

Warszawa, 6 maja 1935 r.

URZĄD PATENTOWY

C106 47/28



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 21288.

Kl. 10 a, 22/07.

Heinrich Koppers Aktiengesellschaft  
(Essen, Niemcy).

### Sposób wytwarzania koksu w średnich temperaturach.

Zgłoszono 14 marca 1933 r.

Udzielono 27 marca 1935 r.

Pierwszeństwo: 14 marca 1932 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania łatwopalnego koksu w średnich temperaturach koksowania, a zwłaszcza tego rodzaju koksowania w średnich temperaturach, podczas którego węgiel, podlegający koksowaniu, jest w stanie spoczynku.

Koksowanie w średnich temperaturach oznacza tu koksowanie węgla w temperaturach, zawartych między 600 a 700°C, według zasad, zaproponowanych przez J. Roberts'a w czasopiśmie „Transactions of the institution of mining engineers” tom 62 część 1 str. 9 — 32.

Przeciwieństwem do koksowania tego rodzaju jest koksowanie w wysokich temperaturach, odbywające się w temperaturze powyżej 750°C, oraz koksowanie w niskich temperaturach, odbywające się w temperaturach niższych od 600°C.

Jak wiadomo podczas koksowania węgla w temperaturach niższych od 550°C otrzymuje się koks stosunkowo bogaty w składniki lotne i łatwo palny, który, w przeciwieństwie do koksu, wytwarzanego w wyższych temperaturach i mniej lub bardziej zgrafitowanego, może być używany w dowolnych paleniskach, przeznaczonych naogół do spalania węgla. W porównaniu z węglem koks, otrzymany w temperaturach niższych od 750°C, posiada tę ważną zaletę, że spala się praktycznie bez dymu, ponieważ nie zawiera składników lotnych. Łatwo spalający się koks jest więc skutecznym środkiem przeciwko przykreemu zadymaniu okolic, zwłaszcza okolic ośrodków przemysłowych.

Poza ten koks, łatwo spalający się i łatwo podlegający reakcjom chemicznym, posiada w hutnictwie wielkie znaczenie.

Podczas wyrobu łatwopalnego koksu można postępować według dwóch różnych zasad, które różnią się głównie wysokością stosowanej temperatury końcowej oraz rodzajem i składem otrzymywanych przytem produktów destylacji, jak również materiałami, z których jest wykonana komora do koksovania.

Destylując węgiel na sucho w temperaturach niższych od  $600^{\circ}$ , to jest poddając węgiel tak zwanemu koksovaniu w niskich temperaturach, otrzymuje się obok gazu również smołę, która zawiera wiele kwaśnych składników, jak fenol, krezol i podobne związki. Natomiast smoła, otrzymywana podczas destylacji węgla w zakresie temperatur  $600 - 750^{\circ}\text{C}$ , to jest przy tak zwanym koksovaniu w średnich temperaturach, zawiera znacznie mniej składników kwaśnych, których zwykle nie bywa więcej niż w smole, otrzymywanej podczas koksovania w wysokich temperaturach.

Jak wiadomo stosowanie smoły, zawierającej dużo fenolu i krezolu, nastęrcza duże trudności. Smoły takiej nie można używać jako paliwa do silników Diesela lub do podobnych maszyn. Poza tem smoła, zawierająca dużo fenolu, ma skłonności do gęstnienia, wskutek łatwej polimeryzacji fenolu, tak iż w pewnych okolicznościach smoła zamienia się całkowicie na masę o konsystencji gumy lub żywicy, co bardzo utrudnia dalszą jej obróbkę.

Inna niedogodność koksovania w niskich temperaturach polega na tem, że należy stosować naczynia destylacyjne z żelaza, a przede wszystkim z tak zwanego żelaza ogniotrwałego, ponieważ w takich temperaturach koksovania przepływ ciepła przez materiał ceramiczny, np. przez cegły szamotowe, jest zbyt słaby. Wszystkie znane dotychczas tak zwane ogniotrwałe metale lub stopy metalowe nie wytrzymują jednak ciągłego ogrzewania do temperatur około  $550 - 600^{\circ}\text{C}$ . W wyższych temperaturach wszystkie reakcje nagryzania (korozji)

przebiegają, jak wiadomo, bardzo gwałtownie. Wskutek tego zbiorniki, służące jako retorty koksoownicze, ulegają bardzo silnemu zużyciu. Nie można również wykonywać z ogniotrwałych metali lub stopów retort koksoowniczych takich wymiarów, jak np. znane piece koksoownicze w przemyśle koksoowniczym lub gazowym. Koksovanie w niskich temperaturach powinno się odbywać w stosunkowo małych jednostkach, których koszt wyrobu i eksploatacji jest stosunkowo znaczny, a wydajność stosunkowo mała.

