

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

202269 B

(51) Int. Cl.⁵

C 10 L 5/02

(22) Bejelentés napja: 1988.01.19. (21) 194/88

(30) Bejelentés elsőbbsége:
(WPC 10L/2993167) 1987.01.19. DE

(40) Közzététel napja: 1990.03.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1991.02.28.

(72) Feltalálók:

dr. NAUNDORF Wolfgang,
dr. TROMMER Dietmar, Freiberg,
GÜNTHER André, Freiberg,
dr. SCHOLZ Günther, Hoyerswerda,
dr. STEIFERT Günther, Hoyerswerda,
dr. SCHÜTTER Wieland, Markkleeberg,
dr. BOHLMANN Dieter, Schwedt/Oder,
dr. LIMMER Heinz, Schwedt/Oder,
STIRNAL Günther, Schwedt/Oder,
dr. SCHÜTTER Hartmut, Schwedt/Oder,
HASE Klaus, Schwedt/Oder,
NATHEY Reinhard, Schwedt/Oder,
DIETRICH Detlev, Vierraden,
LINDNER Horst, Schwedt/Oder,
WENDLAND Gerd, Schwedt/Oder,
dr. WUNDES Horst, Döbern,
SCHKOMMODAU Fritz, Hoyerswerda,
dr. WOLLENBERG Ralf, Brand-Erbisdorf,
(DE)

(73) Szabadalmaz:

1. VEB Petrolchemisches
Kombinat Schwedt, DE, Schwedt,
2. Bergakademie Freiberg,
Direktorat für Forschung,
Freiberg, DE
3. Toyo Engineering Corporation,
Tokyo, Japán
4. Mitsui Co. Ltd., Tokyo, Japán

(54) ELJÁRÁS PIROLÍZISBRIKETT ELŐÁLLÍTÁSÁRA BARNASZÉNBŐL

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás pirolízisbrikett előállítására barnaszénből, amelynek során 6-12% nedvességtartalmú barnaszén 0,1 mm-nél kisebb szemcseméretre aprítanak kötőanyaggal összekevernek és a keveréket 120 MPa-nál nagyobb nyomáson préselik. A találmány szerinti eljárásra jellemző, hogy az ásványolaj vákuumdesztillálásakor keletkező nehéz maradékot többlépcsős termikus krakkolással 40-65%-ban 500 °C alatti forráspontú

termékké alakítják, amikor is minden krakkolási fokozat nyomása, hőmérséklete alacsonyabb, tartózkodási ideje hosszabb az előző krakkolási lépcsőénél, minden krakkolási fokozat után az átalakítási terméket elválasztják, az utolsó krakkolási fokozat maradékának felét könnyű szénhidrogénekkal extrahálják, és az extrakciós maradékot 7,5-15 tömeg% mennyiségben a barnaszénhez keverik, a homogén keveréket pedig 65-80 °C hőmérsékleten préselik.

A leírás terjedelme: 4 oldal, ábra nélkül

A találmány tárgya eljárás pirolizisbrikett előállítására barnaszénből, melynek során a barnaszén, melynek nedvességtartalma 6-12%, 1 mm-nél kisebb szemcse nagyságra aprítjuk, majd kötőanyaggal összekeverjük és a keveréket 120 MPa-nál nagyobb nyomással préseljük.

A technika állása szerint ismeretes, hogy egy lépésű koksizációs eljárással barnaszénből csupán akkor lehet jó minőségű darabos kokszt előállítani, ha a szénből speciális brikettet préselnek és a brikettet nyersanyagra fajlagos felfűtésű hőkezelés során gáztalanítják. A Rammler-Bilkenrith-féle eljárás szerint barnaszénből csak akkor állítható elő szilárd, darabos kokszt, ha a nagyfinomságú (1 mm-nél kisebb szemcseméretű), csekély (mintegy 11%-os) víztartalmú barnaszén legálább 120 MPa nyomás alatt préselik. Ezen túlmenően csak csekély hamutartalmú, előnyös petrográfiai összetételű barnaszén alkalmas az eljárásra. Az említett feltételek mellett közepes szilárdságú barnaszén-kokszt nyerhető, amely azonban nagykohóban nem alkalmazható.

