


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C10K 1/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 00332 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Januar 1986 (16.01.86)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP85/00298 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1985 (19.06.85) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 34 23 798.4 (32) Prioritätsdatum: 28. Juni 1984 (28.06.84) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BERGWERKSVERBAND GMBH [DE/DE]; Franz-Fischer-Weg 61, D-4300 Essen 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : POLLERT, Georg [DE/DE]; Hülsebergstrasse 11, D-4300 Essen 14 (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BERGWERKSVERBAND GMBH; Patent- und Vertragsabteilung, Franz-Fischer-Weg 61, D-4300 Essen 13 (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: METHOD FOR THE SEPARATION OF WATER OBTAINED FORM A COKING PROCESS INTO A SMALL HIGH SALT CONTENT FRACTION AND A LARGE LOW SALT CONTENT FRACTION

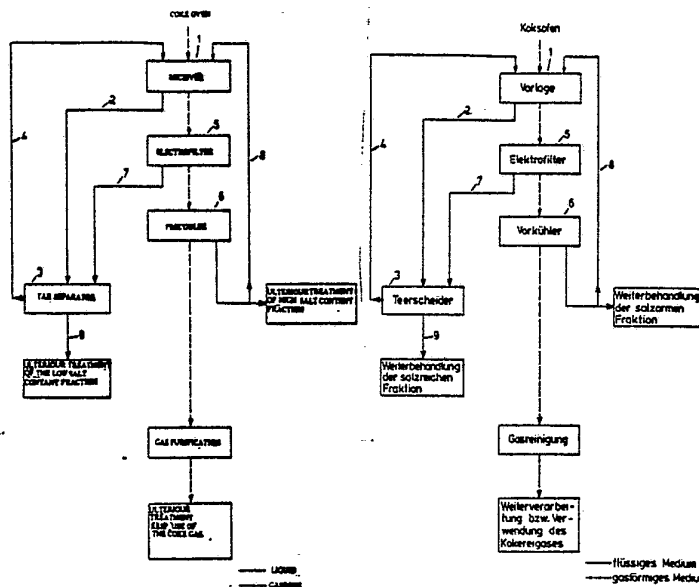
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFTRENNUNG DES BEIM VERKOKUNGSPROZESS ANFALLENDEN WASSERS IN EINE KLEINE SALZREICHE UND EINE GROSSE SALZARME FRAKTION

(57) Abstract

In order to separate water obtained in a coking process into a small fraction with a high salt content and into a large fraction with a low salt content, raw gas is cooled in a receiver and is conducted through an electric filter before entering the pre-cooler. The condensate of the receiver and the flow of the electrofilter are conducted into the tar separator, while the condensate of the pre-cooler is only partly reintroduced in the receiver circuit and a low salt content residue is obtained. On the other hand, the aqueous phase of the tar separator is partly treated as a high salt content fraction; after coming out of the electric filter, the raw gas may also be fractionated in a plurality of pre-coolers.

(57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zur Auftrennung des beim Verkokungsprozess anfallenden Wassers in eine kleine salzreiche und eine grosse salzarme Fraktion wird das Rohgas nach der Kühlung in der Vorlage durch ein Elektrofilter geführt, bevor es in die Vorkühler eintritt. Dabei werden das Vorlagenkondensat und der Elektrofilterablauf im Teerscheider zusammengeführt, während das Vorkühlerkondensat teilweise in den Vorlagenkreislauf zurückgeführt wird und der Rest als salzarme Fraktion anfällt. Dagegen wird die wässrige Phase des Teerscheiders teilweise als salzreiche Fraktion weiterbehandelt. Nach dem Austritt aus dem Elektrofilter kann das Rohgas auch in mehreren Vorkühlern fraktioniert gekühlt werden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

-1-

Verfahren zur Auftrennung des beim Verkokungsprozeß anfallenden Wassers in eine kleine salzreiche und eine große salzarme Fraktion

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Auftrennung des beim Verkokungsprozeß anfallenden Kohlewassers in eine kleine salzreiche und eine große salzarme Fraktion gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Bei der Verkokung von Kohle fallen im allgemeinen pro Tonne Kohle 140 l Kohlewasser an, die zu etwa 100 l aus der ursprünglichen Kohlenfeuchte stammen und zu etwa 40 l sich bei der Verkokung gebildet haben. Außerdem werden bei der Verkokung neben flüchtigen Schadstoffen, wie beispielsweise NH_3 , H_2S und HCN , auch sogenannte fixe Salze, wie hauptsächlich z.B. NH_4Cl gebildet, die sich im Gaskondensat lösen und durch desorptive Prozesse nicht daraus wieder entfernt werden können. Daher ist es bisher nicht möglich, das nach Reinigungsstufen, wie beispielsweise Entphenolung oder Strippen im Abtreiber, anfallende Gaskondensat wieder als Brauchwasser zu verwenden, weil seine Salzfracht auch nach dem Entbinden des fixen Ammoniaks mit Kalk oder Alkali unverändert hoch bleibt.