Poza tem, jako wadę koksovania w niskich temperaturach, należy nadmienić, że otrzymany przytem koks nie zawsze posiada dostateczną wytrzymałość, zwłaszcza wtedy, gdy koksovanie z jakichkolwiek przyczyn odbywa się w temperaturach niższych od około  $580^{\circ}$ . Koks, otrzymany w niskich temperaturach, jest przeważnie bardzo kruchy, a podczas przewozu i przeładowywania wytwarzają się z niego wielkie ilości bezwartościowego miału.

Z tych wszystkich powodów koksovanie w niskich temperaturach nie daje się stosować w przemyśle na większą skalę, pomimo licznych prób i sposobów, opracowanych niekiedy z wielkim nakładem środków.

Wobec tego staje się rzeczą łatwo zrozumiałą, że oddawna zwracano zainteresowanie ku koksovaniu w temperaturach średnich, to jest od  $600$  do  $750^{\circ}\text{C}$ , nie osiągnięto jednak dotychczas wyników o większym znaczeniu praktycznym. Przyczyną powyższego jest przede wszystkim to, że przepływ ciepła, odpowiadający temperaturom koksovania, przez ścianki komór koksoowniczych, wykonanych z ogniotrwałego materiału ceramicznego, oraz przez masę węgla, podlegającą koksovaniu, jest tak mały, iż koksovanie w średnich temperaturach w piecach koksoowniczych o zwykłej budowie, np. w poziomych piecach komorowych, wymaga niepomierne długiego czasu. Wskutek tego sprawność znanych dotychczas urządzeń i sposobów koksovania w

niskich temperaturach jest bardzo mała.

W celu polepszenia sprawności koksovania węgla w średnich temperaturach proponowano wykonywać je w zwykłych poziomych piecach komorowych, których ścianki od wewnątrz są utrzymywane w wyższej temperaturze niż jest to potrzebne do koksovania w średnich temperaturach, przyczem koks, wytworzony w tych komorach, należy usunąć z nich wtedy, gdy temperatura w środku pieca koksowniczego dojdzie do 600°. W ten sposób rzeczywiście można osiągnąć zwiększenie sprawności urządzenia koksowniczego, jednakże otrzymany koks ma tę wadę, że nie jest jednolity i nie wykazuje jednakowej zdolności do reakcyj chemicznych. Zewnętrzne części masy koksu odpowiadają naogół co do wyglądu i właściwości reakcyjnych oraz co do zawartości w nich lotnych składników koksowi zwykłemu, otrzymywanemu w wyższych temperaturach, natomiast koks wewnątrz masy jest w miarę zbliżania się do środka coraz bardziej podobny do koksu, otrzymywanego w średnich temperaturach. Używanie w paleniskach brył koksu, których poszczególne części wykazują różne zdolności reakcyjne w zwykłych paleniskach, jest bardzo uciążliwe. Koks taki pali się płomieniem bardzo nierównomiernym, a więc wymaga ciągłego dozoru. Poza tem wewnątrz masy koksowej, otrzymywanej w znany sposób, znajdują się często skupienia koksu bardzo bogatego w składniki lotne; przy rozbijaniu masy koksowej skupienia te rozpadają się, zwiększając w niepożądanym mierze ilość bezwartościowego miału.

Biorąc pod uwagę powyższe okoliczności, łatwo zrozumieć, iż koksovanie w średnich temperaturach w urządzeniach, w których węgiel pozostaje nieruchomy, nie dało dotychczas pożądanym wyników. Próbowano poza tem w praktyce wykonywać proces koksovania w średnich temperaturach, wprawiając węgiel koksovany w ruch, np.

koksując węgiel w piecu obrotowym, zaopatrzonym w ogniotrwałą wykładzinę z materiału ceramicznego. W ten sposób można coprawda wykonywać technicznie proces koksovania w średnich temperaturach i otrzymywać koks o jednostajnych właściwościach, jednakże, koksując węgiel, będący w ruchu, nie można otrzymywać większych kawałków koksu, co jest potrzebne np. przy spalaniu go w dużych paleniskach przemysłowych albo w wielkich piecach.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest ulepszenie procesu koksovania węgla, a zwłaszcza węgla bogatego w gazy, w średnich temperaturach, które umożliwia otrzymywanie w dogodnych i sprawnych urządzeniach i bez większych kosztów, niż przy koksovaniu w wysokich temperaturach, dużych kawałków koksu o jednostajnym składzie, przyczem otrzymuje się cenne produkty uboczne naogół takie same, jak przy koksovaniu w wysokich temperaturach, z wyjątkiem związków amonjakałnych.

