DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 250 542 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 10 L 1/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 10 L / 285 095 7	(22)	23.12.85	(44)	14.10.87
(31)	686787	(32)	27.12.84	(33)	US
	795521		12.11.85		

(71) siehe (73)
(72) Howland, Warren W.; Arquette, Robert W.; Wu, Shang-Ren, US
(73) Henkel CORP., Minneapolis, US

(54) Kohlehaltiger, einen Stabilisator enthaltender Schlamm

(57) Die Erfindung betrifft einen kohlehaltigen, einen Stabilisator enthaltenden Schlamm. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines kohlehaltigen wäßrigen Schlammes, der auch unter Transportbedingungen stabil ist. Erfindungsgemäß enthält der kohlehaltige wäßrige Schlamm einen Stabilisator, der ausgewählt ist aus der Gruppe
(a) einem Alkylether eines Polygalactomannans,
(b) einer Mischung des Alkylethers mit Xanthan-Gum,
(c) einer Mischung eines Hydroxyalkylethers eines Polygalactomannans mit Xanthan-Gum und
(d) einer Mischung des Alkylethers und des Hydroxyalkylethers mit Xanthan-Gum.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Kohlehaltiger, einen Stabilisator enthaltender Schlamm eines kohlenstoffhaltigen Feststoffes und einer Flüssigkeit, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Stabilisator aus der aus
   a) einem Alkylether eines Polygalactomannans,
   b) einer Mischung des Alkylethers mit Xanthan-Gum,
   c) einer Mischung eines Hydroxyalkylethers eines Polygalactomannans mit Xanthan-Gum und
   d) einer Mischung des Alkylethers und des Hydroxyalkylethers mit Xanthan-Gum
   bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
2. Schlamm nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Stabilisator in einer Menge bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlammes, eingesetzt ist.
3. Schlamm nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Stabilisator in einer Menge von weniger als 1 Gew.-% eingesetzt ist.
4. Schlamm nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Stabilisator in einer Menge von 0,02 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt ist.
5. Schlamm nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Alkyl-Gruppe 1 bis 20 Kohlenstoff-Atome enthält.
6. Schlamm nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Alkyl-Gruppe 1 bis 4 Kohlenstoff-Atome enthält.
7. Schlamm nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Stabilisator Methyl-Guar ist.
8. Schlamm nach Punkt 7, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Polygalactomannan-Gum-Alkylether einen Substitutionsgrad (D.S.) von 0,05 bis 3 aufweist.
9. Schlamm nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch,** daß der D.S. etwa 0,1 bis etwa 0,4 beträgt.
10. Schlamm nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch,** daß der D.S. etwa 0,13 bis 0,31 beträgt.
11. Schlamm nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Xanthan-Gum bis zu 85 Gew.-% der gesamten Mischung aus dem Polygalactomannan-Gum-Ether und dem Xanthan-Gum umfaßt.
12. Schlamm nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Gewichtsverhältnis von Xanthan-Gum zu Polygalactomannan-Ether 20:80 bis 80:20 beträgt.
13. Schlamm nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch,** daß das Gewichtsverhältnis von Xanthan-Gum zu Polygalactomannan-Ether 60:40 bis 40:60 beträgt.
14. Schlamm nach Punkt 11, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Polygalactomannan-Ether Methyl-Guar ist.
15. Schlamm nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Hydroxyalkyl-Ether des Polygalactomannans Hydroxyethyl-Guar ist.
16. Schlamm nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Hydroxyalkyl-Ether des Polygalactomannans Hydroxypropyl-Guar ist.
17. Schlamm nach Punkt 16, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Hydroxypropyl-Guar einen molaren Substitutionsgrad von etwa 0,01 bis etwa 2 aufweist.
18. Schlamm nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Alkylether der Methylether von Johannisbrot-Gum ist.
19. Schlamm nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß der kohleartige Feststoff Kohle ist, die Flüssigkeit Wasser ist und der Alkylether der Methylether von Guar-Gum mit einem D.S. von etwa 0,13 bis 0,31 ist.
20. Schlamm nach Punkt 19, **gekennzeichnet dadurch,** daß er weiterhin ein Xanthan-Gum enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Xanthan-Gum zu Methyl-Guar etwa 60:40 bis etwa 40:60 beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen kohlehaltigen, einen Stabilisator enthaltenden Schlamm.
Insbesondere betrifft die Erfindung die Verwendung veretherter Polygalactomannan-Gummen als Stabilisatoren für kohlehaltige Schlämme. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung (1) des Alkylethers eines Polygalactomannans allein oder in Kombination mit Xanthan-Gum oder (2) des Hydroxyalkylethers eines Polygalactomannans in Kombination mit Xanthan-Gum zur Stabilisierung kohlehaltiger Aufschlämmungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die US-PS 4242098 offenbart die Verwendung bestimmter wasserlöslicher Polymerer, z. B. Xanthan-Gum, Hydroxypropyl-Guar- oder Carboxymethylhydroxypropyl-Guar-Gum, in wäßrigen Kohleaufschlämmungen, um die Extrusion, das Pumpen und den Transport wäßriger Kohle-Aufschlämmungen mit höherem Feststoff-Gehalt zu ermöglichen.
Eine ähnliche Lehre findet sich in der US-PS 4375358, die die Verwendung von Xanthan-Gum als Geliermittel in Kombination mit bestimmten Cellulose- oder Stärke-Derivaten offenbart. Die US-PS 4436528 offenbart Schlämme, in denen Alginate oder Polygalactomannan-Gummen oder deren Derivate verwendet werden, d.h. Guar- und Johannisbrot-Gummen und deren Derivate, wie sie in der bereits oben genannten US-PS 4242098 offenbart sind.