Üblicherweise wird auf der Kokerei das aus dem Steigrohr kommende, etwa 80°C heiße Gas in der Vorlage durch im Kreislauf geführte Gaskondensate bis zum Taupunkt bei etwa 80°C abgekühlt.

Dabei gelangen die fixen Salze nur zu einem Teil in das Kreislaufkondensat, der Rest gelangt mit dem Gas in die Kühlerkondensate, so daß eine Aufteilung der Gaskondensate in eine salzhaltige und eine salzfreie Fraktion nicht möglich ist.

Es ist zwar ein Verfahren zur Gewinnung eines an fixen Salzen freien Kondensats bekannt, bei dem das Rohgas zwischen Vorlage und Vorkühlern gewaschen wird, um die fixen Salze aus dem Gas abzuscheiden (US-PS 1 747 616). Eine Untersuchung dieser aus dem Jahre 1922 stammenden Arbeitsweise zeigte jedoch, daß diese Arbeitsweise keinen Erfolg hat, da die fixen Salze in Form von Aerosolen vorliegen, die in einem Waschprozeß nicht abgeschieden werden können.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, die bei der Vorlagenbedüsung nicht abgeschiedenen fixen Salze vor der Gaskondensation in den Vorkühlern aus dem Gas zu entfernen, um so den größten Teil des bei der Verkokung anfallenden Wassers salzfrei zu gewinnen und nach weiteren Reinigungsschritten als Brauchwasser in den Kokereibetrieb zurückführen zu können.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen gemäß dem Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungen und Verbesserungen erfolgen gemäß den Merkmalen der Unteransprüche.

Indem man die Kokereirohgas zwischen Vorlage und Vorkühlern ein Elektrofilter passieren läßt, werden die fixen Salze zu über 96 % aus dem wasserdampfgesättigten Rohgas abgeschieden.

Anhand der Zeichnung sei die Erfindung näher beschrieben. Die Figur stellt schematisch die Gasreinigung nach den Koksöfen dar.

Der Kreislauf des in der Vorlage 1 kondensierten Teers und Wassers erfolgt über Leitung 2 zum Teerscheider 3 und weiter über Leitung 4 zurück zur Vorlage 1. Der Gasstrom tritt dagegen aus der Vorlage 1 durch das Elektrofilter 5 in die Vorkühler 6 ein. Der Ablauf des Elektrofilters 5 wird über Leitung 7 in den Vorlagenkreislauf, beispielsweise in den Teerscheider 3, geführt. In den Vorkühlern 6 wird ein Kondensat gewonnen, das praktisch frei von fixen Salzen ist und getrennt weiterbehandelt wird.

Ein Teil der Vorkühlerkondensate wird über Leitung 8 in den Vorlagenkreislauf, z.B. wie hier dargestellt, in die Vorlage 1, zurückgeführt, da neben dem Kohlewasser auch der Wasserdampf auskondensiert wird, der vorher in der Vorlage 1 zum Kühlen des heißen Rohgases verdampft worden ist.

Bei dieser Arbeitsweise kommt es jedoch zu einer Anreicherung der fixen Salze im Vorlagenkreislauf, die zu Schwierigkeiten bei der Teerabscheidung führen kann. Deshalb wird kontinuierlich durch Leitung 9 eine dem Anreicherungsgrad entsprechende Flüssigkeitsmenge aus dem Vorlagenkreislauf abgezogen. Diese Menge wird durch zusätzlich durch Leitung 8 zurückgeführtes Kühlerkondensat ausgeglichen.

Die durch Leitung 9 aus dem Vorlagenkreislauf abgezogene Wassermenge kann beispielsweise in einem Abtreiber von ihren flüchtigen Schadstoffen und bei Zugabe von Kalk, Natronlauge oder Natriumkarbonat auch von fixem Ammoniak befreit und nach einer Entphenolung abgeleitet werden. Da es sich um eine vergleichsweise geringe Wassermenge handelt, kann diese Lösung auch eingedampft werden, um die fixen Salze als Feststoff zu gewinnen.

