



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

230552

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 L 1/32

- (22) Přihlášeno 30 05 78
(21) (PV 3497-78)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 31 05 77
(7706315-4) a od 17 05 78 (7805632-2)
Švédsko
(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 15 05 86

(72) Autor vynálezu

SIWERSSON OLLE LENNART, LOODBERG JAN ÅKE TORSTEN, HELSINGBORG,
WALL ARNE EVERT, LANDSKRONA (Švédsko)

(73) Majitel patentu

AB SCANIA INVENTOR, HELSINGBORG (Švédsko)

(54) Palivová směs obsahující práškový uhlík, vodu a dispergační činidlo;
a způsob přípravy této směsi

Palivová směs obsahuje 5 až 80 % hmotnosti uhlíku s velikostí částic pod 100 μm a 0,02 až 4 % dispergačního činidla, vztaženo na hmotnost obsažené vody, tvořeného polyelektrolytem nebo polyfosfátem, přičemž směs má hodnotu pH 5 až 10. Dispergační činidlo, například sůl alkalického kovu nebo amonná sůl polykarboxylové kyseliny, nabíjí částice uhlíku na vyšší náboj než částice nečistot, takže částice nečistot s nižším elektrickým nábojem se usazují rychleji než uhlí a mohou se odstranit. Vyčištěná směs se pak zbaví vody ke zvýšení koncentrace uhlí.

Vynález se týká palivové směsi obsahující práškový uhlík, vodu a dispergační činidlo, a způsobu přípravy této směsi.

Je známe, že minerální uhlí stejně jako jiné suroviny obsahuje nečistoty, zahrnující mimo jiné organicky vázanou síru, různé sirníky kovů a jiné kovové nečistoty, zem a částice jílu. Tyto nečistoty mají škodlivý vliv na okolní atmosféru a proto je při použití minerálního uhlí jako paliva žádoucí znemožnit jejich uvolňování a tím znečišťování vzduchu. Spalování uhlí se dříve provádělo bez jakéhokoli předchozího čištění uhlí kromě praní, takže bylo nezbytné odstraňovat nečistoty ze spalin, což vyžadovalo velké a nákladné zařízení k čištění spalin. To je jeden z důvodů neustále vyšší spotřeby oleje jako zdroje energie místo uhlí.

Protože spalování kapalných paliv jako je olej vyžaduje spalovací zařízení odlišné konstrukce než mají zařízení na pevná paliva, přechod na olej znesnadnil návrat k pevným palivům a dále zmenšil konkurenční schopnost uhlí oproti oleji.

Poněvadž však uhlí a zejména nerostné uhlí tvoří značnou energetickou rezervu, je velice žádoucí odstranit uvedené nevýhody a umožnit rozšířené využití uhlí oproti kapalným palivům, například oleji.

Aby se odstranily nevýhody uhlí jako pevného paliva, bylo již navrženo převést uhlí na kapalně palivo jemným rozeztím a dispergováním prášku ve vhodných nosných kapalinách, například ve vodě nebo v uhlovodících. S uhlím se pak snadněji manipuluje a současně se odstraní nebezpečí výbuchu a samovznícení. Mimoto se úplně odstraní nevýhody spojené se znečišťováním při manipulaci s tuhými uhlíkatými palivy.

Jako jeden z příkladů dřívějších návrhů k přeměně uhlí na kapalně palivo dispergováním v nosném prostředí, například vodě, lze uvést podle amerického patentu č. 3 762 887 předběžné hydrotermální zpracování paliva k odstranění vázané vody, přičemž ke zpracování palivu se za účelem dispergování přidává běžné povrchové aktivní činidlo.

Podle britského patentu č. 1 469 319 se navrhuje doprava uhlí ve formě tekuté kaše a uvádí se předběžné tepelné zpracování, kterým se má odstranit vázaná voda z uhlí. Rovněž se popisuje, že lze k uhlí přidat běžná povrchově aktivní činidla, například aniontové alkylarylsulfonáty.