Die US-PS 4441889 offenbart Beispiele für stabile Kohle-Wasser-Mischungen, die sowohl Xanthan-Gum als auch Guar-Gum zusammen mit einem nichtionischen grenzflächenaktiven Mittel enthalten. Die Beispiele enthalten zwei verschiedene Verhältnisse von Xanthan-Gum zu Guar-Gum: 2 Teile Xanthan zu 1 Teil Guar sowie 10 Teile Guar zu 1,4 Teile Xanthan.
Die US-PS 3748201 offenbart die Verwendung von Gemischen aus Xanthan-Gum und Hydroxyalkylethern von Guar-Gum zum Eindicken von Druckpasten, Aufschlämmungen von Sprengstoffen und Bohrschlämmen. In ähnlicher Weise offenbart die US-PS 3728173 einen Sprengstoffschlamm, der eine Mischung aus Guar-Gum und Xanthan-Gum enthält.
Die WIPO-Veröffentlichung Nr. W0 83/04047 offenbart, daß eine stabile wäßrige Kohleaufschlämmung hergestellt werden kann durch den Zusatz eines oberflächenaktiven Mittels mit einer aus etwa 40 bis etwa 200 Ethylenoxid-Einheiten aufgebauten hydrophilen Kette. Die Veröffentlichung gibt an, daß ein Schlamm mit einem pseudoplastischen Fließverhalten für den Transport in Rohrleitungen unzweckmäßig ist. Es ist bekannt, daß Eindickungsmittel wie Xanthan-Gum wäßrige Lösungen mit einem pseudoplastischen Fließcharakter erzeugen.
Ideal betrachtet sollte ein Schlamm, der ein kohliges Material und eine Flüssigkeit enthält, unter den dynamischen Bedingungen, wie sie während des Pumpens und des Transports auftreten, sowie unter den statischen Bedingungen der Großraumlagerung beständig sein. Bei dem Transport eines solchen Schlammes (etwa per Leichter, Hochseetanker, Kesselwagen oder Tanklastzug) können verschiedene Beanspruchungen auftreten. Die Schwingungen, denen der Schlamm ausgesetzt ist, schwanken sowohl in bezug auf ihre Amplitude als auch in bezug auf ihre Frequenz. So werden beispielsweise beim Schiffstransport, wenn der Abstand zwischen dem Boden des Schiffsrumpfes und der Sohle des Hafens oder des Flußbetts relativ gering ist, heftige Schüttelbewegungen des Schiffes durch die von den Schiffsschrauben erzeugten Druckwellen verursacht. Wenn im Vergleich dazu der Schiffstransport im offenen Wasser erfolgt, findet mehr ein Rollen und Schlingern sowie ein gewisses Stampfen statt, während jedoch das Ausmaß von Hochfrequenz-Schwingungen nur relativ klein sein sollte. Der Umfang der Bewegungen, denen ein Schlamm während irgendwelcher Transportarbeiten ausgesetzt ist, sollte weiterhin auch vom Grad der Einschränkung der Bewegungsfreiheit des Schlamms abhängen: Volle Behälter schwappen nur sehr wenig, während in teilweise leeren Tanks das Schwappen beträchtliche Ausmaße annehmen kann.
Ein Problem, das bei vielen Kohle-Wasser-Aufschlämmungen des Standes der Technik auftritt, besteht darin, daß sie sich unter der Einwirkung von Schwingungen entmischen, was katastrophale Folgen nach sich zieht. Beim Pumpen eines solchen Schlammes setzen sich die Feststoff-Teilchen auf dem Boden der Rohrleitung ab, wodurch sich der Feststoff-Gehalt und andere Eigenschaften des Schlammes ändern; oft wird ein harter Ballen aus festem Material gebildet, den in einfacher Weise wieder in dem Schlamm zu suspendieren schwierig oder sogar unmöglich ist.
Es ist wahrscheinlich, daß bis zu einem gewissen Grade ein Absitzen in Kohle-Flüssigkeits-Aufschlämmungen stattfindet, die Schwingungs-Bedingungen ausgesetzt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines kohlehaltigen wäßrigen Schlammes, der auch unter Transportbedingungen stabil ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Grad des Absitzens auf ein Minimum zu verringern und eine Aufschlämmung verfügbar zu machen, in der selbst dann, wenn ein Absitzen stattfindet, die sich absetzenden Teilchen einen „weichen Ballen" (im Gegensatz zu dem harten Ballen) bilden und sich leicht wieder in dem Schlamm suspendieren lassen.
Die Kohle-Wasser-Mischungen werden als Brennstoffe eingesetzt, da sie zu kleinen Tröpfchen mit hohen Verhältnissen ihrer Oberfläche zu ihrem Volumen zerstäubt werden können, die für eine wirkungsvolle Umwandlung und eine stabile Verbrennung sorgen.
Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen kohlehaltiger Schlämme, die als Stabilisator ein verethertes Galactomannan-Gum enthalten, in dem der Stabilisator (a) ein Alkylether eines Polygalactomannans allein oder in Kombination mit Xanthan-Gum oder (b) ein Hydroxyalkylether eines Polygalactomannan-Gums in Kombination mit Xanthan-Gum ist. Soweit Mischungen mit Xanthan-Gummen eingesetzt werden, liegen die bevorzugten Gewichtsverhältnisse von Xanthan-Gum zu dem Polygalactomannan-Gum-Ether in dem Kohleschlamm im Bereich von jeweils etwa 20:80 bis etwa 80:20. Die besonders bevorzugten Bereiche reichen von etwa 40:60 bis etwa 60:40 Xanthan-Gum zu Galactomannan-alkylether.
Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin ein Verfahren für den Transport eines kohlehaltigen Feststoffs bereit, das das Pumpen einer kohlehaltigen Aufschlämmung umfaßt, die einen Alkylether eines Polygalactomannan-Gums allein oder Xanthan-Gum im Gemisch mit dem Alkyl- oder Hydroxyalkylether als Zusatz zu der kohlehaltigen Aufschlämmung enthält. Weiterhin macht die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Stabilisierung kohlehaltiger Schlämme verfügbar und stellt eine Stabilisator-Zusammensetzung für kohlehaltige Schlämme bereit, die den Alkylether des Polygalactomannan-Gums allein oder eine Mischung von Xanthan-Gum mit dem Alkyl- oder Hydroxyalkylether des Polygalactomannan-Gums enthält.
Die kohlehaltigen Aufschlämmungen der vorliegenden Erfindung sind Mischungen aus einem kohligen Feststoff und einer Flüssigkeit, die mit (a) einem Alkylether eines Polygalactomannan-Gums allein oder gemischt mit einem Xanthan-Gum oder (b) einem Hydroxyalkylether eines Polygalactomannan-Gums in Kombination mit einem Xanthan-Gum oder (c) einer Mischung aus

