



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 0153 384

Int.Cl.³

3(51) C 10 B 57/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 B/ 224 335 (22) 03.10.80 (44) 06.01.82

- (71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA;DD;
(72) SINGER,WALTER,DR.DIPL.-ING.;BUDDE,KLAUS,PROF.DR.DIPL.-ING.;
DRESSEL,SIEGFRIED,DR.DIPL.-ING.;DIETRICH,KLAUS,DIPL.-CHEM.;DD;
BUDDE,JOCHEN,DIPL.-ING.;DD;
(73) SINGER, WALTER,DR.DIPL.-ING.;BUDDE, KLAUS,PROF.DR.DIPL.-ING.;DD;
DRESSEL, SIEGFRIED,DR.DIPL.-ING.;DD;
DIETRICH, KLAUS,DIPL.-CHEM.;BUDDE, JOCHEN,DIPL.-ING.;DD;
(74) WERNER KUNZE,KOMBINAT VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON STEINKOHLKOKS FUER ELEKTRODENMASSEN

(57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenkoks, der gegenueber den bisher bekannten Kokssorten bei sonst im wesentlichen gleichen Gebrauchswerteigenschaften, eine erheblich hoehere elektrische und Waermeleitfaehigkeit der Kokssubstanz aufweist. Dieser Koks dient zur Herstellung von Elektrodenmassen, insbesondere fuer selbstbrennende Elektroden, die in Elektrooefen z.B.in Elektro-Reduktionsoefen zur Herstellung von Calciumcarbid Verwendung finden. Die Aufgabe besteht in der Entwicklung eines Verfahrens fuer den Verkokungsprozess. Erfindungsgemaess wird die Aufgabe geloest, indem man die zerkleinerte Steinkohle vor dem Verkokungsprozess mit vorgeschriebenen Mengen an Graphit oder graphithaltigen Kohlenstoffmaterialien, vornehmlich Sekundaermaterialien in Form von Verarbeitungsabfall oder verbrauchte Graphitelektroden z.B.aus einer Chloralkalielektrolyse, in feiner Verteilung homogen vermischt und dieses Gemenge in an sich bekannter Weise verkokt. Solche erfindungsgemaess hergestellten Steinkohlenkokse weisen eine spezifische elektrische und Waermeleitfaehigkeit auf, die das Mehrfache betragen gegenueber einem mit dem gleichen Massenanteil an Graphit hergestellten Gemenge von Steinkohlenkoks und Graphit.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenkoks für Elektrodenmassen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenkoks, der gegenüber den bisher bekannten Kokssorten bei sonst im wesentlichen gleichen Gebrauchseigenschaften, eine erheblich höhere elektrische und Wärmeleitfähigkeit der Kokssubstanz aufweist. Ein solcher Koks findet einen vorteilhaften Einsatz zur Herstellung von Elektrodenmassen, die für Elektroden, vorzugsweise selbstbrennende Elektroden in Elektroöfen, z. B. Elektroreduktionsöfen zur Herstellung von Calciumcarbid verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Elektrodenmassen zur Herstellung von gebrannten oder selbstbrennenden Elektroden für Elektroöfen, z. B. für Elektroreduktionsöfen zur Herstellung von Calciumcarbid bestanden und bestehen im allgemeinen aus calciniertem Anthrazit der Korngröße 6 bis 18 mm, getrocknetem Koks der Korngröße 0 bis 6 mm und einem organischen Bindemittel in Form von Pech und Teer. Als Kokskomponente finden dabei vornehmlich Petrolkokse oder Pechkokse Verwendung. Aus Preisgründen oder wegen ungenügender Verfügbarkeit der genannten Koks-

