



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **258 418 A1**

4(51) C 10 L 5/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 L / 284 776 0
(31) 4771/84

(22) 19.12.85
(32) 21.12.84

(44) 20.07.88
HU

(71) Tatabányai Szénbányák, 2803 Tatabánya; Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutatóintézete, 1025 Budapest, HU

(72) Korcyl, Béla; Monos, Rudolf; Palócz, László; Kubó, Sándor; Szabó, Katalin; Kovács, László, Dr.; Gál, Dezső, Dr.; Nemes, István, Dr., HU

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Aufbereitung von feinkörnigen Braun- oder Steinkohlenschlämmen mit großem Aschegehalt

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Braun- oder Steinkohleschlamm. Gemäß dem Verfahren wird der Braun- oder Steinkohleschlamm – sofern notwendig – vom Taubgestein mit einer Körnchengröße unter $5\ \mu\text{m}$ abgesondert, zu diesem Schlamm wird in einer Menge von 5–20% auf die Ausbeute des Agglomerats berechnet das agglomerierende Öl gegeben, welches zweckmäßigerweise Heiz- oder Pyrolysenöl ist. Mit dieser Ölmenge wird bei 20°C eine Dispersion gebildet. Darauf folgend wird in mehreren Schritten weiterer Kohleschlamm zugegeben, und in jedem Fall wird das entstandene Agglomerat von den tauben Stoffen abgetrennt. Am Schluß des Vorgangs wird entwässert. Das abgetrennte Taubgestein wird mittels eines Polyelektrolyten konzentriert und das erhaltene Wasser in das System zurückgeleitet. Mit Hilfe dieses Verfahrens wird die Herstellung von Brennstoffen auch aus bisher nicht verarbeitbaren Kohleschlämmen möglich.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Aufbereitung von Braun- oder Steinkohleschlamm, **gekennzeichnet dadurch**, daß gegebenenfalls zu dem von der Taubgesteinskomponente mit einer Körnchengröße von kleiner als 5 µm abgesonderten Braun- oder Steinkohleschlamm in einer Menge von 5 bis 20 Ma.-% auf die Ausbeute des Agglomerats berechnet das Ölagens, zweckmäßigerweise Heizöl oder Pyrolyseöl oder ein Gemisch dieser in einem beliebigen Verhältnis, dazugegeben wird und damit bei mindestens 20°C eine Dispersion gebildet wird, in mehreren Schritten weiterer Kohleschlamm zugegeben wird, das (die) während der einzelnen Schritte entstandene(n) Agglomerat(e) vom Taubgestein abgetrennt wird (werden), gegebenenfalls am Ende des Vorgangs entwässert, das abgetrennte Taubgestein mittels Polyelektrolyten konzentriert und das beim Absetzen gewonnene Wasser zweckmäßigerweise in das kohlevorbereitende System zurückgeleitet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Erwärmen und das Feindispersieren unter Einführen von direktem Gas durchgeführt wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Polyelektrolyt eine Verbindung vom Aminoakrylat-Typ verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von feinkörnigen Braun- oder Steinkohleschlämmen mit großem Aschegehalt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Frage der Verarbeitung von Kohlen verminderter Qualität oder von Nebenprodukten der kohleanreichernden Technologien zu entsprechenden Brennstoffen ist in unseren Tagen erneut in den Vordergrund gerückt. Durch das Teurerwerden der Energieträger wurde sogar die Nutzung der sogenannten Taubgesteinsprodukte aktuell. Die Lösung des Problems wird dadurch erschwert, daß diese Taubgesteine meistens 20 bis 70% Feststoffe enthaltende wäßrige Suspensionen sind; so ist die primäre Frage die Entfernung des möglichst größten Teils des Wassers, was durch Vakuumfiltern so gelöst werden kann, daß der Wassergehalt des gewonnenen Filtergutes auf einen Wert zwischen 10 und 20% senkbar ist.

Die Verteilung des tauben Schlammes nach der Größe der Körnchen ermöglichen in der Regel weder das Filtern noch die Anwendung herkömmlicher Anreicherungsverfahren. Deshalb wurde schon Zyklon für das Trennen über 100 bis 200 µm angewendet. Zum weiteren Anreichern von Taubgestein, das Stoffe mit kleinerer Körnchengröße enthält, beginnt man das „sphärische Agglomerationsverfahren“ einzuführen, dessen Grundgedanke auf die Technologie des Ölgewinnens aus Ölsand zurückzuführen ist (W. Cherwinski, Sleaner coal — HCR posists the way, Science Dimension 1979/3/). Die Ölaggerationstechnologie verweist in erster Linie auf die Verarbeitung von Taubschlämmen schwarzer Steinkohle und ist hauptsächlich in der Patentliteratur beschrieben. Dabei bildet die Ölkomponente entsprechender Qualität und Quantität auf der Oberfläche der im Taubschlamm befindlichen Steinkohlekörnchen einen dünnen Film, und so haften die Körnchen infolge der auftretenden Kapillarkraft und Oberflächenspannung zu größeren Teilchen zusammen. Die Agglomeration wird durch technologische Parameter bestimmt, so z. B. von der Rührgeschwindigkeit, der Zeit des Rührens usw. Mittels dieses Verfahrens können die vergrößerten Kohlekörnchen durch einfaches Filtern oder Flotation aus den mit Öl nicht benetzbaren organischen Stoffen abgetrennt werden.