Jak se popisuje v literatuře, jsou takovým zpracováním některé nevýhody uhlí sloužícího jako pevné palivo odstraněny, avšak surové uhlí se nepodrobuje čištění. Právě čištění uhlí je však velice žádoucí a důležité, poněvadž jedním z hlavních důvodů pro poměrně nízké využívání uhlí jako energetického materiálu je skutečnost, že obsahuje tolik znečišťujících složek, že je z hlediska ochrany ovzduší nevhodné.

Palivová směs podle vynálezu, která obsahuje práškový uhlík, vodu a dispergační činidlo, nemá nedostatky doseavadních kapalných paliv na bázi uhlí. Podstata vynálezu spočívá v tom, že směs obsahuje 55 až 80 % hmotnosti uhlíku s velikostí částic pod 100 μm a 0,02 až 4 % dispergačního činidla, vztaženo na hmotnost obsežené vody, tvořeného polyelektrolytem nebo polyfosfátem, přičemž směs má hodnotu pH 5 až 10. Polyelektrolytem může být účelně sůl polykarboxylové kyseliny, například sůl alkalického kovu nebo amonná sůl polykarboxylové kyseliny, nebo polyakrylát, například polyakrylát sodný.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob přípravy palivové směsi obsahující uhlík v práškové vyčištěné formě, vodu a dispergační činidlo, z výchozího materiálu obsahujícího kromě uhlíku nečistoty; způsob podle vynálezu spočívá v tom, že výchozí materiál se smíchá s vodou, rozmělní na částice menší než 100 μm a během rozmělnění nebo po rozmělnění se přidá v množství 0,02 až 4 %, vztaženo na hmotnost vody, dispergační činidlo tvořené polyelektrolytem nebo polyfosfátem, kterým se selektivní adsorpcí nabíjí částice uhlíku na vyšší náboj

než částice nečistot, a na základě tohoto odlišného elektrického náboje se uhlík s nečistotami oddělí sedimentací, magnetickým odlučováním, elektrickým odlučováním nebo flotací nebo jejich kombinovaným účinkem, přičemž během oddělování nebo po oddělení se odebere voda a obsah uhlíku se zvýší na 55 až 80 % hmotnosti směsi.

Na rozdíl od dispergačních činidel podle vynálezu, tedy polyelektrolytů a polyfosfátů, nemají běžná povrchově aktivní činidla jako alkylarylsulfonáty schopnost nabíjení částic uhlíku a částic nečistot na odlišný náboj a nepatří tedy do rámce vynálezu.

Protože palivová směs podle vynálezu je tvořena disperzí uhlí ve vodě, snadno se s ní manipuluje při transportu a skladování a současně je odstraněno nebezpečí výbuchu a samovznícení. Tím, že je uhlí vyčištěné, se zredukuje nebo úplně odpadnou drahé a rozměrné zařízení na čištění spalín, a palivo je z hlediska ochrany ovzduší plně vyhovující.

Při přípravě palivové směsi obsahující práškový uhlík podle vynálezu se postupuje tak, že se nerostné uhlí libovolného druhu smíchá s vodou a rozmělní na prášek s malou velikostí zrn. Rozmělnění se s výhodou provádí mletím za mokra, což je výhodné jak z hlediska vyloučení nebezpečí výbuchu, tak z hlediska nízké spotřeby energie. Aby nečistoty doprovázející uhlíkatý materiál se případně daly získávat, má se rozmělnění provádět na velikost částic menší než 100 μm , s výhodou pod 50 μm . Aby disperze uhlí ve vodě byla co nejstabilnější, mají mít částice velikost pod 40 μm . Velikost částic menší než 40 μm je rovněž vhodná z hlediska spalování, poněvadž v tomto případě je spalování podobné jako spalování oleje. Nicméně však není účelné provádět rozmělnění na příliš malou velikost částic jednak z toho důvodu, že to vyžaduje příliš velké množství energie, a jednak proto, že koloidní částice s rozměrem pod 1 μm znesnadňují následující čištění.