dem Alkylether, dem Hydroxyalkylether und Xanthan-Gum stabilisiert ist. Der Begriff „kohlehaltiger Feststoff" oder „kohliger Feststoff", wie er hierin verwendet wird, ist zu verstehen als Gattungsbezeichnung für kohlenstoffhaltige Feststoffe wie Kohle, Koks, Graphit und dergleichen. Zu speziellen Beispielen für bevorzugte Kohlearten zählen niedrigflüchtige bituminöse Kohle aus West Virginia, hochflüchtige bituminöse Kohle aus Kentucky, Ohio oder Arizona und subbituminöse Kohle aus Montana, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können. Anthrazit, Semianthrazit, mittel- und hochflüchtige bituminöse Kohle und Braunkohle können ebenfalls in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.
Die Kohle für den Einsatz in der vorliegenden Erfindung kann in trockener oder nasser Form erhalten werden und mit Flüssigkeit zur Bildung einer Kohle-Flüssigkeits-Aufschlämmung vermischt werden. Vorzugsweise wird die Kohle zur Herstellung einer feinteiligen Fraktion zur Verhinderung von Staub- und Explosionsgefährdung in bekannter Weise naß vermahlen. Die naß vermahlene Kohle-Fraktion kann mit dem gesamten Wasser vermahlen werden, oder sie kann mit einer hinreichenden Menge zusätzlichen Wassers versetzt werden, um einen Schlamm zu erzeugen, der in einer Rohrleitung leicht pumpbar ist, wenn ihm weiter eine gröber pulverisierte Kohle-Fraktion zur Bildung eines Kohle-Wasser-Schlammes zugemischt wird.
In einer bevorzugten Ausführungsform ist die in der Kohle-Flüssigkeits-Aufschlämmung der vorliegenden Erfindung eingesetzte Kohle „pulverisiert".
Der Begriff „pulverisierte Kohle" (oder „P.C."), wie er in der vorliegenden Schrift verwendet wird, bezeichnet Kohle, die so zerkleinert oder vermahlen ist, daß sie einem Siebdurchgang von etwa 0,42 mm (40 mesh X0) entspricht; hierzu wird verwiesen auf das Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition (CRC Publishing Co., Cleveland, Ohio [1970–1971], Seite F-199).
Im Hinblick auf die Art und Weise, in der Kohle während des Zerkleinerns zerbricht, weisen Kohle-Teilchen unregelmäßige Formen auf, bestehen jedoch aus einem solchen Körper (mit einer maximalen Dicke von einer Seite zur anderen Seite), daß die als Siebdurchgang klassierten diskreten Teilchen eine spezifizierte Siebweite passieren. Die Größe des diskreten Teilchens kann als Durchmesser einer Kugel ausgedrückt werden, der so wie er hierin verwendet wird, definiert ist durch die Siebweiten von 1,18 mm bis 0,038 mm (die U.S.-Siebe von 16 mesh bis 400 mesh) oder ihre gleichwertigen Angaben in Mikrometern, durch die ein Kohle-Teilchen einer Kohle-Probe oder ein Kohle-Wasser-Schlamm hindurchgeht. Für Teilchen, die kleiner als 0,074 mm (200 mesh) sind, läßt sich die Teilchengröße in mm oder μm angeben, wie sie mittels eines Siebs oder eines Sedimentometers oder eines Abtast-Elektronenmikroskops (SEM) bestimmt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform haben etwa 85% bis etwa 90% der Teilchen eine Größe von weniger als 0,074 mm (200 mesh).
Mischungen aus kohlehaltigen Feststoffen können ebenfalls in den Aufschlämmungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Zur Veranschaulichung, jedoch nicht im Sinne einer Beschränkung, sei erwähnt, daß man eine Mischung einer groben kohligen Fraktion, die weniger als etwa 30 Gew.-% leicht zu verflüchtigender Kohlenwasserstoffe (wie z. B. etwa Anthrazit oder niedrigflüchtige bituminöse Kohle) und einer feinen kohligen Fraktion, die mehr als etwa 35 Gew.-% leicht zu verflüchtigender Kohlenwasserstoffe (wie z. B. etwa Braunkohle oder hochflüchtige bituminöse Kohle) verwenden kann. Man kann auch eine Mischung aus zwei oder mehr solcher groben Kohle-Fraktionen und einer solchen feinen Fraktion, aus einer solchen groben Kohle-Fraktion und zwei oder mehr solcher feinen Fraktionen oder aus zwei oder mehr solcher groben Kohle-Fraktionen und zwei oder mehr solcher feinen Fraktionen verwenden.
Die Aufschlämmung der vorliegenden Erfindung umfaßt eine oder mehrere Flüssigkeiten. Der Begriff Flüssigkeit, wie er in der vorliegenden Schrift verwendet wird, bezeichnet Wasser, mit Wasser mischbare Alkohole und deren Gemische. Die in der Aufschlämmung der vorliegenden Erfindung verwendete Flüssigkeit erfüllt wenigstens zwei Funktionen: Sie füllt die interstitiellen Poren des kohligen festen Materials, und sie bildet den Träger für die Trennung der Teilchen dieses kohligen festen Materials voneinander, um die Zahl der Zusammenstöße zwischen diesen Teilchen auf ein Minimum zu verringern; dementsprechend ist die bevorzugte Flüssigkeit eine Träger-Flüssigkeit.
In einer bevorzugten Ausführungsform ist die in der Aufschlämmung der vorliegenden Erfindung eingesetzte Flüssigkeit Träger-Wasser (carrier water). Der Begriff „Träger-Wasser", wie er in der vorliegenden Schrift verwendet wird, bezeichnet die Hauptmenge freien Wassers, das zwischen den Kohle-Teilchen dispergiert und den Grenzschichten der Teilchen benachbart ist und das von dem gebundenen Wasser zu unterscheiden ist. Der Begriff „gebundenes Wasser" bezeichnet Wasser, das in der „Schicht gebundenen Wassers" festgehalten wird, wie sie in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, Vol. 22, S. 90–97 (auf S. 91) definiert und erläutert ist.
Die Art des Wassers, das als Träger-Wasser in der Kohle-Wasser-Aufschlämmung der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, kann jedes verfügbare Wasser sein, etwa Bergwerks-, Brunnen-, Fluß- oder See-Süßwasser oder entsalztes Meerwasser mit einem hinreichend niedrigen Mineralsalz-Gehalt, so daß die Elektrochemie der Grenzfläche zwischen der Schicht des gebundenen Wassers und dem Träger-Wasser gemäß der vorliegenden Erfindung gezielt beeinflußt werden kann und die Korrosion der Zerkleinerungsanlagen, der Rohrleitungen und der Öfen minimal und kontrollierbar ist.
Sobald Wasser zu einem aus feinen Teilchen bestehenden Kohle-Pulver hinzugegeben wird und falls das Wasser das Pulver „benetzt", wird ein Film von Oberflächen-Wasser an jedem Teilchen adsorbiert, von dem bekannt ist, daß er sich strukturell von dem umgebenden „freien" Wasser und der Hauptmenge des Wassers dahingehend unterscheidet, daß sich dieser Film als „halbstarr" oder als „Film gebundenen Wassers" beschreiben läßt. In Abhängigkeit vom elektrischen Grundpotential der Oberfläche kann dieser „halbstarre" Film oder Film aus gebundenem Wasser eine Dicke von mehreren Molekülen haben.
In einer anderen Ausführungsform ist ein Alkohol die in der Aufschlämmung der vorliegenden Erfindung eingesetzte Flüssigkeit. Die bevorzugten Alkohole sind vollständig oder teilweise mit Wasser mischbar, z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, t-Butanol, Glycerin etc.
Mischungen aus zwei oder mehr Flüssigkeiten können in der Aufschlämmung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Zur Veranschaulichung, jedoch nicht im Sinne einer Beschränkung, sei erwähnt, daß man Mischungen aus Wasser und einem Alkohol, z. B. Methanol, verwenden kann. Man kann Mischungen benutzen, die etwa 1 bis etwa 99 Vol.-% Alkohol und etwa 99 bis etwa 1 Vol.-% Wasser umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Mischung etwa 1 bis etwa 15 Vol.-% Alkohol, wobei der Rest der Flüssigkeit im wesentlichen aus Wasser besteht. Es wird bevorzugt, daß der Alkohol flüssig und mit Wasser mischbar ist und daß er etwa 1 bis etwa 10 Kohlenstoff-Atome enthält, z. B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, t-Butanol, Glycerin etc.
Wäßrige Kohle-Schlämme mit hohem Feststoff-Gehalt und insbesondere deren Transport durch eine Pipeline sind wohlbekannt. Ein wäßriger kohlehaltiger Schlamm mit hohem Feststoff-Gehalt ist im allgemeinen dadurch definiert, daß er etwa 50 bis 80 Gew.-% teilchenförmigen kohlehaltigen Feststoff, bezogen auf das Gewicht der kohlehaltigen Aufschlämmung, enthält. Die kohlehaltigen Schlämme gemäß der vorliegenden Erfindung können etwa 50 bis 80 Gew.-% teilchenförmige Kohle enthalten, enthalten jedoch vorzugsweise etwa 65 Gew.-% bis etwa 70 Gew.-% teilchenförmige Kohle.

