POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY

111493

Patent dodatkowy do patentu nr ————

Zgłoszono: 23.08.77 (P. 200 421)

Pierwszeństwo: 23.08.76 Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.78

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1981

Int. Cl.[2] B03D 3/02
B03D 3/06

CZYTELNIA
Urzędu Patentowego

Twórca wynalazku ————

Uprawniony z patentu: Francis Clyde Petersen, Mission Viejo (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób odzyskiwania węgla tworzącego zawiesinę w środowisku wodnym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania węgla tworzącego zawiesinę w środowisku wodnym. Węgiel występuje w tej zawiesinie w postaci bardzo małych cząstek, to znaczy cząstek o wymiarach zbliżonych do cząstek koloidalnych oraz w postaci cząstek koloidalnych.

W ostatnich latach wraz ze wzrostem zainteresowania ochroną zasobów naturalnych bardzo ważnym problemem stało się oddzielenie surowców od różnych substancji i zawracanie obu rozdzielonych materiałów do ponownego użycia. Tego rodzaju problem występuje w ważnej obecnie technice transportu węgla w środowisku wodnym, przeznaczonego na opał lub do przerobu. Węgiel musi być wydzielony ze środowiska wodnego.

Podstawowe zasady postępowania polegają na stosowaniu znanych technologii. Jednak po takim rozdziale w środowisku wodnym pozostają zazwyczaj bardzo małe cząstki węgla o wielkości koloidalnej lub zbliżonej i oddzielenie tych cząstek węgla tworzących zawiesinę nastręcza wiele trudności.

Należy przy tym rozróżnić dwa problemy tj. klarowania i oczyszczenia środowiska wodnego, które po tym zabiegu nadaje się do powtórnego użycia, przy czym występuje problem usuwania substancji rozpuszczonych w środowisku wodnym. Zazwyczaj w tym celu stosuje się krystalizację i wytrącanie. Operacja ta obejmuje następujące etapy: przesycenie przez schłodzenie, przesycenie przez odparowanie rozpuszczalnika, przesycenie przez adiabatyczne odparowania i wysalanie przez wysycenie substancją bardziej rozpuszczalną, która po dodaniu do rozpuszczalnika zmniejsza rozpuszczalność i powoduje strącenie substancji wyodrębnianej z roztworu.

2

Technologia stosowana w tych procesach jest zupełnie różna od technologii potrzebnej w procesie aglomeracji i flokulacji subtelnie rozdrobnionej w cieczy substancji stałej. Sposób według wynalazku dotyczy tego właśnie problemu.

Do aglomeracji i flokulacji subtelnie rozdrobnionej substancji stałej tworzącej zawiesinę stosowano dotychczas do wstępnej aglomeracji wapno, a następnie w celu całkowitego zakończenia procesu wprowadzano rozpuszczalny w wodzie, organiczny, polimeryczny środek flokulujący. Rozdrobniony węgiel jest materiałem szczególnie trudnym do oddzielenia, a ilość wapna i organicznego, polimerycznego środka flokułującego potrzebna do usunięcia rozdrobnionego węgla powoduje, że proces ten jest dość kosztowny, o ile w ogóle jest możliwy do przeprowadzenia. W związku z tym potrzebne jest opracowanie bardziej wydajnego sposobu aglomerowania, który przebiegałby z większą wydajnością w zakresie całego procesu aglomeracji i/lub flokulacji.

Sposób według wynalazku odzyskiwania węgla tworzącego zawiesinę w środowisku wodnym, do którego nie dodano uprzednio anionowego polimeru do usuwania węgla towrzącego zawiesinę, polega na tym, że do zawiesiny dodaje się sól żelazawą w ilości wystarczającej do zaglomerowania cząstek węgla tworzących zawiesinę. Sól żelazawą stanowi korzystnie chlorek żelazawy lub siarczan żelazawy.

