

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

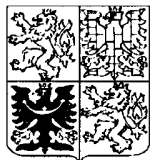
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

4524-89

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27. 07. 89**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 09 C 1/44
C 04 B 35/52

(71) Přihlášovatel:

UNION CARBIDE CORPORATION, Danbury,
CT, US;

(72) Původce:

Orac Thomas Harry ing., Strongsville, CA;
Quandt Herbert Clayton ing., Lakewood,
OH, US;
Ball David Ralph, Bay Village, OH, US;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., AP 10, Praha 1;

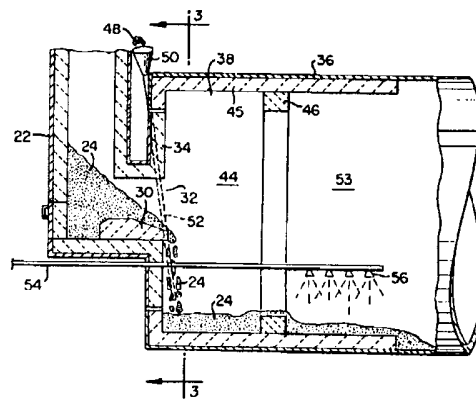
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob zpracování částic ropného koksu
s vysokým obsahem síry, uhlíkaté plnivo
pro použití při výrobě uhlíkových
elektrod a zařízení k provádění tohoto
způsobu**

(57) Anotace:

Při způsobu zpracování částic ropného koksu s vysokým obsahem síry před inkorporováním tohoto koksu do uhlíkaté směsi k získání uhlíkového produktu se částice ropného koksu uvádí do reakce v nepřítomnosti pojiva se sloučeninou obsahující sodík nebo draslík, při teplotě pohybující se v rozmezí od 1200°C do 1400°C, takto získané částice koksu a uvedená sloučenina se udržují na uvedené teplotě po dobu přinejmenším 30 sekund, a takto zpracované částice koksu se ochladí. Zařízení pro provádění způsobu sestává z protáhlé válcové kalcinační pece /10/ se vstupním koncem /12/ a výstupním koncem /14/, vstupní komory /16/ a výstupní komory /20/, přičemž kalcinační pec má svůj vstupní konec /12/ připojený otočně uvnitř výstupní komory /20/, protaženého válcového chladiče /36/, který má vstupní konec /38/ a výstupní konec /40/, prostředků definujících retenční komoru /22/ spojenou s výstupní komorou /20/ pro shromažďování částic kalcinovaného koksu /24/ při jejich výstupu z výstupního konce /14/ kalcinační pece /10/,

prostředků definujících horkou zónu /44/, které jsou spojeny s retenční komorou /22/ a se vstupním koncem /38/ chladiče /36/, násypky a trubkového nástavce /50, 52/ pro zavádění suchého granulovaného inhibitoru nadouvání /48/ do retenční komory /22/ v kontaktu s kalcinovanými částicemi koksu /24/, a výstupní komory /42/ pro odvádění koksu a pro shromažďování ochlazených kalcinovaných částic koksu na výstupním konci chladiče /36/, přičemž chladič /36/ má svůj vstupní konec /38/ připojený otočně v retenční nádobě /22/ a jeho výstupní komore /42/ pro odvádění koksu. Uhlíkaté plnivo pro použití při výrobě uhlíkových elektrod obsahuje diskrétní částice ropného koksu bez obsahu pojiva, tyto částice mají ve své hmotě distribuovány činidlo nadouvání, přičemž uvedené činidlo inhibující nadouvání zahrnuje usazeniny obsahující sodík nebo draslík distribuované ve hmotě těchto částic, a průměrné množství inhibitoru v částicích ropného koksu je větší než 0,15 % hmotn. a uvedené činidlo inhibující nadouvání zreagovalo s těmito částicemi ropného koksu při teplotě v rozmezí od 1200°C do 1400°C.



CZ 4524-89 A3

Způsob zpracování částic ropného koksu s vysokým obsahem síry, uhlíkaté plnivo pro použití při výrobě uhlíkových elektrod a zařízení k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpracování částic ropného koksu s vysokým obsahem síry před inkorporováním tohoto koksu do uhlíkaté směsi k získání uhlíkového produktu, případně tvarované elektrody, dále uhlíkatého plniva pro použití při výrobě uhlíkových elektrod a zařízení pro zpracovávání surových částic ropného koksu. Postup slouží k získání uhlíkových a grafitových výrobků, zvláště elektrod pro elektrické pece, přičemž tyto elektrody mají lepší kvalitu dosahovanou použitím takto zpracovaného ropného koksu a vysokým obsahem síry. Především se vynález týká způsobu zpracování kalcinovaného ropného koksu inhibitorem nadouvání (neboli zvětšování objemu) před inkorporováním těchto částic koksu do uhlíkové směsi. Důležitým aspektem předmětného vynálezu je uhlíkové plnidlo neboli přísada obsahující diskrétní částice kalcinovaného ropného koksu majícího vysoký obsah síry a obsahující inhibitor nadouvání distribuovaný ve hmotě částic, přičemž tento inhibitor slouží ke snížení nebo k eliminaci nadouvání koksu v průběhu výroby a použití grafitových nebo uhlíkových výrobků.

Dosavadní stav techniky

Podle dosavadního stavu techniky je běžné používat při výrobě uhlíkových nebo grafitových elektrod pro elektrickou pec kalcinovaného ropného koksu (například surového ropného koksu zpracovaného zahříváním při teplotě nad 1200 °C)

jakožto plnidla nebo přísady a smíchávat toto plnidla nebo přísadu s uhlikatým pojivem, jako je například dehtová smola. Takto získaná směs se pak zpracovává vytvarováním na formu elektrody, což je možno provádět buďto lisováním nebo vytlačováním, a potom následuje vypalování při zvýšené teplotě, dostatečné ke karbonizaci pojidla (například při teplotě přibližně 800 °C). V případě, kdy se má vyrobit grafitizovaná elektroda, vypaluje se elektroda dále zahříváním na teplotu alespoň přibližně 2800 °C.

Částice ropného koksu mají sklon k "nadouvání" (neboli zvětšování svého objemu), to znamená, že expandují a dokonce se mají rovněž tendenci se štěpit při zahřívání na teploty nad přibližně 1500 °C, pokud obsahují více než přibližně 0,3 % hmotnostních síry. Elektrody, vyrobené z takového koksu, ztrácejí hustotu a pevnost a někdy se při zahřívání na tyto vysoké teploty po délce rozštěpí. Jak již bylo uvedeno, zahřívají se grafitové elektrody během výrobního postupu zpravidla na teplotu alespoň 2800 °C. V případě uhlikatých elektrod, které při své výrobě nejsou grafitizovány, se v průběhu svého použití v křemíkových a fosforových pecích dosahuje teplot přibližně 2000 až 2500 °C.

Nadouvání je spojeno s uvolňováním síry z její vazby s uhlíkem uvnitř částic koksu. Jestliže páry obsahující síru nemohou z částic uniknout nebo nemohou uniknout z elektrod dostatečně rychle, vytvářejí vnitřní tlak, který pak zvyšuje objem částic a může způsobit rozštěpení elektrody.

Běžným opatřením proti nadouvání je přísada inhibitoru nadouvání, jako například oxidu železa nebo jiné kovové sloučeniny do směsi koksu a dehtové smoly před formováním

elektrody. Ukázalo se například, že přísada přibližně 2 % hmotnostních oxidu železitého může účinně snížit nadouvání koksu. Některé druhy koksu, které mají vyšší sklon k nadouvání, nebo u kterých dochází k nadouvání při nižší teplotě ovšem nelze dostatečně upravit tuto přísadou oxidu železa.

Podle dosavadního stavu techniky byly vyvinuty četné snahy k nalezení a vyvinutí jiných lepších metod inhibování nadouvání, při kterých by se odstranily nedostatky známého stavu techniky. Tak například v patentu Spojených států amerických č. 2 81 4076 (autor J.W. Gartland, ze dne 26. listopadu 1957) se popisuje zlepšený způsob výroby grafitových výrobků, jako jsou elektrody pro elektrickou pec), při kterém se jako inhibitorů nadouvání používá sloučenin alkalického kovu ze skupiny I periodického systému, zvláště uhličitanu sodného. Podle tohoto postupu je možno uhličitan sodný dodávat do výrobků impregnací těchto výrobků po vypálení roztokem uhličitanu sodného nebo přidáváním inhibitoru nadouvání přímo do směsi koksu a dehtové smoly. I když je přidávání uhličitanu sodného do směsi koksu a smoly běžnější než dodávání uhličitanu sodného do vypálených výrobků impregnací, získají se při tomto postupu hotové elektrody horší kvality, to znamená, že mají nižší hustotu a nižší pevnost.

Jiným problémem přidávání inhibitoru nadouvání přímo do směsi koksu a smoly je skutečnost, že uhličitan sodný reaguje s acidickými přísadami používanými pro vytlačování výrobků, kterých se používá jako přísavku do zpracovávané směsi. Bohužel ovšem v tomto případě tato reakce často způsobuje problémy při vytlačování vedoucí ke špatné struktuře elektrod.

Jiným přístupem k řešení problému nadouvání koksu je postup výroby uhlíkových a grafitových elektrod popsany v patentu Spojených států amerických č. 3 506745 (autor L.H. Juel a kol., ze 14.dubna 1970). Podle tohoto vynálezu se částice ropného koksu s vysokým obsahem síry zpracovávají tak, že před inkorporováním do uhlíkaté směsi se tyto koksové částice uvádí do styku s inhibitorem nadouvání, načež následuje zahřívání částic ve v podstatě neoxidační atmosféře na teploty vyšší než přibližně 1400 °C, popřípadě na teploty vyšší, přičemž při této teplotě se koksové částice začnou nadouvat v nepřítomnosti inhibitoru nadouvání, ve výhodném provedení při teplotách pohybujících se nad 2000 °C. Inhibitory nadouvání se mohou do těchto produktu inkorporovat naprášením jemného prášku inhibitoru na granule ropného koksu nebo se může připravit vodná suspenze obsahující inhibitor nadouvání, načež je možno potom tuto suspenzi nastříkat na částice koksu před zahříváním částic koksu na teplotu nadouvání. Částice koksu se pak ochladí přibližně na přibližně teplotu okolí a mísí se s pojivem, kterým je dehtová smola, přičemž účelem je vytvoření běžné uhlíkaté směsi. Inhibitor nadouvání reaguje se sírou a zplynuje se při zahřívání koksu na teplotu nadouvání, popřípadě nad touto teplotou. Problém tohoto spočívá v nutnosti zahřívát částice koksu na teploty, které jsou značně vyšší než teploty běžně používané při normálních kalcinačních procesech. Proto se také tento postup může aplikovat jedině v případech, kdy se tyto metody liší od běžných kalcinačních procesů, to znamená, že tyto postupy se provádí za vyšší spotřeby energie; takové procesy ovšem vyžadují také nákladnější zařízení.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu zpracování částic ropného koksu s vysokým obsahem síry před inkorporováním tohoto koksu do uhlíkaté směsi k získání uhlíkového produktu, případně tvarované elektrody, přičemž podstata tohoto postupu spočívá v tom, se :

- tyto částice ropného koksu uvádí do reakce v nepřítomnosti pojiva se sloučeninou obsahující alkalický kov, který je vybrán ze skupiny zahrnující sodík a draslík, při teplotě pohybující se v rozmezí od 1200 °C do 1400 °C,
- tyto částice koksu a uvedená sloučenina se udržují na uvedené teplotě po dobu přinejmenším 30 sekund, a
- takto zpracované částice koksu se ochladí,
- případně se smísí tyto ochlazené částice koksu s uhlíkatým pojivem a vytvaruje se uhlíkový výrobek nebo tvarovaná elektroda.

Ve výhodném provedení tohoto postupu jsou uvedenými částicemi koksu částice surového ropného koksu nebo částice kalcinovaného koksu.

Uvedené částice koksu se ve výhodném provedení zahřívají postupu podle vynálezu na předzpracovávací teplotu přinejmenším 750 °C před zreagováním uvedených částic koksu s uvedenou sloučeninou alkalického kovu při uvedené teplotě.

Uvedenou sloučeninu alkalického kovu je možno smíchávat s částicemi koksu před zreagováním s uvedenou sloučeninou alkalického kovu s částicemi koksu při uvedené teplotě.

Podle dalšího výhodného provedení se na částice koksu

před reakcí uvedené sloučeniny alkalického kovu s částicemi koksu při výše uvedené teplotě nastříkuje vodný roztok obsahující sloučeninu alkalického kovu.

Výše uvedená sloučenina alkalického kovu je výhodně ve formě suchého granulovaného prášku, přičemž touto sloučeninou alkalického kovu je výhodně uhličitan sodný nebo uhličitan draselný. Podle ještě výhodnějšího provedení je uvedenou sloučeninou alkalického kovu uhličitan sodný a tento uhličitan sodný se přidává ke kalcinovaným částicím koksu při teplotě nad 1200 °C. Rovněž je výhodné přidávat tento uhličitan sodný k částicím kalcinovaného koksu ve formě suchého granulovaného prášku.

Tento prášek uhličitanu sodného se přidává k uvedeným kalcinovaným částicím koksu ve výhodném provedení při teplotě v rozmezí nad 1200 °C až 1400 °C.

Podle dalšího výhodného provedení se prášek uhličitanu sodného přidává k částicím kalcinovaného koksu v množství větším než 0,2 procenta hmotnostního vzhledem k množství částic kalcinovaného koksu.

Podle jedné z alternativních forem postupu podle vynálezu se výhodně postupuje tak, že se částice koksu vedou rotačním kalcinačním zařízením s výstupním koncem, přičemž se tyto částice zahřívají na kalcinační teplotu, kalcinované částice koksu se zpracovávají k inhibování nadouvání kalcinovaného koksu přidáním uhličitanu sodného ve formě suchého granulovaného prášku k částicím kalcinovaného koksu v horké zóně napojené na výstupní konec tohoto kalcinačního zařízení při teplotě v rozmezí od 1200 °C do 1400 °C, a tyto částice kalcinovaného koksu a uhličitan sodný se potom

udržují na této teplotě v horké zóně k umožnění zreagování uhličitanu sodného s uhlíkem a proniknutí produktů reakce do uvedených částic kalcinovaného koksu a vytvoření usazenin obsahujících sodík ve hmotě těchto kalcinovaných částic koksu.