Wenn ein alkylverethertes Polygalactomannan-Gum in den Stabilisator-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, kann es für sich allein verwendet werden, oder ein Xanthan-Gum kann im Gemisch mit dem Alkylether eingesetzt werden. Wo Hydroxyalkylether eingesetzt werden, werden sie nur im Gemisch mit dem Xanthan-Gum eingesetzt. Wo Xanthan-Gum verwendet wird, können Gemische aus den Alkyl- und den Hydroxyalkylethern eingesetzt werden. Die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung brauchbaren alkylveretherten Polygalactomannan-Gummen sind Polygalactomannan-Polysaccharide, die durch Reaktion der freien Hydroxyl-Gruppen der Polygalactomannane mit Veretherungsmitteln wie den Alkylhalogeniden oder den Dialkylsulfaten, vorzugsweise den Alkylhalogeniden, verethert sind. Soweit die folgende Beschreibung sich spezifisch auf Guar-Gum bezieht, wird darauf hingewiesen, daß die betreffende Offenbarung auch auf andere eng verwandte Polygalactomannan-Gummen im allgemeinen und Johannisbrot-Gum im besonderen zutrifft. Der Begriff „Alkylhalogenid" ist so zu verstehen, daß er Alkenyl- und Aralkyl-Halogenide wie Alkylhalogenid und Benzylhalogenid einschließt. Die bevorzugten Alkylhalogenide sind Alkylchloride und Alkylbromide mit einem bis etwa zwanzig, vorzugsweise einem bis vier, Kohlenstoff-Atomen, z.B. Methylchlorid, -iodid und -bromid, Pentylchlorid und -bromid, Decylchlorid und -bromid, Eicosylchlorid und -bromid und dergleichen.
Unter dem Begriff „Substitutionsgrad", wie er hierin verwendet wird, ist die mittlere Substitution der Ether-Gruppe, pro Anhydrozucker-Einheit in den Polygalactomannan-Gummen zu verstehen. In Guar-Gum besteht die Basis-Einheit des Polymers aus zwei Mannose-Einheiten mit einer glycosidischen Bindung und einer Galactose-Einheit, die mit einer Hydroxyl-Gruppe einer der Mannose-Einheiten verbunden ist. Im Mittel enthält jede der Anhydrozucker-Einheiten drei zugängliche Hydroxyl-Zentren. Ein Substitutionsgrad von drei würde bedeuten, daß sämtliche zugänglichen Hydroxyl-Zentren mit Alkylether-Gruppen substituiert sind.
Die bevorzugten Ether sind die Polygalactomannanmethylether, die dadurch hergestellt werden, daß das Gum mit einem Methylierungsmittel in Gegenwart einer basischen Verbindung in Berührung gebracht wird. Die Herstellung solcher Methylether kann aus der US-PS 4169798 ersehen werden.
Wie in der US-PS 4169789 offenbart ist, sind die bevorzugten basischen Verbindungen die starken Basen, etwa die Alkalimetallhydroxide. Erläuternd für basische Verbindungen sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumacetat, Natriummethoxid, Tetramethylammoniumhydroxid und dergleichen. Im allgemeinen wird die Hydroxid-Komponente in einer Menge von 1 bis 3 mol Hydroxid auf jeweils 1 mol des in dem Reaktionssystem anwesenden Alkylhalogenids eingesetzt.
Die Menge des eingesetzten Alkylhalogenids wird durch den Substitutionsgrad festgelegt, der wünschenswerterweise erreicht werden soll. Ein höheres relatives Gewichtsverhältnis des Alkylhalogenid-Reaktionspartners zu dem Galactomannan-Gum ergibt einen höheren Substitutionsgrad (D.S.). Die Substitution liegt im Bereich von 0,05 bis 2,5, wobei die unteren Grenzbereiche, d.h. ein D.S. von etwa 0,1 bis 0,4, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung am stärksten bevorzugt werden.
Wie in der US-PS 4169945 beschrieben ist, wird allgemein eine wasserlösliche oder mit Wasser mischbare quaternäre Ammonium-Verbindung als Phasentransfer-Katalysator eingesetzt, um das Verfahren effizient zu machen. Wenn die quaternäre Ammonium-Verbindung Verwendung findet, wird sie in einer Menge von etwa 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polygalactomannan-Gums, eingesetzt.
Das feste Guar-Gum oder ein anderes Polygalactomannan, das verethert wird, kann in Form von Endosperm-Spaltmaterialien oder in Form eines feinteiligen Pulvers vorliegen, das aus den Endosperm-Spaltmaterialien abgeleitet ist. Das mit Alkyl-Gruppen veretherte Polygalactomannan-Gum verbleibt während des Reaktionszeitraums als feste Phase in dem Reaktionsmedium.
Das Verfahren der Veretherung wird zweckmäßigerweise in Form eines Zweiphasen-Reaktionssystems durchgeführt, das eine wäßrige Lösung oder eine wäßrige Lösung eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels in Kontakt mit dem festen Polygalactomannan-Gum umfaßt. Im Fall des mit Wasser mischbaren Lösungsmittel-Mediums wird der Wasser-Gehalt des Mediums vorzugsweise in dem Bereich zwischen etwa 10 und 60 Gew.-% gehalten, je nach dem besonderen Lösungsmittel der Wahl. Wenn mehr als die optimale Wasser-Menge in dem Reaktionsmedium dieses Typs anwesend ist, kann das Polygalactomannan-Gum quellen oder in Lösung gehen, wodurch die Isolierung und Reinigung des Produkts erschwert werden.
Geeignete, mit Wasser mischbare Lösungsmittel zum Suspendieren des Polygalactomannan-Gums in dem Reaktionsmedium umfassen Alkanole, Glycole, cyclische und acyclische Alkylether, Alkanone, Dialkylformamid und dergleichen sowie deren Mischungen. Beispielhaft für geeignete, mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Isopropanol, sec-Butanol, sec-Pentanol, Ethylenglycol, Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan und Dimethylformamid.
Wie in den oben erwähnten US-PSen 4169748 und 4169945 beschrieben ist, wird das Verfahren zur Alkylveretherung des Polygalactomannan-Gums bei einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 0°C (besser oberhalb von 10°C) und 100°C und ganz besonders bevorzugt zwischen etwa 20°C und 60°C durchgeführt. Aus Gründen der Einfachheit kann das Verfahren bei Umgebungs-Temperaturen durchgeführt werden. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer, und bei höheren Temperaturen verläuft zwar die Reaktion schneller, aber die Bildung von Nebenprodukten nimmt zu. Die Reaktionszeit kann in dem Bereich zwischen etwa 1 h und 12 h variiert werden.
Bei der Verwendung als Stabilisator für kohlehaltige Schlämme gemäß der vorliegenden Erfindung wird der Stabilisator, unabhängig davon, ob es sich um den Alkylether des Polygalactomannan-Gums allein handelt oder Xanthan im Gemisch mit dem veretherten Gum eingesetzt wird, in einer Menge von bis zu 2%, zweckmäßiger in einer Menge von weniger als 1% und vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis etwa 0,2%, bezogen auf das Gewicht der Kohle-Wasser-Mischung (CWM), eingesetzt. Mischungen des Xanthan-Gums mit dem veretherten Gum werden im allgemeinen dem Kohle-Schlamm als Gemisch zugesetzt, jedoch liegt auch die Zugabe der beiden Polymeren nacheinander im Rahmen der vorliegenden Erfindung.
Die kohlehaltigen Aufschlämmungen der vorliegenden Erfindung enthalten vorzugsweise auch ein nichtionisches grenzflächenaktives Mittel. Im allgeinen minimiert die Verwendung solcher oberflächenaktiven Mittel die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des kohligen Feststoffs und den als Stabilisatoren verwendeten Polysaccarid-Polymeren. Die Minimierung dieser Wechselwirkung verhindert eine übermäßige Ausflockung, die dazu tendiert, die kohlehaltige Aufschlämmung zu destabilisieren.
Der Begriff nichtionisches grenzflächenaktives Mittel, wie er hierin verwendet wird, bezeichnet beliebige langkettige organische Verbindungen oder deren Gemische, die deutlich ausgeprägte hydrophile und hydrophobe Teile aufweisen. Das grenzflächenaktive Mittel liefert bei Zugabe auf einem Wert von etwa 0,1 Gew.-% oder höher eine wäßrige Lösung mit einer Oberflächenspannung unterhalb von 50 mN/m (dyn/cm). Zu Beispielen für geeignete nichtionische grenzflächenaktive Mittel

