

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5069376号
(P5069376)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月24日(2012.8.24)

(51) Int.Cl.

C 10 L 9/02 (2006.01)

F 1

C 10 L 9/02

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-518727 (P2011-518727)
 (86) (22) 出願日 平成21年7月14日 (2009.7.14)
 (65) 公表番号 特表2011-528393 (P2011-528393A)
 (43) 公表日 平成23年11月17日 (2011.11.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2009/004102
 (87) 國際公開番号 WO2010/008556
 (87) 國際公開日 平成22年1月21日 (2010.1.21)
 審査請求日 平成24年7月6日 (2012.7.6)
 (31) 優先権主張番号 61/134,991
 (32) 優先日 平成20年7月16日 (2008.7.16)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 511015490
 ブルース・エル・ブルース
 B R U S O, B R U C E, L.
 アメリカ合衆国 1 7 9 3 8 ペンシルベニア
 州ヘギンス、パーク・レーン 57
 5 7 Park Lane, Hegins
 , PA 17938 U. S. A.
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 ブルース・エル・ブルース
 アメリカ合衆国 1 7 9 3 8 ペンシルベニア
 州ヘギンス、パーク・レーン 57

審査官 森 健一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】石炭精製のための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 石炭を処理して、不純物を除去する方法であって：
 ・アンモニア水溶液を反応容器中に、選択されたアンモニアの濃度範囲で投与し；
 ・石炭を反応容器中に添加し；
 ・反応容器内の石炭を攪拌することで、石炭と溶液を混合し、石炭の表面及び孔に溶液を接触させ；
 ・容器から処理された石炭を排出し；
 ・処理を監視して、反応容器中のアンモニア水濃度が選択された範囲を下回ったときを検出し；及び
 ・アンモニア水溶液を、選択された範囲内又はそれを上回るアンモニアの濃度で反応容器に投与して、溶液を選択された範囲内に戻す、
 工程を含む、該方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、選択された範囲が 3 % ~ 5 % のアンモニアである、該方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法であって、更に：

- ・反応容器から石炭微粉を含有する汚染溶液を排出し；
- ・石炭微粉を汚染溶液から回収し、及び

- ・反応容器に溶液をリサイクルする；

工程を含む方法であり、監視してアンモニア濃度が選択された範囲を下回ったときを検出する工程は、石炭微粉回収前又は後のいずれかで、排出した溶液中のアンモニア濃度を監視することによって行われる、該方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法であって、回収された石炭微粉が、処理された石炭に混合して戻される、該方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、更に：

- ・処理された石炭及び回収した微粉を脱イオン水でリノスして；及び
- ・リノスした石炭を脱水する

工程を含む、該方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法であって、更に；脱水工程から排水を集める工程、及び排水を処理して、排水から石炭微粉を分離する工程を含む、該方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法であって、反応容器内で比重選鉱装置又は遠心分離スクリーン装置によって、石炭から、黄鉄鉱硫黄及び石炭粒子よりも密度の高い物を分離する工程を更に含む、該方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法であって、反応容器から処理した石炭を除去する工程が：

- ・アンモニア水溶液中の石炭スラリーの石炭を除去する工程；
- ・スラリーを反応容器外の比重選鉱装置又は遠心分離スクリーン装置に送って、スラリーから、黄鉄鉱硫黄及び石炭粒子よりも密度の高い物を分離する工程；及び
- ・スラリーを排出して溶液から石炭を分離する工程

を含む、該方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法であって、スラリーから排出した溶液を反応容器へリサイクルする工程を更に含み、監視してアンモニア濃度が選択された範囲を下回ったときを検出するステップが、スラリーから排出した溶液中のアンモニア濃度を監視することによって行われる、該方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、米国仮出願 61 / 134,991 (2008年7月16日出願) の優先権を主張し、その内容を本明細書に援用する。

【0002】

本発明は、概して石炭を精製する分野に関連するものであり、より具体的には石炭の燃焼産物中に環境汚染物を生じうる不純物を除去するための石炭を処理する分野に関連する。

【背景技術】

【0003】

本発明は様々な種類の石炭、無煙炭、瀝青、褐炭の精製に応用できる。その主な応用として、工業用目的で燃やす石炭に関連する。出所によっては、これらの石炭は、燃焼ガスや残った灰の中に環境汚染物を生じうる様々な不純物を含んでいる。今までにそして現在も、様々な洗浄方法、機械的分離方法及び化学反応方法を用いてこれらの不純物を石炭を燃やす前に減らしている。

【0004】

硫黄は工業用石炭燃焼プラントに特に関連する深刻な不純物である。高濃度の硫黄を含有する石炭は、燃焼ガス中に、大量の硫黄酸化物を排出しうる。燃焼ガス中の最もよく知

10

20

30

40

50

られた形態の硫黄酸化物は、二酸化硫黄 (SO_2) であり、特に深刻な環境問題になっている。二酸化硫黄は、通常、二酸化窒素 (NO_2) 等触媒存在下で酸素と反応して、三酸化硫黄 (SO_3) を形成し、その後大気中で水分子と反応して硫酸 (H_2SO_4) を形成し、酸性雨として地球上に戻ってくる。従って、石炭燃焼ガス中のこれらの汚染物に関する環境問題によって、硫黄酸化物 (SO_x) 及び窒素酸化物 (NO_x) の排出を制限するための政府の規制が設けられてきた。石炭燃焼からの窒素酸化物排出は、流動床燃焼等のバーナー技術によって減らすことができる。硫黄酸化物の減少については、最新の火力発電所では煙突中で石炭燃焼ガスから硫黄酸化物をスクラップするための、排煙脱硫システムがある。しかし、通常は燃焼前に高硫黄石炭中の硫黄の量を減らしたほうより効果的である。