Dzięki najnowszym badaniom procesu koksovania stwierdzono, że podczas koksovania powstają wewnątrz masy węgla strefy o różnym przewodnictwie cieplnym. Skoro tylko węgiel przechodzi w stan plastyczny, przewodnictwo ciepła spada gwałtownie, natomiast przewodnictwo cieplne skoksowanych substancyj jest stosunkowo duże, w każdym razie znacznie większe od przewodnictwa cieplnego węgla surowego. Wskutek tego podczas koksovania węgla surowego w stanie spoczynku zachodzi wewnątrz ładunku komory bardzo łatwo nagromadzenie się ciepła w częściach masy, pobliskich do ścianek komory. Takie gromadzenie się ciepła działa w ten sposób, że węgiel w zewnętrznych częściach masy, pomimo krótkotrwałego pobytu w komorze, ogrzewa się do tak wysokich temperatur, iż powstaje koks w wysokich temperaturach, natomiast w środku masy węglowej węgiel surowy zamienia się wprost na koks zwykły.

Na podstawie tych spostrzeżeń wykona-

no próby polepszenia przewodnictwa ciepłego wewnątrz masy węgla surowego, a przede wszystkim wewnątrz strefy węgla plastycznego. Podczas tych prób stwierdzono, że, dodając do węgla surowego węgla, poddanego obróbce cieplnej, np. węgla utleniającego, czyli węgla tłącego się, lub też sproszkowanego koksu, otrzymanego z poprzedniego koksovania w średnich temperaturach, albo też pewnych gatunków węgla (węgla niebłyszcącego) lub wreszcie mieszaniny wymienionych gatunków węgla, zwiększa się nadzwyczaj przewodnictwo ciepłe ładunku węglowego w stanie plastycznym.

Oddawna znane jest stosowanie wymienionych dodatków podczas koksovania surowego węgla, w celu zapobieżenia jego pęcznieniu podczas koksovania. Takie dodatki stosowano zwłaszcza przy koksovaniu węgla w niskich temperaturach w reortach z nieruchomymi ściankami, w których węgiel podczas koksovania znajduje się w stanie spoczynku. Dotychczas jednak nie zwrócono uwagi na to, że wspomniane dodatki wywierają jeszcze inny zasadniczy wpływ na proces koksovania, a mianowicie ulepszają znacznie przewodnictwo ciepłe ładunku, zwłaszcza ładunku w stanie plastycznym.

Na podstawie tych nowych spostrzeżeń opracowano nowy i dogodny sposób koksovania w średnich temperaturach, to jest sposób koksovania, w którym przy tych samych zasadniczo kosztach, co i przy koksovaniu w wyższych temperaturach, otrzymuje się koks, zdolny do reakcji, i jednocześnie cenne produkty uboczne.

Według wynalazku niniejszego koksovanie w średnich temperaturach odbywa się w zwykłych pionowych piecach komorowych z ogniotrwałego materiału ceramicznego lub w podobnych piecach, w których komory są ograniczone ścianami grzejnymi, odległymi od siebie nie więcej niż na 350 mm i ogrzewanymi do temperatury 750°,

mierzonej na wewnętrznej stronie ściany komory, przyczem przewodnictwo ciepłe ładunku, zwłaszcza wewnątrz strefy plastyczności, polepsza się przez dodanie do rozdrobnionego i najlepiej suchego węgla surowego, tak obliczonych ilości węgla, poddanego obróbce cieplnej, czyli węgla tłącego się lub węgla niebłyszcącego, drobno sproszkowanego, iż ładunek pieca zamienia się w stosunkowo krótkim czasie wewnątrz pieca na masę koksu o jednostajnym składzie.