zählen langkettige Fettalkohle, Ethylenoxid-Addukte langkettiger Fellalkohole, Ethylenoxid-Addukte alkylierter Phenole und Block-Copolymere aus Ethylenoxid mit einem höheren Alkylenoxid wie Propylenoxid. Zu speziellen Beispielen gehören die unter dem Handelsnamen IGEPAL(R) vertriebenen Ethylenoxid-Addukte des Nonylphenols und die unter dem Handelsnamen Pluronic vertriebenen Block-Copolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid.
Bei der Herstellung der Kohle-Aufschlämmung gemäß der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt, daß das nichtionische grenzflächenaktive Mittel dem kohlehaltigen Schlamm zugesetzt wird, bevor das Eindickungsmittel zugegeben wird, um eine etwaige Wechselwirkung zu verhindern, die zwischen der Oberfläche des kohligen Feststoffs und den als Stabilisatoren verwendeten Polysaccarid-Polymeren auftreten kann.
Wie bereits im Vorstehenden angegeben wurde, kann der Alkyl-Gum-Ether für sich allein als Stabilisator eingesetzt werden, oder er kann in Form eines Gemischs mit einem Xanthan-Gum eingesetzt werden. Wenn Xanthan-Gum im Gemisch mit dem Alkyl-Guar (Methyl-Guar) eingesetzt wird, kann es bis zu etwa 80% des Methyl-Guars (MG) oder bis zu einem Gewichtsverhältnis von 80:20 der Stabilisator-Mischung ersetzen. Wenn das hydroxyalkylveretherte Gum eingesetzt wird, wird es stets im Gemisch mit dem Xanthan-Gum eingesetzt. Bei Einsatz von Mischungen wird das Xanthan-Gum in einem Gewichtsverhältnis von 20:80 bis 80:20 eingesetzt, wobei Mischungen von 40:60 bis 60:40 vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.
Xanthan-Gummen werden technisch von verschiedenen Herstellern produziert und sind leicht erhältlich. Xanthan-Gum ist ein hochmolekulares natürliches Polysaccarid-Erzeugnis bei der Gärung. Xanthan-Gum kann durch Vergären eines Kohlenhydrats mit Bakterien des Genus Xanthomonas gewonnen werden. Representativ für diese Bakterien sind Xanthomonas campestris, Xanthomonas phaseoli, Xanthomonas malvacearum, Xanthomonas carotae, Xanthomonas translucens, Xanthomonas herderae und Xanthomonas papavericoli. Das von dem Bacterium Xanthomonas campestris erzeugte Gum wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Die Gärung umfaßt gewöhnlich das Inokulieren einer vergärbaren Brühe, die ein Kohlenhydrat, verschiedene Minerale und eine Stickstoff liefernde Verbindung enthält. Eine Anzahl von Modifikationen beim Ablauf der Gärung und bei der nachfolgenden Verarbeitung werden in der Technik angewandt. Aufgrund der Verschiedenartigkeit der Vergärungstechniken und der Unterschiede in den auf die Gärung folgenden Operationen der Verarbeitung haben unterschiedliche Chargen von Xanthan-Gum etwas unterschiedliche Löslichkeiten und Viskositäts-Eigenschaften. Die US-PS 3748201, auf die hier verwiesen wird, beschreibt eine solche Herstellung.
Die im Gemisch mit Xanthan-Gummen eingesetzten Hydroxyalkylether sind wohlbekannt und Handel leicht bei verschiedenen Herstellern erhältlich. Die Herstellung der Hydroxyalkylether von Guar-Gum ist in der oben zitierten US-PS 3748201 beschrieben. Wie kurz beschrieben wurde, werden die Hydroxyalkylether des Polygalactomannans durch Reaktion von Guar-Gum mit Alkylenoxid in Gegenwart eines alkalischen Katalysators hergestellt. Das Alkylenoxid bildet eine Ether-Bindung mit einer der Hydroxyl-Gruppen des Guar-Gums. Wie bereits angegeben wurde, hat in Guar-Gum jeder Saccharid-Ring ein Mittel von drei Hydroxyl-Gruppen, mit denen das Alkylenoxid reagieren kann. Da in dem Falle der Hydroxyalkylether eine neue Hydroxyl-Gruppe bei der Reaktion mit dem Alkylenoxid gebildet wird, können wiederkehrende Einheiten des Alkylenoxids mit der erzeugten Hydroxyl-Gruppe reagieren, so daß eine molare Substitution des Alkylenoxids von mehr als drei erzielt werden kann.
Die bevorzugten hydroxyalkylveretherten Gummen sind Hydroxyalkyl-Guar-Gummen, z. B. Hydroxypropyl-Guar-Gum und Hydroxyethyl-Guar-Gum, die allgemein durch die basenkatalysierte Reaktion des Guar-Gums mit einem Alkylenoxid, vorzugsweise einem solchen mit 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, z. B. Propylenoxid, Butylenoxid oder Ethylenoxid, hergestellt werden.
Damit die Reaktion zwischen dem Guar-Gum und dem Alkylenoxid abläuft, ist die Anwesenheit eines alkalischen Katalysators erforderlich. Derartige Katalysatoren sind im allgemeinen die bereits früher im Hinblick auf die Herstellung des Methyl-Guar angegebenen Alkalimetall- oder Erdalkalimethallhydroxide. Sehr kleine Katalysator-Mengen brauchen nur eingesetzt zu werden, die so niedrig wie 0,05%, bezogen auf das Gewicht des Guar-Gums, sein können. Im allgemeinen ist es nicht erforderlich, 10 Gew.-% des Guar-Gums zu überschreiten, wenngleich auch größere Mengen verwendet werden könnten. Im allgemeinen werden etwa 2 bis 3 Gew.-% Katalysator, bezogen auf Guar-Gum, eingesetzt.
Die Reaktion kann bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen durchgeführt werden. Der Temperatur-Bereich, in dem die Reaktion im allgemeinen durchgeführt wird, reicht von etwa 17 °C bis etwa 100 °C. Wiewohl höhere Temperaturen, etwa bis hinauf zu 125 °C, angewandt werden können, wird dadurch im allgemeinen keinerlei Vorteil erzielt. Die Reaktion kann bei Atmosphärendruck unter Rückfluß oder bei höheren Drücken in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt werden. Der exakte Druck ist nicht kritisch, und obwohl höhere Drücke angewandt werden können, wird die Operation normalerweise bei demjenigen Druck durchgeführt, der sich im Laufe der Reaktion einstellt. Im allgemeinen liegen solche Eigendrücke in der Größenordnung von 2,07 bis 8,62 bar Überdruck (30 bis 125 p.s.i.g.).
Die Reaktion kann im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser oder Lösungsmittel (ohne Zusatz von Wasser) stattfinden. Organische Lösungsmittel, die entweder mit Wasser mischbar oder nicht mit Wasser mischbar sind, können eingesetzt werden. Beispielhaft für solche organischen Lösungsmittel sind Isopropanol (mit Wasser mischbar) und Heptan (nicht mit Wasser mischbar).