- 4 -

Das in den Vorkühlern gewonnene Kondensat wird, gegebenenfalls nach einer Verwendung in der Gasreinigung, von seinen flüchtigen Schadstoffen befreit und kann nach einer weitergehenden biologischen Reinigung, einer umgekehrten Osmose, nach einer Entphenolung oder einer Reinigung mit Aktivkohle als Brauchwasser, beispielsweise zum Kokslöschen oder als Kühlwasser, in der Kokerei verwendet werden.

Da es beim erfindungsgemäßen Verfahren zu Naphthalinablagerungen in den Vorkühlern 6 kommen kann, wird nach einer Ausführungsform der Erfindung eine fraktionierende Kondensation der Gase in mehreren Vorkühlern 6 durchgeführt. Dabei wird das Gas im ersten Kühler nur soweit abgekühlt, daß die auskondensierte (bei etwa 70°C) Wassermenge als Brauchwasser genutzt werden kann. Bei der Kühlung auf Umgebungstemperatur wird ein zweiter Kühler mit Teer oder einem Teer-Ammoniakwassergemisch berieselt, um Naphthalinablagerungen zu vermeiden. Der Ablauf des zweiten Kühlers wird dann durch Leitung 8 in den Vorlagenkreislauf, z.B. in die Vorlage 1, lzu-rückgeführt.

Die folgende Tabelle zeigt die Wirkung des erfindungsgemäßen Elektrofilters auf die Gaszusammensetzung zwischen Vorlage 1 und Vorkühlern 6.

Rohgaszusammensetzung ohne und nach einem Elektrofilter mit den folgenden technischen Daten: Höhe: 6,5 m; Durchmesser: 1,08 m; Unterteilung in 55 Waben; Gasdurchsatz: 1.000 m³ i.N./h; Gleichspannung: 57 KV's

