



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

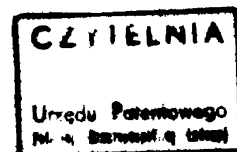
Zgłoszono: 83 07 07 (P. 242904)

Pierwszeństwo: 82 07 07 Węgry

Zgłoszenie ogłoszono: 84 07 02

Opis patentowy opublikowano: 88 07 30

Int. Cl.⁴ C10L 5/14



Twórca wynalazku ———

Uprawniony z patentu: MTA Kőzponti Kémiai Kutató Intézet,
Budapeszt; Dunai Vasmű,
Dunaujváros (Węgry)

Sposób wytwarzania aglomeratu węglowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aglomeratu węglowego przez aglomerację sferyczną o dobrych własnościach mechanicznych i palenia się w warunkach technicznych z wodnej zawiesiny węgla, przy zastosowaniu środka wiążącego.

Znane są sposoby uzdatniania do dalszej przeróbki wodnych zawiesin węgla, które silnie zanieczyszczają środowisko i są trudne do magazynowania.

Wiele opisów patentowych dotyczy ogólnie utylizacji zawiesin węgla a zwłaszcza aglomeracji węgla będącego w zawiesinie (opis St. Zjednoczonych Ameryki nr 4 234 320 i nr 4 126 426, opis RFN nr 27 53 628, opis W. Brytanii nr 2 024 250 i opis Belgii nr 874 315).

Pierwszym etapem każdego z wymienionych procesów jest mieszanie wodnej zawiesiny węgla z tak zwanym środkiem wiążącym, którym przeważnie jest ciekły węglowodór. Mieszanie może być prowadzone mechanicznie, np. w mieszalniku śmigłowym, energią ultradźwiękową lub drogą hydrodynamiczną, przy czym fazy ciekłe kontaktują się ze sobą przy dużych różnicach prędkości. W wyniku mieszania ziarna przylepiają się do emulgowanego w wodzie oleju i tworzą aglomerat o rozmiarach umożliwiających szybką filtrację. Zwykle jest korzystne prowadzenie mieszania w wyższych temperaturach. Według niektórych metod, np. według opisu patentowego St. Zjednoczonych Ameryki nr 4 234 320, aglomerację prowadzi się w dwóch etapach.

Zgodnie z opisem nr 4 234 320 wodną zawiesinę substancji stałej miesza się z węglowodorem środkiem wiążącym w warunkach burzliwego kontaktowania, oddziela się utworzony aglomerat od wody i niezaglomerowanych ziarn, a następnie wprowadza się aglomerat do mieszalnika zawierającego wodę o temperaturze wyższej od temperatury mięknienia środka wiążącego. W tym mieszalniku dodaje się następny środek wiążący, po czym oddziela się przy użyciu separatora uderzeniowego otrzymany w ten sposób aglomerat o lepszych właściwościach niż uzyskany poprzednio od gorącej wody, którą zawraca się do procesu.

Sposób znany z opisu patentowego St. Zjednoczonych Ameryki nr 4 126 426 różni się od poprzedniego głównie tym, że przed aglomeracją zawiesinę węglową dzieli się na dwie frakcje według wielkości ziarn. Frakcję o mniejszym rozmiarze ziarn (poniżej 0,1 mm) miesza się ze środkiem wiążącym i aglomeruje, po czym oddziela, a następnie frakcję o większym rozmiarze

ziarn, którą można poddać łagodniejszej obróbce, dodaje się do aglomeratu po odwodnieniu. Również w tym przypadku jako środek wiążący stosuje się ciekłe węglowodory. Proces jest bardziej wydajny w wyższych temperaturach.

Według sposobu znanego z opisu patentowego Belgii nr 874 315 mieszanie wywołujące aglomerację prowadzi się metodą hydrodynamiczną. Ciekły węglowodór dodaje się do płynącej zawiesiny węgla, po mieszanii przeprowadza się aglomerację i oddzielanie w wirówce filtrującej. Zgodnie z tą metodą korzystne jest przygotowanie wodnej emulsji węglowodoru przed zmieszaniem z zawiesiną węgla.

Dokładne dane dotyczące mieszania i lepkości można znaleźć w opisie patentowym W. Brytani nr 2 024 250, zgodnie z którym aglomerację prowadzi się przez flotację suchej substancji do postaci koncentratu. Wielką zaletą tego procesu wydaje się być niskie zużycie oleju.