Ismeretes továbbá, hogy a barnaszén-kokszt szilárdsága lényegesen fokozható, ha sokkal nagyobb finomságú barnaszén (legálább 0,2 mm) a DD-WP 143 790 vagy a DD-WP 134 958 sz. szabadalmi leírásokban ismertetett módon pirolizisbriketté sajtolnak.

A kokszt szilárdság továbbá oly módon is növelhető, hogy a szén koksizoló és/vagy granuláló segédanyagokkal keverik össze, ilyen megoldásokat ismertetnek a DD-WP 120 217, 124 92, C 10/L 285 926 6 sz. német szabadalmi leírások. Koksztítási segédanyagként szulfitszennylúgot, porított szárított szulfitszennylúgot, ásványi savakat, sóoldatokat, vízben oldható ragasztóanyagokat, karbamid-vegyületeket, szulfogyantákat, valamint módosított kátrány- és ásványolajtermékeket szoktak alkalmazni. A kátrány- és ásványolajtermékek módosítása a nedvesörlés során, előnyösen 100 °C körüli hőmérsékleten (134 958 sz. NDK-beli „Braunkohlenbrikettierung”, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985, 2. kötet, 152. oldal), vagy a szén 100 °C feletti hőmérsékleten végzett hidrotermális kezelés során, valamint lúgok, ásványi savak vagy szervesetlen sók oldatának hozzáadása nyomán megy végbe.

A módosított kátrányok és ásványolajtermékek hozzáadásán alapuló eljárások igen nagy technológiai ráfordítást igényelnek, ugyanakkor a kokszt szilárdsága csak csekély mértékben javul. Emellett a lúgok, ásványi savak és szervesetlen sók alkalmazása korróziót, a kokszt minőségének a romlását, továbbá környezetszennyezést okozhat. Emiatt a kátrány- és ásványolajtermékek alkalmazása eddig nem nyert nagy teret a barnakoksztolás nagyipari eljárásainál.

Az is közismert tény, hogy ha a száraz barnaszénhez csak kis mennyiségben adnak hozzá kátrányt és bitumenfélekeket az említett módosított eljárási feltételek nélkül, azok brikettálló képessége erősen csökken, a darabos kokszt képződése nem felel meg a követelményeknek, és amennyiben mennyiségük meghaladja a 10%-ot, ezek a képességek teljesen megszűnnek (Krug, Naundorf: „Das Brikettier- und Verkokungsverhalten von Brikettgrus” Freib. Forsch.H. A 714/1985/ 16. oldal). A barnaszén feldolgozó iparban ezt az ismert jelenséget „olajszén” előállítására használják fel a brikettáló prések beindításakor és leállításakor.

A találmánnyal feladatunk, hogy széles nyersanyagbázison, csekély technológiai ráfordítással jó minőségű pirolizisbrikettet állítsunk elő, amely darabos koksszá történő koksztításakor lényegesen nagyobb szilárdságú koksztot ad.

A találmány feladata tehát olyan eljárás kifejlesztése volt, amellyel kötőanyag felhasználása mellett kedvezőtlen összetételű barnaszénből is jó minőségű pirolizisbrikett állítható elő.

A találmányunk szerint kitűzött feladatot oly módon oldjuk meg, hogy kötőanyagként 7,5-15 t% extrakciós maradványt alkalmazunk, amelyet speciális technológia alkalmazásával ásványolaj vákuumdesztillációjának nehéz maradékaiból nyerünk. Az extrakciós maradék előállítása azzal jellemezhető, hogy az ásványolaj vákuumdesztillációja során keletkező nehéz maradékot először többlépcsős termikus krakkolással összesen 40-65%-ban 500 °C alatt forró terméké alakítjuk, amikor is az adott termikus krakklépcső nyomása, hőmérséklete alacsonyabb, tartózkodási ideje hosszabb az előzőénél, minden krakklépcső után terméket választunk le, és az utolsó krakklépcső maradékának mintegy 50%-át könnyű szénhidrogénekkel extraháljuk. A megmaradt extrakciós maradék akkor is alkalmas pirolizisbrikett kötőanyagaként, ha az utolsó krakklépcső maradékát egy vagy több előző krakklépcső maradékának egy részével együtt extraháljuk könnyű szénhidrogénekkel.