Hmotnostní obsah uhlíku ve směsi uhlí a vody se nastavuje při rozemílání na hodnotu přibližně 1 až 20 %, s výhodou asi na 10 %.

Aby se uhlí dispergovalo ve vodě, přidává se k němu dispergační činidlo. Je sice možné přidávat dispergační činidlo po mletí za mokra, avšak k usnadnění rozemílání je výhodné přidávat dispergační činidlo při rozemílání uhlí. Dispergační činidlo podle vynálezu má schopnost nabíjet uhlíkové částice a částice nečistot na odlišný elektrický náboj, a volí se z polyelektrolytů a polyfosfátů. Vhodnými polyelektrolyty jsou soli alkalických kovů a amonné soli polykarboxylových kyselin, například kyseliny polyakrylové. Speciálními příklady vhodných polyelektrolytů jsou dispergační činidla, která se prodávají ve formě 40procentního vodného roztoku pod obchodním názvem DISPEX, a to amonná sůl polykarboxylové kyseliny (DISPEX A 40), sodná sůl polykarboxylové kyseliny (DISPEX N 40) a sodná sůl polyakrylové kyseliny (DISPEX G 40). Z těchto dispergačních činidel se obzvláště osvědčila amonná sůl polykarboxylové kyseliny a sodná sůl polyakrylové kyseliny.

Množství přidávaného dispergačního činidla závisí na jeho použitém typu. Obecně musí být množství dispergačního činidla dostatečně velké, aby se vytvořila co nejstabilnější disperze uhlí, a má ležet v rozmezí 0,02 až 4 %, vztaženo na hmotnost vody. Podotýká se, že obsah nižší než 0,02 % nemá prakticky žádný znatelný účinek, zatímco obsah nad 4 % je nevhodný. Optimální množství pro každý speciální případ může zvolit každý odborník.

Když se dispergační činidlo přidává během rozmělnění nebo po rozmělnění uhlí, to znamená při hmotnostním obsahu uhlíku asi 10 %, je vhodný obsah dispergačního činidla asi od 0,04 do 0,4 %, s výhodou asi 0,12 %, vztaženo na hmotnost vody.

Jak bylo uvedeno, mají dispergační činidla podle vynálezu tu speciální vlastnost, že nabíjejí částice ve směsi vody a uhlí elektrickým nábojem, přičemž částice uhlíku a částice nečistot se nabíjejí na odlišný stupeň. Podle vynálezu se této vlastnosti využívá k oddělení částic nečistot od částic uhlíku. Separační účinek založený na odlišném elektrickém náboji částic se může kombinovat a zdůraznit dalšími běžnými rozdrůzovacími metodami.

K čištění směsi uhlíku a vody se zředěná směs vede do sedimentačního zařízení, například do lamelového filtru, kde se směs nechá usadit. Poněvadž částice uhlíku mají po nabití vyšší náboj než částice nečistot, usazují se částice nečistot rychleji než částice uhlíku. Tím se směs vody a uhlí vyčistí a zbaví částic nečistot.

Poněvadž uhlíkatý materiál obsahuje magnetické nečistoty, například ve formě kyzové síry, je rovněž účelné provádět magnetické oddělování. Tato známá metoda se může kombinovat s usazováním a může tvořit předběžný nebo následný rozdružovací pochod.

Pomocí selektivního oddělování lze odstranit více než polovinu síry a jiných nečistot. Při použití kombinace selektivního usazování a magnetického oddělování byla v praxi odstraněna veškerá kyzová síra a hmotnostní obsah síry byl snížen z 0,7 na 0,3 %.

Místo selektivní sedimentace lze oddělování nečistot provádět flotací. V důsledku nižšího náboje nečistot oproti částicím uhlí mají nečistoty sklon ke shlukování, a vznikající agregáty se potom mohou podrobit flotaci.