Zgodnie z opisem patentowym RFN nr 2 753 628 aglomerację prowadzi się z emulsją wodno-olejową. Po oddzieleniu proces powtarza się z niezaglomerowaną, odpadową zawiesiną. Stosuje się olej o wysokiej temperaturze wrzenia a wydajność procesu poprawia się przez zastosowanie środków powierzchniowo czynnych. Oddzielanie od odpadowego roztworu i wody prowadzi się na sicie wibracyjnym, a następnie aglomerat oczyszcza się przez przemywanie w celu usunięcia odpadowej zawiesiny.

Na podstawie cytowanych wyżej opisów patentowych można wymienić następujące, główne cechy charakterystyczne znanych procesów:

1. Wodną zawiesinę węgla miesza się z ciekłym węglowodorem jako środkiem wiążącym tak, żeby cząstki tworzyły filtrowalny aglomerat. Sposoby mieszania są różne. Opisano procesy mechaniczne, hydromechaniczne i ultradźwiękowe.
2. Aglomeracja jest bardziej wydajna gdy temperatura układu jest wyższa.
3. Używane węglowodory są głównie ciekłymi frakcjami ropy naftowej i produktów destylacji węgla.
4. W razie potrzeby produkt poddaje się dalszemu suszeniu mechanicznemu i/lub termicznemu.

Według znanych rozwiązań mieszanie zawiesiny węgla z substancjami aglomerującymi i ogrzewanie tej mieszaniny zawsze wymaga dwóch oddzielnych etapów technologicznych, na skutek czego czas trwania procesu i zapotrzebowanie na aparaturę są znacznie zwiększone.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie niedogodności znanych technologii i opracowanie sposobu ekonomicznego wytwarzania paliwa o dobrej wartości opałowej i niskiej zawartości popiołu.

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano sposób, według którego mieszanie i ogrzewanie następuje w jednym etapie, za pomocą pary wprowadzanej do zawiesiny węgla.

Wadą znanych technologii, zgodnie z którymi do aglomeracji stosuje się różne, ciekłe węglowodory jest to, że produkt nie może być łatwo obrabiany i zwykle wartość opałowa otrzymanych substancji nie jest dobra.

W toku przeprowadzonych badań stwierdzono, że jeżeli do oleju opałowego lub oleju smołowego stosowanych jako środki wiążące doda się małą ilość, czyli 1 do 10% czarnego paku tzn. pozostałości przy destylacji próżniowej węgla kamiennego, zawierającej głównie policykliczne związki heterocykliczne z kilkoma skondensowanymi pierścieniami lub jeżeli użyje się surowej smoły, która może zawierać 50% czarnego paku, to zarówno filtrowalność, spoistość i łatwość oddzielania się od odpadowej zawiesiny otrzymanego produktu znacznie wzrastają, zmniejsza się zawartość popiołu a wartość opałowa wzrasta.

Stwierdzono ponadto, że skutek działania pary w znacznym stopniu wzrasta, jeżeli jest ona wymieszana z powietrzem, ponieważ tą drogą wzrasta efektywność mieszania. Korzystne jest dodanie środka powierzchniowo czynnego do zawiesiny węgla. Można stosować środki jonowe jak niejonowe.

Stwierdzono, że dodanie małej ilości sproszkowanego węgla (o niskiej zawartości składników nieużytecznych) i odpowiednio aglomeratu otrzymanego jako produkt, do mieszaniny zawiesiny węgla i oleju podnosi łatwość oddzielania jałowej zawiesiny od cząstek a jednocześnie poprawia własności mechaniczne wytworzonego aglomeratu.

Wynalazek dotyczy więc zgodnie z tym co podano wyżej sposobu utylizacji zawiesziny węgla przez aglomerację sferyczną, polegającego na tym, że zawieszinę węgla miesza się z olejem opałowym lub z olejem smołowym zawierającym 1–10%, korzystnie 2–4% czarnego paku, lub ze smołą surową, ewentualnie wraz ze sproszkowanym węglem lub gotowym aglomeratem i korzystnie z 0,01–1,0% jonowego lub niejonowego środka powierzchniowo czynnego, w odniesieniu do udziału stałej substancji w zawieszinie węgla, i aglomeruje się mieszaninę z parą o nadciśnieniu wynoszącym co najmniej 0,02 MPa, a w zależności od potrzeby z wprowadzanym równocześnie powietrzem, po czym oddziela się aglomerat od odpadowej zawiesziny i obniża się zawartość wilgoci w aglomeracie.