A termikus krakkolási fokok száma előnyösen kettő, amikor is, az első fokozatban a nyomás mintegy 1,4 MPa, a hőmérséklet kb. 425 °C, a tartózkodási idő pedig mintegy 20 perc, a második fokozatban a nyomás megközelítőleg légköri nyomás, a hőmérséklet kb. 400 °C, a tartózkodási idő pedig 60 perc; mintegy 15% gőzt adhatunk hozzá, a bevitt mennyiségre vonatkoztatva.

Az eljárástechnikai megoldás eredményessége szempontjából döntő, hogy a szárított barnaszén - melynek nedvességtartalma 6-12% - és az extrakciós maradékot olyan brikettálási nyersanyaggá dolgozzuk fel, amelynek szemcse nagysága 1 mm-nél kisebb.

A brikettálási nyerskeveréket előnyösen formázócsatornás nyomófejes préseken, 65-80 °C közötti hőmérsékleten és 120 MPa-t meghaladó nyomáson préseljük pirolizisbriketté.

Továbbá előnyös, de nem okvetlenül szükséges, ha az aprított keveréket a brikettálást megelőzően mintegy 3-5% szulfitszennylúggal, melynek szilárdanyag tartalma 32-42% előnyösen 36%, keverjük össze. Az ilyen módon előállított pirolizisbrikettből a koksizálás során, egészen 1000 °C hőmérsékletig, a barnaszénkoksizálásra tipikus felfűtési sebességgel szilárd darabos kokszot kapunk, amelynek nyomószilárdsága meghaladja a 35 MPa-t.

Különösen jó minőségű pirolizisbrikettét kapunk, ha a száraz barnaszén és az extrakciós maradék keverékét 0,25 mm-nél kisebb frakcióra aprítjuk. A finomszemcsés keveréket önmagában ismert módon, csekély présnyomással - mintegy 30-40 MPa - történő előgranulálással és a tömörített keverék kiemeléses aprításával legfeljebb 4 mm szemcseméretű granulátummá alakítjuk. A granulátum minősége tovább javítható, ha a finomszemcsés keveréket a granulálás előtt 3-5% szulfitszennylúggal, melynek szilárdanyag tartalma 32-42%, összekeverjük. Az így nyert granulátumot 65-80 °C hőmérsékleten és 120 MPa-nál nagyobb nyomáson, előnyösen formázócsatornás nyomófejes préseken pirolizisbriketté préseljük. Ebből a pirolizisbrikettből olyan darabos barnaszénkoksz állítható elő, melynek nyomószilárdsága nagyobb, mint 45 MPa.

A találmány szerinti eljárás előnye abban mutatkozik meg, hogy azokból a barnaszénkevekből, amelyek eddig nem igen voltak alkalmasak nagyszilárdságú darabos barnaszénkoksz előállítására, a találmány szerinti eljárással ez elérhető. Ugyanakkor a krakkolás eddig fel nem használható extrakciós maradványa felhasználható anyaggá válik.

A találmányt az alábbi három példa segítségével részleteiben ismertetjük.

1. példa

Az ásványolaj vákuumdesztillációja során keletkező nehéz maradékot kétlépcsős termikus krakkolásnak vetjük alá, amikor is az első lépcsőben a nyomás 1,4 MPa, a hőmérséklet 425 °C és a tartózkodási idő 20 perc, a második lépcsőben a nyomás megközelítőleg légköri nyomás, a hőmérséklet 400 °C és a tartózkodási idő 1 óra, egyidejűleg 15% gőzt adunk hozzá a bevitt mennyiségre vonatkoztatva; az átalakult terméket minden krakkolási lépcsőben leválasztjuk. A

második krakkolási lépcső maradékának 50%-át könnyű szénhidrogénekkel extraháljuk. Az extrakciós maradék 10 t%-át 90 t% Niederlausitz-i száraz barnaszénrel - melynek nedvességtartalma 10,2% - együttőrléssel 0,7 mm alatti frakcióra aprítjuk. Az így módon nyert, száraz barnaszénből és extrakciós maradékból álló keveréket 3,5 tömeg% szulfitszennylúggal, melynek szilárdanyag-tartalma 36%, homogén keverékké keverjük, majd pedig 80 °C hőmérsékleten és 140 MPa nyomáson formázó csatornás nyomófejes présben préseljük. A pirolizisbrikett 1000 °C-ig terjedő hőmérsékleten történő elkokszosítása során, a Vollmaier-féle ismert felfűtési üzemből olyan darabos kokszot kapunk, amelynek kopásállósága M 40=81% és nyomószilárdsága 41 MPa.