【0005】

10

石炭の化学分析によると通常硫黄含有物は三つのカテゴリに一に分けられ、硫酸塩硫黄、黄鉄鉱硫黄及び有機的硫黄があり、これらが合わさって石炭サンプル中の硫黄含有量全体を構成する。たいていの分析プロトコルでは、全体の硫黄含有量とともに、黄鉄鉱硫黄及び有機的硫黄を測定している。そして、黄鉄鉱硫黄及び有機的硫黄の寄与分と全体の硫黄との差分は、硫酸塩に帰属する。硫酸塩の種類としては、石膏等の硫酸カルシウム、又は露出した石炭の風化によってできる硫酸鉄がある。こうした種類に関係なく、石炭から硫酸塩を分離することは比較的容易である。なぜなら、硫酸塩は希酸溶液やその他の溶媒に溶解するからである。

【0006】

20

黄鉄鉱硫黄は、主に二硫化鉄 (FeS_2) であり、黄鉄鉱として知られる結晶鉱物である。黄鉄鉱は、しばしば石炭層の近く又は石炭層と織り交ざって鉱脈や鉱床中に発生する。黄鉄鉱は水や弱酸性溶液中では非可溶性である。しかし、黄鉄鉱硫酸は石炭にくらべて3~4倍比重が大きい。従って、石炭の洗浄でよく用いられる重選器又は遠心分離等の比重選鉱という従来の方法で、硫黄が黄鉄鉱となった形態の多くは分離することができる。

【0007】

有機的硫黄は石炭自身の一部分であり、化学的結合によって結合している。有機的硫黄は、伝統的に除去することが難しいとされてきており、その理由は、化学結合を壊すことなく、石炭から分離することができないためである。石炭物質から除去するために、酸化反応を用いて結合を壊し、硫黄を他の形態で遊離させることができる。

【0008】

30

従って、これらの異なる形態の硫黄含有物の観点で、硫黄を減少を目的とした石炭精製の従来技術として、単純な溶媒溶液中の洗浄若しくは重液選鉱を組み合せた洗浄、及び/又はほとんどの硫酸塩を溶解させて石炭から多くの黄鉄鉱硫黄を分離する泡沫浮遊選鉱から、化学的酸化剤、酸化酵素及び微生物脱硫方法の使用まで、様々な範囲の処理が挙げられる。

【0009】

40

より攻撃的に黄鉄鉱硫黄を減少させる目的で、化学薬剤も提案されている。例えば、「Chemical Removal of Pyritic Sulfur from Coal」と並びに米国特許番号3,926,575号及び3,917,465(Meyers)に記載されているメイヤーズプロセスでは、塩化鉄又は硫酸鉄塩を酸化材として使用する化学反応で黄鉄鉱硫黄を除去している。このことは黄鉄鉱が水に不溶性であり、ほとんどの無機塩(及び硫酸塩)を溶解させるために良く用いられる酸は黄鉄鉱を溶解させないことを認めている。従って、前記メイヤーズプロセスにおいて酸化剤を使用して黄鉄鉱を硫酸塩又は硫黄元素に変換しており、これらは希酸溶液に可溶性である。メイヤーズプロセスは、塩化鉄及び硫酸鉄塩が石炭の酸化よりも黄鉄鉱の酸化により選択的に作用し、硫酸鉄塩が好ましい薬剤であるという仮定に基づいている。約100度で反応させた際に、Meyersは、硫酸鉄塩又は塩化鉄を酸化剤として使用し、続いてトルエンで中和洗浄することによって、瀝青質石炭から黄鉄鉱硫黄を40~70%除去したことを報告している。

【0010】

50

黄鉄鉱に付隨する有機的硫黄を減少させるための化学的方法も存在する。米国特許番号4,081,250中でHsuらが記載している石炭脱硫の処理では、塩素処理した溶媒中の湿潤石炭のスラリー中にバブルする塩素ガスを使用して、黄鉄鉱硫黄を洗い流し、有機的硫黄を可溶性の硫酸塩に変換している。その後塩素化された石炭は分離され、加水分解され、500度で加熱することによって脱塩素化する。

【0011】

他の処理では、発熱酸化反応を短期間石炭中で誘導することによって外部熱の必要性を排除している。米国特許番号4,328,002(Bender)では、この種類の処理が記載されており、石炭を酸化剤の希釈水性懸濁液で前処理し、水で洗浄し、その後発熱反応がピークに達する時間である1~2分間酸化剤の濃縮液を噴霧し、又は前記液中に浸している。しかし、Benderの後の米国特許番号4,560,390では、酸化剤溶液に暴露する時間は、液体サイクロンや重液選鉱機内部で反応が起これば、22~30秒の暴露時間に短縮できることが記載されている。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許番号3,926,575号明細書