Další alternativní způsob oddělování uhlíku a nečistot na základě různého náboje spočívá ve využití jejich různé pohyblivosti v elektrickém poli. V důsledku vysokého elektrického odporu v kapalině však tento způsob oddělování vyžaduje velké množství energie.

Při dispergování a čištění se vyčištěná směs uhlí a vody vhodně koncentruje tak, že se část vody odstraní, aby se zvětšil obsah uhlíku ve směsi. Má-li se směs dopravovat, například čerpáním v potrubí, je z hlediska viskozity nejvhodnější obsah uhlíku odpovídající asi 40 % hmotnosti směsi. Má-li se naproti tomu směs okamžitě spalovat, je výhodné zvýšit obsah uhlíku asi na 50 až 80 %, s výhodou na 55 až 70 %. Má-li se směs skladovat před spalováním, lze obsah uhlíku ještě zvýšit, přičemž před vlastním spalováním se pak směs rozředí vodou na uvedený vhodný obsah uhlíku.

Voda, která se odstraňuje ze směsi za účelem zvýšení obsahu uhlíku, obsahuje jisté množství dispergačního činidla, takže se z ekonomických důvodů účelně vrací do postupu jako přídavná voda pro mletí za mokra, účelně po vysrážení rozpuštěných nečistot. Tím odpadá vypuštění dispergačního činidla do okolí a současně se sníží množství potřebného čerstvého dispergačního činidla.

Jak již bylo zmíněno, lze obsah vody ve směsi uhlí a vody nastavovat podle potřeby odebíráním nebo přidáváním vody. Pro skladování nebo dopravu ve velkých nádobách lze obsah vody snížit na minimum, načež před čerpáním potrubím nebo před vlastním spalováním se pak obsah vody může znovu zvětšit. Možnost nastavení obsahu vody ve směsi podle potřeby usnadňuje manipulaci se směsí, je ekonomicky výhodná a má řadu dalších výhod. Když se obsah vody ve směsi zvyšuje přidáváním vody, má tato voda obsahovat dispergační činidla v takovém množství, aby koncentrace dispergačního činidla ve směsi zůstala prakticky beze změny.

Z ekonomických důvodů se všechny uváděné kroky při přípravě výsledné směsi uhlíku a vodou provádějí účelně při normální teplotě okolí. Nebyl zjištěn znetelný vliv teploty, přičemž jediným požadavkem je samozřejmě to, aby teplota byla vyšší než teplota mraznutí vody.

Naproti tomu byl zjištěn určitý vliv hodnoty pH směsi. Obecně může být hodnota pH směsi v rozmezí 5 až 10. Ukázalo se však, že přísada alkálií k úpravě pH na hodnotu asi 7 až 10 má patrný stabilizační účinek na výslednou koncentrovanou směs uhlíku a vody.

K vysvětlení vynálezu slouží následující příklad, na který však vynález není omezen.

P ř í k l a d

Polské drobné uhlí bylo sušeno vzduchem o teplotě 30 °C po dobu 24 h, pak bylo rosmleto na zrna menší než 1 mm a mleto po dobu 3 h v kulovém mlyně, jehož vnitřní průměr byl 180 mm a průměr koulí 33 mm. Stěny mlyna a koule byly z porcelánu.

Rozložení velikosti několika částic bylo měřeno přístrojem Coulter Counter Model TA; zjistilo se, že velikost částic leží mezi 6 až 100 μm .

Zvlášť byl připraven roztok dispergačního činidla tak, že polyelektrolyt Dispex A 40, sestávající ze 40 % hmotnosti z polyakrylátu amonného a z 60 % hmotnosti z vody, byl zředěn vodou, až roztok obsahoval celkem 0,5 % hmotnosti polyakrylátu amonného.