Podle tohoto alternativního provedení se výhodně práškovitý uhličitan sodný přidává ke kalcinovaným částicím koksu v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,2 % do 2,5 % hmotnostního kalcinovaných částic koksu, a podle ještě výhodnějšího provedení se práškovitý uhličitan sodný přidává ke kalcinovaným částicím koksu v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,5 % do 2,5 % hmotnostního kalcinovaných částic koksu.

Při provádění tohoto alternativního postupu jsou uvedené kalcinované částice koksu a uhličitan sodný udržovány při uvedené teplotě po dobu přinejmenším jednu minutu.

Podle dalšího alternativního provedení postupu podle vynálezu se výhodně postupuje tak, že :

- ochlazené částice koksu se smíchají s dehtovým pojivem,
- tato směs se zformuje do produktu požadovaného tvaru, a takto vytvarovaný produkt se potom vypaluje na teplotu dostatečnou ke zkarbonizování pojiva, čímž se získá uhlíkový produkt.

Podle tohoto provedení se takto vypálený produkt zahřívá na dostatečně vysokou teplotu ke grafitizaci tohoto produktu.

Podle dalšího alternativního provedení se opět vychází ze základního provedení, při kterém se výhodně postupuje následujícím způsobem :

- částice ropného koksu se kalcinují,
- ke kalcinovaným částicím koksu^w se přidá uhličitan sodný ve formě suchého granulovaného prášku při teplotě v rozmezí od 1200 °C do 1400 °C,
- kalcinované částice koksu a uhličitan sodný se udržují při uvedené teplotě po dobu přinejmenším 30 sekund ke zreagování uhličitanu sodného s uhlíkem a k proniknutí produktu reakce do částic kalcinovaného koksu a vytvoření usazenin obsahujících sodík ve hmotě těchto kalcinovaných částic koksu,
- takto zpracované částice kalcinovaného koksu se ochladí,
- ochlazené kalcinované částice koksu se smísí s dehtovým pojivem,
- takto získaná směs se zformuje do požadovaného tvaru elektrody,
- a tato vytvarovaná elektroda se vypaluje ke zkarbonizování pojiva.

Ve výhodném provedení tohoto postupu se výhodně takto vytvarovaná elektroda potom zahřívá na teplotu 2800 °C ke grafitizaci této elektrody.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží uhlíkaté plnivo pro použití při výrobě uhlíkových elektrod, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje diskrétní částice ropného koksu bez obsahu pojiva, tyto částice mají ve své hmotě distribuováno činidlo inhibující nadouvání, přičemž uvedené činidlo inhibující nadouvání obsahuje usazeniny obsahující sodík nebo draslík distribuované ve hmotě těchto

částic, a průměrné množství inhibitoru v částicích ropného koksu je větší než 0,15 procent hmotnostních a uvedené činidlo inhibující nadouvání zreagovalo s těmito částicemi ropného koksu při teplotě v rozmezí od 1200 °C do 1400 °C.

Ve výhodném provedení tohoto uhlíkatého plniva podle vynálezu jsou uvedeným inhibičním činidlem usazeniny obsahující sodík.

Podle dalšího výhodného provedení jsou uvedeným inhibičním činidlem usazeniny obsahující draslík..

Ve výhodném provedení tohoto uhlíkatého plniva je obsah síry větší než 0,7 procenta hmotnostního.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží zařízení pro zpracovávání surových částic ropného koksu podle některé z předchozích variant, přičemž podstata tohoto zařízení spočívá v tom, že je tvořeno kombinací :

- protáhlé válcové kalcinační pece se vstupním koncem a výstupním koncem,
- vstupní komory a výstupní komory, přičemž kalcinační pec má svůj vstupní konec připojený otočně uvnitř výstupní komory,
- protaženého válcového chladiče, který má vstupní konec a výstupní konec,
- prostředků definujících retenční komoru spojenou s výstupní komorou pro shromažďování částic kalcinovaného koksu při jejich výstupu z výstupního konce kalcinační pece,
- prostředků definujících horkou zónu, které jsou spojeny s retenční komorou a se vstupním koncem chladiče,
- násypky a trubkového nástavce pro zavádění suchého granulovaného inhibitoru nadouvání do retenční komory

v kontaktu s kalcinovanými částicemi koksu, a

- výstupní komory pro odvádění koksu a pro shromažďování ochlazených kalcinovaných částic koksu na výstupním konci chladiče, přičemž chladič má svůj vstupní konec připojený otočně v retenční nádobě a jeho výstupní konec je připojen otočně ve výstupní komoře pro odvádění koksu

Ve výhodném provedení tohoto zařízení je uvedenou retenční komorou umístěn slínkový box, který je situován pod odváděcí komorou, přičemž má výstupní otvor a horká zóna je zařazena v prostoru vstupního konce chladiče.

Výše uvedená horká zóna je ve výhodném provedení tvořena žáruvzdorným kruhovým prstencem umístěným v prostoru vstupního konce chladiče a v odstupu předem stanovené vzdálenosti od výstupního konce slínkového boxu.

Podle dalšího výhodného provedení má retenční komora umístěnou horkou zónu ve zvláštní reakční nádobě umístěné pod odváděcí komorou.

Podle vynálezu se tedy provádí zpracovávání ropného koksu s vysokým obsahem síry inhibitorem nadouvání před inkorporováním tohoto koksu do uhlíkaté směsi. Obecně je možno uvést, že tento postup zahrnuje uvádění částic ropného koksu s vysokým obsahem síry do kontaktu se sloučeninou obsahující alkalický kov nebo rovněž i kov alkalické zeminy ze souboru zahrnujícího sodík, draslík, vápník a hořčík, za zvýšené teploty, přičemž tyto teploty se pohybují na úrovni, při které sloučenina alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy začíná reagovat s uhlíkem, avšak pod úrovní, při které by se částice koksu začínaly nadouvat v nepřítomnosti

inhibiční sloučeniny, načež následuje udržování částic koksu na této zvýšené teplotě po dostatečnou dobu k umožnění proběhnutí reakce a k proniknutí reakčních produktů do částic a k vytvoření usazeného alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy ve hmotě částic a s ochlazením takto upravovaných částic koksu.

Postup podle vynálezu se s výhodou provádí při teplotě přibližně 1200 až 1400 °C. Podle vynálezu bylo však zjištěno, že i teploty 750 °C jsou dostatečně k navození žádoucí reakce mezi inhibitorem nadouvání a částicemi koksu a že i tak nízkých teplot se může použít pro předběžně zpracování těchto částic koksu.

Jako inhibitorů nadouvání se při postupu podle vynálezu používá solí alkalických kovů, přičemž je rovněž možno použít i kovů alkalických zemin, a s výhodou se používá uhličitanu sodného. Inhibitor se může mísit s částicemi ropného koksu před zahříváním nebo po zahřívání v průběhu běžného kalcinačního procesu a může se inkorporovat s částicemi koksu ve formě suchého, granulovaného prášku nebo ve formě roztoku obsahujícího inhibitor nadouvání, který se nastříká na částice ropného koksu. Tento inhibitor nadouvání se používá v množství větším než přibližně 0,2 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost ropného koksu.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se kalcinují částice ropného koksu s vysokým obsahem síry, do kalcinovaných částic ropného koksu se přidá uhličitan sodný při teplotě nad 1200 °C, avšak nižší, než je teplota, při které se částice ropného koksu začínají nadouvat v nepřítomnosti uhličitanu sodného, částice kalcinovaného

koksu a uhličitan sodný se udržují na zvýšené teplotě po dostatečnou dobu k umožnění reakce mezi uhličitanem sodným a koksem a k umožnění proniknutí vzniklého sodíku dovnitř částic a uložení sodíku ve hmotě těchto částic, načež se takto upravené částice koksu ochladí.

Podle jiného provedení postupu podle vynálezu se připraví uhlikaté plnidlo nebo příměs pro použití k výrobě uhlikových nebo grafitových elektrod nebo výrobků, přičemž diskretní částice ropného koksu s vysokým obsahem síry obsahují ve hmotě částic rozptýlený inhibitor nadouvání. Inhibitorem nadouvání je ve vodě nerozpustná sloučenina alkalického kovu nebo se může případně jedna i o kov alkalické zeminy, vybrané ze souboru zahrnujícího sodík, draslík, vápník a hořčík, přičemž průměrné množství kovu v částicích je větší než přibližně 0,15 % hmotnostního.

Ropný koks se vyrábí koksováním těžkých ropných zbytků, přičemž tento proces je z dosavadního stavu techniky v tomto oboru dobře znám. Surový ropný koks, to znamená koks, který nebyl kalcinován, obsahuje zpravidla 6 až 14 % hmotnostních těkavých podílů. Tyto těkavé podíly se zpravidla odstraňují zahříváním surového ropného koksu v kalcinačním zařízení na teplotu v rozmezí od přibližně 1200 až do přibližně 1400 °C. Případně se může použít kalcinačních teplot až 1500 °C. Obsah těkavých podílů v ropném koksu po kalcinaci je zpravidla menší než přibližně 1 % hmotnostní. Před kalcinací se částice ropného koksu zpravidla zmenšují na rozměr 101,6 milimetru nebo ještě na rozměr ještě menší.

Pro účely předmětného vynálezu je výchozím koksem buď surový ropný koks nebo ropný koks kalcinovaný o sobě známými

způsoby. V obou případech je ropným koksem, na který je postup podle vynálezu zvláště zaměřen, tak zvaný ropný koks s vysokým obsahem síry, který obsahuje zpravidla více než přibližně 0,7 % hmotnostních síry. Tyto druhy ropného koksu s vysokým obsahem síry se nemohou zpravidla odpovídajícím zpracovávat k inhibování nadouvání žádnými až dosud známými postupy podle dosavadního stavu techniky v tomto oboru. Přesto, že jsou tyto druhy ropného koksu lacinější, je jejich použití pro výrobu uhlíkových nebo grafitových výrobků buď omezeno nebo vyžaduje modifikované mnohem nákladnější výrobní technologie.

Síra se uvolňuje ze své chemické vazby s uhlíkem v okamžiku, kdy se ropný koks zahřívá na teploty vyšší než přibližně 1500 °C a ve většině případů na alespoň 1600 °C, což je vyšší teplota než běžně používaná kalcinační teplota. Jestliže se tomuto unikání síry nebrání nebo jestliže síra není chemicky vázána uvnitř struktury koksu, dochází k rychlému unikání par obsahující síru, což vede k rozpínání částic koksu a někdy i k jejich rozštěpení nebo k rozštěpení výrobků z nich vyrobených. Tento jev se zde označuje jako nadouvání.

Podle vynálezu bylo zjištěno, že toto nadouvání tvarových uhlíkových nebo grafitových výrobků se může podstatně snížit nebo eliminovat zpracováním částic ropného koksu sloučeninou alkalického kovu nebo rovněž i kovu alkalické zeminy, a zvláště zpracováním sodnou nebo draselnou solí, jako je například uhličitan sodný nebo draselný, při teplotách, které leží pod teplotou, při které koks začíná bobtnat před inkorporováním částic koksu do uhlíkaté směsi. Z literatury podle dosavadního stavu techniky, viz například "*Effect of Sodium Carbonate Upon*

Gasification of Carbon and Production of Producer Gas" (Vliv uhličitanu sodného na plynování uhlíku a na výrobu plynu), D.A.Fox a kol., Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 23, No. 3, březen 1931, že sloučeniny alkalického kovu (například uhličitan sodný) se mohou účinně redukovat uhlíkem ve vysokoteplotním reaktoru za vzniku par alkalického kovu a oxidu uhelnatého. Podle vynálezu bylo s překvapením zjištěno, že v případě, kdy se sloučenina alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy nechá ve styku s částicemi ropného koksu po dostatečně dlouhou dobu, například po dobu přibližně jedné nebo několika minut, za udržování teploty nad teplotou, při které probíhá redukční reakce, například za teploty přibližně 750 °C v případě uhličitanu sodného, pak takto připravený alkalický kov nebo kov alkalické zeminy penetruje do částice ropného koksu a vytváří usazeninu alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy v celé hmotě částice koksu, a nikoliv pouze v jejich pórech. Doba prodlevy 30 sekund se při laboratorních zkouškách ukázala jako účinná k potlačení nadouvání. Při pokusech v provozních měřítku se doba prodlevy na reakční teplotě udržuje delší než 1 minuta.

Z dosavadního stavu techniky je již nějakou dobu známa ta skutečnost, že uhličitan sodný, použitý obvyklým způsobem jako inhibitor nadouvání a přidaný do směsi ropného koksu a dehtové smoly, vede k získání produktu, který má nižší hustotu a nižší pevnost ve srovnání a tímtéž produktem zpracovaným o sobě známým inhibitorem nadouvání, například oxidem železa. Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že přidá-li se uhličitan sodný jakožto inhibitor nadouvání způsobem podle vynálezu, nedochází ani ke ztrátě hustoty ani ke ztrátě pevnosti produktu, přičemž se získá stejný produkt jako v případě, kdy se používá oxidu železa jako inhibitoru

nadouvání.

Jelikož je inhibiční činidlo uloženo uvnitř částic, není ve styku s dehtovou smolou v průběhu zpracování uhlíkové směsi a nepůsobí nepříznivě na pomocné látky pro vytlačování, jako jsou mastné kyseliny.

Sloučenina alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy se má sice uvádět do styku s částicemi ropného koksu buď před zahříváním nebo po zahřívání částic koksu na požadovanou teplotu k provedení reakce, ovšem velice výhodné je přidávat inhibiční sloučeninu do částic koksu ve formě suchého, granulované prášku po zahřátí částic ropného koksu na kalcinační teplotu, která se pohybuje přibližně v rozmezí od 1200 °C až do přibližně 1400 °C. Při provádění postupu podle vynálezu se suchý, granulovaný prášek inhibiční sloučeniny přidává do kalcinovaného koksu ve formě částic na výstupním konci kalcinačního zařízení. Je také možné přidávat inhibiční sloučeninu do surového koksu ve formě suchého prášku nebo v alternativním provedení je možno nastříkat na částice koksu roztok nebo suspenzi obsahující inhibitor před procesem kalcinace.