【特許文献2】米国特許番号3,917,465号明細書

【特許文献3】米国特許番号4,081,250号明細書

【特許文献4】米国特許番号4,328,002号明細書20

【特許文献5】米国特許番号4,560,390号明細書

【0013】

【非特許文献1】Chemical Removal of Pyritic Sulfur from Coal

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

これらの様々な先の処理方法を鑑みて、本発明は、工業的スケールで実施して、実質的に石炭から有機的硫黄を含む全体の硫黄含有量を減少させることができる、効率的でコストの優れた石炭精製処理を見出すことを目的とする。同時に、処理物中の他の石炭不純物の減少やBTU出力の増加も歓迎される更なる効果である。30

【課題を解決するための手段】

【0015】

基本工程

本発明の石炭精製処理では、石炭中の硫黄不純物を減少させるための溶媒および酸化材として、アンモニウム水としてより一般的に知られている水酸化アンモニウム(NH₄OH)を使用している。Benderの特許文献で上述したように、酸化剤の成分としてアンモニアが提案されているが、Benderの特許文献に記載された強力な発熱反応を排除するために、本発明の処理ではより希釈した濃度のアンモニア水で実施している。本発明の処理におけるコスト効率や環境保護は、処理溶液をリサイクル及び再利用しながら、選択されたNH₄OH濃度を維持することによって達成される。さらには、リサイクルや選択された濃度維持を自動化するために処理コントローラーを用いることができる。40

【0016】

水酸化アンモニウムという単離可能な化合物は技術的に存在しないが、NH₄OHという表記はアンモニア／水溶液の挙動を正確に記述しており、そのため良く用いられる。水に添加されると、アンモニアは、水の小分画の一部を脱水素化して、アンモニウムイオン(NH₄⁺)及び水酸化物イオン(OH⁻)を生じさせる。従って、本明細書で記載する処理において、アンモニア水濃度を測定するセンサーは、溶液中のNH₄⁺イオン濃度を測定することによって、該濃度を測定することができる。

【0017】

10

20

30

40

50

包括的な意味で、本願発明は石炭を処理して、不純物を除去する方法であって：
 (a) アンモニア水溶液を反応容器中に、選択されたアンモニアの濃度範囲で投与し；
 (b) 石炭を反応容器中に添加し；
 (c) 反応容器内で石炭を攪拌して、石炭と溶液を混合し、石炭の表面及び孔に溶液を接觸させ；
 (d) 容器から処理された石炭を放出し；
 (e) 処理を監視して、反応容器中のアンモニア水濃度が前記選択された範囲を下回ったときを検出し；及び
 (f) アンモニア水溶液を、選択された範囲内又はそれを上回るアンモニアの濃度で反応容器に投与して、溶液を選択された範囲内に戻す、
 工程を含む、方法である。
 10

【0018】

本発明の処理で用いられるアンモニア水は、無水アンモニア (NH_3) を水に混合することによって調製できる。EPA、OSHA及び他の規制報告及び取り扱い上の要件を回避するために、濃度範囲は NH_3 で 19 重量% 以下とするべきである。実際のところ、10 % 未満の選択された範囲で維持すれば前記処理は効果があり、また前記処理の好ましい実施形態では、無水アンモニアを水に対して約 3 ~ 5 重量% の範囲で維持された濃度である。

【0019】

アンモニア水を反応容器（又はシーケンシャルフロープロセス中の直列反応容器）内部の石炭に投与する。本明細書で記述する一実施形態において、反応容器は、ドラムが回転しているときに石炭を溶液外に持ち上げたり、それを溶液の中に再度落とすためのパドルを有するロータリドラムスクラバー等のミキサー／分離容器である。この物理的な混合機能は、より濃い黄鉄鉱がドラムの底にある溶液から選別されるように、石炭粒子へ粘着した状態から黄鉄鉱硫黄が破碎するのを補助する。また、このロータリー攪拌によって、アンモニア溶液が露出した表面中の孔を含む全石炭に接触することになり、そして石炭を持ち上げたり落としたりしたときに空気に曝すことになる。その結果、アンモニアは有機的硫黄を酸化して、溶液に溶解する硫酸塩にすることができる。

【0020】

代替装置の実施形態として、黄鉄鉱の分離を同時に行うことなく、反応容器内で攪拌混合を行うことができる。容器のスラリー排出物が分離比重洗浄装置 (separate specific gravity clarifier device) に送られる場合、反応容器は、より重い黄鉄鉱や他の濃縮した濃縮した媒質から、より軽い石炭を洗い出す機能を有する必要はない。

【0021】

別の代替装置として、コースマテリアルスクリューウォッシャー (course material screw washer) (又は直列のスクリューウォッシャー) を用いて、より粗大な石炭及びより重い黄鉄鉱から石炭粉粒子を浮遊させながら、アンモニア溶液中の必要な攪拌、通気、及び暴露時間を提供することができる。そして、重液選鉱法を用いて、スクリューウォッシャーの後により粗大な石炭から黄鉄鉱薄片を除去することができる。これら及び他の代替装置並びにプラントレイアウトについては、図面及び発明の詳細な説明の欄に記述する。

【0022】

アンモニア回収及び再利用

本発明の別の態様として、アンモニア溶液の回収及びリサイクルが挙げられる。汚染したアンモニア溶液は、間隔をおいた放出又は連続的な定量フローのいずれかとして、反応容器から排出される。スカベンジャーベンドスクリーン (scavenger bend screen) やスクリーンボール遠心分離機等の既知の粒子分離機によって、汚染された溶液から、有用な量の石炭微粉を回収することができる。溶液は、センサー又は他の監視装置でサンプリングして、石炭微粉分離機の前又は下流のいずれかでアンモニア濃度