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung. In den Beispielen beziehen sich, sofern nicht anderes angegeben ist, Teile und Prozentsätze auf das Gewicht.

Beispiele 1 bis 8
In jedem Beispiel wurden die gleichen relativen Mengen teilchenförmige Kohle, Wasser, Entschäumer, grenzflächenaktives Mittel und Gesamt-Polymer verwendet. Nur das Verhältnis oder die relativen Mengen jeder Polymer-Komponente wurden variiert. Jede Mischung wurde nach der folgenden Arbeitsweise hergestellt. Das grenzflächenaktive Mittel wurde gründlich in dem Wasser aufgelöst, und die Lösung wurde in eine Stabmühle überführt. Zu dieser Lösung wurden der Entschäumer und die teilchenförmige Kohle hinzugefügt. Die Mühle wurde verschlossen und 2 h rotieren gelassen, um eine vollständige Dispergierung der Kohle herbeizuführen. Zu aliquoten Anteilen der auf diese Weise hergestellten Kohle-Wasser-Mischung wurden die Polymer-Mischungen (d. h. Xanthan und Hydroxypropyl-Guar) als Pulver unter Verwendung von Paddelrührern mit

Umdrehungszahlen von 400 bis 800 min^{-1} hinzugefügt. Die spezielle Identität der Komponenten des Kohle-Schlammes und deren Mengen sind in Tabelle I aufgeführt. Das Rühren wurde 30 min fortgesetzt. Nach statischem Altern während einer Zeitspanne von 16 bis 24 h wurden die Mischungen wiederum 30 min mit dem Paddelrührer gerührt. Danach wurden die rheologischen Eigenschaften für jede Probe mit Hilfe eines Fann 39 B-Rheometers für die Rheologie bei hoher Scherung (100 s^{-1}) und eines Brookfield Model RVT (Spindel #4) für die Rheologie bei geringer Scherung (0,10 s^{-1} und 1,02 s^{-1}) bestimmt. Die Kompressions-Viskosität jeder Aufschlämmung bei diesen Schergeschwindigkeiten ist in Tabelle II angegeben.
Danach ließt man die Proben 4 Wochen bei 25 °C statisch altern. Die Stabilität der Schlämme in bezug auf das Absitzen von Teilchen und Bett-Verdichtung wurde dann nach zwei verschiedenen Methoden untersucht. Nach der Herstellung der Aufschlämmungen wurden in Abständen von jeweils einer Woche Viskositätsprofile für jeden Schlamm bestimmt, d. h. die Viskosität wurde als Funktion der Tiefe des Behälters gemessen mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeters und einem Helipath-Zusatz. Nach 4 Wochen der Untersuchung zeigten die Viskositätsprofile Zunahmen der Kompressions-Viskositäten der Schlämme bei sämtlichen Proben über die Zeit an, bei keiner der Proben jedoch irgendeine nennenswerte Zunahme der Viskosität als Funktion der Tiefe des Behälters, d. h. es fand nur eine sehr geringe Sedimentation der Schlämme statt.
Der Widerstand jedes Schlamms gegen das Eindringen eines Glasstabs von 6,35 mm (1/4 in.) mit 77 g Zusatzgewicht wurde danach untersucht. Ein Glasstab von 6,35 mm (1/4 in.) mit 77 g Zusatzgewicht wurde vertikal in einer Führung auf die Oberfläche gestellt. Dann ließt man diesen Glasstab in den Schlamm eindringen. Der Widerstand gegen das Eindringen ist in Tabelle III als % Penetration angegeben, d. h. 100 % geben an, daß der Stab bis auf den Boden des Behälters eindrang, und 0 % geben an, daß der Stab in die Oberfläche des Schlammes überhaupt nicht eindrang.
Die besondere Identität der Komponenten des Kohle-Schlamms und deren Mengen sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I
Kohle-Wasser-Mischung: Zusammensetzung und Rheologie

Beispiele	1	2	3	4
Komponenten (Gew.-%)				
Teilchenförmige Kohle[1)]	65	65	65	65
Wasser[2)]	33,80	33,80	33,80	33,80
Grenzflächenakt. Mitt.[3)]	0,60	0,60	0,60	0,60
Entschäumer[4)]	0,35	0,35	0,35	0,35
Xanthan-Gum[5)]	0,10	0,09	0,08	0,07
Hydroxypropyl-Guar-Gum[6)]	0,00	0,01	0,02	0,03
Formaldehyd 37 %[7)]	0,15	0,15	0,15	0,15

1 Lower Cedar Grove Flözkohle, gemahlen zu 90 % auf Siebdurchgang 0,074 mm (–200 mesh Tyler Standard-Siebweite).
2 Entionisiertes Wasser.
3 Igepal® CO-990.
4 Colloid® 691.
5 Kelsan S®.
6 GALACTASOL®416.
7 37%iger Formaldehyd.

