

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 742 276 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

**13.11.1996 Patentblatt 1996/46**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C10B 21/10**, C10B 29/02

(21) Anmeldenummer: **95107203.2**

(22) Anmeldetag: **12.05.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE DE ES FR GB IT NL PT SE**

(71) Anmelder: **Krupp Koppers GmbH**

**45143 Essen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Kim, Ronald**  
**D-45277 Essen (DE)**

• **Reinke, Martin, Dr.**

**D-44137 Dortmund (DE)**

• **Dittié, Johannes**

**D-45277 Essen (DE)**

(74) Vertreter: **Jungblut, Bernhard Jakob, Dr. et al**

**Andrejewski, Honke & Partner**

**Patentanwälte**

**Theaterplatz 3**

**45127 Essen (DE)**

### (54) **Verfahren zum Betrieb eines Koksofens**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb eines Koksofens mit Verkokungskammern und beidseitig der Verkokungskammern angeordneten Koksofenheiztügen zur indirekten Beheizung der Verkokungskammer. Erfindungsgemäß sind die heizzugseitigen Wände der Koksofenheiztüge zumindest zum Teil mit einer Hochemissionsbeschichtung aus zumindest einer Schicht mit einem Stoff der Gruppe "CrO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC" oder Mischungen davon versehen. Die Verbrennung in den Koksofenheiztügen wird mit der Maßgabe eingestellt, daß die Heizflächenleistung gegenüber der Heizflächenleistung der Koksofenheiztüge ohne Hochemissionsbeschichtung praktisch gleich ist und daß die Stickoxidemission gegenüber der Stickoxidemission der Koksofenheiztüge ohne Hochemissionsbeschichtung reduziert ist.

**EP 0 742 276 A1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb eines Koksofens mit reduzierter Stickoxidemission der Koksofenheizzüge sowie einen Koksofen zur Durchführung des Verfahrens. - Koksöfen bestehen im wesentlichen aus einer Mehrzahl von Verkokungskammern und beidseitig der Verkokungskammern angeordneten Koksofenheizzügen. In den Koksofenheizzügen wird im Normalbetrieb Starkgas oder Schwachgas verbrannt und so die Verkokungskammer mit der darin eingeschlossenen Kokskehle indirekt beheizt. Bei der Verbrennung in den Koksofenheizzügen entstehen im Flammenbereich unter anderem Stickoxide, wobei die Gleichgewichtsbildungsraten der Stickoxide bei vorgegebenen Sauerstoff- und Stickstoffkonzentrationen in erster Näherung exponentiell mit steigender Temperatur zunehmen. Im Nichtgleichgewicht, welches in der Praxis der Regelfall ist, nehmen die Bildungsraten im übrigen mit der Verweilzeit zu. Die insofern bei der Verbrennung gebildeten Stickoxide werden daher auch thermische Stickoxide genannt. Eine Emission von Stickoxiden stört aus Umweltgründen.

Verfahren der eingangs genannten Art sind aus den Dokumenten EP 0 183 908 B1 und EP 0 337 112 B1 bekannt. Im Rahmen dieser bekannten Maßnahmen wird mit einer Abgasrückführung in die Koksofenheizzüge sowie in Verbindung damit mit einer Stufenbeheizung gearbeitet. Dadurch werden eine verkürzte Verweilzeit, eine geringere Sauerstoffkonzentration, sowie eine niedrigere Flammentemperatur eingestellt und so die Stickoxidkonzentration im Abgas reduziert. Diese bekannten Verfahren arbeiten grundsätzlich zufriedenstellend, sind jedoch sehr aufwendig und führen zudem zu einer verringerten Verkokungsleistung des Koksofens aufgrund der reduzierten Heizflächenleistung. Als Heizflächenleistung ist die je m<sup>2</sup> beheizter Kammerwandfläche in der Zeiteinheit verkokte Kokskehlenmenge bezeichnet.

Der Erfindung liegt demgegenüber das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zum Betrieb eines Koksofens anzugeben, welches umweltfreundlich und dennoch mit hoher Verkokungsleistung arbeitet.

Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung ein Verfahren zum Betrieb eines Koksofens mit Verkokungskammern und beidseitig der Verkokungskammern angeordneten Koksofenheizzügen zur indirekten Beheizung der Verkokungskammer, wobei die heizzugseitigen Wände der Koksofenheizzüge zumindest zum Teil mit einer Hochemissionsbeschichtung aus zumindest einer Schicht mit einem Stoff der Gruppe "CrO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC" oder Mischungen davon versehen sind, und wobei die Verbrennung in den Koksofenheizzügen mit der Maßgabe eingestellt wird, daß die Heizflächenleistung gegenüber der Heizflächenleistung der Koksofenheizzüge ohne Hochemissionsbeschichtung praktisch gleich ist und daß die Stickoxidemission gegenüber der Stickoxidemission der Koksofenheizzüge ohne Hochemissionsbeschichtung

reduziert ist. - Hochemissionsbeschichtung meint eine Beschichtung, deren Oberfläche einen gegenüber den spektralen Emissionsgraden üblicher Koksofenbaustoffen erhöhten spektralen Emissionsgrad aufweist. Die üblichen Koksofenbaustoffe haben im relevanten Wellenlängenbereich in der Regel spektrale Emissionsgrade von erheblich weniger als 0,7. Die Erfindung nutzt die an sich bekannte Erkenntnis, daß Oberflächen mit hohen spektralen Emissionsgraden die Kinetik des Wärmetransports durch bessere Absorption von Strahlung im IR-Bereich verbessern können. Dabei wird erfindungsgemäß allerdings so gearbeitet, daß die verbesserte Kinetik des Wärmetransports aus den Heizzügen in die Verkokungskammer dazu genutzt wird, um mit verringerter Temperatur in den Heizzügen, insbesondere mit verringerter Flammentemperatur, eine unverändert hohe Heizflächenleistung aufrechtzuerhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist aufgrund der absolut verringerten Stickoxidemission besonders umweltfreundlich. Zur verbesserten Umweltfreundlichkeit trägt kumulativ bei, daß durch die Absenkung der Flammentemperatur zudem Brenngas eingespart und folglich der Kohlendioxid-Ausstoß reduziert wird. Die Brenngaseinsparung ergibt sich aus der abgesenkten Flammentemperatur, da bei niedrigeren Temperaturen Verluste geringer sind. Trotz der verbesserten Umweltfreundlichkeit arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren zumindest ebenso wirtschaftlich wie klassische Verfahren ohne Umweltschutzmaßnahmen.

Die heizzugseitigen Wände der Koksofenheizzüge können unschwer mit der Hochemissionsbeschichtung ausgestattet werden. So kann eine Wand mit einer vorzugsweise wässrigen Aufschlämmung aus zumindest einem Stoff der genannten Gruppe, gegebenenfalls mit Binder, in einem oder in mehreren Spritzauftragsverfahrensschritten überzogen werden. Während des Anheißvorgangs des Koksofens findet dann ein Sinterprozeß statt, wodurch eine gleichmäßige und mechanisch sowie thermisch belastbare und mit der Wand innig verbundenen Hochemissionsbeschichtung entsteht. Ist der Koksofen noch nicht errichtet, so können alternativ hierzu die Baustoffe bereits fabrikmäßig mit der Hochemissionsbeschichtung ausgestattet sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird so gearbeitet, daß die Hochemissionsbeschichtung einen spektralen Emissionsgrad im Wellenlängenbereich von 1 µm bis 7,4 µm und bei einer Oberflächentemperatur der Hochemissionsbeschichtung zwischen 800° C und 1400° C von mehr als 0,7, vorzugsweise von mehr als 0,9, aufweist. Vorzugsweise wird die Stickoxidemission der Koksofenheizzüge gegenüber der Stickoxidemission der Koksofenheizzüge ohne Hochemissionsbeschichtung um mehr als 5 %, vorzugsweise um mehr als 10 %, höchstvorzugsweise um mehr als 40 %, reduziert.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Koksofen zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, mit zumindest einer Verkokungskammer und mit beidseitig der Verkokungskammer