2. példa

Átlagon felüli (16%-os) hamutartalmú, 10,5% víztartalmú száraz barnaszén 90 t%-át összekeverjük 10 tömeg% mennyiségű, 1. példa szerinti extrakciós maradékkal és a keveréket 0,2 mm alatti szemcsenagyságra őrljük. Az őrleményt 3,5% szulfitszennylúggal, melynek szárazanyag-tartalma 36%, homogén keverékké összekeverjük, majd pedig 40 MPa nyomás alatti előtömörítéssel és a tömörített termék aprításával 4 mm alatti szemcseméretű granulátumot állítunk elő.

A granulátumot 140 MPa nyomással 80 °C hőmérsékleten formázócsatornás nyomófejes présben préseljük. A pirolizisbrikett 1000 °C-ig terjedő hőmérsékleten történő elkokszosítása során a Vollmaier-féle ismert felfűtési üzemből olyan darabos kokszot kapunk, amelynek kopásállósága M 40=85% és nyomószilárdsága 51 MPa.

3. példa

90 t% kemény barnaszénrel, melynek nedvességtartalma 8,5%, 10 tömeg% extrakciós maradékkal az 1. példában leírt eljárás szerint 0,2 mm alatti frakcióra aprítunk. Az őrleményt 3,5% szulfitszennylúggal - melynek szárazanyag-tartalma 36% - homogén keverékké keverjük, majd 40 MPa nyomás alatti előtömörítéssel és a tömörített termék aprításával, 4 mm körüli szemcseméretű granulátumot hozunk létre. A granulátumot 80 °C hőmérsékleten és 140 MPa nyomás alatt formázócsatornájú nyomófejes présben préseljük. A pirolizisbrikett 1000 °C-ig terjedő hőmérsékleten való koksizálása során -, a Vollmaier-féle felfűtési üzemből olyan darabos kokszot kapunk, amelynek kopásállósága M 40=82% és nyomószilárdsága 48 MPa.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás pirolízisbrikett előállítására barnaszénből, amelynek során 6-12% nedves-ségtartalmú barnaszén 1 mm-nél kisebb szemcseméretre aprítunk, kötőanyaggal összekeverünk és a keveréket 120 MPa-nál nagyobb nyomáson préseljük, *azzal jellemezve*, hogy az ásványolaj vákuumdesztillálásakor keletkező nehéz maradékot többlépcsős termikus krakkolással 40-65%-ban 500 °C alatti forráspontú terméké alakítjuk, amikor is minden krakkolási fokozat nyomása, hőmérséklete alacsonyabb, tartózkodási ideje hosszabb az előző krakkolási lépcsőénél, minden krakkolási fokozat után az átalakítási terméket elválasztjuk, az utolsó krakkolási fokozat maradékának felét könnyű szénhidrogénekkel extraháljuk, és az extrakciós maradékot 7,5-15 tömeg% mennyiségben a barnaszénhez keverjük, a homogén keveréket pedig 65-80 °C hőmérsékleten préseljük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az utolsó krakkolási fokozat maradékát az egyéb krakkolási fokozatok maradékainak egy részével együtt extraháljuk könnyű szénhidrogénekkel.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az ásványolaj vákuumdesztillációjából származó nehéz maradékot kétlépcsős termikus krakkolásnak vetjük alá, amikor is az első krakkolási lépcsőben 1,4 MPa nyomással, 425 °C hőmérséklettel, 20 perces hőntartási periódussal dolgozunk, a második krakkolási fokozatnál pedig a nyomás légköri nyomás, a hőmérséklet 400 °C, a tartózkodási idő 60 perc, és 15% gőzt adunk hozzá a bevitt mennyiségre vonatkoztatva.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a homogén keveréket 3-5 tömeg% szulfitszennylúggal keverjük össze, melynek szárazanyag-tartalma 32-42%.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az 1 mm alatti szemcseméretű homogén keveréket közvetlenül préseljük.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a 0,5 mm alatti szemcseméretű homogén keveréket a nagy nyomás alatti brikettálást megelőzően 1,0-4,0 mm szemcseméretű granulátummá alakítjuk.

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: dr Szvoboda Gabriella osztályvezető
R 4980 - KJK

91.3910.66-13-2 Alföldi Nyomda Debrecen - Felelős vezető: Szabó Viktor vezérigazgató