を検出する。石炭微粉回収に続いて、溶液は反応容器ヘリサイクルされ、もしアンモニア濃度が選択された範囲を下回るときには、アンモニア水を、アンモニア濃度が前記選択された範囲内またはそれを超える濃度で反応容器に添加して、前記選択された範囲内へ戻すことができる。

【0023】

水の回収

処理した石炭は、回収可能な微粉も含めて、脱水乾燥されるまでは、濃縮したスラリー形態中に存在する。前記スラリーは、脱水乾燥前に脱塩水でリーンしてもよい。スラリーから押し出された水は、任意のリーン水を含めて、別の分離機を経由して送られ、残留石炭、黄鉄鉱又は他の鉱物等の不溶性粒子を除去する。水は反応容器ヘリサイクルすることができ、又はリサイクル溶液用の保存タンクにリサイクルされることがある。分離された不溶性粒子を排出する水は、凝集タンクへ運ばれる。

10

【0024】

また、前記処理は、主要な洗浄器からアンモニア溶液を排出して、黄鉄鉱留出物を運ぶ。また、前記留出物は、黄鉄鉱及び他の濃縮粒子物が留出物から凝集される凝集タンクへ運ばれる。凝集タンクから回収された水は、前記処理中で脱塩水化して再利用することができる。

【0025】

こうした処理は、アンモニアが、大気中に放出されたり又は汚染された排水として排出されたりすることなく、大量に回収され再利用されるという点で、環境にもやさしい。好みのプラントの自動化においては、プログラム可能な制御で、 NH_4^+ イオン濃度を反応容器内で所望の範囲に維持しながら、処理溶液及び原材料の再利用及び再混合を行う。

20

【0026】

プラントレイアウト

上記方法を実施するために、種々のプラントレイアウトを採用できる。ほとんどの大規模プラントは、固定された場所となるが、石炭の堆積やラグーンを廃棄するために移動させることができ、外部のアンモニア及び水の共有ライン、凝集タンク等に接続可能なモバイルリゲ中に、プラントが大部分含まれるような実施形態も記述する。

【0027】

また、プラントは、処理ロジックコントローラーやプログラム可能な通常のコンピューターのオートメーション下で稼動することが可能であり、選択濃度範囲内のアンモニアレベルの監視やその範囲にすべく新たな溶液の添加をコントロールする。オートメーションには、また燃焼ガス試験装置なども含めることができ、バッチやインターバルをサンプリングして、抑制基準を満たしているかどうかを確認する。

30

【0028】

B T U ポテンシャルの増加

上記方法によって精製された石炭中に特定の予備的かつ有益な変化が見られる。上述したように、処理した石炭はリーンして、その後脱水乾燥する；又はリーンなしで乾燥して石炭表面上にアンモニア水コーティングを残す。両処理は、洗浄していない石炭よりも熱出力ポテンシャルを増加させる結果となる。熱增加に関する正確なメカニズムはまだ調査されてはいないが、一部は石炭孔から非燃焼性又は低熱の物質を除去し、結果として、燃焼が発生する表面積を増加させるアンモニア溶液によって生じ、また一部は湿気を再吸収する石炭の傾向を減少させる石炭表面上又は孔内部中の残留アンモニアコーティングから生じている可能性が高い。もしこれが、B T U 増加のための二大機構であるならば、石炭表面にコーティングされたアンモニアを残すことが、より大きなB T U 増加、時として20% ~ 40% のB T U 増加を生み出していると思われる知見の説明がつくことになるだろう。また、孔洗浄機構によって、この方法で処理されたスチームグレードの石炭から製造されたコークスボタン(coke buttons)が冶金学上の石炭の仕様を充足するのにるつぼ膨張指数が上昇するという知見についても説明がつく。

40

【0029】

50

アルカリ酸化物の減少

石炭表面にアンモニアコーティングを残留させる第二の利点として、燃焼中に形成されるアルカリ酸化物の減少がある。洗浄処理からの残留アンモニアコーティングを有する石炭灰を分析すると、三酸化硫黄、二酸化ケイ素及び他のアルカリ酸化物が、リンス洗浄された処理済石炭に比べて、減少していることが示された。

【0030】

煙道スクラバーの効率向上

また、洗浄処理からの残留アンモニアコーティングは、煙道ガス中にアンモニア源を供給して、NO₂空気スクラバーを補助する。アンモニアは時として、煙道ガスに添加して、窒素や水に転換（脱NOX処理）されることによってガス中の窒素酸化物量を減らす。
ガスサンプル中に存在する場合、アンモニアは、サンプル中の二酸化硫黄等の他の構成成分と容易に反応してアンモニウム塩を形成するであろう。この塩は、比較的沸点が低く、そのため煙道内の高温下でガスとして存在する。この処理の結果生じる乾燥した石炭上の残留アンモニアは、煙道ガス中にさらなるアンモニアを供給することによって、空気スクラバーを補助することができる。