sorten werden auch Steinkohlenkokse eingesetzt, obwohl sie wegen ihres relativ hohen Aschegehaltes und ihrer geringen spezifischen elektrischen und Wärmeleitfähigkeit für die Herstellung von Elektrodenmassen weniger geeignet sind und die Qualität der daraus hergestellten Elektroden sowie bei selbstbrennenden Elektroden auch den Elektrodenbrennprozeß negativ beeinflussen. So weisen Kohleelektroden, die aus Elektrodenmasse unter Verwendung von Steinkohlenkoks hergestellt wurden, einen wesentlich höheren spezifischen elektrischen Widerstand, z. B. von 130 bis 180 Ω/mm , auf als solche, bei denen Pech- oder Petrolkoks verwendet wurde und z. B. ein Widerstand von 80 bis 100 Ω/mm auftritt. Auch die Wärmeleitfähigkeit als weitere wichtige Qualitätskennziffer von Kohleelektroden ist bei Verwendung von Steinkohlenkoks nicht unwesentlich geringer als bei Einsatz von Pech- oder Petrolkoks. Nach dem vorliegenden Stand der Technik gibt es zur Herstellung von Kohleelektroden mit den, insbesondere für selbstbrennende Elektroden notwendigen Qualitätsparametern als einzige Alternative lediglich die Auswahl und den Einsatz von solchen Koks-komponenten, die selber entsprechend hohe Qualitätsparameter aufweisen wie Pech- oder Petrolkoks, während bei Verwendung von aus natürlichen Kohlen hergestellten Koksen generell niedrigere bis ungenügende Qualitätsparameter der Elektroden auftreten. Trotzdem ist es häufig aus Gründen einer ungenügenden Beschaffungsmöglichkeit für die Pech- oder Petrolkokse notwendig, Elektrodenmasse unter Verwendung von an sich ungeeigneten oder schlecht geeigneten Steinkohlenkoks herzustellen und die negativen Auswirkungen auf den Elektrodenbildungsprozeß, die Eigenschaften der Elektroden und in der Folge auch auf den Betrieb und die Leistung der Elektroöfen in Kauf zu nehmen. Daher besteht ein generelles Interesse daran, für die Herstellung von Elektrodenmasse besser geeignete Kokse aus natürlichen Kohlen, insbesondere aus Steinkohle zu gewinnen, jedoch gibt es dafür bisher keine brauchbaren Lösungsvorschläge.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, aus Steinkohle einen Koks zu gewinnen, der eine erhöhte spezifische elektrische und Wärmeleitfähigkeit bei sonst im wesentlichen gleichen Eigenschaften aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

-Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verkokung von Steinkohle zu entwickeln, bei dem die beim Verkokungsprozeß entstehende Koksstruktur mit einer wesentlichen Erhöhung der elektrischen und Wärmeleitfähigkeit der Kokssubstanz gegenüber der bei den bisher bekannten Verkokungsverfahren auftretenden verbunden ist.

-Merkmale der Erfindung

Diese technische Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die zerkleinerte Steinkohle vor dem Verkokungsprozeß mit Graphit oder graphithaltigen Kohlenstoffmaterialien mit einer Korngröße kleiner als 1 mm in feiner Verteilung homogen vermischt und dieses Gemenge in an sich bekannter Weise einem Verkokungsprozeß unterzieht. Der Massenanteil an Graphit im Gemenge mit Steinkohle kann dabei zwischen 1 und 30 Ma-% liegen, wird jedoch vornehmlich auf 5 bis 15 Ma-% eingestellt. Es ist für den Fachmann überraschend, daß solche erfindungsgemäß hergestellten Steinkohlenkokse eine spezifische elektrische und Wärmeleitfähigkeit aufweisen, die das Mehrfache betragen gegenüber einem mit dem gleichen Massenanteil an Graphit hergestellten Gemenge von Steinkohlenkoks und Graphit. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit eines

Gemenges von Steinkohlenkoks und Graphit setzt sich additiv aus den Leitfähigkeiten dieser beiden Komponenten zusammen. Z. B. ergibt sich bei einem Gemisch mit 10 % Graphitanteil eine Erhöhung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit auf ca. 130 %. Demgegenüber weist bei gleichem Graphitanteil ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellter Steinkohlenkoks eine überproportionale Steigerung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit über 300 % auf.

Leitfähigkeitskokse, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weisen bei zunehmendem Anteil an Graphit im Gemisch mit der eingesetzten gemahlene Kohle, gemessen bei 300 K, folgende Erhöhung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit gegenüber normalem Steinkohlenkoks auf:

Ma-% Graphit	0	5	10	15	20
Leitfähigkeit (%)	100	150	350	450	550

Diese Relationen bestehen dabei sowohl bei niedrigen Temperaturen z. B. 300 K als auch bei höheren Temperaturen bis 1800 K und nähern sich bei sehr hohen Temperaturen über 2300 K einem einheitlichen, annähernd gleichbleibenden Minimalwert.

