o poprawę w pewnym zakresie charakterystyk

technicznych poszczególnych kokсів, ale są to starania za kosztowne. Lepszym znanym rozwiązaniem jest wytwarzanie wyrobów na przykład z dwóch różnych kokсів jednocześnie tak, aby wady i brakujące zalety techniczne jednego koksu pokryć zaletami drugiego. Istotnie, przy odpowiednim doborze uziarnienia i stosunku ilościowego różnych kokсів elektrodowych uzyskiwano wyrobów o lepszych własnościach. Jednak wytwarzanie wyrobów jednocześnie z dwóch lub więcej różnego rodzaju gotowych kokсів elektrodowych następczo dużo trudności i było technologicznie bardzo skomplikowane. Przede wszystkim trudności polegały na odpowiednim dobraniu i ustaleniu stosunku ilościowego kokсів, granulacji ziarn, co z kolei stwarzało dalsze trudności w kalcynowaniu, mieleniu, dozowaniu i mieszaniu komponentów. Jakiegokolwiek odchylenia od ustalonych składów, rodzaju komponentów i parametrów procesu doprowadza do wytwarzania wyrobów o niższej jakości oraz strat drogiego i reglamentowanego surowca, spowodowanego niejednokrotnie z zagranicy, na przykład naftowego koksu elektrodowego.

Inną jeszcze wadą znanego sposobu otrzymywania ulepszanego koksu elektrodowego na bazie gotowych kokсів elektrodowych różnego pochodzenia, są wysokie koszty wytwarzania, które składają się zasadniczo z kosztów produkcji najpierw kokсів danego rodzaju na przykład kokсів naftowych i kokсів pakowych oraz z kosztów powtórnej przeróbki i skomplikowanego procesu technologicznego dla połączenia tych kokсів w jedną całość aż do uzyskania masy o jednolitej budowie nadającej się dopiero do produkcji wyrobów dla przemysłu.

Wynalazek postawił sobie za cel usunięcie wszystkich dotychczasowych trudności i wad, zwłaszcza trudności technologicznych, zmniejszenie kosztów wytwarzania, wyeliminowanie stosowania dotychczasowych drogich kokсів naftowych lub pakowych jako gotowych produktów do wytwarzania skojarzonego ulepszanego materiału elektrodowego oraz postawił sobie za cel osiągnięcie poprawy jakości koksu elektrodowego przy zastosowaniu prostszego procesu technologicznego i dostępniejszych surowców wyjściowych. Okazało się, że przy zastosowaniu odpowiedniego postępowania i parametrów procesu, można podczas jednego procesu uzyskać od razu z dwóch różnych surowców naftowych i węglowych ulepszony odpopielony koks elektrodowy, posiadający zalety charakterystyczne dla odrębnie otrzymywanego koksu naftowego i pakowego, który jednocześnie nie wykazuje właściwych tym koksom ujemnych własności.

Sposób według wynalazku polega na zmieszaniu znajdującego się w fazie ciekłej średnio temperaturowego paku węglowego i komponentów pochodzenia pakowego z pozostałościami z przerobu ropy naftowej w fazie ciekłej na przykład z węglowodorami, destylatami lub ekstraktami, tak, aby ilość produktów pochodzenia naftowego w mieszaninie wynosiła od 10 do 90%, następnie na poddaniu mieszaniny obróbce termicznej, mechanicznej lub chemicznej aż do podwyższenia jej

punktu mięknięcia, mieszczącego się w granicach 100 do 170°C najkorzystniej do 120°C, oraz wreszcie na poddaniu ulepszonej mieszaniny obróbce termicznej przez 10 do 40 godzin w temperaturze 350 do 1450°C w znanych komorach koksowniczych, piecach szybowych, lub piecach obrotowych i pierścieniowych.

Uzyskany produkt, niskopopiołowy koks elektrodowy, oprócz bardzo niskiej zawartości szkodliwych popiołów, dobrej zdolności do grafityzacji i dobrych własności mechanicznych i elektrycznych, charakteryzuje się homogeniczną niskoporową strukturą, oraz odpornością na uderzenia cieplne i obciążenia prądowe. Jego grubość ścianki wynosi średnio 2 do 4 mm, co umożliwia otrzymanie z niego grubych klas ziarnowych, trudnych do uzyskania w przypadku oddzielnie wyprodukowanego koksu naftowego i odznaczających się małą porowatością własną w porównaniu z koksem pakowym. Wyprodukowane z koksu według wynalazku wyroby dla przemysłu na przykład elektrotechnicznego lub aluminiowego wykazują korzystne wskaźniki jakościowe i wytrzymałościowe, co zmniejsza w dalszej kolejności ilości wybraków w produkcji tych wyrobów. Jedną z podstawowych cech i zalet sposobu według wynalazku jest znaczne uproszczenie technologii wytwarzania niskopopiołowych ulepszonych kokсів elektrodowych, przez wprowadzenie do procesu od razu podstawowych materiałów wsadowych w stanie ciekłym to jest odpowiednich pozostałości z przerobu ropy naftowej oraz średnotemperaturowego paku węglowego i jego pochodnych co dodatkowo zapewnia uzyskanie dokładnego połączenia obydwóch materiałów. Z otrzymaniem takich materiałów do produkcji koksu nie ma poza tym trudności. W zależności od przeznaczenia koksu, można oczywiście dobrać różny stosunek ilościowy materiałów wsadowych jak również różne dobrać parametry temperaturowe procesu w granicach podanych wyżej.

Korzystne wyniki można również osiągnąć gdy mieszaninę wsadową utworzy się z płynnego utwardzonego paku i jego pochodnych w którym zawiesi się rozdrobniony koks naftowy w ilości 10 do 60% objętościowych w stosunku do tej mieszaniny, a następnie podda się ją obróbce termicznej zgodnie z wynalazkiem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania niskopopiołowych kokсів elektrodowych z produktów pochodzenia węglowego i naftowego, **znamienny tym**, że znajdujący się w fazie ciekłej średnotemperaturowy pak węglowy i jego pochodne miesza się najpierw z pozostałościami z przerobu ropy naftowej w fazie ciekłej, na przykład z węglowodorami, destylatami lub ekstraktami tak, aby ilość produktów pochodzenia naftowego w mieszaninie wynosiła od 10—90%, która to mieszanina stanowi materiał wsadowy, następnie mieszaninę poddaje się obróbce termicznej, mechanicznej lub chemicznej aż do podwyższe-

nia jej punktu mięknięcia, mieszczącego się w granicach 100 do 170°C najkorzystniej do 120°C, a następnie ulepszoną wstępnie mieszaninę poddaje się obróbce termicznej przez 10 do 40 godzin w temperaturze 350 do 1450°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako produkt pochodzenia naftowego w mieszaninie wsadowej stosuje się rozdrobniony koks naftowy w ilości 10 do 60% objętościowych w stosunku do tej mieszaniny.