10

【0031】

他の不純物の減少

また、硫黄成分の減少に加えて、アンモニア水溶液は、石炭から除去する目的で、他の不純物を溶解及び／又はイオン化させる。これら他の不純物のうち、より重要なのは塩素、水銀、及びヒ素である。多くの石炭層は石炭が生成される元である植生を生み出す古代の塩沼から蒸発した塩水からの、高濃度の塩素によって汚染されている。塩素はアンモニア洗浄溶液に可溶である。他の減少した不純物として、セレン、炭素ベースの汚染物、及び酸化化合物がある。精製処理、プラントレイアウト、及び石炭の改良に関するこれら又は他の態様については、以降の好ましい実施形態の記述の中で明らかになっていくであろう。

20

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】図1は、本発明を用いた石炭精製プラントのフローシート図である。

【図2】図2は、移動可能な石炭精製プラントの側面図である。

【図3】図3は、供給オーガーを備える移動可能な石炭精製プラントの前面図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0033】

図1のダイアグラムは、本発明の石炭精製処理を行うために使用できる石炭精製プラントのレイアウトを表す。図1を参照すると、石炭のバッチの経路は、「石炭」と記述されている左側の矢印から始まっており、石炭を供給ホッパー(12)に投下することを示している。石炭は供給ホッパーに投下される前にあらかじめ洗浄することができる。もし、処理する石炭が、大量の堆積物やラグーンからの等廃棄石炭である場合、根や植物の材料を大量に含んでいたり、長年の風化による重硫酸塩コーティングを含んでいる可能性がある。こうした木や植物材料を、廃棄石炭を供給ホッパーに投入する前の予備洗浄で浮遊させ、排除することができる。もし予備洗浄を使用するのであれば、予備洗浄中の水は、市販の軟水化機器で脱塩化するのが好ましい。苛性ソーダを脱塩化した水に添加して、硫酸塩コーティング及び他の可溶ミネラルを予備洗浄において溶解させてもよい。その後、湿潤な石炭は供給ホッパー(12)に投下される前に排出される。

40

【0034】

石炭は、コンベアシート(14)又はコンベアベルトによって、ホッパー(12)から反応容器(18)の入力ポート(16)へ運搬される。この実施形態中の反応容器(18)は、米国特許4,159,242号に記載のロータリードラムスクラップチャンバーや該ロータリードラムチャンバーの最新型のデザイン等の、反応及び分離を組み合わせたチャンバーである。ロータリードラムスクラバーは、アンモニア水溶液中に石炭を混合して、溶液中へ可溶性の不純物を除去したり、有機硫黄を可溶性の形態に酸化したり、並びに

50

、黄鉄鉱及び他のより高い比重の粒子を石炭物質から分離するために使用する。このタイプの装置として、Mc Lanahan Corporationによって製造されているドラムスクラバーがあり、石炭物質を攻撃的に転落させ、石炭全体をアンモニア水溶液への混合を行う調整可能なリフト棚を備えている。大規模なプラントでは、複数の反応容器が、並行して設けられ、全ての容器に提供を行うアンモニア水の供給及びリサイクル要素を備えている。

【0035】

試薬は水酸化アンモニウム (NH_4OH) 溶液（ここではアンモニア水とも言う）であり、石炭精製溶液中の溶媒及び酸化剤として使用される。他の溶媒及び酸化剤を試薬溶液に含めてよい；しかし、効果のある溶液は、アンモニア水 10 % 未満の選択された濃度範囲で得られる。アンモニア水の好ましい濃度範囲は水に対して 3 % から 5 % のアンモニアである。10

【0036】

この範囲の溶液を作成するために、アンモニア水は、元々バルク貯蔵タンク（20）から、好ましい濃度範囲（すなわち、反応容器中 3 % ~ 5 % を維持するためのバブルタンク中 5 % 付近）の最上級ランクの希釈割合のアンモニア水溶液を生成するのに充分な（水ライン 24 を通して）脱塩化水をも受容するバブリングタンク（22）へ、無水アンモニアを計量することによって生成される。センサー（26）は、バブルタンク中の濃度を感知することによってアンモニア水の濃度を測定するために用いることができる。そして、バルブコントロール（28）はバブルタンクへの水及び NH_3 の計量を調整するために使用される。あるいは、高濃度のアンモニア水溶液（即ち、報告及び取り扱いの必要性を避けるための 19 %）を保持しているタンクからの供給を用いて、脱塩化水と混合し、好ましい範囲を生成することができる。20

【0037】

バブリングタンク（22）からの新鮮なアンモニア水溶液は、処理コントローラー（34）によって制御されている計量ポンプ（32）によって（ライン 30 を通して）反応容器へ送られる。さらに後述するが、処理コントローラーは、反応容器中で再利用するために利用可能なリサイクル溶液の体積の指示、及び 1 以上のセンサーからの利用可能な戻り液中の NH_4 濃度の指示を受け取る。コントローラーは、バブリングタンクからの新鮮な溶液を添加して、石炭スラリー及び不溶性の黄鉄鉱の抽出物中の液体体積口ス分を補う。さらに、アンモニア水の濃度が目標範囲未満（即ち 3 % 未満）に落ちた場合、コントローラーは、リサイクル溶液の一部を排水凝集タンクへ向かわせて、反応容器に計量された体積の新鮮な溶液をバブリングタンクから補充して、反応溶液中の濃度を所望の範囲に戻すことができる。30