Sloučenina alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, například uhličitan sodný, se mísí s částicemi ropného koksu ve větším množství než přibližně 0,2 % hmotnostního. S výhodou se inhibiční sloučenina používá v množství pohybujícím se v rozmezí od přibližně 0,5 % hmotnostního do 2,5 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost koksu.

Přehled obrázků na výkrese

Postup zpracovávání částic ropného koksu s vysokým obsahem síry podle předmětného vynálezu a zařízení k provádění tohoto postupu, jakož i struktura uhlikového pojiva a částic ropného koksu, budou blíže objasněny s pomocí přiložených obrázků.

Obr. 1 je schématický nárys kalcinačního zařízení upraveného k provádění postupu podle vynálezu.

Obr. 2 je zvětšený řez modifikované části zařízení podle obr. 1.

Obr. 3 představuje řez zařízením zobrazeným na obr. 2 podél čáry 3-3.

Obr. 4 je schématický pohled na kalcinační zařízení jiného provedení podle vynálezu.

Obr. 5 je zvětšený bokorys kalcinačním zařízením znázorněným na obr. 4.

Obr. 6 je graf, znázorňující rychlosti nadouvání ropného koksu, zpracovávaného běžným inhibítorem, a téhož koksu zpracovaného postupem podle vynálezu.

Obr. 7, 8, 9 jsou grafy, znázorňující rychlosti nadouvání několika různých typů ropných koksů způsobem podle vynálezu.

Obr. 10a představuje mikrosnímek ze skanovacího elektronového mikroskopu (SEM) při 200-násobném zvětšení,

příčemž na tomto obrázku je znázorněna oblast v blízkosti hrany, připravené broušením koksové částice o velikosti 12,7 milimetru, zpracované postupem podle vynálezu.

Obr. 10b představuje mikrosnímek téže oblasti jako na obr. 10a, ukazuje však rentgenovou elementární mapu sodíku, získanou energetickou disperzní rentgenovou analýzou (EDX), přičemž i tento snímek byl získán při 200-násobném zvětšení.

Obr. 10c představuje mikrosnímek EDX spektra téže oblasti obr. 10a a 10b.

Obr. 11a představuje mikrosnímek ze skanovacího elektronového mikroskopu (SEM) při 45-ti násobném zvětšení a ukazuje jinou oblast blíže ke středu téže roviny jako na obr. 10a a 10b.

Obr. 11b představuje mikrosnímek téže oblasti jako na obr. 11a, avšak ukazuje rentgenovou elementární mapu sodíku, získanou EDX analýzou také při 45-násobném zvětšení.

Obr. 11c představuje snímek EDX spektra téže oblasti z obr. 11a a 11b.

Obr. 12a představuje mikrosnímek ze skanovacího elektronového mikroskopu (SEM) při 50-násobném zvětšení, přičemž na tomto snímku je znázorněna třetí oblast téže roviny, znázorněná na obr. 10a a 10b.

Obr. 12b představuje mikrosnímek téže oblasti znázorněné na obr. 12a, avšak znázorňující sodíkovou elementární mapu, získanou analýzou EDX při stejném 50-násobném zvětšení.

Obr.12c je fotografie EDX spektra téže oblasti, znázorněné na obr.12a a 12b.

Obr. 13a představuje mikrosnímek ze skanovacího elektronového mikroskopu (SEM) při 200-násobném zvětšení a znázorňuje čtvrtou oblast téže roviny, znázorněné na obr.10a a 10b.

Obr. 13b představuje mikrosnímek téže oblasti znázorněné na obr. 13a, avšak ukazující sodíkovou elementární mapu, získanou EDX analýzou při tomtéž 200-násobném zvětšení.

Obr. 13c představuje EDX spektrální snímek téže oblasti jako je znázorněná na obr.12a a 12b.

Obr.14a představuje mikrosnímek ze skanovacího elektronového mikroskopu (SEM) při 15-násobném zvětšení a ukazuje jak vnitřní rovinu, připravenou broušením částice o velikosti 6,35 milimetru zpracované postupem podle vynálezu, tak také původní povrch pórů obnažených broušením.

Obr. 14b představuje mikrosnímek téže oblasti znázorněné na obr. 14a, avšak znázorňující sodíkovou elementární mapu, získanou EDX analýzou při tomtéž 15-násobném zvětšení.

Obr. 14c je EDX snímek spektra téže oblasti jako je znázorněné na obr.14a a 14b.

Obr.15a je mikrosnímek ze skanovacího elektronového mikroskopu (SEM) při 15-násobném zvětšení, týkající se téhož

povrchu jako na obr. 14a po loužení částice vodou.

Obr. 15b představuje mikrosnímek téže oblasti znázorněné na obr.14a, avšak ukazující sodíkovou elementární mapu, získanou EDX analýzou při tomtéž 15-násobném zvětšení.

Obr. 15c představuje snímek EDX spektra téže oblasti jako je znázorněná na obr. 15a a 15b.

Na přiložených obrázcích 1 až 3 je ilustrováno typické kalcinační zařízení rotačního typu modifikované pro provádění postupu podle vynálezu.

Příklady provedení

Jak je zřejmé, zahrnuje kalcinační zařízení protáhlou, válcovou kalcinační pec 10 mající vstupní konec 12 a výstupní konec 14. Vstupní konec 12 kalcinační pece 10 je zabudován otočně uvnitř stacionární koksovací vstupní komory 16, mající vertikální komín 18 pro odvádění kouřových plynů z vnitřního prostoru kalcinační pece. Výstupní konec 14 rotační kalcinační pece 10 je zabudován podobně otočně uvnitř stacionární koksovací výstupní komory 20, zahrnující běžnou slínkovou komoru 22 umístěnou vertikálně pod výstupní komorou 20.

Částice 24 surového ropného koksu se zavádějí do kalcinačního zařízení vodorovným dopravníkem 26 a zavádějí se dolů koksovou násypkou 28 do vstupního konce 12 rotační kalcinační pece 10. Jak je patrné z obr. 1 je rotační kalcinační pec 10 nakloněna pod malým úhlem vzhledem ke svojí podélné ose od svého vstupního konce 12 ke svému výstupnímu konci 14. Částice 24 surového ropného koksu se tak zavádějí do rotační kalcinační pece 10 a působením tíže se pomalu pohybují po délce rotační kalcinační pece 10 při

jejím otáčení až k výstupnímu konci 14, ze kterého se odvádějí do výstupní komory 20.

Na horkém konci rotační kalcinační pece 10 se spaluje palivo, například přírodní plyn a spalné plyny procházejí rotační kalcinační pecí 10 protiproudě se zřetelem na postup částic 24 surového koksu. Horké spalné plyny zahřívají částice 24 surového ropného koksu, čímž se těkavé podíly koksu zplynují a shoří.

Horké kalcinované částice 24 koksu spadávají z výstupní komory 20 do slínkového boxu 22, kde přecházejí přes žáruvzdorný blok 30 (viz obr. 2). Žáruvzdorný blok 30 je umístěn na dnu pravoúhlého výstupního otvoru 32 v nepohyblivé hlavě 34 chladiče 36.

Protáhlý, válcovitý, rotační chladič 36 je umístěn pod výstupní komorou 20. Tento protáhlý, válcovitý, rotační chladič 36 má vstupní konec 38 chladiče, který je namontován okolo nepohyblivé hlavy 34 slínkové komory 22. Výstupní konec 40 chladiče 36 je umístěn otočně uvnitř nepohyblivé výstupní komory 42 koksu.

Protáhlý, válcovitý, rotační chladič 36 je rovněž směrem dolů nakloněn o malý úhel od svého vstupního konce 38 k výstupnímu konci 40. Z vyobrazení na obr. 2 je patrné, že horké kalcinované částice 24 koksu, shromážděné u dna slínkové komory 22 za žáruvzdorným blokem 30, popřípadě spadávají přes hranu tohoto žáruvzdorného bloku 30 a spadají do vstupního konce 38 protáhlého válcovitého rotačního chladiče 36. Částice 24 koksu pak působením tíže a rotačního pohybu protáhlého válcovitého rotačního chladiče 36 pomalu postupují dolů po celé délce rotačního chladiče 36 až

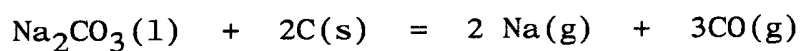
k výstupnímu konci 40, ze kterého se dostávají do nepohyblivé výstupní komory 42 a shromažďují se v ní.

Někter^a~~é~~ kalcinační zařízení sice používají nepřímého chlazení, například prostřednictvím ocelového pláště protáhlého válcovitého rotačního chladiče 36, ovšem většina kalcinačních zařízení používá rychlého ochlazování horkého kalcinovaného koksu přímým skrápěním vodou. Toto přímé zkrápění snižuje teplotou horkého koksu ve formě částic bezprostředně po opuštění slínkové komory 22. Zpravidla je pro dosažení tohoto cíle uspořádána řada rozprašovacích trysek přímo pod výstupním otvorem 32 slínkového boxu 22.

Jak je zřejmé z obr. 2, může být běžné kalcinační zařízení modifikováno k provádění postupu podle vynálezu zařazením horké zóny 44 do vstupního konce 38 protáhlého, válcovitého rotačního chladiče 36. Horká zóna 44 je vytvořena podle vynálezu umístěním kruhového žáruvzdorného prstence 46 v předem stanovené vzdálenosti od výstupního otvoru 32 slínkového boxu 22 a posunem rozprašovacích trysek 56 ochlazovací vody za žáruvzdorný prstenec 46 ve směru proudění. Jak je z obrázku 2 patrné, žáruvzdorný prstenec 46 je vsazen do žáruvzdorné vyzdívky 45, kterou jsou vyloženy vnitřní válcové boční stěny podlouhlého, válcovitého rotačního chladiče 36. Zadržovací žáruvzdorný prstenec 46 zvětšuje tloušťku vrstvy koksu v horké zóně 44 a tím prodlužuje dobu přechovávání koksu. Při postupu částic 24 koksu do horké zóny 44 se teplota těchto částic poněkud sníží v důsledku probíhající reakce, avšak tato teplota zůstává stále nad 1100 °C.

Suchý, granulovaný prášek uhličitánu sodného je dopravován přívodem 48 do horké zóny 44 násypkou 50. Tato

násypka 50 má prodlouženou trubku 52, procházející boční stěnou hlavy 34 slínkové komory 22 a ukládá prášek na povrch vrstvy horkých částic 24 kalcinovaného koksu na dně horké zóny 44. Jak je nejlépe znázorněno na obr. 3, mísí se prášek s částicemi 24 koksu mísením uvnitř válcovitého rotačního chladiče 36. Práškovitý uhličitan sodný se ve styku s horkými částicemi 24 koksu natavuje a reaguje s koksem podle následující endotermické reakce:



$$\Delta H = 812 \text{ kJ/mol} \quad \text{při } 1330 \text{ } ^\circ\text{C}$$

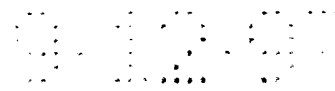
ve které :

(l), (s), a (g) označují fyzikální stav reagujících složek přičemž (l) znamená stav kapalný, (s) pevný a (g) plynný.

Vytvářející se elementární sodík podle shora uvedené reakce, proniká do částic koksu a distribuuje se ve hmotě koksových částic, čímž se vytváří modifikovaný koks obsahující síru a sodík.

Po zpracování práškem uhličitanu sodného v horké zóně 44, které probíhá po dostatečně dlouhou dobu, postupují horké kalcinované částice 24 koksu přes žáruvzdorný prstenec 46 do chladicí sekce 53 podlouhlého válcovitého rotačního chladiče 36.

Podle tohoto modifikovaného provedení podlouhlého válcovitého rotačního chladiče 36 je trubka 54, přivádějící chladicí vodu do řady rozprašovacích trysek 56 vytvořených na jejím vnějším konci, namontována obvyklým způsobem v dolní části boční stěny čelní části 34 slínkové komory



22, avšak v tomto případě je trubka 54 delší, takže zcela prochází horkou zónou 44 až do chladicí sekce 53. Voda tudíž je rozprašována z rozprašovacích trysek přímo na horké částice koksu při jejich výstupu z horké zóny 44, takže se tyto částice rychle ochladí a významně se sníží jejich teplotu.

Ochlazené, zpracované, kalcinované částice koksu se pak odvádějí z výstupní komory 42 na pohyblivý dopravník 58, který dopravuje částice koksu do skladovacího prostoru. Pára, vytvářená v chladiči z chladicí vody, se odvádí z chladiče spolu s určitým podílem vzduchu prostřednictvím ventilátoru 62 a vypouští se do okolní atmosféry. Směs páry a vzduchu prochází odlučovačem 60 prachu, ve kterém je koksový prach zachycován, aby se zabránilo znečišťování ovzduší.

Na obr. 4 a 5 je ilustrováno kalcinační zařízení, které je konstruováno specificky ke zpracování ropného koksu postupem podle vynálezu. Toto kalcinační zařízení je opatřeno retenční komorou vytvářející oddělenou reaktorovou nádobu 68. Tato reaktorová nádoba 68 je umístěna ve směru za kalcinačním zařízením a před chladičem, přičemž je konstruována pro dlouhou dobu prodlevy. Kalcinované částice koksu se z výpustní komory 20 dopravují do reaktorové nádoby 68, kde se zpracovávají suchým granulovaným práškem alkalického kovu nebo sloučeniny kovu alkalické zeminy, jako je například uhličitan sodný, který je současně přiváděn příívodem 70. Po zpracování procházejí horké částice koksu výpustí 72 do reaktorové nádoby 68 a dostávají se do vstupního konce 38 odkud postupují do válcovitého rotačního chladiče 36 protáhlého tvaru.