angeordneten vertikalen Koksofenheizzügen zur indirekten Beheizung der Verkokungskammer durch Verbrennung von Starkgas oder Schwachgas, wobei die Koksofenheizzüge mit Wänden aus einem üblichen Hochtemperaturwerkstoff ausgestattet sind und wobei die heizzugseitigen Wände der Koksofenheizzüge zumindest zum Teil mit einer Hochemissionsbeschichtung aus zumindest einer Schicht mit einem Stoff der Gruppe "CrO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC" oder Mischungen davon versehen sind. Dabei kann der Hochtemperaturwerkstoff ein üblicherweise genutzter Feuerfestbaustoff sein.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Koksofen so ausgebildet, daß die heizzugseitigen Wände der Koksofenheizzüge lediglich teilweise mit der Hochemissionsbeschichtung versehen sind, wobei die Anordnung der Hochemissionsbeschichtung mit der Maßgabe gewählt ist, daß die Heizflächenleistung über die gesamte Fläche der Wände praktisch gleichförmig ist. In dieser Ausführungsform ist gewährleistet, daß einerseits hinsichtlich der Bildung von thermischen Stickoxiden störend hohe Spitzentemperaturen reduzierbar sind, und daß andererseits eine Homogenisierung der vertikalen Temperaturverteilung in den Wänden der Koksofenheizzüge stattfindet. Eine insofern vergleichmäßigte Temperaturverteilung führt zu einem gleichmäßigeren Umsatz der Kokskohle zum Endprodukt. Falls erforderlich, kann alternativ durch die Anordnung der Hochemissionsbeschichtung ein vorgegebenes Temperaturprofil eingestellt werden.

Vorteilhafterweise ist die Oberfläche der Hochemissionsbeschichtung optisch rauh ausgebildet. Optisch rauh meint hierbei, daß die die Rauheit bedingenden Oberflächenstrukturen Dimensionen im Bereich oberhalb der Wellenlänge der zu absorbierenden Strahlung aufweisen. Eine in diesem Sinne optisch rauhe Oberfläche hat einen höheren Emissionsgrad als eine optisch glatte Oberfläche. Testrauhigkeiten lagen bei 30 bis 100 µm. Die Anwendung des Beschichtens führte nicht zur Verringerung der Rauigkeit bis in den Bereich der Wellenlängen der Strahlung, woraus eine Rauigkeit größer als 10 µm folgt. Hierdurch können extrem hohe spektrale Emissionsgrade, beispielsweise im Bereich von 0,99, erreicht werden. Die erforderliche Mikrorauheit der Oberfläche ist dadurch einrichtbar, daß mit einer Aufschlammung aus einem sehr feinkörnigen Stoff der genannten Gruppe bei der Aufbringung der Hochemissionsbeschichtung gearbeitet wird. Zweckmäßigerweise ist die Schichtdicke der Hochemissionsbeschichtung zumindest 150 µm, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 3 mm.

Untersuchungen haben gezeigt, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Temperatur in den Koksofenheizzügen bei gleichbleibender Heizflächenleistung um 5° C, und sogar um 25° C und mehr, abgesenkt werden kann. Dabei kann die Absenkung in Bereich hoher Verbrennungstemperaturen, d. h. im unmittelbaren Flammenbereich, deutlich höher, beispielsweise bei 40° C, liegen. Eine Absenkung der Temperatur von 5° C führt zu einer Reduktion der Bildungsraten von thermi-

schen Stickoxiden von ca. 5 %. Eine Absenkung von 40° C führt zu einer Halbierung der Bildungsraten von thermischen Stickoxiden. Diese Werte setzen voraus, daß die Verweilzeiten wie üblich gewählt sind und daß folglich der Gleichgewichtszustand für die Bildungsreaktion thermischer Stickoxide nicht eingestellt wird.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb eines Koksofens mit Verkokungskammern und beidseitig der Verkokungskammern angeordneten Koksofenheizzügen zur indirekten Beheizung der Verkokungskammer,