Tabelle I — Forsetzung
Kohle-Wasser-Mischung: Zusammensetzung und Rheologie

Beispiele	5	6	7	8
Komponenten (Gew.-%)				
Teilchenförmige Kohle[1)]	65	65	65	65
Wasser[2)]	33,80	33,80	33,80	33,80
Grenzflächenakt. Mitt.[3)]	0,60	0,60	0,60	0,60
Entschäumer[4)]	0,35	0,35	0,35	0,35
Xanthan-Gum[5)]	0,06	0,05	0,04	0,00
Hydroxypropyl-Guar-Gum[6]	0,04	0,05	0,06	0,10
Formaldehyd 37 %[7)]	0,15	0,15	0,15	0,15

1 Lower Cedar Grove Flözkohle, gemahlen zu 90 % auf Siebdurchgang 0,074 mm (–200 mesh Tyler Standard-Siebweite).
2 Entionisiertes Wasser.
3 Igepal® CO-990.
4 Collid® 691.
5 Kelsan S®.
6 GALACTASOL® 416.
7 37%iger Formaldehyd.

Tabelle II
Schlamm-Rheologie

Beispiel	Viskosität (cP) bei einer Schergeschwindigkeit von 0,10 s^{-1}	1,02 s^{-1}	100 s^{-1}
1	75 200	26 000	2 381
2	64 400	25 320	2 400
3	70 400	25 600	2 095
4	62 000	25 680	2 071
5	62 000	24 800	1 943

Beispiel	Viskosität (cP) bei einer Schergeschwindigkeit von $0{,}10\,s^{-1}$	$1{,}02\,s^{-1}$	$100\,s^{-1}$
6	66800	24360	2095
7	67200	25560	1928
8	84400	32560	2114

Tabelle III
Schlamm-Stabilität

Beispiel	Xanthan/HPG (Gew.-%/Gew.-%)	Stab-Penetration bei 4 Wochen (%)
1	100/0	16,5
2	90/10	27,8
3	80/20	75,9
4	70/30	22,8
5	60/40	53,2
6	50/50	100
7	40/60	59,5
8	0/100	34,2

Die Werte in Tabelle II zeigen, daß Mischungen aus Xanthan und Hydroxypropyl-Guar enthaltende Proben im allgemeinen, ausgenommen die Rheologie mit hoher Scherung des Beispiels 2, eine Kompressions-Viskosität zeigen, die niedriger ist als diejenige der Proben, die nur Xanthan oder Hydroxypropyl-Guar enthalten. Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf den Synergismus überraschend, der normalerweise von Xanthan und Hydroxypropyl-Guar erwartet wird. Die Werte in Tabelle III zeigen, daß der Einsatz eines 50/50-Gemisches aus Xanthan und Hydroxypropyl-Guar einen Schlamm ergibt, der eine überlegene Stabilität, gemessen an der Eindringtiefe des Stabes in den Schlamm, aufweist.

Beispiel 9

Eine nicht stabilisierte Kohle-Wasser-Basismischung mit guter Fließfähigkeit wird hergestellt durch Dispergieren pulverisierter Kohle (PC) in einer wäßrigen Lösung eines grenzflächenaktiven Mittels, der ebenfalls ein Entschäumungsmittel auf Kohlenwasserstoff-Basis zugesetzt worden war. Die Mischapparatur besteht aus einem zylindrischen Gefäß, in dem 4 Prallflächen (Baffles) in 90°-Abständen angeordnet sind. Ein Paddelrührer mit 4 Flügeln ist in dem Gefäß zentriert. Die Geometrien von Prallflächen und Turbine sind relativ zu den Abmessungen des zylindrischen Gefäßes entsprechend Standard-Praktiken der chemischen Verfahrenstechnik ausgelegt, wie sie in „Transport Processes and Unit Operations" von C.J. Geankoplis, Allyn & Bacon, Boston (1978), erörtert werden. Das Paddel wird mit einer Umdrehungszahl von $1000\,min^{-1}$ rotieren gelassen, und Kohle wird langsam in die wäßrige Lösung des grenzflächenaktiven Mittels hinein gesiebt. Nachdem die Gesamtmenge der Kohle eingebracht worden ist, wird das Rühren weitere 30 min fortgesetzt. Formaldehyd wird zugesetzt, um sämtliche Formulierungen gegen biologisches Wachstum zu konservieren, das die vorhandene Chemikalien möglicherweise zersetzen könnte. Die nicht stabilisierte Kohle-Wasser-Basismischung, aus der sämtliche Formulierungen hergestellt wurden, hatte die in der folgenden Tabelle IV angegebene Zusammensetzung.

Tabelle IV

Komponente	Konzentration bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung
1. Pulverisierte Splash Dam-Kohle 80 bis 85 % Siebdurchgang 0,074 mm (–200 mesh Tyler Siebweite) (a)	70,0 %
2. Grenzflächenaktives Mittel Igepal® CO-990, ethoxyliertes Nonylphenol (b)	0,50 %
3. Entschäumer Colloids® 691 (c)	0,05 %
4. Formaldehyd (d)	0,135 %
5. Wasser (e)	29,315 %

(a) Splash Dam-Kohle.
(b) Grenzflächenaktives Mittel Igepal ® CO-990.
(c) Colloids ® 691, Entschäumer auf Kohlenwasserstoff-Basis.
(d) 37%iger Formaldehyd.
(e) Destilliertes Wasser.

Zu aliquoten Anteilen dieser Mischung wurden die polymeren Stabilisatoren in den in Tabelle V angegebenen Mengen hinzugefügt. Das Polymer wurde als trockenes Pulver direkt den Kohle-Wasser-Mischungen unter mäßigem Rühren zugesetzt. Das Rühren wird bis zu einer Gesamt-Dauer von 30 min fortgesetzt, um eine vollständige Auflösung und gleichmäßige Verteilung des Polymers zu erzielen. Die Formulierungen werden über Nacht stehen gelassen und dann 15 min wieder vermischt, und anschließend wird bei 25,0 °C eine Viskositätsmessung durchgeführt. Ein Haake „Rotovisco 12" mit einem MV-II-Rotorsystem wird zur Untersuchung der Rheologie der stabilisierten Mischung eingesetzt.