Die Verarbeitung von Steinkohle ist auch Gegenstand der US-PS 4 126 428. Gemäß diesem Verfahren wird der Kohlemasch in zwei Fraktionen gespalten; zuerst wird der die kleineren Körnchen enthaltende Teil mit Öl behandelt, dann wird dieser nach der Abtrennung zu der Fraktion gegeben, die eine größere Körnchengröße aufweist und gesondert entwässert wurde. Der Wassergehalt des Agglomerats kann auch nach der Behandlung noch 30% betragen, und so ist auch noch eine gesonderte Trocknung nötig.

Gemäß dem in der US-PS 4 234 320 beschriebene Verfahren wird in zwei — einem bei niedrigerer und einem bei höherer Temperatur ablaufenden — Schritten, gegebenenfalls mit zwei verschiedenen Bindemitteln gearbeitet.

Eine neuartige Lösung wird in der JP-PS 58 149 996 beschrieben, indem mit Pech benetzte Kohle von niedrigem Aschegehalt als Sammelstoff verwendet wird.

Die Verwendung von verschiedenen Copolymeren als selektive Flocculationsstoffe wird hingegen in der JP-PS 58 142 984 beschrieben.

Verhältnismäßig wenig Angaben sind zur Verarbeitung von Braunkohleschlamm durch Agglomeration zu finden. Wenn auch eine solche Lösung verwendet wird, so nur, um eine Senkung des Wassergehaltes der Braunkohle zu erreichen. Dies wird auch durch die JP-PS 57 180 694 bestätigt, in der nach der Ölbehandlung lediglich eine Senkung des Wassergehaltes erwähnt wird. In Anbetracht des gegenwärtigen Wertes der Energieträger wurde neben den Steinkohlen die Verarbeitung von Schlämmen der Braunkohle, die einen geringeren Heizwert besitzt, und von Nebenprodukten der kohleanreichernden Technologien zu Brennstoffen wichtig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Ausarbeiten eines Verfahrens, mit dessen Hilfe auch diese Schlämme rentabel verarbeitet werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufarbeitung von feinkörnigen Braun- oder Steinkohleschlämmen mit großem Aschegehalt zur Verfügung zu stellen. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß die agglomerierende Ölkomponekte zum zur Agglomerationsentwässerung und Anreicherung geeigneten oder dafür geeignet gemachten Kohleschlamm gegeben wird, indem im ersten Abschnitt eines mehrstufigen Prozesses eine Kohle-Öl-Wasser-Emulsion großen (mindestens 45%) Öl- und kleinen Kohlegehalts hergestellt wird, welche vom sich absondernden Taubgestein kontinuierlich oder periodisch abgetrennt wird. Dann wird daraus durch weitere Gabe von Kohleschlamm ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Agglomerat niedrigen Öl-, Taubgestein- und Wassergehalts hergestellt.

Das Verfahren kann auch im Falle von Steinkohleschlämmen, die eine durchschnittliche Körnchengröße von kleiner als 100 µm haben und in mindestens 40% Körnchen einer Größe von kleiner als 79 µm enthalten, angewendet werden.

Die mechanischen und feuerungstechnischen Eigenschaften der hergestellten Produkte können durch die gewählte Ölart bzw. durch eventuelle Zuschläge innerhalb breiter Grenzen beeinflußt werden.

Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens (KOGANE) können unter Anwendung von im wesentlichen gleichen Einrichtungen in einer Technologie sowohl als Heizöl geeignete Kohle-Öl-Suspensionen als auch als fester Brennstoff verwendbares Kohle-Öl-Agglomerat hergestellt werden. Als Ergebnis der Anwendung der Agglomerationstechnik kann bei der Verarbeitung einiger Kohlearten mit hohem Pyritgehalt eine wesentliche Senkung des Schwefelgehaltes erreicht werden.