【0038】

ロータリードラムスクラバー反応容器（18）はアンモニア水溶液を完全に石炭へ混合させる。石炭粒子は、ドラム内部のリフト棚によって、繰り返し溶液中から持ち上げられ、溶液中へ落として戻される。この攻撃的かつ機械的な混合によって、石炭の塊が砕け、石炭の表面及び孔へ溶液が緊密にそして繰り返し接触することが可能になる。石炭からの有機的硫黄の酸化に加えて、アンモニア水の溶媒の特性により、汚れや他の低燃焼性物質を孔から流して溶解させる。また、パドルによるリフティング作用によって石炭は放熱の目的でドラム中の空気にさらされ、酸化処理のための酸素を供給する。バッチ反応が完了したら、汚れた溶液はドラムから排出され、後述するように再利用のためにリサイクルすることができる。40

【0039】

反応容器ドラム中の継続時間については、事前に行った石炭サンプルの化学的分析を用いてなされた概算に基づいて設定する。 NH_4OH は、残留硫酸塩の溶媒及び界面活性剤として作用し、石炭に付着した黄鉄鉱粒子を遊離させる。その結果、より濃い黄鉄鉱を、重力及びスクリーニングによってより軽い石炭から分離することができる。 NH_4OH は有機的硫黄の酸化剤としても作用する。3 ~ 5 % 濃度の NH_4OH は、発熱酸化による急50

激な温度上昇を引き起こすには不充分であり、少量の反応熱は放散してしまい、反応容器において溶液中の石炭の予備冷却や短い継続時間が不要となる。容器中の継続時間は典型的には3～5分であり、有機的硫黄の酸化及び黄鉄鉱硫黄の分離を完全に保証できる。より高濃度の範囲のNH₄OHにすることにより、ドラム中の混合の継続時間を減らすことができる。しかし、3～5%の濃度が現時点では最適なものとして好ましい。

【0040】

継続時間が終了すると、容器は排出され、石炭がスラリーとして（ライン36を通して）容器から、リンス及び脱水ステーションへ放出され、前記ステーションは、脱イオン水のクリーンなリンスを提供し、望むのであれば残留アンモニア水溶液の洗浄を行うノズルを備える従来のスクリーン脱水機でよい。しかし、石炭が脱水スクリーンから（ライン40を通して）コンベアドライヤーへ送られ、水を蒸発させアンモニアコーティングを石炭表面上に残すように、クリーンな水リンスは意図的にスキップしてもよい。前述したようにコーティング中の残留アンモニアは、石炭のBTU出力を増加させ、同時に石炭燃焼中に形成されたアルカリ酸化物を減少させていると思われる。また、洗浄処理で残留したアンモニアコーティングは、煙道ガス中の有用なアンモニア源を供給し、NO₂空気スクラバーを補助する。アンモニアは時として、煙道ガスに添加されて、窒素および水に転換されることにより（脱NO_x処理）、ガス中の窒素酸化物量を減少させる。ガスサンプル中に存在する場合、アンモニアは、サンプル中の二酸化硫黄等他の構成成分と容易に反応しアンモニウム塩を形成する。この塩は比較的、沸点が低く、そのため煙道群中の温度では気体として存在する。この処理から生じる、乾燥した石炭上の残留アンモニアは、同様の方法で、煙道ガスにアンモニアを添加して、空気スクラバーを補助する。10

【0041】

反応容器（18）から排出された汚れた試薬溶液は、（排出ライン44を通して）サンプタンク（46）へ送られる。サンプタンクでの溶液中のNH₄⁺濃度は、センサー（48）で測定することができ、該センサーはシグナル指示濃度を処理コントローラー（34）に送り、該コントローラーは、処理コントロールプログラムを実行するPLCコントローラーや汎用コンピューターであってもよい。20

【0042】

サンプタンク（46）中の汚れた溶液は、回収可能な微細石炭の塊を搭載している。ポンプ（50）は、汚れた溶液の流れを、サンプタンクから（ライン52を通して）、スカベンジャーベンドスクリーン（54）等の微粒子分離器へ向けて、使用可能な石炭粉を回収する。その後、前記粉末は（ライン56を通して）、分離器（54）から石炭リンス及び脱水スクリーン（38）に送られ、石炭塊とともに混合して脱水する。30

【0043】

スカベンジャーベンドスクリーン（54）からのアンモニア水溶液は、（ライン58を通して）、リサイクルタンク（60）に集められる。次の石炭バッチを反応容器へ投入する準備ができたら、処理コントローラーは、リサイクルタンク中の利用可能な溶液が充分かどうかを判定する。そして、もしリサイクルタンク中の溶液が充分にない場合には、コントローラーはポンプ（32）をアクティブにして、新鮮なアンモニア水溶液を、反応容器中でリサイクルされた溶液と混合するために必要なバブリングタンク（22）から送る。リサイクルタンク（60）からの溶液は、（ライン62を通して）反応容器へリサイクルされ、次の石炭バッチで使用される。40

【0044】

サイクルを繰り返すと起こる可能性があるが、もしリサイクルされた溶液中のNH₄⁺レベルが低すぎる場合には、処理コントローラー（34）は放出バルブ（64）を開いて一部の又は全ての使用された溶液を（ライン66を通して）リサイクルタンク（60）から排水濃縮タンク（68）へ送ることができる。

【0045】

また排水タンクへ送られるのは、排水リンスや脱水スクリーン（38）からの液体でもあり、（ライン68を通して）別のサンプタンク（70）へ集められる。もし石炭を脱イ50