wobei die heizzugseitigen Wände der Koksofenheizzüge zumindest zum Teil mit einer Hochemissionsbeschichtung aus zumindest einer Schicht mit einem Stoff der Gruppe "CrO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC" oder Mischungen davon versehen sind, und

wobei die Verbrennung in den Koksofenheizzügen mit der Maßgabe eingestellt wird, daß die Heizflächenleistung gegenüber der Heizflächenleistung der Koksofenheizzüge ohne Hochemissionsbeschichtung praktisch gleich ist und daß die Stickoxidemission gegenüber der Stickoxidemission der Koksofenheizzüge ohne Hochemissionsbeschichtung reduziert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Hochemissionsbeschichtung einen spektralen Emissionsgrad im Wellenlängenbereich von 1 µm bis 7,4 µm und bei einer Oberflächentemperatur der Hochemissionsbeschichtung zwischen 800° C und 1400° C von mehr als 0,7 vorzugsweise von mehr als 0,9 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Stickoxidemission der Koksofenheizzüge gegenüber der Stickoxidemission von Koksofenheizzügen ohne Hochemissionsbeschichtung um mehr als 5 %, vorzugsweise um mehr als 10 %, höchst vorzugsweise um mehr als 40 %, reduziert ist.

4. Koksofen zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, mit zumindest einer Verkokungskammer und mit beidseitig der Verkokungskammer angeordneten vertikalen Koksofenheizzügen zur indirekten Beheizung der Verkokungskammer durch Verbrennung von Starkgas oder Schwachgas, wobei die Koksofenheizzüge mit Wänden aus einem üblichen Hochtemperaturwerkstoff ausgestattet sind und

wobei die heizzugseitigen Wände der Koksofenheizzüge zumindest zum Teil mit einer Hochemissionsbeschichtung aus zumindest einer Schicht mit

einem Stoff der Gruppe "CrO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC" oder Mischungen davon versehen sind.

5. Koksofen nach Anspruch 4, wobei der Hochtemperaturwerkstoff ein üblicherweise genutzter feuerfester Baustoff ist. 5
6. Koksofen nach Anspruch 4 oder 5, wobei die heizzugseitigen Wände der Koksofenheizzüge lediglich teilweise mit der Hochemissionsbeschichtung versehen sind und wobei die Anordnung der Hochemissionsbeschichtung mit der Maßgabe gewählt ist, daß die Heizflächenleistung über die gesamte Fläche der Wände praktisch gleichförmig ist. 10
7. Koksofen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Oberfläche der Hochemissionsbeschichtung optisch rauh ausgebildet ist. 15
8. Koksofen nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei die Schichtdicke der Hochemissionsbeschichtung zumindest 150 µm, vorzugsweise 1 bis 3 mm, beträgt. 20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 7203

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                   |                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                               | Betrifft<br>Anspruch                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | WO-A-90 14407 (DR. C. OTTO FEUERFEST)<br>* Seite 3, Absatz 2-4; Ansprüche;<br>Abbildungen *                                                       |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | FR-A-2 114 388 (BERGWERKSVERBAND)<br>* Seite 3, Zeile 6-16; Ansprüche;<br>Abbildungen *                                                           |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | US-A-1 818 713 (HUGHES)<br>* Ansprüche; Abbildungen 1,2 *                                                                                         |                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1 no. 140 (C-030) ,16.November 1977<br>& JP-A-52 091001 (NIPPON STEEL) 1.August<br>1977,<br>* Zusammenfassung * |                                         |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | EP-A-0 337 112 (KRUPP KOPPERS)<br>* Ansprüche *                                                                                                   |                                         |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                   | C10B21/10<br>C10B29/02                  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                   | C10B                                    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                   |                                         |
| Recherchenort                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Abschlußdatum der Recherche                                                                                                                       | Prüfer                                  |
| DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 16.Oktober 1995                                                                                                                                   | Meertens, J                             |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                                                                                   |                                         |

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)