Gemäß dem Verfahren wird Kohleschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von etwa 25%, dessen Aschegehalt auf die Trockensubstanzen bezogen 20 bis 70% beträgt, aus einem Homogenisierbehälter in den kontinuierlich betriebenen Rührreaktor geleitet. In einem dem Kohlegehalt des eingegebenen Maschs entsprechenden Verhältnis wird so viel Öl zum Kohleschlamm gegeben, daß unter Berücksichtigung weiterer Kohleschlammgaben der Ölgehalt des Endproduktes der gewünschte, d. h. im Fall von festem Agglomerat ein Wert zwischen 5 und 20%, ist. Während der infolge des Rührens stattfindenden selektiven inversen Agglomeration bildet sich unter solchen Bedingungen eine pastenartige Kohle-Wasser-Emulsion, welche von dem in der wäßrigen Phase verbliebenen Taubgestein abgetrennt wird. Zu der so hergestellten Kohle-Öl-Wasser-Emulsion wird weiter anzureichernder Kohleschlamm gegeben; dann wird auf die gleiche Weise wie oben abgetrennt.

Im Rührreaktor wird das gewünschte Kohle-Öl-Verhältnis (5 bis 20% Öl auf das Agglomerat) durch weitere Gabe von Kohleschlamm eingestellt und das entstehende Produkt auf einen Filter gebracht. Das vom Filter entfernte Taubgestein kann noch feinkörniges Kohle-Öl-Agglomerat in einer lohnenswerten Menge enthalten. Das Abtrennen dieses Agglomerats vom Taubgestein ist zweckmäßig in einer Schaumflotationszelle möglich. Die entstehenden Taubgesteinströme werden vereinigt und im Absetzraum mit einem Polyelektrolyten behandelt. Danach wird das erhaltene Taubgestein mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 50% auf einen Trockner gegeben. Das aus dem Absetzraum stammende Wasser mit geringem Feststoffgehalt wird an den Anfang der technologischen Reihe geleitet und wieder verwendet. Das Verfahren wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele erläutert, ohne dabei den Schutzzumfang auf dieses Beispiel einzuschränken.

Beispiel 1

Braunkohleschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 250 g/l, dessen unbrennbarer Rest 50% ist, wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 l/min auf 40°C vorgewärmt, in den ersten Agglomerationsreaktor geleitet. Die zur Agglomeration notwendige Gesamtölmenge (das Öl ist in diesem Fall leicht schwefliges Heizöl F60/130 [Viskosität bei 45°C $750 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, bei 50°C $520 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, bei 60°C $260 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, bei 70°C $140 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, bei 80°C $80 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, bei 90°C $50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, bei 100°C $34 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$]) wurde ebenfalls in den ersten Reaktor mittels direktem Gas mit einer Geschwindigkeit von 120 g/min gestäubt.

Das Kohleschlamm-Öl-Wasser-Gemisch wurde mechanisch gerührt. Die im ersten Rührreaktor entstehende kohlehaltige Wasser in Öl-Emulsion wurde durch Zugabe von frischem Wasser unter ihren Erstarrungspunkt (35 bis 40°C) gekühlt und in den nach Viskosität trennenden Separator gelassen. Die im Separator abgetrennte Kohle-Öl-Wasser-Suspension wurde in den Reaktor eingeführt, wo mit einer Geschwindigkeit von 2 l/min weiter frischer Kohleschlamm zugegeben wurde.

Der oben beschriebene selektive Agglomerations- und Separationsschritt wurde wiederholt und die abgetrennte Kohle-Öl-Wasser-Suspension in den Agglomerationsreaktor gegeben, wo erneut mit einer Geschwindigkeit von 2 l/min auf 40°C vorgewärmter Kohleschlamm zugegeben wurde. Das Produkt des Reaktors ist ein Kohle-Öl-Agglomerat mit schon niedrigem Taubgestein- und Wassergehalt, das vom Taubgestein durch grobes mechanisches Filtern abgetrennt werden kann. Durch den Filter, dessen Löcher eine Größe von 0,35 mm hatten, konnten mit dem Taubgesteinstrom etwa 5% der gesamten Agglomeratmenge infolge ihrer geringen Körnchengröße gelangen. Dieser Teil wird zweckmäßig mit Hilfe eines Schaumflotationsgerätes gewonnen. Die so erhaltenen Agglomerate wurden vereinigt, und das darauf haftende Wasser wurde auf einem Vibrationsförderband entfernt.

Die in den Separatoren entstehenden Taubgesteine wurden nach Zugabe eines Polyelektrolyten vom Aminoakrylat-Typ in einen gemeinsamen Absetzraum geführt, wo das Taubgestein konzentriert wurde. Das etwa 5% Wasser enthaltende Taubgestein wurde auf einen Trockner gebracht. Das am Filter entstehende, nahezu feststoff-freie Wasser wurde in den kohlewaschenden Wasserkreislauf zurückgeführt.