オン水リ nsでリ nsしていれば、この液体は非常に希釈されている（低いNH₄⁺濃度）だろう。ポンプ（72）は、液体を（ライン74を通して）サイクロン分離器（76）へ移動させ、石炭粒子を除去する。その後液体は（ライン78を通して）排水濃縮タンク（68）へ送られる。

【0046】

濃縮タンク（68）は、（ライン80を通して）凝集された溶液を受容し、排水中の特定物質を塊状にする。（ライン82を通して）凝集剤は、（ライン84を通した）洗浄処理水とともに混合タンク中（86）で混合し、ここから、必要になったときに（ライン80）を通して排水濃縮タンクへ供給することができる。小粒子をより大きい塊にして、底部に落とし、そこで沈殿物としてポンプ（88）によって廃棄容器へ除去される。沈殿物は肥料目的で処理される濃度の硫酸塩を含んでいるだろう。10

【0047】

クリーンな水の濃縮タンクから放出物は、液体アンモニアスクラバー（90）を経由して送られ、溶液中のアンモニア残留物を沈殿させて除く。水は、ろ過したり、脱イオン化したり、処理水として再利用することができる。液体アンモニアは硫酸塩沈殿物に肥料成分として混合することができる。

【0048】

高温の管状炉及び排出モニター装置（図示しない）を処理した石炭のサンプルに対して用いて、石炭の燃焼生成物の化学的な分析を感知記録することができる。例として、1200の管状炉は、発電するのに用いられる流動床バーナーの高温範囲を丁度上回る温度で石炭サンプルを燃やす。しかし、窒素酸化物が形成される閾値（約1400）を充分に下回っている。このタイプの管状炉はオハイオ州のSentroTech of Bereaから入手できる。管状炉中で燃やした石炭からの燃焼ガスは自動的に、VARIO plus Industrialで販売されている物等の排出モニター装置で分析できる。モニター装置は、SO₂、NO_x、CO₂及び他の潜在的な大気汚染物の量を検出したり追跡したりできる。装置はRS232データ転送ケーブルによってコンピュータに接続してデータを記録することができる。データは、税額控除やQCのための石炭改良の証明書として用いることができ、またプログラムされた特定の閾値を有して、排出閾値を超える石炭バッチを拒絶することができる。20

【0049】

代替プラントのレイアウト30

ロータリードラムスクラバーによって行われる反応容器での混合と濃縮粒子の比重選鉱機能は、ドラム内で石炭スラリーから黄鉄鉱を浄化することなく、反応器にただアンモニア水溶液を完全に石炭と混合させて有機的硫黄を酸化して黄鉄鉱硫黄を石炭に吸着した状態から遊離させることによって、直列にしてもよい。この代替レイアウトでは、石炭スラリーは反応容器から比重選鉱器へ移動し黄鉄鉱や他の濃縮物を除去されるだろう。

【0050】

回転ドラムミキサーの代替として、反応容器はスクリューやパドルミキサーにすることができる。例えば、圧碎した石や砂から泥をスクラップするために使用する前記タイプのデュアルオーガースクリューウォッシャーは、連続処理の反応容器にする目的で改変されてもよい。通過洗浄の角度及び深さについては、アンモニア水溶液の充分な深さを提供できるように調整することができ、メッシングパドルの数と構造は充分な混合と滞留時間を与えるように選択することができる。石炭微粉及び汚水はバックウェヤーを介してに流出する間に、石炭塊はオーガーによって運び出される。隣のミキサー浴に直接投入できる1つの高機能の放出ウォッシャーとともに、2以上のスクリューウォッシャーを直列的に使用することができる。ウォッシャーのバックウェヤーから流出する汚染された溶液は、排出ラインを通じてサンプルへ送られ、ロータリードラムレイアウト中に記載した回収可能な石炭微粉及び再利用可能な溶液のために浄化される。処理コントローラーは、スクリューウォッシャーへの流量を制御することができ、ウェヤーを介したの連続的な逆流を生み出す。そして、新鮮な溶液を濃度範囲を維持するのに必要なリサイクルサプライへ送ることが40

できる。

【0051】

全ての潜在的なレイアウトにおいて、反応容器のポートは、幾つかの下流の機械だけでなく、処理中に放出された蒸気をトラップするために、真空フードによって覆われても良い。

【0052】

移動可能なプラントレイアウト

図2及び3は、移動可能なプラントレイアウト(100)を示す。これらにおいて、混合/反応容器(120)及び重液選鉱機(130)は、車輪を備えるトレーラー(140)上に搭載される。アンモニア及び水のタンク、並びに供給及び排出ラインは、他の乗り物に搭載することができ、前記反応容器及び分離機に接続することができる。
10

【0053】

この実施形態中の混合/反応容器(120)は、商品名TOTAL CLEANであるDEL Tank and Filtration Systemsによって販売されている改変されたミキサー及び洗浄器である。堆積した塊を動かすために底部にシャフトレススクリュー(124)を備えるV字型の混合タンク(122)を有している。ここでの処理は、石炭が通過して処理されるアンモニア水溶液で充填されたままのタンクにおける連続処理である。

【0054】

図3に示すように、石炭は供給オーガー(150)を経由して、V字型タンクへ投入される。オーガーのホッパータンク(152)は、予備洗浄ステーションとして使用できる。他のレイアウトのように予備洗浄を用いる場合、予備洗浄水は、市販の軟水器による脱塩化が好ましい。添加物として苛性ソーダを脱塩化水に添加して、硫酸塩コーティング及び他の可溶性物を石炭表面から溶解させてもよい。
20

