



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57397

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 10 a, 22/05

Zgłoszono: 19.V.1967 (P 120 638)

Pierwszeństwo:

MKP C 10 b

57/00

Opublikowano: 30.VI.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Mirosław Lebieziejewski, mgr inż. Maria Szudek, mgr inż. Janina Harmanowska, mgr inż. Bronisław Żmudziński, mgr inż. Stanisław Hulisz, prof. dr inż. Bohdan Kalinowski, dr inż. Rafał Włodarski

Właściciel patentu: Zakłady Elektrod Węglowych „1 Maja”, Racibórz (Polska)

Sposób usuwania siarki z surowego koksu naftowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania siarki z kokсів naftowych o wysokiej zawartości siarki, zwłaszcza z koksu naftowego z ropy rurociąkowej.

Koks naftowy uzyskiwany z rop naftowych o podwyższonej zawartości siarki zawiera do 5% siarki, głównie w postaci siarczków, siarczanów heterocyklicznych węglowodorów. Siarka w tej ostatniej postaci jest szczególnie trudna do usunięcia metodami chemicznej i termicznej obróbki.

Koksy o wysokiej zawartości siarki powodują poważne zaburzenia technologiczne i dużą ilość odpadu w produkcji wyrobów z węgla uszlachetnionego ponieważ wydobywanie się siarki z tworzywa następuje dopiero w finalnym etapie produkcji — podczas procesu grafityzacji — przy czym połączone jest ze znacznym „puchnięciem” ziaren koksu i niebezpieczeństwem pękania wyrobów, szczególnie wielkowymiarowych. Dlatego wymogi przemysłu elektrodowego odnośnie koksu naftowego, stanowiącego podstawowy surowiec do wyrobu elektrod grafitowanych, są między innymi takie, by maksymalna zawartość siarki nie przekraczała 1%; stąd wynika konieczność poddawania obróbce uszlachetniającej koksu naftowego, uzyskiwanego z rop wysokosiarkowych.

znane metody usuwania siarki, można podzielić ogólnie na metody chemiczne i fizyko-chemiczne. Ogólnie traktując są to metody wspólnego działania środków chemicznych i temperatury.

2

Opisano więc metody odsiarczania przez działanie na rozżarzony koks gazami jak CO, H₂, CH₄, H₂O i szeregiem innych oraz metody obróbki termicznej koksu z dodatkiem stałych substancji mineralnych wśród nich głównie Na₂CO₃ i NaOH. Uzyskuje się w ten sposób obniżenie zawartości siarki poniżej określonego poziomu w zależności od środka działania i warunków reakcji; efekty są jednak niewspółmierne niskie w stosunku do kosztów i trudności technologicznych metody.

Obniżenie zawartości siarki do poniżej 0,5% uzyskać można również bez środków chemicznych przez obróbkę termiczną w temperaturze 1600—1800°C. W temperaturach tych heterocykliczne węglowodory ulegają rozkładowi, przy czym cała prawie siarka odchodzi w postaci siarkowodoru i tlenków siarki. Całkowite usunięcie siarki (do poniżej 0,03%) uzyskuje się podczas wyżarzania koksu naftowego bez dostępu powietrza lub w atmosferze obojętnej w temperaturze do 3000°C. Koksy naftowe poddawane obróbce termicznej w temperaturach ponad 1600°C ulegają częściowemu, a w wyższych temperaturach całkowitemu zgrafitowaniu w wyniku stopniowego porządkowania się ich struktury w kierunku krystalicznej struktury grafitu. Fakt ten wiąże się bezpośrednio ze zmianą własności fizyko-mechanicznych kokсів.

Pogarsza się ich zwilżalność lepiszczem, obniża

tarcie wewnętrzne uzyskiwanych z nich mas węglowych w wyniku czego pogarszają się parametry prasowania, a przede wszystkim obniża się znacznie wytrzymałość mechaniczna koksu, uniemożliwiająca uzyskanie z niego grubszych klas ziarnowych, niezbędnych przy produkcji wyrobów o większych średnicach.

Znane zatem metody odsiarczania termicznego w temperaturach 1600—3000°C dają co prawda obniżenie zawartości siarki do poniżej 0,05%, nie mniej jednak surowiec traci swe podstawowe własności fizyczne, jakimi cechować się powinien koks elektrodowy, stając się grafitem, mającym tylko ograniczone zastosowanie do pewnych mało tonażowych wyrobów.

Przedmiotem zgłoszenia jest metoda odsiarczania koksu naftowego z ropy rurociągowej, zawierającego 2—5% siarki.

Sposób według zgłoszenia polega na termicznej obróbce surowego koksu naftowego bez dostępu powietrza, w stosunkowo niskiej temperaturze do 1400°C, (przyjętej z punktu wymagań przemysłu elektrodowego za maksymalną temperaturę kalcynacji w piecach gazowych), przy czym podczas obróbki termicznej koks przebywa w polu elektrycznym wytwarzanym pomiędzy dwiema elektrodami węglowymi. Koks naftowy powinien charakteryzować się zawartością od 5—10% części lotnych oraz od 0,5—10% wilgoci. Nawilgacanie parą wodną może być dokonywane w czasie procesu. Koks taki stanowi opornik urządzenia do obróbki termicznej (np. elektrycznego pieca szybowego), przy czym w przypadku jego za wysokiej oporności właściwej opór pieca można zmniejszyć przez stosowanie wypalonych materiałów węglowych (o niskiej oporności właściwej).

W szczególności dobre wyniki uzyskuje się jeśli proces termicznego odsiarczania prowadzony jest

w sposób ciągły lub periodyczny w elektrycznym piecu oporowym, którego rdzeń oporowy stanowi wilgotny surowy koks naftowy o granulacji do 40 mm. Rdzeń ten charakteryzuje się takim stosunkiem przekroju do długości, że stosunek średnicy ekwiwalentnej rdzenia do jego długości wynosi 1:3 do 1:10.

Proces prowadzi się tak by gęstości prądowe w rdzeniu mieściły się w zakresie 3—7 A/cm² w strefie maksymalnej temperatury. Okres czasu przebywania koksu w tej strefie uzależniony jest od zawartości siarki w surowcu wstępnym lub wymaganą zawartością siarki w produkcie końcowym i wynosi 2—5 h.

Opisany w zgłoszeniu proces zapewnia uzyskanie kalcynowanego koksu naftowego o zawartości siarki poniżej dopuszczalnej w przemyśle elektrodowym normy, cechującego się niską opornością właściwą i wysokim ciężarem rzeczywistym, przy czym jego wytrzymałość mechaniczna jest nie niższa niż uzyskiwana w tym samym zakresie temperatur przy kalcynacji gazowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania siarki z surowego koksu naftowego, **znamienny tym**, że wilgotny surowy koks naftowy, zawierający 5—10% części lotnych i 0,5—10% wilgoci poddaje się działaniu pola elektrycznego w sposób ciągły lub periodyczny w urządzeniu, w którym wilgotny surowy koks naftowy stanowi rdzeń oporowy o takich wymiarach, że stosunek średnicy ekwiwalentnej rdzenia do długości wynosi 1:3 do 1:10, a gęstości prądowe mieszczą się w czasie utrzymywania wsadu w określonej temperaturze w zakresie 3—7 A/cm², przy czym czas przebywania wsadu w temperaturze maksymalnej 1400° wynosi 2—5 godzin.