Ze shora uvedeného popisu je zřejmé, že se postup podle vynálezu může provádět buď na stávajícím běžně používaném zařízení, ve kterém se používá běžného kalcinačního zařízení, nebo na novém zařízení, které má kalcinační zařízení vybaveno odděleným reaktorem podle vynálezu.

Důležitou předností přidávání inhibitoru nadouvání, například uhličitanu sodného, do kalcinovaného ropného koksu ve formě částic v oddělené reakční nádobě, umístěné na výstupním konci kalcinační pece, je skutečnost, že touto nádobou neprocházejí žádné plyny a proto neexistuje žádná možnost, aby se inhibitor strhával těmito plyny a unikl do ovzduší.

Podle předmětného vynálezu byly provedeny četné laboratorní zkoušky ke stanovení množství uhličitanu sodného, potřebného při provádění postupu podle vynálezu k účinnému potlačení nadouvání koksu a také ke stanovení minimální doby prodlevy pro případ čtyř různých ropných koksů majících různé obsahy síry. Při těchto zkouškách byl vnesen 1 kilogram kalcinovaných částic koksu do otevřené grafitové nádoby a tato nádoba byla vložena do muflové pece předeheřátě na teplotu přibližně 1200 °C. Jakmile teplota koksu (měřeno termočlánkem zapuštěným v koksu) dosáhla 1200 °C, byly otevřeny dveře pece a předem stanovené množství uhličitanu sodného, například 0,4% hmotnostního, 0,8 % hmotnostního, 1,2 % hmotnostního, 1,6 % hmotnostního, atd., bylo nakapáno na povrch koksu za použití dlouhého grafitového prostředku. Vzorky koksu byly potom krátce prohrabány. V předem stanoveném časovém okamžiku byly potom grafitové nádoby vyjmuty z pece a koks byl potom rychle ochlazen zkrápěním vodou a zároveň byl prohrábnut. Doba

potřebná ke snížení teploty koksu na 300 až 500 °C byla 30 až 90 sekund.

Experimentální reakční doba se počítá od chvíle nakapání inhibitoru nadouvání na koks do chvíle, kdy se započne s chlazením vodou. Vodou ochlazený koks byl potom ponechán ochladnout na teplotu místnosti bez dalšího zkrápění vodou. Vzorky ochlazeného koksu byly potom testovány na nadouvání, to znamená, že byla zjišťována irreverzibilní expanze koksu obsahujícího síru při zahřívání na teplotu přibližně 1600 až 2200 °C.

Nadouvání bylo zjišťováno na vzorku připraveného z koksu a umístěného v dilatometrickém zařízení, vyrobeném z nízkoexpanzního grafitu. Celá soustava, obsahující vzorek, byla potom umístěna do trubkové pece, načež byla zahřívána postupně na teplotu 2400 °C rychlostí zahřívání 450 °C za hodinu. Po dosažení teploty 1000 °C byla zaznamenávána diferenciální expanze vzorku v porovnání s grafitovou nádobou v 15 minutových intervalech.

Z těchto měření je možno získat některé hodnoty rozličného typu:

- (1) celkovou expanzi v celém rozsahu teplot,
- (2) rychlost nadouvání za jednotku času jako funkci teploty, a
- (3) hodnotu teploty, při které míra nadouvání dosahuje maxima.

Na obrázcích 6 až 9 je graficky vyjádřen vztah mezi nejvyšší mírou nadouvání a množstvím použitého inhibitoru nadouvání. Jednotkou nadouvání na těchto obrázcích je 10^{-4} m/m za 15 minut při rychlosti zahřívání 450 °C za

hodinu. Největší nadouvání dosahují testované částice koksu při teplotě přibližně 1750 °C.

Na obrázku 6 je graf ukazující vztah mezi maximálním nadouváním, stanoveným pomocí shora popsaného testu, a procentuálním množstvím použitého inhibitoru. Křivka A (spodní křivka) ukazuje grafickou závislost rychlosti nadouvání jehlicovitého koksu, koksu D¹ (označení D-G se v tomto textu používá spíše pro identifikační účely a nemá žádný vztah k obvyklému značení koksu, používanému v průmyslu) obsahujícího 1,05 % hmotnostního síry, na procentuálním množství použitého uhličitanu sodného jakožto inhibitoru nadouvání. Stupeň rychlosti nadouvání 10 je žádoucí hranicí pro zpracování koksu na grafitové elektrody moderními grafitačními způsoby. Z křivky A je zřejmé, že přijatelného nadouvání se dosahuje za použití uhličitanu sodného jakožto inhibitoru v množství pouze asi 1 % hmotnostní.

Pro srovnání byla shora popsaná zkouška opakována se stejným typem koksu majícím stejný obsah síry avšak za použití běžně používaného inhibitoru nadouvání podle dosavadního stavu techniky, a sice oxidu železa. Křivka B (horní křivka) na obr. 6 graficky ukazuje výsledky tohoto testu. Ze znázorněného grafu je zřejmé, že potlačení nadouvání v případě běžně používaného inhibitoru nadouvání podle dosavadního stavu techniky je mnohem horší než bylo dosaženo s tímž koksem zpracovaným uhličitánem sodným postupem podle vynálezu. Oxid železa, použitý i ve dvojnásobné koncentraci (4 % hmotnostní místo 2 % hmotnostních), nevede ke srovnatelnému snížení nadouvání částic tohoto koksu.

Dále byl proveden stejný typ testu s běžným druhem ropného koksu, koks E¹, obsahujícím 1,3 % hmotnostního síry. Při tomto testu byl koks zpracováván postupem podle vynálezu za použití uhličitanu sodného jakožto inhibitoru nadouvání a doby prodlevy přibližně 1 minuta. Výsledky tohoto testu jsou znázorněny pomocí křivky na obrázku 7. Z uvedeného grafického znázornění je zřejmé, že se dosahuje přiměřeného snížení nadouvání i v případě, kdy se použije uhličitanu sodného jakožto inhibitoru nadouvání v množství přibližně 0,6 % hmotnostního.

Podobný test byl proveden za použití jiného kalcinovaného ropného koksu, koksu F¹, obsahujícího přibližně 1,3 % hmotnostního síry za použití uhličitanu sodného jakožto inhibitoru nadouvání a doby prodlevy přibližně 1 minuty. Výsledky této zkoušky znázorňuje křivka na obr. 8. Z tohoto grafického znázornění je zřejmé, že tyto částice jehlicovitého koksu ("needle" koks) vyžadují přibližně 1,3 % hmotnostního uhličitanu sodného jakožto inhibitoru nadouvání k potlačení nadouvání na přijatelnou míru.

Další testy byly provedeny s jehlicovitým koksem G¹, obsahujícím 1,1 % hmotnostního síry za použití uhličitanu sodného jakožto inhibitoru nadouvání a doby prodlevy přibližně 1 minuty. Výsledky této zkoušky znázorňuje křivka na obr. 9. Z tohoto grafického znázornění je zřejmé, že v tomto případě je zapotřebí přibližně 1,2 % hmotnostního uhličitanu sodného jakožto inhibitoru k potlačení nadouvání na přijatelnou míru. Stejný typ koksu G¹ vyžaduje použití 1,6 % hmotnostního uhličitanu sodného jakožto inhibitoru, jestliže se jeho obsah síry zvýší na přibližně 1,25 % hmotnostního.

Podle předmětného vynálezu bylo rovněž provedeno mnoho testovacích pokusů na poloprovozním modifikovaném kalcinačním zařízení v podstatě stejného typu jako je znázorněno na obrázcích 1 až 3, přičemž se kalcinování a zpracovávání provádělo postupem podle vynálezu, a postup zpracovávání bylo prováděno s několika sty tunami tří různých pravidelných jehlicovitých druhů koksu, obsahujících přibližně 1 % hmotnostní až několik procent hmotnostních síry. Při těchto poloprovozních zkouškách se přidávalo přibližně 1 % hmotnostní práškovitého uhličitanu sodného o velikosti částic menší než 800 mikrometrů do kalcinovaného koksu v horké zóně, zabudované do vstupního konce chladicího bubnu, při teplotě pohybující se v rozmezí od 1200 °C až 1350 °C po dobu alespoň jedné minuty. Kalcinovaný a upravený koks byl potom ochlazen a vzorky byly analyzovány shora popsáním způsobem ke stanovení míry nadouvání. Při provádění těchto pokusů bylo zjištěno, že nadouvání tohoto částicového koksu bylo dostatečným způsobem potlačeno k tomu, aby mohla být provedena rychlá grafitizace. S překvapením se také zjistilo, že při provádění tohoto postupu podle vynálezu je možno snížit množství chemikálií, například chloridů a síranů, které se normálně uvolňují do ovzduší v chladiči v průběhu provádění kalcinace. Kromě toho se podstatně snižuje koroze zařízení, jelikož se také eliminuje kyselost plynů v chladiči.

Postupem podle vynálezu byly dále vyrobeny grafitové elektrody pro elektrickou pec o průměru 508 milimetrů a o délce 2638 milimetrů, přičemž při jejich výrobě bylo použito ropného jehlicovitého koksu s vysokým obsahem síry, kalcinovaného a zpracovaného shora popsány způsoby. Kalcinovaného koksu, který byl zpracován postupem podle

vynálezu bylo potom použito jako přísady nebo plniva, přičemž byl tento materiál promíchán se dehtovou smolou jako pojivem a s běžnými vytlačovacími přísadami k vytvoření uhlíkaté směsi. Tato směs byla potom vytlačována, vypalována při teplotě přibližně 800 °C a potom byla grafitizována při teplotě přibližně 3000 °C. Při tomto postupu nedocházelo k žádným problémům při vytlačování a vypalování a rovněž nedocházelo k žádným problémům s nadouváním. Elektrody byly potom experimentálně zkoušeny v elektrické obloukové ocelářské peci, přičemž bylo zjištěno, že se chovají srovnatelně jako elektrody vyrobené z dražšího nízko-bobtnajícího jehlicovitého koksu.

Částice pravidelného koksu E¹, obsahujícího průměrně 1,28 % hmotnostního síry, byly zpracovávány postupem podle vynálezu za použití různého množství uhličitanu sodného pohybujícího se v rozmezí od 0,25 % hmotnostního do 1,00 % hmotnostního. Zpracované částice koksu byly potom analyzovány za použití běžných analytických způsobů na obsah síry, sodíku a popelovin a dále byla testována jejich bobtnavost. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I. Hodnoty dokládají tyto skutečnosti:

(1) přidání 0,55 % hmotnostního uhličitanu sodného snižuje nadouvání koksu na přijatelnou míru, zatímco přidání 0,25 % hmotnostního k tomuto účelu nestačí;

(2) obsah sodíku v koksu je úměrný množství přidaného uhličitanu sodného v průběhu zpracování v rámci experimentálních chyb;

(3) obsah sodíku 0,18 % hmotnostního, odpovídající přidání 0,55 % hmotnostního uhličitanu sodného, snižuje

nadouvání částic koksu na přijatelnou míru, zatímco obsah sodíku 0,12 % hmotnostního v koksu je nedostatečný.

T A B U L K A I

Vzorek číslo	Uhličitan sodný (% hmot.)	Míra nadouvání	Obsah popelovin v koksu (% hmot.)	Obsah sodíku v koksu (% hmot)
kon- trolní	0	62,0		
1	1,00	0,0	1,88	0,36
2	0,85	2,3	1,22	0,26
3	0,70	8,7	1,0	0,24
4	0,55	11,3	0,76	0,18
5	0,25	41,0	0,68	0,12

Penetrace sodíku do hmoty částic, zpracovaných postupem podle vynálezu byla analyzována pomocí skanovacího elektronového mikroskopu za použití energetické disperzní rentgenové analýzy (SEM-EDX). Částice byly zality do epoxidové pryskyřice a obroušeny až do poloviny k obnažení vnitřní roviny a také k odkrytí povrchu přirozených pórů.

Na obrázcích 10a až 13a je řada mikrofotografií při různých zvětšeních (například 200x, 45x, 50x a 200x), pořízených skanovacím elektronovým mikroskopem v oblasti vnitřní roviny, získané broušením částice o rozměru 6,35 milimetru. Oblast, znázorněná na obrázku 10a je v blízkosti hrany vnitřní roviny, oblast na obrázku 11a je v blízkosti středu roviny a oblast, znázorněná na obrázku 12a, je ze středu vybroušené roviny. Čtvrtá oblast, znázorněná na obrázku 13a, je také z blízkosti středu roviny, podobně jako oblast na obrázku 11a.

Umístění a distribuování sodíku u vnitřní roviny je znázorněno na mikrosnímcích obrázcích 10b až 13b. Mikrosnímky byly pořízeny při tomtéž zvětšení, jak shora uvedeno, EDX analýzou sodíku pomocí skanovacího elektronového mikroskopu.

Jak je patrné z dosti rovnoměrného rozdělení světlých bodů na mikrosnímcích, z nichž každý představuje odlišnou oblast v téže vnitřní rovině koksové částice, pronikl sodík ve skutečnosti hluboko do každé zpracované částice zpracované postupem podle vynálezu, přičemž distribuování sodíku v celé hmotě každé jednotlivé částice koksu je v podstatě rovnoměrné. Koncentrace sodíku v různých částicích se může měnit, avšak uvnitř jednotlivé částice je

koncentrace sodíku v podstatě rovnoměrná. V této souvislosti je třeba si uvědomit, že sodík, vytvořený reakcí mezi uhličitánem sodným a koksem, vytváří po difuzi do hmoty koksových částic sloučeninu, která je nerozpustná ve vodě a rovněž tato sloučenina nereaguje s vodou, a dále to, že sodík je přítomen ve formě sloučeniny sodíku spíše než ve formě elementárního sodíku. Přesné složení této sloučeniny není dosud objasněno.