Według wynalazku dodatek substancji, polepszającej przewodnictwo ciepłe, wynosi około 25 — 50%. Ilość dodatkowych materiałów, wymagana przy danej szerokości pieca do szybkiego koksovania ładunku w średnich temperaturach, zależy w poszczególnych przypadkach od właściwości obrabianego węgla surowego. Oznacza to, iż ilość dodatkowej substancji powinna wynosić tylko tyle, ile jej może związać się z koksującym węglem surowym, tworząc stały koks. Gatunki węgla, nadające się do wykonywania sposobu według wynalazku, zawierają przeważnie więcej bitumów lub środków wiążących, niż jest to potrzebne w stałym koksie. Nadmiar środków wiążących zostaje związany zapomocą substancji dodatkowych. Stosownie do wynalazku niniejszego koksovanie w średnich temperaturach odbywa się najlepiej w poziomym piecu komorowym, którego ściany grzejne są zaopatrzone w znane środki do równomiernego ogrzewania ścianek w kierunku poziomym i pionowym. Takie równomierne ogrzewanie ścianek ma większe znaczenie podczas koksovania w średnich niż w wyższych temperaturach. Podczas koksovania w średnich temperaturach kurczenie się masy koksu następuje tylko w końcu okresu wypalania i to w bardzo małym stopniu. O ile większe bryły masy koksu nie osiągną żądanej temperatury końcowej, to masa koksu mocno siedzi w piecu, tak iż nie ma możliwości wypchnięcia ładunku z komory zapo-

mocą zwykłych maszyn, służących do tego celu.

Sposób według wynalazku nadaje się do koksowania wszystkich gatunków węgla, używanych do tego celu. Szczególne zalety okazuje sposób według wynalazku przy koksowaniu miału węgla bogatego w gazy, np. węgla o dużej zawartości bitumów, to jest drobnoziarnistego węgla, dającego płomień gazowy. Jak wiadomo zużytkowanie drobnoziarnistych produktów, powstających przy wydobywaniu węgla, nastęrcza duże trudności, zwłaszcza gdy chodzi o wyzyskanie miału węgla bogatego w gazy. Miał dobrze koksującego się węgla można, jak wiadomo, obrabiać również w ograniczonych ilościach w zwykłych piecach w wysokich temperaturach. Wobec tego, że sposób według wynalazku nadaje się do obrabiania również miału węgla bogatego w gazy, sposób ten ma duże znaczenie jako rozwiązanie zagadnienia tego rodzaju.

Wspomniany wyżej dodatek węgla niebłyszczącego, dotyczy węgla, otrzymywanego w odpowiednio przeprowadzonych procesach kopalnianych, lub też wzbogaconego albo naturalnego węgla surowego o dużej zawartości węgla niebłyszczącego.

Stosownie do wynalazku jest również środkiem celowym przestrzeganie możliwie małej zawartości popiołu w obrabianym węglu surowym lub w substancjach, dodawanych do węgla, gdyż w razie zbyt wielkiej zawartości popiołu przewodnictwo cieplne mieszaniny węgla zmniejsza się bardzo znacznie.

Wykonywanie sposobu według wynalazku jest wyjaśnione na rysunku. Na fig. 1 przedstawiono rozkład temperatury wewnątrz ładunku poziomego pieca komorowego podczas koksowania w wysokich temperaturach. Krzywe 3, 4, 5 i 6 podają rozkład temperatur w masie węgla od jednej ścianki pieca do drugiej (w odstępach czasu, równych ćwierci całego okresu wypalania). Granica temperatury strefy plastycz-

ności, to jest tych miejsc ładunku, w których węgiel znajduje się w stanie plastycznym lub ciastowatym, są oznaczone liniami przerywanymi  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$ . Jak widać na fig. 1, podczas zwykłego koksowania w wysokich temperaturach strefa plastyczności w surowym węglu jest bardzo mała, wskutek złego przewodnictwa cieplnego.

Na fig. 3 przedstawiono, w celu porównania, rozkład temperatur podczas koksowania sposobem według wynalazku w średnich temperaturach, przyczem krzywe 7, 8 i 9 przedstawiają również rozkłady temperatur co ćwierć okresu wypalania. Na fig. 3 widać, że strefa plastyczności jest około 5 razy szersza wskutek zwiększonego przewodnictwa cieplnego, aniżeli przy znanem koksowaniu w wysokich temperaturach.

Poza tem na fig. 3 widać, że podczas koksowania sposobem według wynalazku w końcu okresu wypalania (porównaj krzywą 10) w żadnym miejscu ładunku pieca nie ma temperatury wyższej od  $750^{\circ}\text{C}$ , przyczem spadek temperatury w kierunku do środka ładunku jest znacznie mniejszy, niż przy znanem koksowaniu w średnich temperaturach według krzywej 2 na fig. 2. Krzywa 1 na fig. 2 odpowiada krzywej 10 na fig. 3, to jest podaje rozkład temperatur w masie koksu podczas koksowania w średnich temperaturach w końcu okresu wypalania.