【0055】

供給オーガー(150)は、アンモニア水を充填したV字タンクへ石炭を投下する。混合モーター(158)によって駆動する混合パドル(156)はタンクに沿って配置される。パドルは溶液中の石炭を攪拌し、持ち上げ、そして落下させる。より重い粒子が底部に沈降すると、それらはスクリューによって移動し、タンクの反対側へと向かい、そこには分離器(130)へつながる導管(160)へのポンプとピックアップポートがある。石炭は分離器へ押し出すことができるスラリーとしてピックアップされる。
30

【0056】

他の実施形態のように、V字タンク溶液中の希釈割合は、水に対してアンモニア3~5%の好ましい範囲に維持される。バブリングタンク等外部の接続からのアンモニア水は、V字タンクへ送られ、スラリーとともに排出された溶液を置き換えるが、分離機からの、リサイクルされ部分的に消耗されたアンモニア水の逆流で完全に置き換えるわけではない。最初の実施形態中にあるように、処理コントローラーを通して制御されるセンサー、計量ポンプ、及びバルブは、濃度範囲を維持するために薄い溶液の放出や新鮮なアンモニアの添加をコントロールするために用いることができる。NH₄⁺濃度が目標範囲(即ち3%未満)を下回るとき、又は溶液の体積が低くなったときには、コントローラーは計量された分量の新鮮な溶液供給して、溶液全体が所望の範囲となるようにする。
40

【0057】

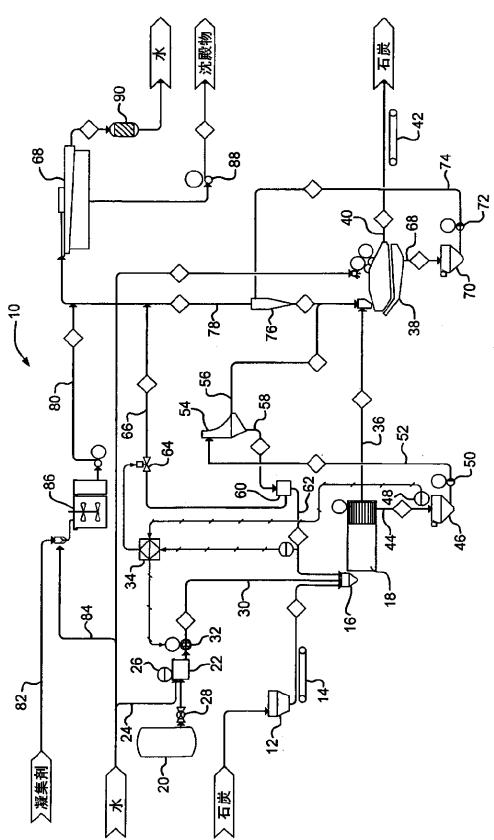
この実施形態中の分離器(130)は、Decanter Machine社によって販売されている等のスクリーンボール遠心分離機である。遠心分離の第一段階で、流出液としてアンモニア溶液の大部分を抽出する。この流出液はV字タンクへ戻されるが、溶液中のNH₄⁺濃度が計測され処理コントローラーに信号を送るサンプルを経由して戻されるのが好ましく、処理コントローラーは、V字タンクへの戻り流出液と新鮮な溶液の両方の流れを制御する。

【0058】

スクリーンボール分離器の後半の段階では、リンスノズルとスクリーン分離器を備える
50

。この段階で新鮮な水のリンスを投与して、排出する。遠心分離によって抽出された石炭は湿気があるが本質的には圧縮固体である。必要ならばさらに湿気を抽出するために圧力機や他のドライヤーを用いることができる。

【図1】



【図2】

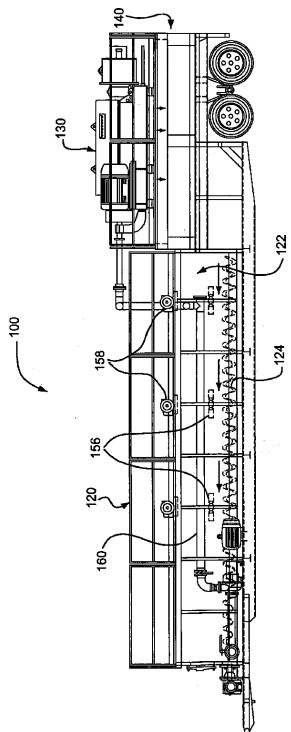


FIG. 2

【図3】

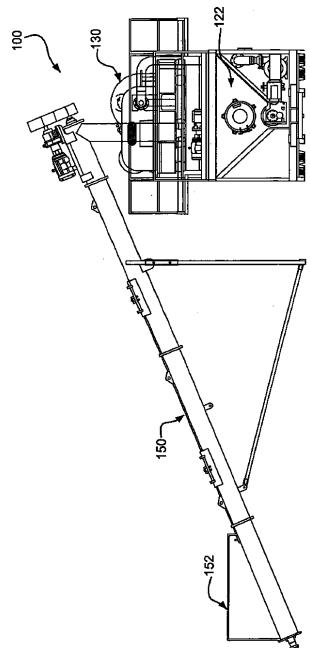


FIG. 3

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭50-134001(JP,A)
米国特許第4582512(US,A)
米国特許第3870237(US,A)
米国特許出願公開第2008/0149542(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 5/00

C10L 9/02