Řada snímků energetického spektra obroušených vnitřních ploch každé zóny koksových částic analyzovaných při těchto testech je znázorněno na obrázcích 10c až 13c. Z těchto snímků je patrné, že v energetickém spektru převládají dva píky a že tyto dva píky jsou umístěny ve stejných polohách, které odpovídají jak sodíku tak síře, což potvrzuje přítomnost těchto dvou prvků v koksových částicích. Kromě toho je třeba uvést, že jelikož pík sodíku se vyskytuje v každém obrazci, představujícím různou zónu koksové částice, lze dospět k závěru, že sodík je skutečně uložen v podstatě rovnoměrně ve hmotě nebo v tělese koksových částic, zpracovaných postupem podle vynálezu.

Podle předmětného vynálezu byla provedena ještě studie na proniknutí sodíku a na jeho rozpustnost po reakci s koksem u částic koksu F¹ o velikosti 3 až 6,35 milimetru, přičemž tyto částice byly zpracovány uhličitánem sodným o koncentraci 20 procent hmotnostních při teplotě přibližně 1200 °C postupem podle vynálezu. Jedna z takto zpracovaných částic byla zalita do pryskyřice a obroušena k odkrytí jak vnitřní roviny tak povrchu původních pórů. Tato částice byla potom analyzována stejnými SEM-EDX metodami jako částice na obrázcích 10a až 13a. Po analyzování byla částice loužena vodou k odstranění všech ve vodě rozpustných podílů a potom

byla opět analyzována stejnými výše uvedenými metodami. Na obrázcích 14a, 14b a 14c jsou ilustrována výsledky testů před vyloužením, zatímco na obrázcích 15a, 15b a 15c jsou ilustrována tytéž vzorky po loužení vodou. Na obrázku 14b je ukázáno, že sodík byl distribuován v podstatě rovnoměrně ve vybroušené rovině a rovněž je distribuován v podstatě rovnoměrně, avšak ve značně větší koncentraci, na odkrytém původním povrchu pórů. Na obrázku 15b je znázorněna situace, kdy po vyloužení zůstala distribuce a penetrace sodíku na vnitřní rovině v podstatě nezměněna, avšak koncentrace sodíku na povrchu původního póru byla snížena na přibližně stejnou úroveň jako ve vnitřní rovině a jeho distribuce byla v podstatě rovnoměrná.

Předpokládá se, že nerozpustný sodík, jehož přítomnost byla pozorována při provádění výše uvedených testů, je výsledkem vzájemného působení mezi sodíkem a koksem, zatímco ve vodě rozpustný sodík, nalezený pouze na původním povrchu avšak nikoliv uvnitř tělesa částice, je nezreagovaný uhličitan sodný.

Analýzy vodného extraktu, provedené standardními analytickými způsoby, potvrzují přítomnost uhličitanu sodného. Přítomnost nezreagovaného uhličitanu sodného na povrchu zpracovaných částic dokládá, že za určitých reakčních podmínek reakce mezi uhličitanem sodným a koksem dokonale neproběhne.

Předmětem vynálezu je tedy zlepšený způsob zpracování kalcinovaného ropného koksu ke snížení nebo vyloučení jeho nadouvání, přičemž se částice koksu zahřívají v přítomnosti sloučeniny alkalického kovu nebo kovu alkalické zeminy, s výhodou v přítomnosti uhličitanu sodného, na teplotu nad

přibližně 750 °C a s výhodou na teplotu 1200 až 1400 °C. Inhibitor se má udržovat ve styku s koksovými částicemi po dostatečně dlouhou dobu, například po dobu jedné minuty nebo po delší dobu, aby mohl tento inhibitor nadouvání zreagovat s uhlíkem a aby reakční produkty mohly proniknout do hloubky hmoty koksových částic. I když je možné přidávat inhibitor nadouvání přímo do surového koksu před jeho zahříváním nebo před kalcinací, je výhodné přidávat ho bezprostředně po odvedení částic koksu z kalcinačního zařízení. Tím se předejde možným problémům se znečišťováním ovzduší a také se sníží kyselost vyvíjených plynů, jak bylo shora uvedeno.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží postup výroby uhlíkových a grafitových výrobků, jako jsou elektrody pro elektrické pece, při kterém se upravený koks spolu s dehtovou smolou jako pojídlem ve formě uhlíkaté směsi tvaruje nebo vytlačuje, vypaluje se ke karbonizaci pojídla a popřípadě se grafitizuje. Hlavní výhodou postupu podle vynálezu je to, že je možno pro výrobu uhlíkatých nebo grafitových výrobků nebo elektrod nyní používat levnějšího ropného koksu s vysokým obsahem síry pro výrobu vysoce kvalitních elektrod.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob zpracování částic ropného koksu s vysokým obsahem síry

vyznačující se tím, že se :

- tyto částice ropného koksu uvádí do reakce v nepřítomnosti pojiva se sloučeninou obsahující alkalický kov, který je vybrán ze skupiny zahrnující sodík a draslík, při teplotě pohybující se v rozmezí od 1200 °C do 1400 °C,
- tyto částice koksu a uvedená sloučenina se udržují na uvedené teplotě po dobu přinejmenším 30 sekund, a
- takto zpracované částice koksu se ochladí,
- případně se smísí tyto ochlazené částice koksu s uhlíkatým pojivem a vytvaruje se uhlíkový výrobek nebo tvarovaná elektroda.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedenými částicemi koksu jsou částice surového ropného koksu nebo částice kalcinovaného koksu.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že uvedené částice koksu se zahřejí na předzpracovávací teplotu přinejmenším 750 °C před zreagováním uvedených částic koksu s uvedenou sloučeninou alkalického kovu při uvedené teplotě.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že se sloučenina alkalického kovu smísí s částicemi koksu před zreagováním s uvedenou sloučeninou alkalického

kovu s částicemi koksu při uvedené teplotě.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím, že se na částice koksu před reakcí uvedené sloučeniny alkalického kovu s částicemi koksu při uvedené teplotě nastříkuje vodný roztok obsahující sloučeninu alkalického kovu.**

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím, že uvedená sloučenina alkalického kovu je ve formě suchého granulovaného prášku.**

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím, že uvedenou sloučeninou alkalického kovu je uhličitán sodný nebo uhličitán draselný.**

8. Způsob podle některého z nároků 2 až 5, **vyznačující se tím, že uvedenou sloučeninou alkalického kovu je uhličitán sodný a tento uhličitán sodný se přidává ke kalcinovaným částicím koksu při teplotě nad 1200 °C.**

9. Způsob podle nároku 8, **vyznačující se tím, že uhličitán sodný se přidává k částicím kalcinovaného koksu ve formě suchého granulovaného prášku.**

10. Způsob podle nároku 8 nebo 9, **vyznačující se tím, že prášek uhličitánu sodného se přidává k uvedeným kalcinovaným částicím koksu při teplotě v rozmezí nad 1200 °C až 1400 °C.**

11. Způsob podle některého z nároků 8 až 10, **vyznačující se tím, že prášek uhličitánu sodného se přidává k částicím kalcinovaného koksu v množství větším než 0,2**

procenta hmotnostního vzhledem k množství částic
kalcinovaného koksu.

12. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že se
částice koksu vedou rotačním kalcinačním zařízením
s výstupním koncem, přičemž se tyto částice zahřívají na
kalcinační teplotu, kalcinované částice koksu se
zpracovávají k inhibování nadouvání kalcinovaného koksu
přidáním uhličitanu sodného ve formě suchého granulovaného
prášku k částicím kalcinovaného koksu v horké zóně napojené
na výstupní konec tohoto kalcinačního zařízení při teplotě
v rozmezí od 1200 °C do 1400 °C, a tyto částice
kalcinovaného koksu a uhličitan sodný se potom udržují na
této teplotě v horké zóně k umožnění zreagování uhličitanu
sodného s uhlíkem a proniknutí produktů reakce do uvedených
částic kalcinovaného koksu a vytvoření usazenin obsahujících
sodík ve hmotě těchto kalcinovaných částic koksu.

13. Způsob podle nároku 12, vyznačující se tím, že
práškovitý uhličitan sodný se přidává ke kalcinovaným
částicím koksu v množství pohybujícímu se v rozmezí od
0,2 % do 2,5 % hmotnostního kalcinovaných částic koksu.

14. Způsob podle nároku 13, vyznačující se tím, že
práškovitý uhličitan sodný se přidává ke kalcinovaným
částicím koksu v množství pohybujícímu se v rozmezí od
0,5 % do 2,5 % hmotnostního kalcinovaných částic koksu.

15. Způsob podle některého z nároků 12 až 14,
vyznačující se tím, že uvedené kalcinované částice koksu
a uhličitan sodný jsou udržovány při uvedené teplotě po dobu
přinejmenším jednu minutu.

16. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že

- ochlazené částice koksu se smíchají s dehtovým pojivem,
- tato směs se zformuje do produktu požadovaného tvaru,
- a takto vytvarovaný produkt se potom vypaluje na teplotu dostatečnou ke zkarbonizování pojiva, čímž se získá uhlíkový produkt.

17. Způsob podle nároku 16, vyznačující se tím, že takto vypálený produkt se zahřívá na dostatečně vysokou teplotu ke grafitizaci tohoto produktu.

18. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že se

- částice ropného koksu kalcinují,
- ke kalcinovaným částicím koksu^u se přidá uhličitan sodný ve formě suchého granulovaného prášku při teplotě v rozmezí od 1200 °C do 1400 °C,

- kalcinované částice koksu a uhličitan sodný se udržují při uvedené teplotě po dobu přinejmenším 30 sekund ke zreagování uhličitanu sodného s uhlíkem a k proniknutí produktu reakce do částic kalcinovaného koksu a vytvoření usazenin obsahujících sodík ve hmotě těchto kalcinovaných částic koksu,

- takto zpracované částice kalcinovaného koksu se ochladí,

- ochlazené kalcinované částice koksu se smísí s dehtovým pojivem,

- takto získaná směs se zformuje do požadovaného tvaru elektrody,

- a tato vytvarovaná elektroda se vypaluje ke zkarbonizování pojiva.

19. Způsob podle nároku 18, vyznačující se tím, že takto vytvarovaná elektroda se potom zahřívá na teplotu 2800 °C ke grafitizaci této elektrody.

20. Uhlíkaté plnivo pro použití při výrobě uhlíkových elektrod, vyznačující se tím, že obsahuje diskrétní částice ropného koksu bez obsahu pojiva, tyto částice mají ve své hmotě distribuovány činidlo inhibující nadouvání, přičemž uvedené činidlo inhibující nadouvání zahrnuje usazeniny obsahující sodík nebo draslík distribuované ve hmotě těchto částic, a průměrné množství inhibitoru v částicích ropného koksu je větší než 0,15 procent hmotnostních a uvedené činidlo inhibující nadouvání zreagovalo s těmito částicemi ropného koksu při teplotě v rozmezí od 1200 °C do 1400 °C.

21. Uhlíkaté plnivo podle nároku 20, vyznačující se tím, že uvedeným inhibičním činidlem jsou usazeniny obsahující sodík.

22. Uhlíkaté plnivo podle nároku 20, vyznačující se tím, že uvedeným inhibičním činidlem jsou usazeniny obsahující draslík..

23. Uhlíkaté plnivo podle některého z nároků 20 až 22, vyznačující se tím, že obsah síry je větší než 0,7 procenta hmotnostního.

24. Zařízení pro zpracovávání surových částic ropného koksu podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že je tvořeno kombinací :

- protáhlé válcové kalcinační pece (10) se vstupním koncem (12) a výstupním koncem (14),
- vstupní komory (16) a výstupní komory (20), přičemž

kalcinační pec má svůj vstupní konec (12) připojený otočně uvnitř výstupní komory (20),

- protaženého válcového chladiče (36), který má vstupní konec (38) a výstupní konec (40),

- prostředků definujících retenční komoru (22) spojenou s výstupní komorou (20) pro shromažďování částic kalcinovaného koksu (24) při jejich výstupu z výstupního konce (14) kalcinační pece (10),

- prostředků definujících horkou zónu (44), které jsou spojeny s retenční komorou (22) a se vstupním koncem (38) chladiče (36),

- násypky a trubkového nástavce (50, 52) pro zavádění suchého granulovaného inhibitoru nadouvání (48) do retenční komory (22) v kontaktu s kalcinovanými částicemi koksu (24), a

- výstupní komory (42) pro odvádění koksu a pro shromažďování ochlazených kalcinovaných částic koksu na výstupním konci chladiče (36), přičemž chladič (36) má svůj vstupní konec (38) připojený otočně v retenční nádobě (22) a jeho výstupní konec (40) je připojen otočně ve výstupní komoře (42) pro odvádění koksu.