Menge des entstehenden Agglomerats:	800 g/min
Wassergehalt:	8 %
Feststoffgehalt:	79 %
Ölgehalt:	13 %
unbrennbarer Rest:	12 %
Menge des entstehenden Taubgesteins:	1 450 g/min
Wassergehalt:	50 %
Ölgehalt von bei 105 °C 24 Stunden lang getrocknetem Taubgestein:	2,9 %
Carbongehalt:	7,5 %
unbrennbarer Rest:	85,0 %

Beispiel 2

Die angewendete Technologie entspricht der im Beispiel 1 beschriebenen, mit dem Unterschied, daß der unbrennbare Rest des Braunkohleschlammes 65 % betrug und der Braunkohleschlamm den Agglomerationsvorgang hemmendes feinkörniges Taubgestein (kleiner als 5 µm) enthielt, das zur Vorbereitung auf die Agglomeration des Kohleschlammes zwischen Speicher und Reaktor abgetrennt wurde. So sank der unbrennbare Rest des in den Agglomerationsreaktor gelangenden Kohleschlammes auf 55 %. Bei einer Dosierungsgeschwindigkeit ähnlich dem Beispiel 1 beträgt die

Menge des Agglomerat:	750 g/min
Wassergehalt:	7 %
Feststoffgehalt:	79 %
Ölgehalt:	14 %
unbrennbarer Rest:	9 %
Menge des entstehenden Taubgesteins:	1 540 g/min
Wassergehalt:	51 %
Ölgehalt von bei 105 °C getrocknetem Taubgestein:	2,8 %
Carbongehalt:	7,0 %
unbrennbarer Rest:	86,0 %

Beispiel 3

Die selektive Agglomerationstechnik entspricht außer in den abschließenden Vorgängen der in Beispiel 1 beschriebenen. Das gewünschte Zielprodukt, hat in diesem Fall eine für Heizöl geeignete Qualität, ist eine Kohle-Öl-Suspension erniedrigten Aschegehaltes, welche gemäß dem Verfahren aus dem Separator gewonnen wurde. Die auf dem Separator entstehende Kohle-Öl-Suspension wurde mit gesprühtem kalten Wasser gewaschen, und ihr Wassergehalt wurde durch Pressen gesenkt. In den beiden Reaktoren beträgt die Zugabegeschwindigkeit des 50 % Feststoffe enthaltenden Kohleschlammes je 5 l/min. Die Geschwindigkeit der Ölzugabe in den ersten Reaktor beträgt 2,4 kg/min.

Die Menge der durch Pressen entwässerten Kohle-Öl-Suspension:	5,5 kg/min
Feststoffgehalt:	44 %
Ölgehalt:	44 %
Wassergehalt:	12 %
unbrennbarer Rest der in der Kohle-Öl-Suspension befindlichen Feststoffe:	8 %
Menge des entstandenen Taubgesteins:	4,5 kg/min
Wassergehalt:	46 %
Ölgehalt von bei 105 °C getrocknetem Taubgestein:	2,4 %
Carbongehalt:	6,1 %
unbrennbarer Rest:	87,0 %

Beispiel 4

Steinkohleschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 200 g/l, dessen Körnchengröße 100 µm, bei mindestens 40 % 70 µm beträgt, dessen unbrennbarer Rest 50 % ist, wurde, mit einer Geschwindigkeit von 2 l/min auf 40 °C vorgewärmt, in den Agglomerationsreaktor geleitet, wo die für die Agglomeration notwendige Gesamtölmenge zugegeben wurde. In diesem Fall handelte es sich um 90 g/min leicht schwefliges Heizöl (F 60/130). Die angewendete Agglomerations-Separations-Technik stimmt mit der im Beispiel 1 beschriebenen Technik überein.

Das im dritten Reaktor entstehende Kohle-Öl-Agglomerat geringen Aschegehalts wurde durch Gegenstromwaschen von feinkörnigem Taubgestein gereinigt, dann durch einen Vakuumfilter gefiltert, der mit einem Sieb mit 0,2 mm großen Löchern ausgestattet ist.

Die in den Separatoren und beim Gegenstromwaschen entstehenden Taubgesteinsschlämme werden vereinigt und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise behandelt.

Menge des entstehenden Agglomerats:	960 g/min	*
Wassergehalt:	8 %	
Feststoffgehalt:	83 %	
Ölgehalt:	9 %	
unbrennbarer Rest:	8 %	
Menge des entstehenden Taubgesteins:	670 g/min	
Wassergehalt:	45 %	
Ölgehalt von bei 105 °C 24 Stunden lang getrocknetem Taubgestein:	2,6 %	
Carbongehalt:	5,5 %	
unbrennbarer Rest:	82,0 %	