Nach der Messung der Viskosität werden 220 g jeder Formulierung in Glas-Gefäße von 227,3 cm^3 (8 oz.) Fassungsvermögen überführt, deren innere Bodenflächen durch Bedecken der Oberfläche mit einem harten Harz eben gemacht worden waren. Die Formulierungen werden ohne Störungen 10 Wochen bei Umgebungstemperatur aufbewahrt. Die Menge des sich mit der Zeit ansammelnden Sediments wird dadurch bestimmt, daß man einen kleinen, 6,35 mm (1/4 in.) breiten Laboratoriumsstapel aus nichtrostendem Stahl in den Schlamm einsinken ließ, wobei zusätzlich zu der Schwerkraft nur eine sehr kleine Kraft mit der Hand ausgeübt wurde. Die Tiefe, bei der eine signifikante Steigerung des Widerstandes gegen das Eindringen nachzuweisen ist, wird aufgezeichnet. Der Sediment-Prozentsatz wird wie folgt berechnet:

$$\frac{(\text{Gesamt-Höhe der Probe}) - (\text{Tiefe des Eindringens des Spatels}) \times 100}{(\text{Gesamt-Höhe der Probe})}$$

Die scheinbaren Viskositäten der Mischmassen bei einer Schergeschwindigkeit von 57,6 s^{-1} und der Sediment-Prozentsatz nach 4-, 8- und 10wöchiger statischer Alterung sind in Tabelle V aufgeführt. Die Polymer-Konzentration ist angegeben als Teile pro 100 Teile der Kohle-Wasser-Mischung; Mischungsverhältnisse beziehen sich auf die Gewichte. Soweit Mischungen formuliert wurden, bezieht sich die Polymer-Konzentration auf den Gesamt-Gehalt.
In der Tabelle werden für die Zusammensetzungen folgende Abkürzungen verwendet:

Guar [a]	G
Hydroxypropyl-Guar	
D.S. = 0,1 [b]	HPG-1
D.S. = 0,22	HPG-2
D.S. = 0,4	HPG-4
Methyl-Guar	
D.S. = 0,13	MG-1
D.S. = 0,31	MG-3
Xanthan Biopolymer [c]	X

(a) GALACTOSOL 211 X® Guar-Gum
(b) GALACTOSOL 416® Hydroxypropyl-Guar
(c) KELZAN S ® Xanthan-Biopolymer

Tabelle V
Scheinbare Viskosität bei 57,6 s^{-1} und Prozentsatz des akkumulierten Sediments für stabilisierte Kohle-Wasser-Mischungen nach 4, 8 und 10 Wochen statischer Lagerung unter Umgebungsbedingungen

	Scheinbare Viskosität mPa s		Sediment-Prozentsatz (%) nach 4 Wochen		8 Wochen		10 Wochen	
Polymer-Konzentration (%)	0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075
Polymer-Zusammensetzung								
Basis-Mischung	221		78		78			
G	1 040	1 370	29,3	2,4	57,3	30,1	75,6	80,8
HPG-1	1 580	1 950	7,5	3,7	26,3	13,6	37,3	16,0
HPG-2	1 630	1 930	3,6	0	32,5	24,4	51,8	37,8
HPG-4	1 310	1 490	13,4	0	61,0	12,2	72,0	32,9
MG-1	1 440	1 770	9,9	2,5	23,4	13,8	30,9	17,5
MG-3	1 490	1 620	9,8	0	23,2	13,6	30,5	29,6
X	1 240	1 460	0	0	0	0	17,1	0

Tabelle V — Forsetzung
Scheinbar Viskosität bei 57,6 s^{-1} und Prozentsatz des akkumulierten Sediments für stabilisierte Kohle-Wasser-Mischungen nach 4, 8 und 10 Wochen statischer Lagerung unter Umgebungsbedingungen

		Scheinbare Viskosität mPa s		Sediment-Prozentsatz (%) nach 4 Wochen		8 Wochen		10 Wochen	
Polymer-Konzentration (%)		0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075
Polymer-Zusammensetzung Mischungen	**Gew./Gew.**								
X/G	50/50	1 250	1 640	1,2	0	13,6	0	17,3	4,9
X/G	60/40	1 300	1 740	2,5	0	10,0	4,9	16,3	7,4
X/HPG-1	50/50	1 730	1 970	2,5	0	13,6	0	14,8	11,1
X/HPG-1	60/40	1 580	1 950	1,2	0	14,6	0	24,4	7,5
X/HPG-2	50/50	1 450	1 870	10	0	8,5	0	20,7	0
X/HPG-2	60/40	1 550	1 820	0	0	9,8	0	19,5	0

Polymer-Konzentration (%)		Scheinbare Viskosität mPa s		Sediment-Prozentsatz (%) nach 4 Wochen		8 Wochen		10 Wochen	
		0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075	0,060	0,075
Polymer-Zusammensetzung Mischungen	**Gew./Gew.**								
X/HPG-4	50/50	1 400	1 850	0	0	14,6	0	35,4	0
X/HPG-4	60/40	1 380	1 560	0	0	12,3	0	17,3	7,6
X/MG-1	40/60	690	880	0	0	0	0	6,8	0
X/MG-1	50/50	1 400	1 790	0	0	12,3	0	16,0	9,9
X/MG-1	60/40	1 500	1 590	1,2	0	14,8	4,9	25,9	13,6
X/MG-3	40/60	1 600	—	1,2	0	14,8	2,5	24,7	8,6
X/MG-3	50/50	1 520	1 800	0	0	12,5	7,4	21,3	14,8
X/MG-3	60/40	420	450	2,4	0	13,4	6,2	22,0	13,6

Aus den vorstehenden Daten der Tabelle V geht hervor, daß

1. mit der Zunahme des Anteils an Methyl-Guar in der Mischung seine Effektivität als Stabilisator zunimmt, insbesondere bei X/MG = 40/60, was völlig überraschend war;
2. die Wirksamkeit des Methyl-Guar von dem Substitutionsgrad oder dem Ausmaß der Methylierung abhängt;
3. die Mischungen aus Methyl-Guar und Xanthan wirksamer sind in bezug auf eine Verhinderung der Sedimentierung als die Mischungen aus Xanthan und Guar sowie Xanthan oder Methyl-Guar oder Hyroxypropyl-Guar oder Guar für sich allein, insbesondere in einem Mischungsverhältnis Xanthan zu Methyl-Guar von 40:60 und einem Grad der Methyl-Substitution von 0,13;
4. als einzelne Komponente Methyl-Guar wirksamer ist als Guar oder Hydroxypropyl-Guar.