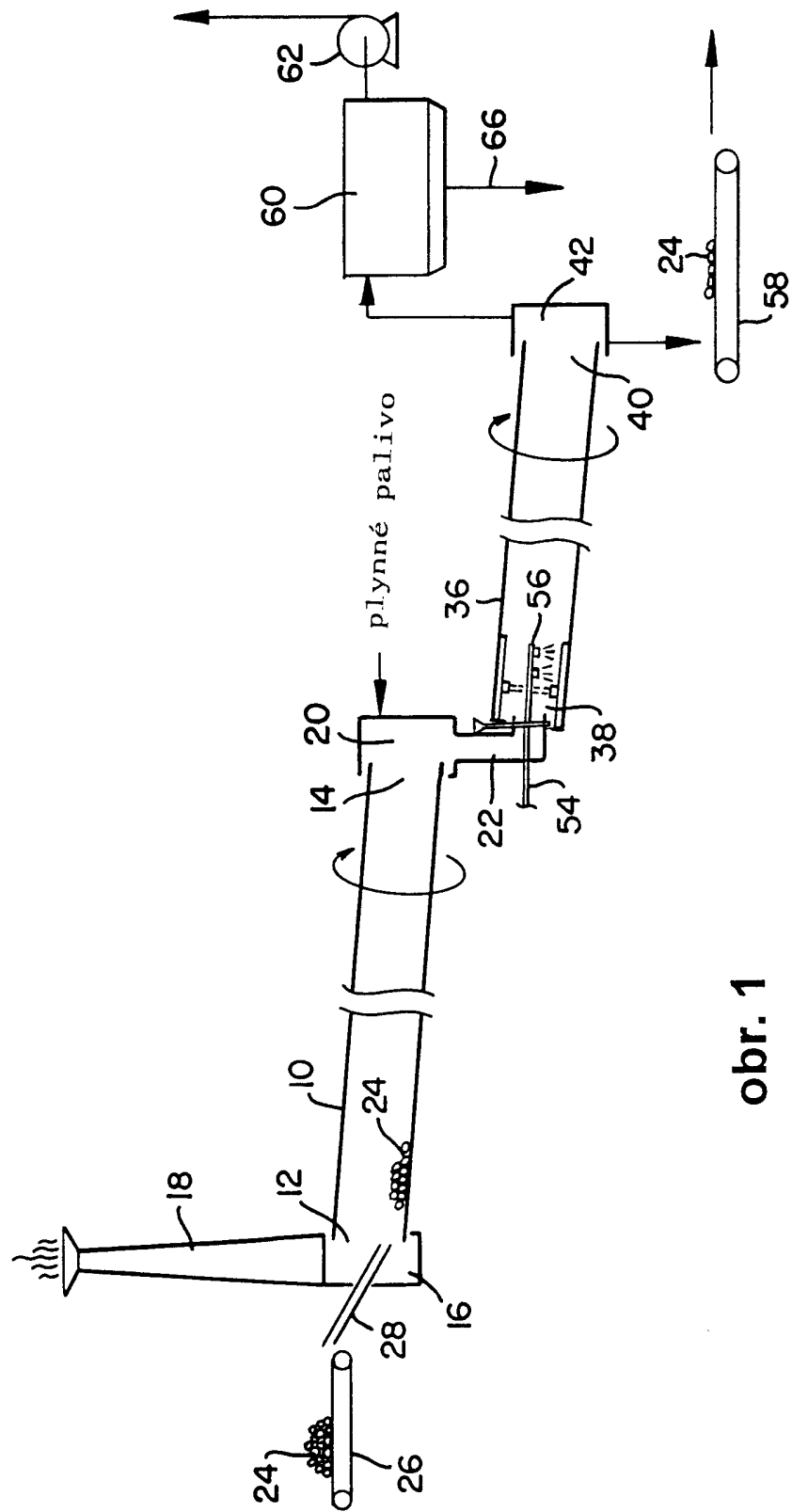
25. Zařízení podle nároku 24, vyznačující se tím, že uvedenou retenční komorou (22) je slínkový box umístěný pod odváděcí komorou (20), přičemž má výstupní otvor a horká zóna (44) je zařazena v prostoru vstupního konce chladiče (36).

26. Zařízení podle nároku 25, vyznačující se tím, že horká zóna (44) je tvořena žáruvzdorným kruhovým prstencem umístěným v prostoru vstupního konce chladiče (36) a v odstupu předem stanovené vzdálenosti od výstupního konce (32) slínkového boxu.

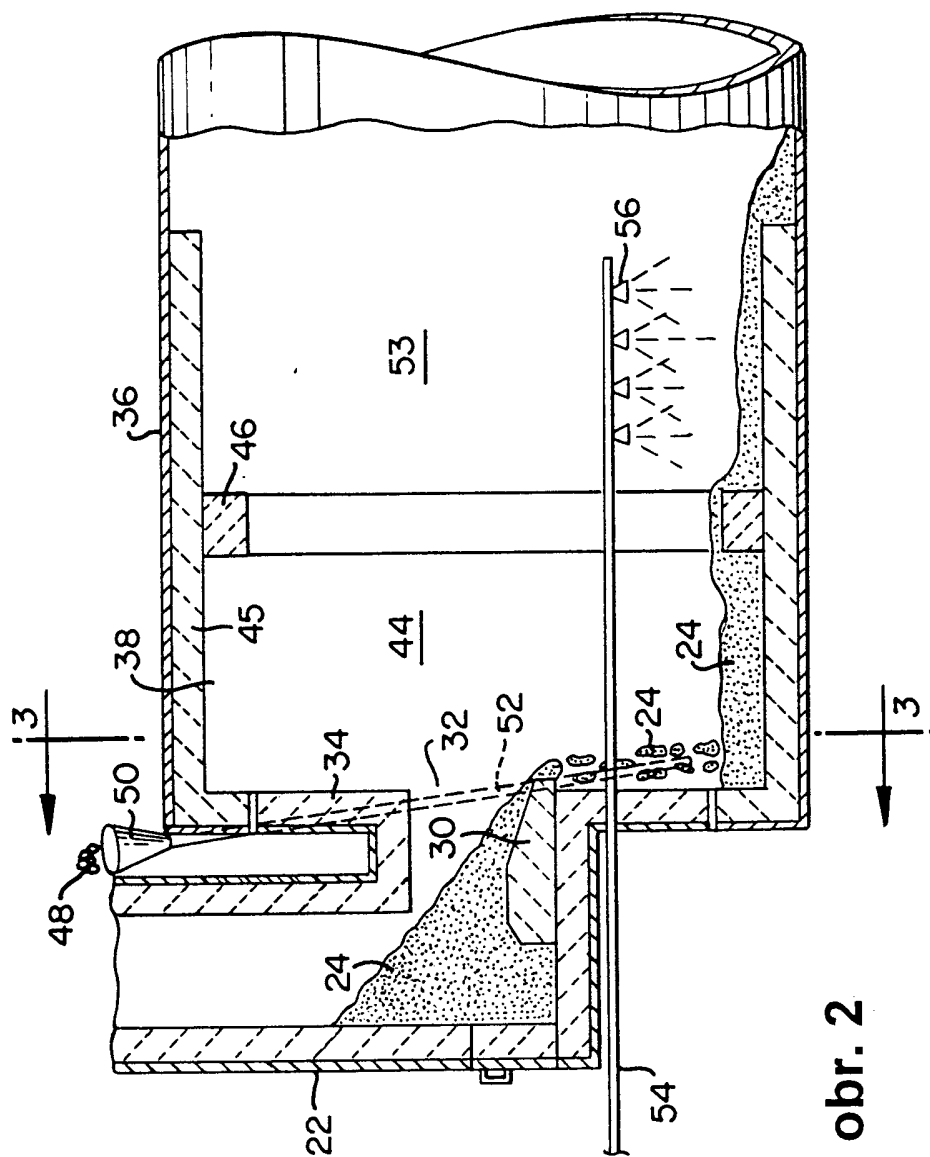
27. Zařízení podle některého z nároků 24 až 26, vyznačující se tím, že retenční komora (22) má umístěnou horkou zónu (44) ve zvláštní reakční nádobě (68) umístěné pod odváděcí komorou (20).

