



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 496 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 10 B 55/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 10 B / 340 667 3 (22) 15.05.90 (44) 02.10.91

(71) siehe (73)
(72) Göhler, Wolfgang, Dr.-Ing.; Mothes, Joachim, Dipl.-Chem., DE
(73) VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, O - 7202 Böhlen, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Elektrodenkoks

(55) Elektrodenkoks; Braunkohlenteerpech; hocharomatische Pyrolyseöle; destruktive Destillation;
Druck-/Wärmebehandlung; hochbelastbare Graphitelektroden

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Elektrodenkoks durch gemeinsame
Verarbeitung von Braunkohlenhochtemperaturteer und hocharomatischen Pyrolyseölen. Erfindungsgemäß werden 40
bis 60 Teile kreosotreicher Braunkohlenteer und 60 bis 40 Teile hocharomatisches Pyrolyseöl einzeln oder im Gemisch
bei Drücken zwischen 0,5 und 3,5 MPa und einer Temperatur zwischen 680 und 735 K 0,25 bis 2 Stunden einer
Druck-/Wärmebehandlung unterzogen und das dabei entstehende Pech im Druckbereich 0 bis 1 MPa und bei
Temperaturen von 700 bis 763 K verkocht.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Elektrodenkoks für hochbelastbare Graphitelektroden aus Braunkohlenteer und hocharomatischem Pyrolyseöl, **gekennzeichnet dadurch**, daß 40 bis 60 Teile kreosotreicher Braunkohlenteer und 60 bis 40 Teile hocharomatisches Pyrolyseöl einzeln oder im Gemisch bei Drücken zwischen 0,5 und 3,5 MPa und einer Temperatur zwischen 680 und 735 K 0,25 bis 2 Stunden einer Druck-/Wärmebehandlung unterzogen und das dabei entstehende Pech im Druckbereich 0 bis 1 MPa und bei Temperaturen von 700 bis 763 K verkocht wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Elektrodenkoks aus einheimischen Rohstoffen. Dieser Koks eignet sich wegen seiner qualitativen Eigenschaften bevorzugt zur Herstellung von hoch- und höchstbelastbaren Graphitelektroden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die Herstellung von hoch- und höchstbelastbaren Graphitelektroden ist der Einsatz von Elektrodenkoks mit bestimmten Eigenschaften erforderlich.

Zu diesen Eigenschaften gehören z. B. ein niedriger Wärmeausdehnungskoeffizient, eine hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit, eine gute Graphitierbarkeit, Nadelstruktur sowie hohe optische Anisotropie, hohe Dichte, niedriger Asche- und Schwefelgehalt.

Diese Qualitätsmerkmale werden durch die Auswahl geeigneter Rohstoffe und die Anwendung bestimmter Verfahren erreicht. Es ist Stand der Technik, daß neben erdöl- und steinkohlestämmigen flüssigen Kohlenwasserstoffen auch Braunkohlenteere oder Braunkohlenteerprodukte zur Herstellung von Elektrodenkoks eingesetzt werden.

So z. B. wird aus Hochtemperaturteeren ostelbischer Braunkohlen (kreosotreicher Braunkohlenteer) (1) durch direkte Destillation in Blasen Elektrodenkoks hergestellt. Dieser Koks kann wegen seiner überwiegend mosaikartigen Gefügestruktur vorwiegend nur zur Gewinnung von Aluminium, insbesondere für Leitaluminium, verwendet werden.

Weiter ist bekannt, daß aus Braunkohlenschwelteer (2) über den Weg der destruktiven Destillation und nachfolgender Verkokung des gewonnenen Weichpeches ein Elektrodenkoks erzeugt wird, der wegen seines höheren Anteiles an lamellarer Gefügestruktur Eingang zur Herstellung von Graphitelektroden für den Normallastbereich findet.

Die gemeinsame destruktive Destillation von Braunkohlenhochtemperaturteer und Braunkohlenschwelteer im Mischungsverhältnis 1:1 und nachfolgender Verkokung des Weichpeches (3) führt zu einem Elektrodenkoks, dessen Gefügestruktur zwischen den Elektrodenkoksen aus den einzelnen Rohstoffen liegt und sich wegen der Höhe seines mosaikartigen Anteils im Gefüge auch für die Gewinnung von Aluminium eignet.

In der nachfolgenden Tabelle werden diese Aussagen mit Ergebnissen zur Qualitätsbewertung dieser Elektrodenkoks belegt:

Verkokungsrohstoff	(1)	(2)	(3)
durchschnittlicher Anteil feiner Mosaikstruktur			
3 (%)	44,2	30,8	39,5

In der DE-OS 2084695 wird ein Verfahren beschrieben, in dem aus Steinkohlenteerpech durch Mischung mit hocharomatischen, ungesättigte Verbindungen enthaltenen Rückstandsölen einer Olefingewinnungsanlage die chinolinunlöslichen Bestandteile gefällt und abgetrennt werden.

Der so behandelte Rohstoff liefert nach seiner Verkokung einen leicht graphitierbaren Koks mit niedrigem Schwefel- und Vanadiumgehalt.