Z krzywej 10 na fig. 3 i krzywej 1 na fig. 2 wynika zresztą, że sposobem według wynalazku osiąga się nadzwyczaj jednostajny skład otrzymywanego koksu.

Poza tem należy zaznaczyć, że znaczne rozszerzenie strefy plastyczności podczas okresu koksowania w sposób według wynalazku powoduje jakgdyby całkowite zlanie się ładunku pieca. Niema tu wcale charakterystycznych cech koksu, otrzymywanego w wysokich temperaturach, i koksu, otrzymywanego znanymi sposobami w średnich temperaturach, a mianowicie niema środkowego szwu smołowego i poprzecznych rysów zewnętrznych w bryłach spieczonego koksu.

Różnice w rozkładzie temperatur podczas znanego koksowania w wysokich temperaturach i podczas koksowania według wynalazku uwydatniają się bardzo wyraźnie na fig. 4, na której krzywa 11 przedstawia rozkład temperatury wewnątrz ładunku pieca po upływie połowy okresu wypalania sposobem według wynalazku, a krzywa 12 przedstawia rozkład temperatury podczas koksowania w wysokich temperaturach.

Do wykonywania sposobu według wynalazku służą piece koksownicze o komorach poziomych, znane pod nazwą pieców o obiegu kołowym. W piecach tego rodzaju komory, w których odbywa się koksowanie, są ograniczone dwiema ściankami grzejnymi, w których znajdują się bliźniacze kanały grzejne, połączone u góry i u dołu parami tak, iż gazy grzejne, płynące w górę w jednym kanale danej pary, mieszają się z niewielką ilością spalin z przyległego kanału dymowego przez dolny otwór, dzięki czemu płomień ogrzewający przedłuża się tak, iż ogrzewanie jest równomierne na całej wysokości pieca. Korzystnie jest wyregulować ogrzewanie komory pieca tak, aby na ściankach komory nie było większych różnic temperatur niż 25 — 40°. O ile różnica temperatur jest większa, to otrzymuje się bryły koksu o różnych właściwościach reakcyjnych, względnie masę koksu, w której zawartość składników lotnych jest różna w różnych miejscach.

Piec, służący do wykonywania wynalazku, jest wykonany ze zwykłego materiału, stosowanego do budowy pieców, pracujących w wysokich temperaturach, np. z cegły szamotowej.

Cegły krzemianowe nie mogą być stosowane w tym przypadku, gdyż temperatura, jaka powinna być utrzymywana na ściankach komór piecowych w sposobie według wynalazku, jest niższa od temperatury przemiany kwasu krzemowego. Stosowanie znanych materiałów szamotowych umożliwia zresztą koksowanie w średnich temperaturach oraz koksowanie w wysokich temperaturach, przyczem wystarczy tylko sil-

niej ogrzewać komorę koksowniczą. Możliwość otrzymywania koksu zarówno w wysokich temperaturach jak i doskonałego jednolitego i łatwo palnego koksu w średnich temperaturach jest szczególną zaletą wynalazku, ponieważ można bardzo łatwo dostosowywać wytwarzanie koksu do bieżącego zapotrzebowania rynku.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania koksu w średnich temperaturach, przy jednoczesnym otrzymywaniu produktów ubocznych, znamieny tem, że mieszaninę surowego węgla z materiałem węglowym, który ma zdolność zwiększania przewodnictwa cieplnego węgla surowego w jego stanie plastycznym i który dodaje się do węgla surowego w ilości, stanowiącej 25 — 50% objętościowych ogólnej ilości mieszaniny, poddaje się procesowi koksowania w piecu komorowym o ściankach grzejnych, oddalonych od siebie nie więcej niż na 350 mm i wykonanych z materiału ceramicznego, przyczem piec ten ogrzewa się do temperatury 600 — 750°C, mierzonej na wewnętrznej stronie ścianki komory koksowniczej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do węgla surowego dodaje się, jako materiału węglowego, produktu, otrzymanego przez obróbkę cieplną węgla surowego, albo produktu, otrzymanego przez jego utlenianie.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do węgla surowego dodaje się, jako materiału węglowego, proszku koksowego, otrzymanego z poprzedniego procesu koksowania.

4. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że węgiel surowy i materiał dodatkowy stosuje się w rozdrobionej i suchej postaci.

Heinrich Koppers  
Aktiengesellschaft.  
Zastępca: I. Myszczyński,  
rzecznik patentowy.