Zastupuje : —

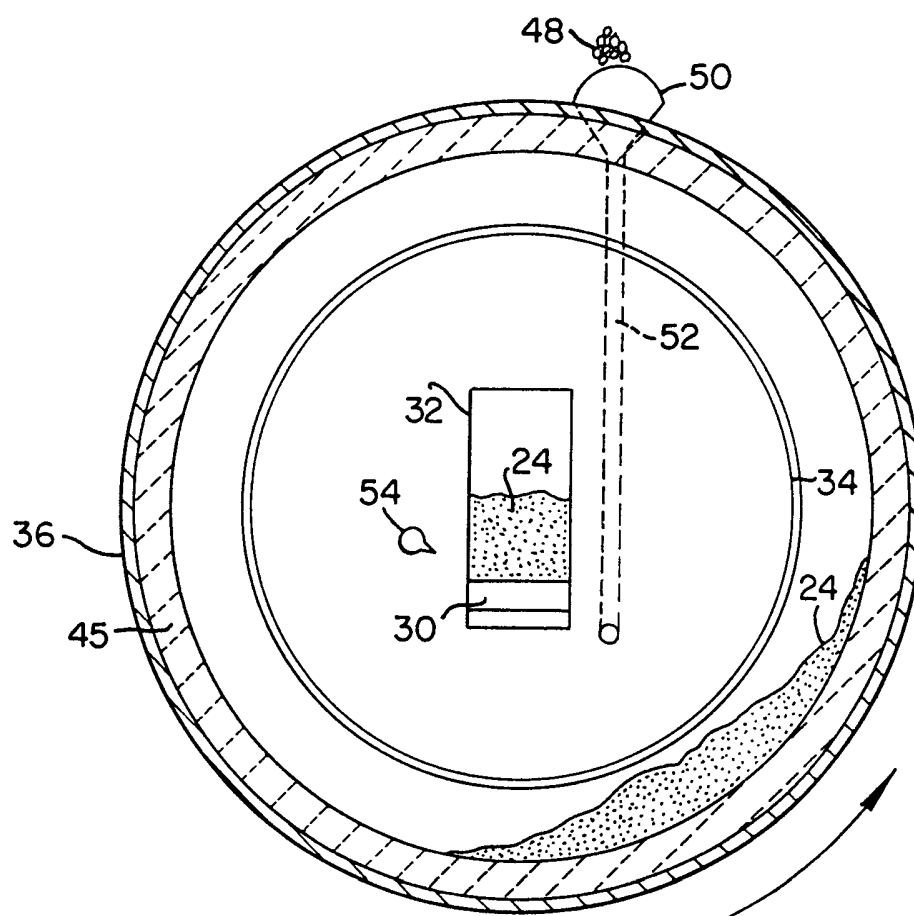
Dr. Miloš Všecká —



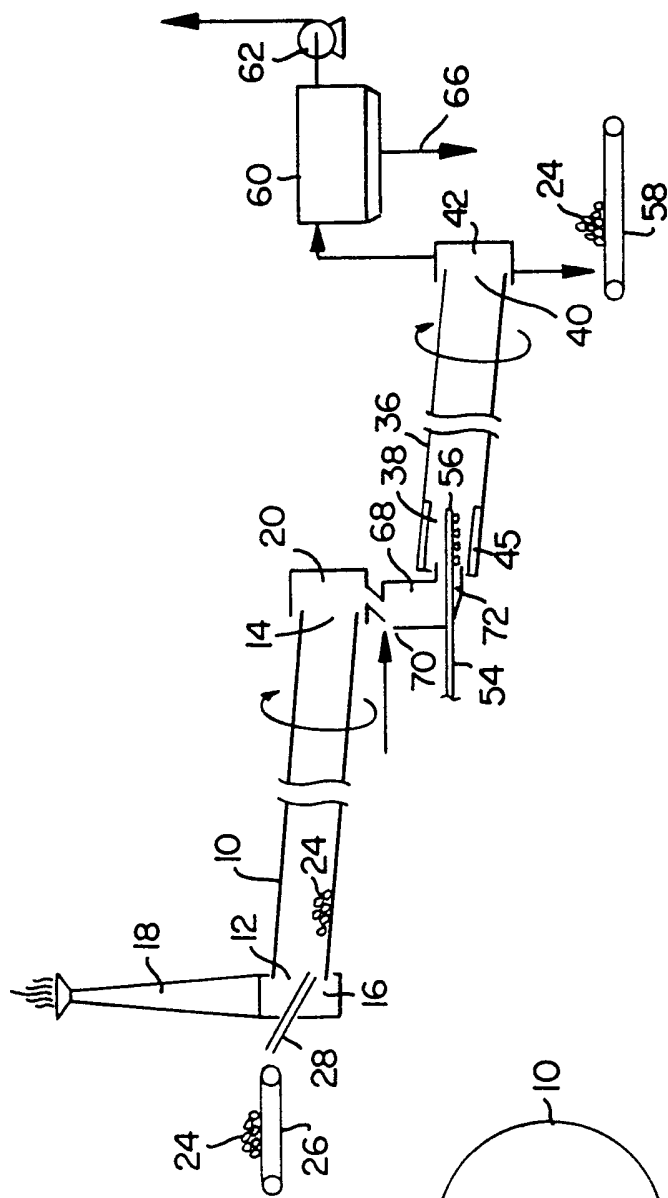
obr. 1



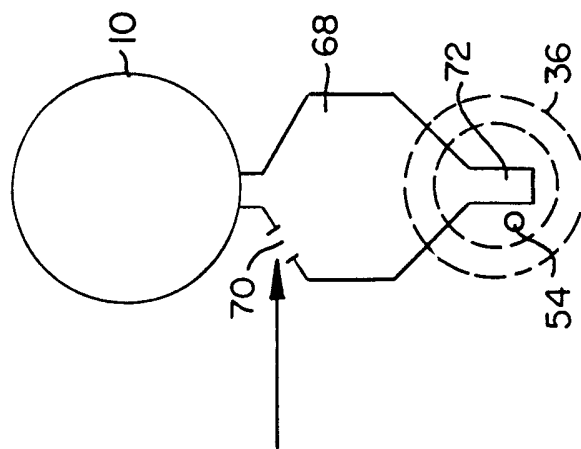
obr. 2



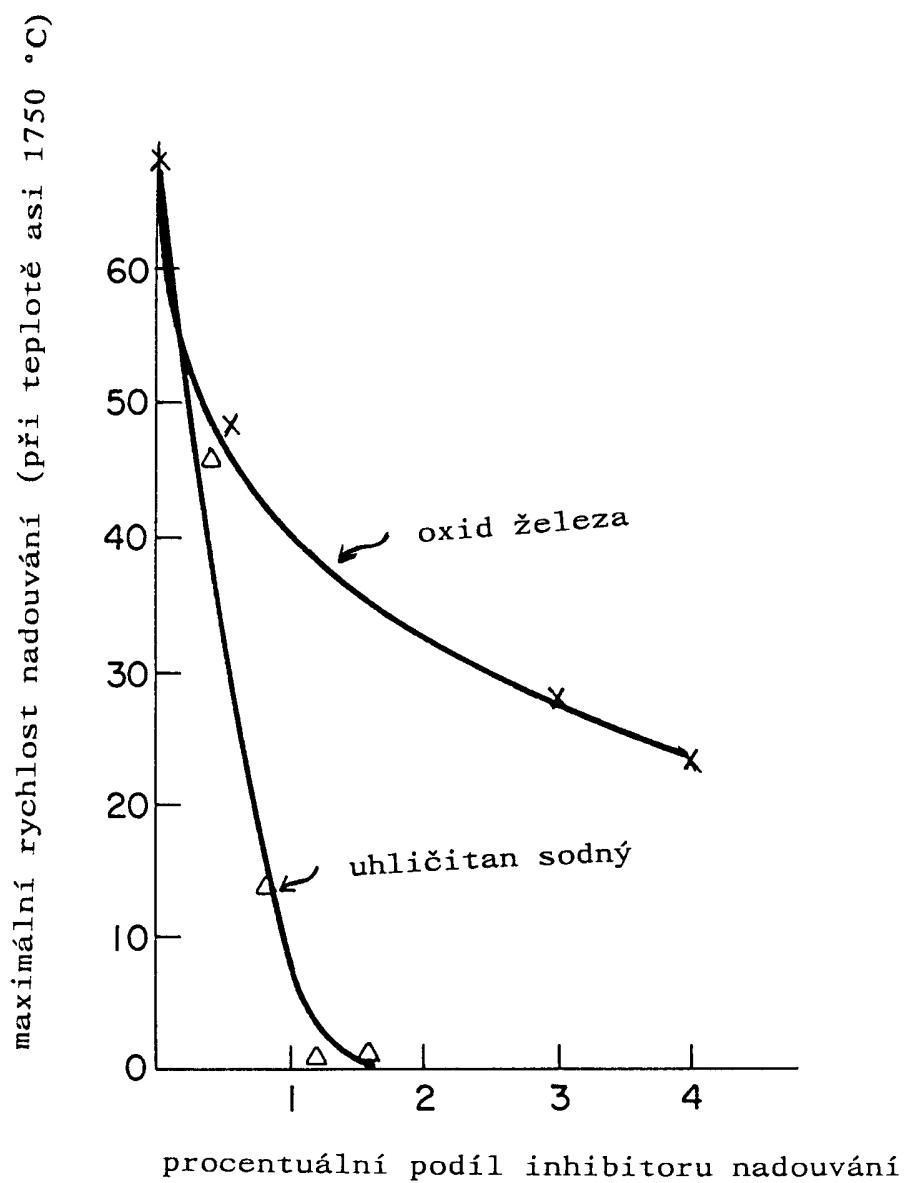
obr.3



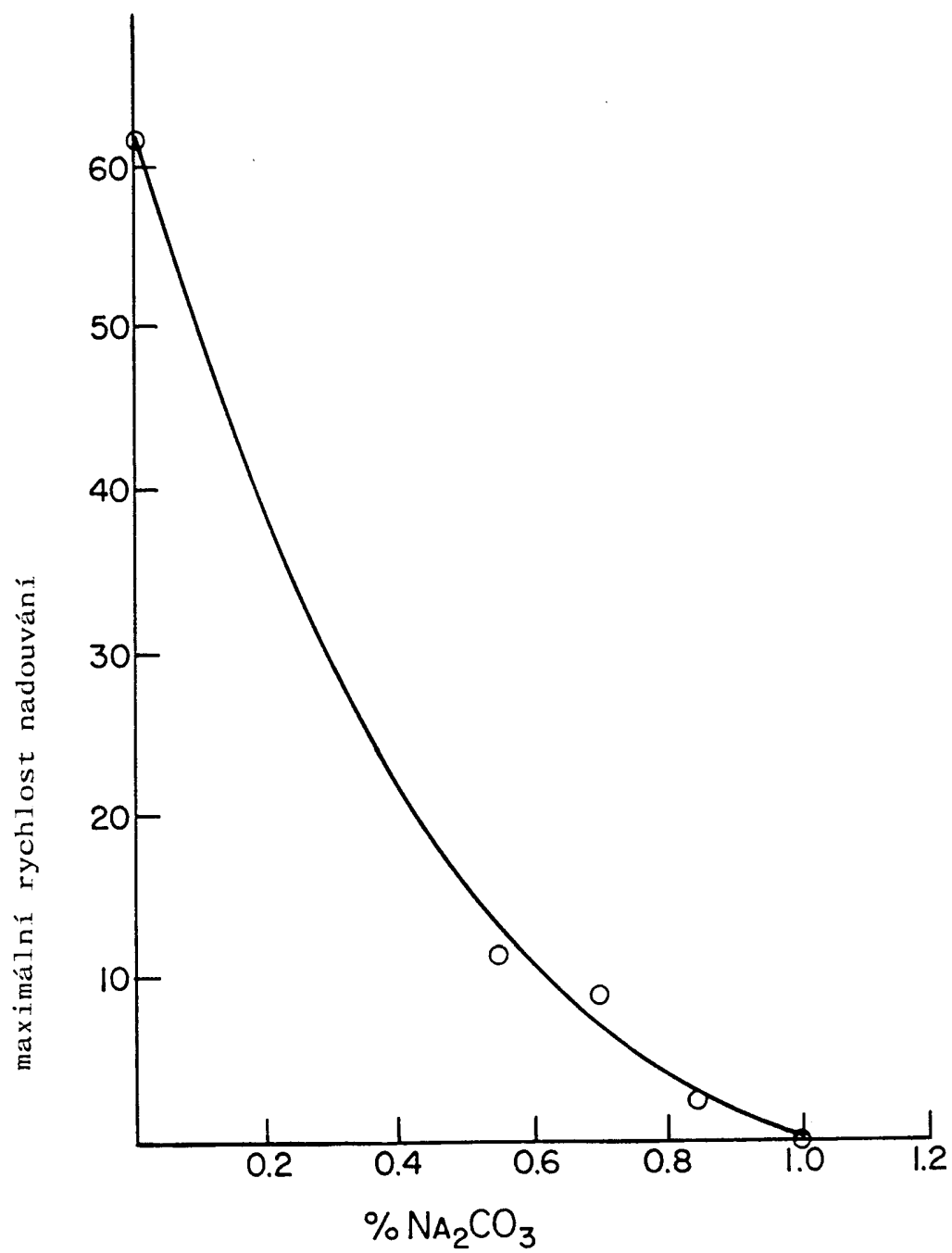
obr. 4



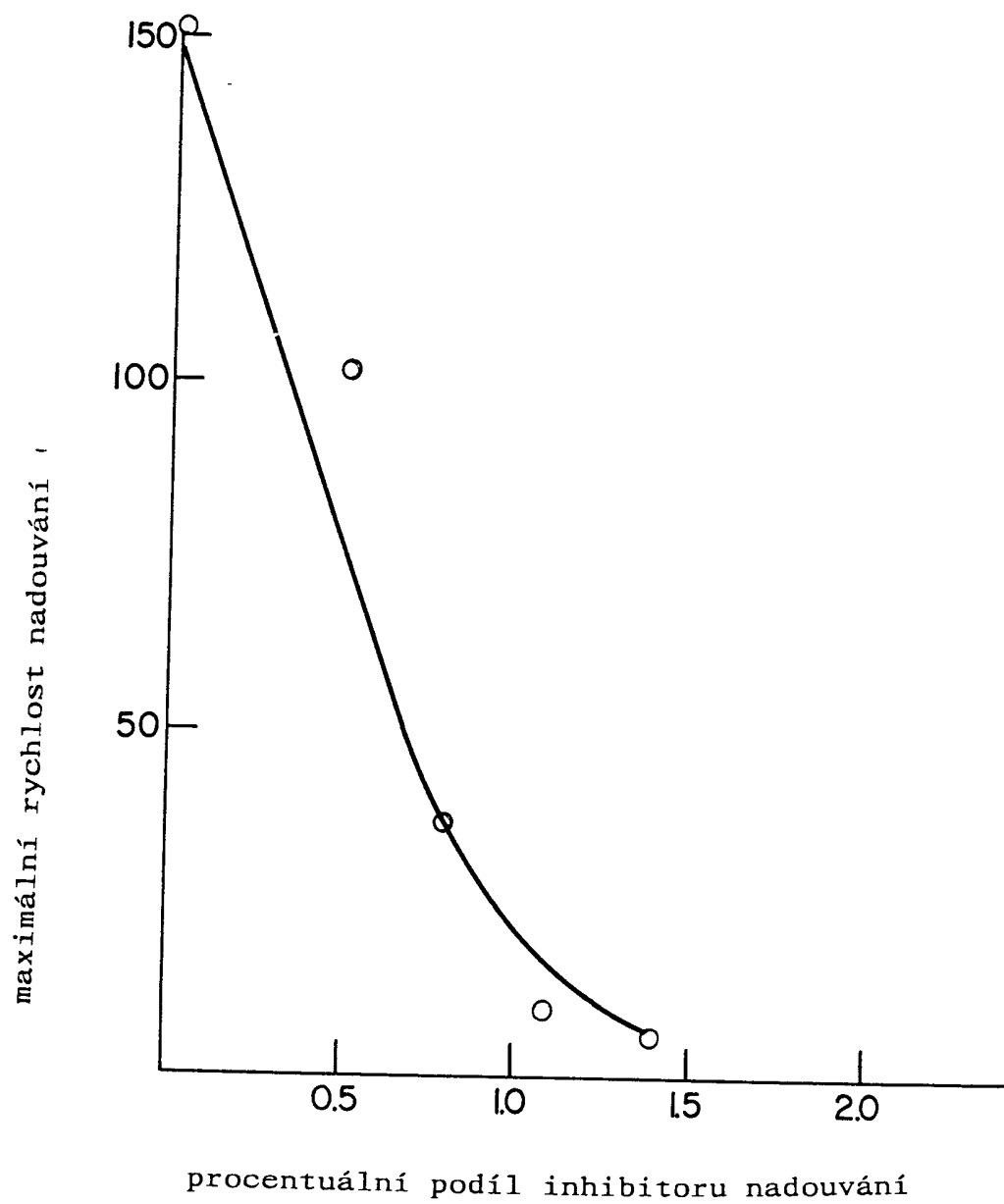
obr. 5



obr. 6

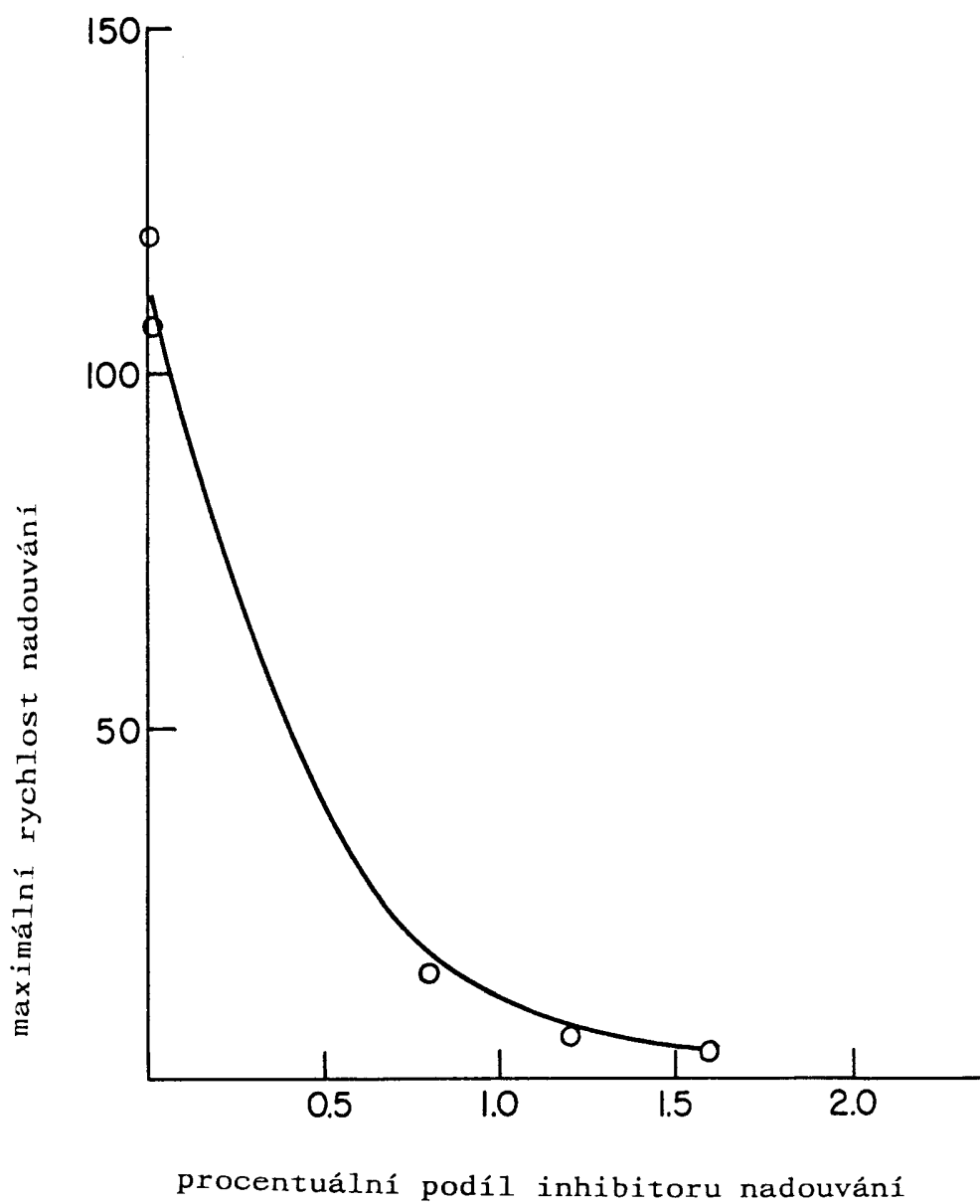


obr. 7



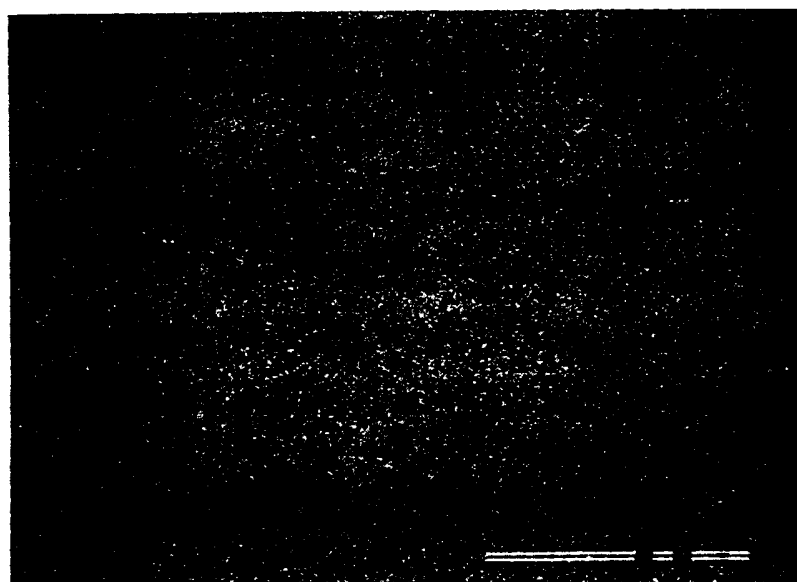
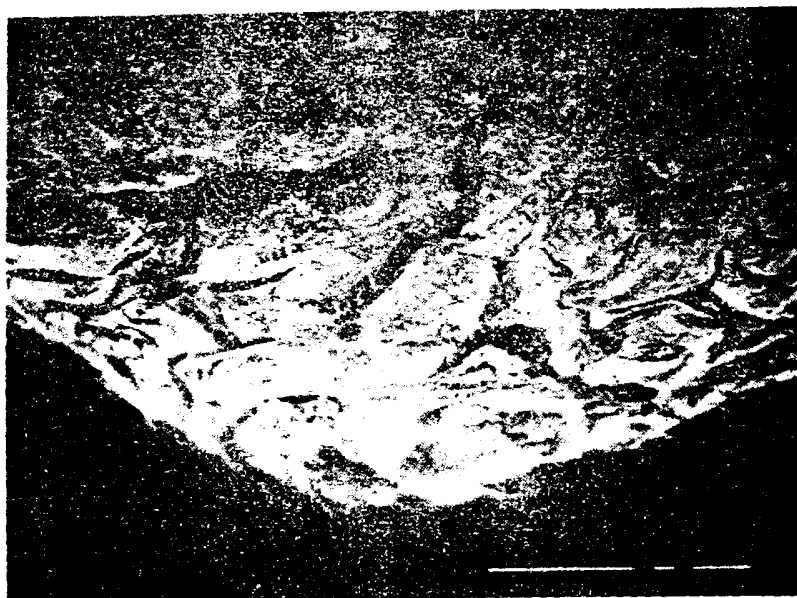
obr. 8

124

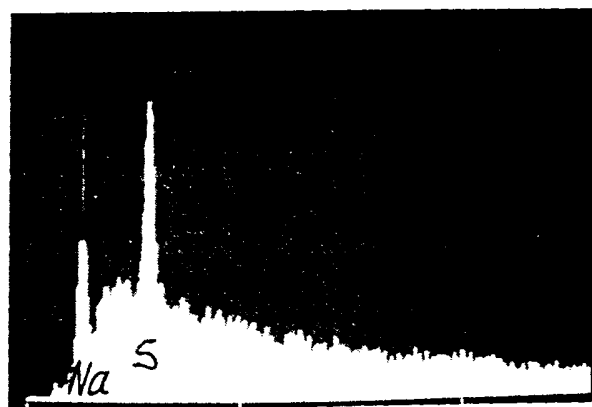


obr. 9

obr. 10a



obr. 10b

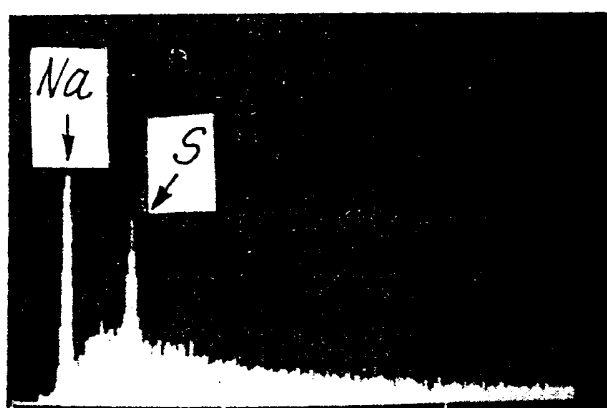


00

04

08

obr. 10c