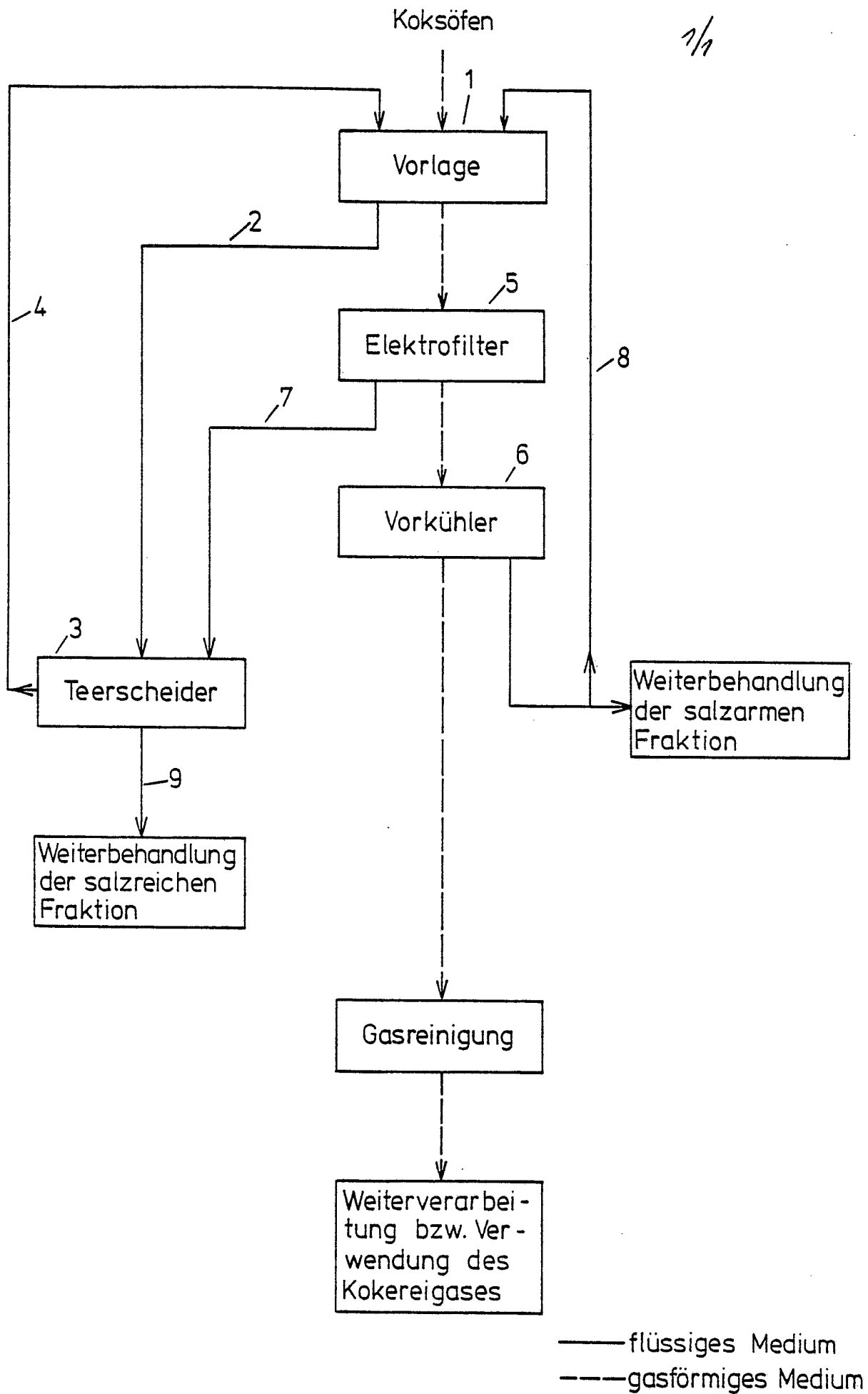
- 5 -

		vor (ohne) E-Filter	hinter E-Filter
Gastemperatur °C		82	81
Teer über C ₁₀ H ₈	g/m ³	78,1	14,8
H ₂ O	g/m ³	811,0	765,0
NH ₃	g/m ³	18,6	16,9
H ₂ S	g/m ³	13,8	13,7
C ₆ H ₆	g/m ³	43,5	37,8
Cl ₂	g/m ³	1,6	0,06

-6-

Patentansprüche

1. Verfahren zur Auftrennung des beim Verkokungsprozeß während der Kühlung des heißen Rohgases in der Vorlage und den Vorkühlern anfallenden Wassers in eine kleine salzreiche und eine große salzarme Fraktion, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) das Rohgas nach der Kühlung in der Vorlage zunächst durch ein Elektrofilter geführt wird, bevor es zur weiteren Kühlung in die Vorkühler eintritt,
 - b) das Vorlagenkondensat und der Elektrofilterablauf im Teerscheider zusammengeführt werden,
 - c) das Vorkühlerkondensat teilweise in den Vorlagenkreislauf zurückgeführt wird, während der Rest als salzarme Fraktion weiterbehandelt wird und
 - d) die wäßrige Phase des Teerscheiders teilweise als salzreiche Fraktion weiterbehandelt wird.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgas nach dem Austritt aus einem Elektrofilter in mehreren Vorkühlern fraktioniert gekühlt wird.
-



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 85/00298

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ : C 10 K 1/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	C 10 K 1/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	GB, A, 2088406 (VEREINIGTE ELEKTRIZITÄTSWERKE) 9 June 1982, see page 1, lines 112 to 124; page 3, line 111 to page 4, line 117; figures 1,2	1
A	EP, A, 0050579 (ENTREPRISE GENERALE DE CHAUFFAGE INDUSTRIEL PILLARD) 28 April 1982	
A	DE, A, 2542055 (METALLGESELLSCHAFT) 31 March 1977	
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
18 September 1985 (18.09.85)		16 October 1985 (16.10.85)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 85/00298 (SA 9883)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 09/10/85

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A- 2088406	09/06/82	DE-A- 3043329 US-A- 4419334	03/06/82 06/12/83
EP-A- 0050579	28/04/82	FR-A, B 2496685	25/06/82
DE-A- 2542055	31/03/77	US-A- 4031030 AU-A- 1125776 GB-A- 1542142	21/06/77 25/08/77 14/03/79

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 85/00298

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4. C 10 K 1/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4.	C 10 K 1/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	GB, A, 2088406 (VEREINIGTE ELEKTRIZITÄTWERKE) 9. Juni 1982, siehe Seite 1, Zeilen 112 bis 124; Seite 3, Zeile 111 bis Seite 4, Zeile 117; Abbildungen 1,2	1
A	EP, A, 0050579 (ENTREPRISE GENERALE DE CHAUFFAGE INDUSTRIEL PILLARD) 28. April 1982	
A	DE, A, 2542055 (METALLGESELLSCHAFT) 31. März 1977	

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. September 1985		16 OCT. 1985
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		G.L.M. Krügerberg

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 85/00298 (SA 9883)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 09/10/85

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A- 2088406	09/06/82	DE-A- 3043329	03/06/82
		US-A- 4419334	06/12/83
EP-A- 0050579	28/04/82	FR-A,B 2496685	25/06/82
DE-A- 2542055	31/03/77	US-A- 4031030	21/06/77
		AU-A- 1125776	25/08/77
		GB-A- 1542142	14/03/79

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82