Tímto roztokem byl do poloviny naplněn rychloběžný mísicí stroj (otáčky 10 000 min^{-1}) a během otáčení byl přidáván uhelný prášek až do požadované viskozity. Dispergování pokračovalo další minutu, přičemž viskozita poněkud poklesla. Nakonec byla viskozita upravena na hodnotu 2 Pa.s podle Brookfielda přidáním dalšího práškového uhlí. Výsledná pastovitá směs obsahovala 65 % hmotnosti uhlí a měla hodnotu pH 6,5.

Touto pastou byl naplněn uzavřený trubkový systém s čerpadlem. Po týdenním uskladnění v klidu se pasta dále uvést čerpadlem do cirkulace s normálním úbytkem tlaku, a protlačit trubkou o průměru 4 mm.

Měření elektroforetické pohyblivosti ukázalo, že přidání jmenovaného polyelektrolytu snížilo iontovou pohyblivost z -2 (bez polyelektrolytu) na -7 $\mu\text{m.cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (při přidání 0,3 g polyelektrolytu na 1 g uhlí) v suspenzi uhlí s koncentrací 0,1 % hmotnosti. Do jisté míry je tento potenciál měřítkem stálosti při skladování.

Stálost při skladování lze zlepšit nahrazením části vody roztokem hydroxidu vápenatého při přípravě roztoku dispergačního činidla, který je pak zásaditý s hodnotou pH 10. Uhliná pasta, připravená s tímto roztokem dispergačního činidla, byla skladována v uzavřené nádobě 6 měsíců, aniž by se její vlastnosti zhoršily.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Palivová směs obsahující práškový uhlík, vodu a dispergační činidlo, vyznačená tím, že obsahuje 5 až 80 % hmotnosti uhlíku s velikostí částic pod 100 μm a 0,02 až 4 % dispergačního činidla, vztaženo na hmotnost obaženě vody, tvořeného polyelektrolytem nebo polyfosfátem, přičemž směs má hodnotu pH 5 až 10.
2. Palivová směs podle bodu 1, vyznačená tím, že polyelektrolytem je sůl polykarboxylové kyseliny.
3. Palivová směs podle bodu 2, vyznačená tím, že polyelektrolytem je polyakrylát.
4. Palivová směs podle bodu 2, vyznačená tím, že polyelektrolytem je sůl alkalického kovu nebo amonná sůl polykarboxylové kyseliny.
5. Palivová směs podle bodu 4, vyznačená tím, že polyelektrolytem je polyakrylát sodný.
6. Způsob přípravy palivové směsi podle bodu 1, obsahující uhlík v práškové vyčištěné formě, vodu a dispergační činidlo, z výchozího materiálu obsahujícího kromě uhlíku nečistoty, vyznačený tím, že výchozí materiál se smíchá s vodou, rozmělní na částice menší než 100 μm a během rozmělnění nebo po rozmělnění se přidá v množství 0,02 až 4 %, vztaženo na hmotnost vody, dispergační činidlo tvořené polyelektrolytem nebo polyfosfátem, kterým se

selektivní adsorpcí nabíjí částice uhlíku na vyšší náboj než částice nečistot, a na základě tohoto odlišného elektrického náboje se uhlík a nečistoty oddělí sedimentací, magnetickým odlučováním, elektrickým odlučováním nebo flotací nebo jejich kombinovaným účinkem, přičemž během oddělování nebo po oddělení se odebere voda a obsah uhlíku se zvýší na 55 až 80 % hmotnosti směsi.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že jako polyelektrolyt se přidá sůl polykarboxylové kyseliny.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačený tím, že jako polyelektrolyt se přidá polyakrylát.

9. Způsob podle bodu 7, vyznačený tím, že jako polyelektrolyt se přidá sůl alkalického kovu nebo amonná sůl polykarboxylové kyseliny.

10. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že jako polyelektrolyt se přidá polyakrylát sodný.

11. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že dispergační činidlo se přidává v množství asi 0,04 až 0,4 %, vztaženo na hmotnost vody.