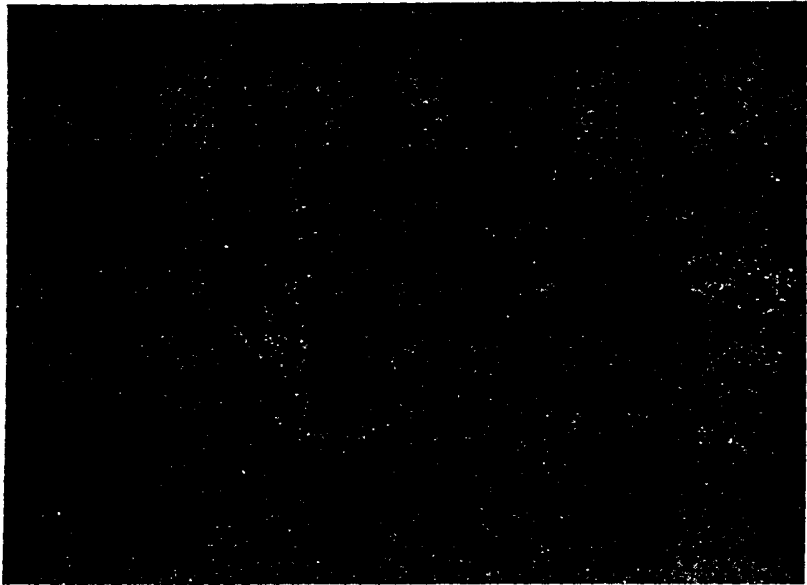
00

04

08

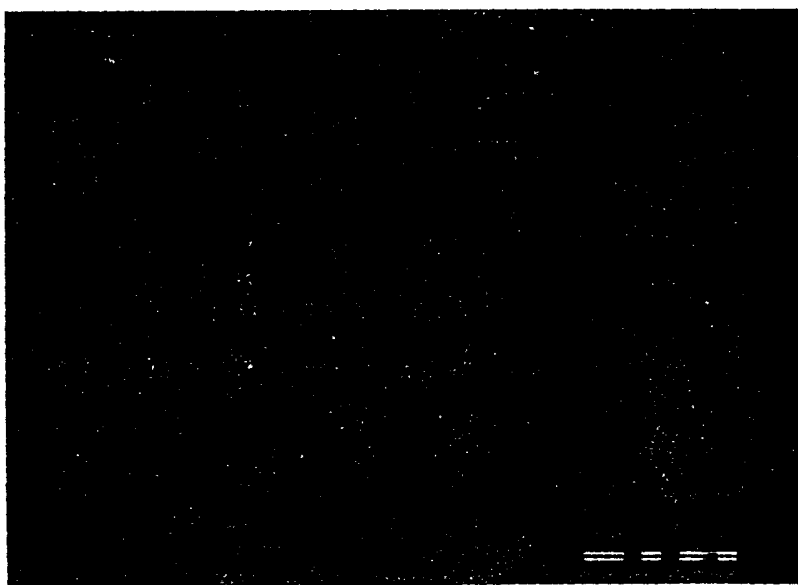
obr. 11c

obr. 11a



obr. 11b

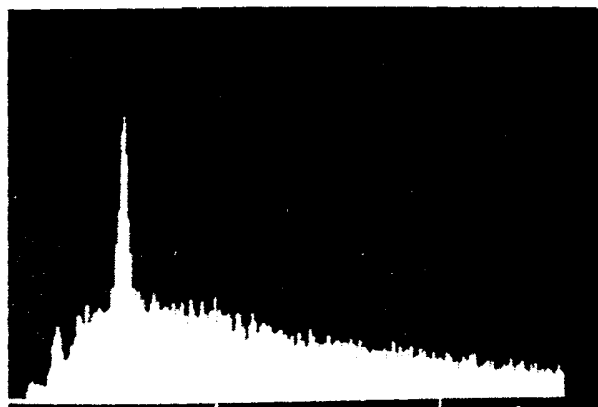
obr. 12a



obr. 12b

4524-87

9-12-97

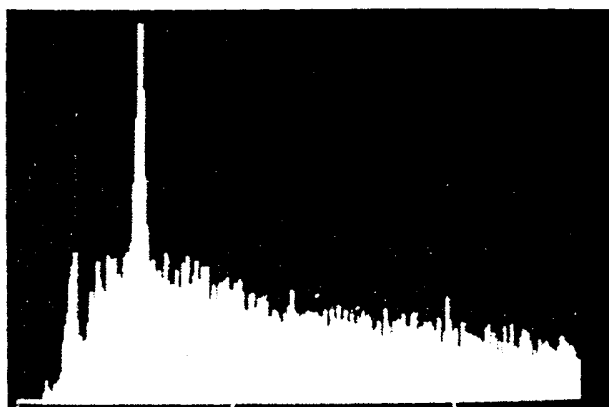


00

04

08

obr. 12c



00

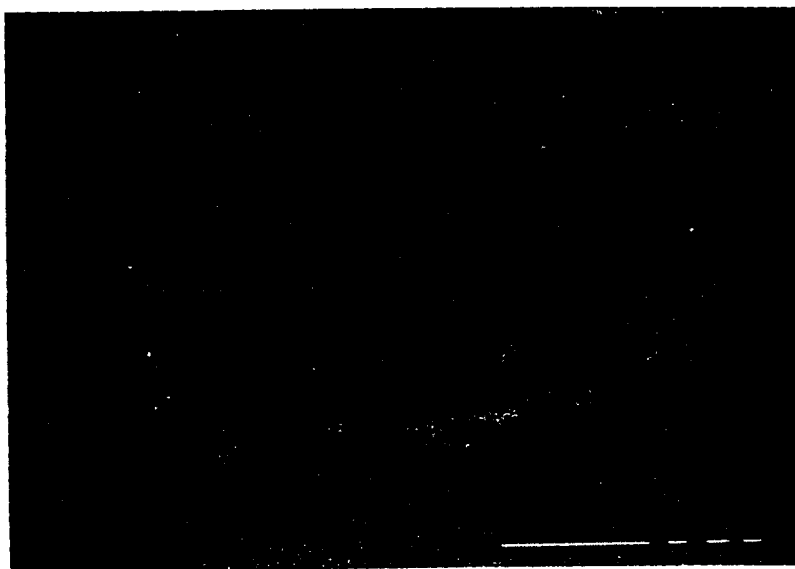
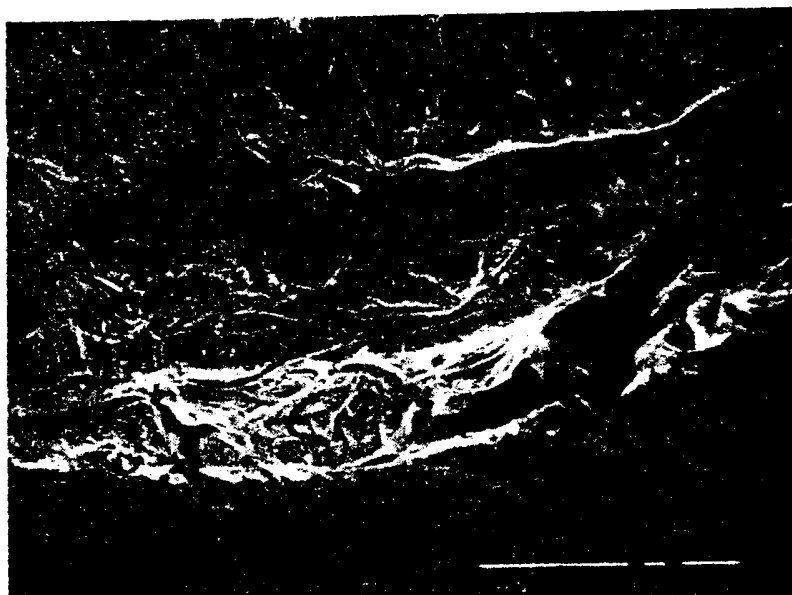
04

08

obr. 13c

0.12.97

obr. 13a



obr. 13b

20.12.17

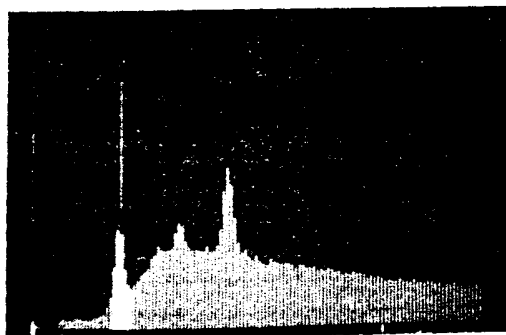


obr. 14a



obr. 14b

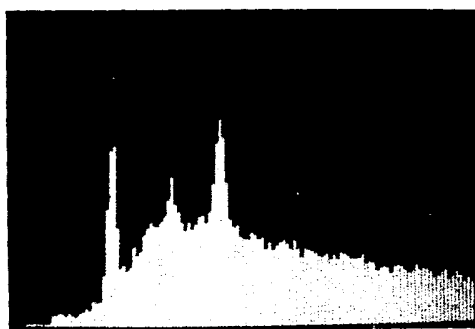
0.12-0.13



00

04

obr. 15c



00

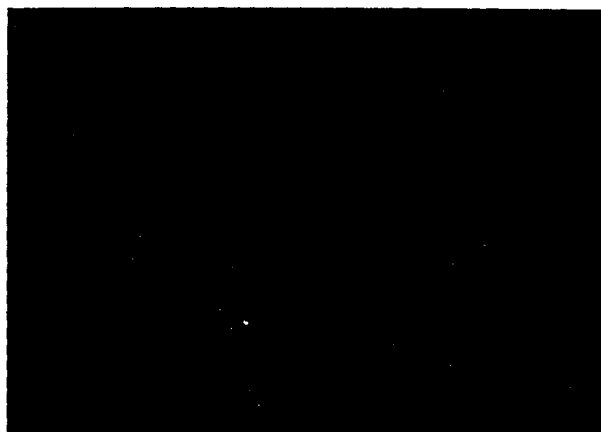
04

obr. 14c

29.12.97



obr. 15a



obr. 15b