Nachteilig ist, daß der Aufwand für das Fällen und Abtrennen des Chinolinunlöslichen hoch ist.

Die Herstellung eines hocharomatischen Peches auf Erdölbasis wird in der DE-OS 2215432 beschrieben, wobei in die Rohstoffbasis Erdöl-Destillationsrückstände sowie Rückstände aus thermischen Crackreaktionen einbezogen werden. Trotz Anwendung von Druck, Temperatur und Verweilzeit gelingt es nicht, solche Pech zu erzeugen, die für die Herstellung von hochwertigem Elektrodenkoks eingesetzt, sondern nur als Bindemittel für die Gewinnung eines Hochofen- bzw. Gießereikokes verwendet werden können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Elektrodenkoks, der sich durch hohe optische Anisotropie, hohe Reindichte sowie niedrigen Asche- und Schwefelgehalt auszeichnet und sich dadurch zur Herstellung von hochbelastbaren bzw. höchstbelastbaren Graphitelektroden eignet, vorzuschlagen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus Braunkohlenhochtemperaturteeren im Gemisch mit Rückstandsölen der Olefinerzeugung, sogenannten Pyrolyseölen, Koks mit solcher Qualität zu gewinnen, die eingesetzt werden können zur Produktion von hochbelastbaren bzw. höchstbelastbaren Graphitelektroden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß 40 bis 60 Teile kreosotreicher Braunkohlenteer und 60 bis 40 Teile hocharomatisches Pyrolyseöl einzeln oder im Gemisch bei Drücken zwischen 0,5 und 3,5 MPa und einer Temperatur zwischen 680 und 735 K 0,25 bis 2 Stunden einer Druck-Wärmebehandlung unterzogen und das dabei entstehende Pech im Druckbereich 0 bis 1 MPa und bei Temperaturen von 700 bis 763 K verkocht wird.

Es ist auch möglich, getrennt hergestellte Pechе aus Braunkohlenhochtemperaturteer einerseits und aus hocharomatischem Pyrolyseöl andererseits unmittelbar vor der Verkokungsstufe zu vereinigen und gemeinsam zu verkoken. In diesem Fall wird die Druck-/Wärmebehandlung des Braunkohlenhochtemperaturteeres bei 0,5 bis 3,5 MPa und 680 bis 735 K bei 0,25 bis 2 h durchgeführt.

Die separate Druck-/Wärmebehandlung des hocharomatischen Pyrolyseöls erfolgt ebenfalls 0,25 bis 2 Stunden im Druckbereich von 0,5 bis 3,5 MPa und im Temperaturbereich von 553 bis 703 K, wobei eine bis 533 K siedende Fraktion für die Gewinnung von Naphthalin bzw. Ruß abgetrennt werden kann.

Das entstehende Pech bzw. Pechgemisch wird danach nach bekannten Verkokungsverfahren und unter Anwendung bekannter Verfahrensparameter verkocht.

Die Qualitätserhöhung liegt bei Koks aus dem Rohstoffgemisch Braunkohlenhochtemperaturteer/Pyrolyseöl vor allem in einer verbesserten Struktur und Erniedrigung des Schwefel- und Aschegehaltes. Dabei kann bei Einsatz eines solchen Rohstoffgemisches der erzeugte Koks nicht nur für die Herstellung von Aluminium, sondern auch für die Gewinnung hoch- und höchstbelastbarer Graphitelektroden verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet, auch Braunkohlenteere mit einem höheren Schwefelgehalt für die Herstellung von Elektrodenkoks zu erschließen.

Ausführungsbeispiel

An Hand des folgenden Beispiels wird das erfindungsgemäße Verfahren näher dargestellt:

Braunkohlenhochtemperaturteer (A) sowie hocharomatisches Pyrolyseöl (B) wurden 2 Stunden einer Druck-/Wärmebehandlung bei 573 K und 0,8 MPa ausgesetzt. Nach dieser Behandlung erfolgte die Verkokung durch Aufheizung auf 753 K bei einem Druck von 0,8 MPa und einer Zeitdauer von 2 Stunden.

Unter gleichen Bedingungen wurde ein Gemisch (C) aus 50 Teilen (A) und 50 Teilen (B) druck-/wärmebehandelt und verkocht. Die jeweils ermittelte Koksausbeute, die Gehalte an Schwefel und Asche sowie die Reindichte der Koksе und deren linearen und wirbeligen Anteile an Faserstruktur sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Verkokungsrohstoff	A	B	C
Koksausbeute (g Koks/100 g Einsatzrohstoff in die Druck-/Wärmebehandlung, bezogen auf frei von flüchtigen Bestandteilen)	18,2	35,5	28,0
Schwefel (g/100 g Koks)	0,29	0,03	0,18
Asche (g/100 g Koks)	0,20	0,06	0,13
Reindichte (kalz., g/cm ³)	2,10	2,13	2,12
durchschnittlicher Anteil linearer und wirbeliger Faserstruktur (%)	33,5	58,6	47,5
durchschnittlicher Anteil feiner Mosaikstruktur < 30 µm (%)	50,7	21,7	29,3