Jeżeli przeróbce poddaje się zawieszinę utworzoną z ziarn o rozdrobnieniu węgla właściwym do koksowania, to sposobem według wynalazku zawartość popiołu można obniżyć nawet poniżej 12%, dzięki czemu otrzymany aglomerat również będzie nadawał się do koksowania. Ten fakt jest bardzo istotny dla energetyki.

Istotne cechy procesu są w sposób ogólny przedstawione na załączonym schemacie.

Zawieszinę węgla zawierającą około 30% suchej substancji i około 35 do 40% odpadowej zawiesziny, w stosunku do suchej substancji, doprowadza się ze zbiornika osadowego 1 za pomocą pompy szlamowej 13, przez wymiennik ciepła 4, do wstępnego mieszalnika 5. W miarę potrzeby, w mieszalniku 5 można dodawać sproszkowany węgiel i odpowiednio aglomerat ze zbiorników 3 i 21. Zawieszinę węgla aglomeruje się w reaktorze mieszającym 6, który działa przez styczne wprowadzanie pary, przy czym ze zbiornika 2 przez pompę 12 dodaje się odpowiednio surową smołę, olej opałowy lub olej smołowy podgrzane w wymienniku ciepła 4, a zawierające 3% czarnego paku. Korzystne jest wprowadzanie do mieszalnika rozpylonego oleju z parą. Wytworzony aglomerat z mieszalnika rozpylonego oleju z parą. Wytworzony aglomerat z mieszalnika reaktora 6 i oddzielającą się odpadową zawieszinę przepuszcza się ponownie przez wymiennik ciepła 4, a następnie kieruje się do przeciwpądowego separatora 7, z którego jako produkt denny odbiera się aglomerat węgla utworzony z olejem a jako produkt górny odpadową zawieszinę w postaci rzadkiego szlamu. Aglomerat opuszczający separator 7 odwadnia się w mechanicznym separatorze 9 i przesyła się układem transportowym 10 do miejsca użycia lub magazynowania. Odpadową zawieszinę opuszczającą separator 7 miesza się ze środkiem flokującym w mieszalniku 8, następnie przenosi się do osadnika 11, z którego osadzoną, odpadową zawieszinę, zawierającą około 40% wilgotności, transportuje się do suszarni pompą 15. Woda pojawiająca się jako odciek, niemal wolna od zawiesziny, używana jest przepływając przez zawór 19 i pompę 14 częściowo do zasilania separatora osadowego 7 a częściowo jest zwracana do urządzenia do wzbogacenia węgla przez zawór 17.

Przesącz z filtra 9 dostarcza się przez zawór 18 do tego samego obiegu wody.

Sposób według wynalazku ilustrują dokładniej następujące przykłady.

Przykład I. Zawieszinę węgla o zawartości suchej substancji 250 g/l i posiadającą pozostałość nie ulegającą spaleni 35% przepuszczano przez wymiennik ciepła z szybkością 4 l/minutę do mieszalnika aglomerującego. Z szybkością 100 g/minutę dodawano do zawiesziny węgla podgrzanej wstępnie do temperatury 50–60°C olej opałowy zawierający 3% czarnej smoły (nisko siarkowy olej opałowy F60/130). Lepkość tego oleju wynosiła 5,2 E° w temperaturze 70°C a temperatura mięknięcia rozpuszczonego paku wynosiła 85–95°C. Zawieszinę węgla i dodawany olej mieszano energicznie przez styczne wprowadzanie żywej pary. Olej wtryskiwano jednocześnie z parą. Ciśnienie nasyczonej pary wodnej używanej do mieszania wynosiło 0,1 MPa. Aglomerat uzyskany w mieszalniku i odpadową zawieszinę oddzielającą się od aglomeratu przepuszczano przez wymiennik ciepła do przeciwpądowego osadnika, z którego jako produkt denny odbierano aglomerat wytworzony z węgla z olejem a jako produkt denny odpadową zawieszinę usuwaną w postaci rzadkiego szlamu. Aglomerat opuszczający osadnik odwadniano na filtrze próżniowym i transportowano układem przesyłowym do miejsca zużycia lub do magazynu. Otrzymano aglomerat w ilości 0,95–1,0 kg/minutę o następującym składzie:

zawartość wody	9%
zawartość substancji stałej	80%
zawartość oleju	11%
pozostałość nie ulegająca spaleni	17%

Odpadową zawieszinę opuszczającą osadnik mieszano ze środkiem flokującym w mieszalniku, przesyłano następnie do osadnika, z którego osadzoną, odpadową zawieszinę o zawartości wilgoci 40% przesyłano do suszarni.