Zur Herstellung eines solchen Steinkohlenkokses mit erhöhter spezifischer elektrischer und Wärmeleitfähigkeit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich im Prinzip alle jene Steinkohlensorten, die auch zur Herstellung eines normalen Steinkohlenkokses Verwendung finden. Als graphithaltige Materialien verwendet man aus ökonomischen Gründen zweckmäßigerweise Sekundärmaterialien, wie Abfälle aus der mechanischen Bearbeitung von Elektroden oder Reste von verbrauchten Elektroden, z. B. verbrauchte Graphitelektroden aus der Chloralkalielektrolyse. Der Einsatz eines solchen erfindungs-

gemäß hergestellten Steinkohlenkokes in Elektrodenmasse bewirkt eine Erhöhung der spezifischen elektrischen und Wärmeleitfähigkeit derselben sowohl im ungebrannten, als auch im teilgebrannten und gebrannten Zustand.

Ausführungsbeispiel

In der Aufbereitungsanlage einer Kokerei wird gut backende Steinkohle in einer Hammermühle zerkleinert, so daß eine Korngröße von 80 Ma-% kleiner als 2 mm und 20 Ma-% 2 bis 10 mm entsteht. Diese Feinkohle mit einem Wassergehalt von 8 % wird mit 10 Ma-% graphithaltigem Material in Form von feingemahlenden, verbrauchten Graphitelektroden mit 7 % Wassergehalt und einer Korngröße unter 1 mm aus einer Chloralkalielektrolyse in einem Mischaggregat innig vermischt, bis eine weitgehend homogene Verteilung des Graphitmaterials in der Kohle vorliegt. Das dabei entstehende Gemisch wird dann in an sich bekannter Weise in eine Stampfmaschine lagenweise eingefüllt, auf eine Stampfdichte von 1100 kg/m^3 gestampft und der anfallende Stampfkuchen in die Ofenkammer eingefahren. Anschließend erfolgt darin bei einer Heizzugtemperatur von 1600 K über eine Garungszeit von 28 h die Verkokung unter Bildung des Kokes mit erhöhter spezifischer elektrischer und Wärmeleitfähigkeit. Nach beendeter Garung wird vermittels einer Koksandrückmaschine der Kokskuchen aus der Ofenkammer in den Koks löschwagen gedrückt.

Der heiße Koks wird dann in bekannter Weise mit kaltem Wasser gelöscht und nach ausreichender Abkühlung in eine Koks aufbereitungsanlage transportiert. Dort erfolgt in einer Brech-Sieb-Anlage die Einstellung der Korngröße auf einen Bereich von 0 bis 30 mm. Anschließend wird dieser klassierte Koks in einem Drehtrommeltrockner auf eine Restfeuchte von weniger als 1 % Wasser getrocknet und schließlich in einer Zerkleinerungsanlage, bestehend aus einem Backenbrecher mit nachgeschalteter Kugelmühle auf eine Korngröße von 0 - 0,5 mm bei einem Anteil von 50 - 70 % 0 - 0,1 mm gebracht. Dieser feinkörnige Koks wird für die Herstellung von Elektrodenmasse verwendet, wobei er mit einem Anteil von 40 % in die Mischung

eingebraucht wird. Dadurch wird der spezifische elektrische Widerstand der ungebrannten und der teilgebrannten Masse sowie der gebrannten Elektrode vermindert, was sich insbesondere für den Brennprozeß bei selbstbrennenden Elektroden positiv auswirkt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenkoks für Elektrodenmassen für Elektroden von Elektroöfen mit einer gegenüber normalen Steinkohlenkoksen erhöhten spezifischen elektrischen und Wärmeleitfähigkeit der Kokssubstanz, gekennzeichnet dadurch, daß man zerkleinerte Steinkohle mit Graphit oder graphithaltigen Kohlenstoffmaterialien mit einer Korngröße kleiner als 1 mm in einem Anteil von 1 bis 30 Ma-%, vorzugsweise 5 bis 15 Ma-% in feiner Verteilung homogen vermischt und dieses Gemisch in an sich bekannter Weise einem Verkokungsprozeß unterzieht.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als graphithaltige Kohlenstoffmaterialien Sekundärmaterial in Form von Verarbeitungsabfall aus der mechanischen Bearbeitung von Elektroden oder verbrauchte Graphitelektroden z. B. aus einer Chloralkalielektrolyse oder Elektrodenreste aus einem elektrothermischen Prozeß verwendet.