Ilość wytwarzanej zawiesiny odpadowej wynosiła 420–450 g/minutę, a jej wilgotność była równa 40–42%.

Zawartość oleju w 170–180 g wysuszonej odpadowej zawiesiny wynosiła 1,2–1,3%, zawartość węgla w tej zawieszinie wynosiła 3–4%, a nie ulegająca spaleniowi pozostałość 87–89%. Woda z osadnika była niemal wolna od zawiesiny a przesącz otrzymany w separatorze był zwracany do układu obiegowego wody.

Przykład II. Proces prowadzono identycznie jak opisany w przykładzie I, przy czym zamiast oleju opałowego o zawartości 3% czarnego paku używano taką samą ilość oleju smołowego zawierającego 10% czarnego paku i do mieszań dodano 0,1% soli sodowej kwasu dodecylosulfonowego, w przeliczeniu na udział substancji stałej w zawieszinie węgla.

Otrzymano 1050 kg aglomeratu o następującym składzie:

zawartość wody	9,5%
zawartość substancji stałej	80 %
zawartość oleju	10,5%
pozostałość nie ulegająca spaleniowi	17 %

Otrzymano 450 g odpadowej zawiesiny o zawartości wilgoci 43%.

Przykład III. Proces prowadzono w zasadzie identycznie jak opisany w przykładzie I, z tą różnicą że do wyjściowej zawiesiny węgla dodano w mieszalniku wstępnym otrzymany wcześniej aglomerat.

Dodawano 60 g/minutę aglomeratu o następującym składzie:

zawartość substancji stałej	75 %
zawartość oleju	16 %
zawartość wody	8,2%
pozostałość nie ulegająca spaleniowi	12,4%

Otrzymano 1,10 kg/minutę aglomeratu o następującym składzie:

zawartość wody	9 %
zawartość oleju	16 %
zawartość substancji stałej	75 %
pozostałość nie ulegająca spaleniowi	13,5%

Otrzymano 480 g jałowej zawiesiny o zawartości wody 43–44%.

Zawartość oleju w suchej substancji wynosiła 1,3%, zmierzona zawartość węgla wynosiła 4,0% a ilość pozostałości nie ulegającej spaleniowi 88%.

Przykład IV. Proces prowadzono identycznie jak opisany w przykładzie I, z tą różnicą, że wyjściowa zawiesina węgla miała niższą (25%) zawartość popiołu a do usuwania wody używano wirówki.

Otrzymano 1050 kg aglomeratu o następującym składzie:

zawartość wody	10%
zawartość oleju	10%
zawartość substancji stałej	80%
pozostałość nie ulegająca spaleniowi	10%

Jeżeli wyjściowy węgiel nadawał się do wytwarzania koksu wielkopieczowego, to również otrzymany aglomerat miał jakość odpowiednią do koksovania.

Ilość usuwanej odpadowej zawiesiny wynosiła 380 g, a jej zawartość wody wynosiła 41%. W suchej substancji 1,2–1,3% stanowił olej, zawartość węgla w jej palnej części wynosiła 3,5–4,0% a pozostałość nie ulegająca spaleniowi wynosiła 91–91,5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aglomeratu węglowego przez aglomerację sferyczną, **znamienny tym**, że zawieszinę węgla miesza się z olejem opałowym lub z olejem smołowym zawierającym 1–10%, korzystnie 2–4% czarnego paku, lub ze smołą surową, ewentualnie wraz ze sproszkowanym węglem lub gotowym aglomeratem i korzystnie z 0,01–1,0% jonowego lub niejonowego środka powierzchniowo czynnego, w odniesieniu do udziału stałej substancji w zawieszinie węgla, i aglomeruje się mieszaninę z parą o nadciśnieniu wynoszącym co najmniej 0,02 MPa, oraz ewentualnie z wprowadzanym równocześnie powietrzem, po czym oddziela się aglomerat od odpadowej zawiesziny i obniża się zawartość wody w aglomeracie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że parę wprowadza się do układu stycznie.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że olej rozpryskuje się na zawieszinę węgla za pomocą pary.