W większości przypadków użycie tych soli może być wystarczające, ale jeszcze lepszy przebieg procesu uzyskuje

się wprowadzając do wodnego środowiska rozpuszczalny w wodzie, organiczny polimeryczny środek flokulujący. Ponieważ sól żelazawa jest skuteczna jako środek aglomerujący normalnie nie potrzebna jest zmiana wartości pH zawiesiny, ale etap flokulacji przebiega lepiej, jeżeli pH ośrodka wodnego doprowadzi się przed flokulację do wartości około 7. Chlorek żelazawy najkorzystniej dodaje się w postaci 30% roztworu wodnego.

Działanie środka aglomerującego lub inaczej mówiąc koagulującego wstępnie polega na rozbiciu powstałej emulsji, a następnie na utworzeniu zwartych kłaczków substancji i złożonej z cząstek, tworzącej w wodzie zawiesinę koloidalną lub prawie koloidalną, przy czym w przypadku stosowania tego środka zużywa się mniej organicznego polimerycznego środka flokulującego, który stanowi zazwyczaj anionowy polimer, taki jak polimer poliakryloamidowy, stosowany w celu przeprowadzenia właściwej flokulacji.

Stwierdzono, że sole żelazawe, a szczególnie chlorek żelazawy i siarczan żelazawy, są znacznie lepsze od znanych środków aglomerujących, czyli wstępnie koagulujących, takich jak chlorek żelazowy itp., które są raczej nieskuteczne jako aglomeranty cząstek węgla. Działanie tych soli nie jest jednak jeszcze w pełni wyjaśnione.

W celu określenia skuteczności chlorku żelazawego i siarczanu żelazawego, jako środków aglomerujących w procesie odzyskiwania węgla tworzącego zawiesinę w środowisku wodnym przeprowadzono serię badań.

W badaniach tych postępowano w następujący sposób. Określono stężenie anionowego polimeru potrzebne w etapie flokulacji, po czym zmieniano ilość soli żelazawej w etapie wstępnej aglomeracji do minimum niezbędnego do uzyskania klarownej cieczy nad osadem, a następnie doprowadzano stężenie soli żelazawej do stężenia umożliwiającego najmniejsze zużycie anionowego polimeru. Procedura jest podobna do postępowania jakie należałoby przyjąć w operacjach stosowanych w technice, ponieważ stężenie cząstek w strumieniu zawiesiny węgla stale ulega zmianie.

Wyniki badań przedstawiono w tablicy.

Próbkę B stanowiła próbka z odcieku uzyskiwanego z wirówek używanych do wydzielania rozdrobnionego węgla, w tym przypadku miału węglowego, z zawiesiny stosowanej do transportu. Dwuetapowy układ chlorek żelazawy-anionowy polimer działa nawet przy tak niskiej wartości pH jak 5, ale stwierdzono, że zwiększenie pH po etapie aglomeracji do wartości 7 i do wyższej doprowadza zużycie polimeru do minimum.

Jak wynika z danych zawartych w tablicy, 0,5 cm^3 30% roztworu chlorku żelazawego na 500 cm^3 roztworu zawierającego 7,5% substancji stałych wymagało zastosowania 0,02 g anionowego polimeru na 500 cm^3 roztworu. Najlepsze wyniki dawał także w tym przypadku polimer poliakryloamidowy, zarówno polimer znany pod nazwą handlową Allied Colloids Percol 156 jak i polimer znany pod nazwą Calgon WT 2900.

Próbkę C stanowiła próbka ze strumienia z płukania węgla o wysokiej zawartości popiołu, zawierająca 40% substancji stałej. W tym przypadku zmiana wartości pH nie była potrzebna, ponieważ wartość pH wynosiła 7,5. Użycie 0,5 cm^3 30% chlorku żelazawego na 500 cm^3 roztworu o zawartości substancji stałych 40%, wymagało zastosowania 0,0075 g anionowego polimeru na 500 cm^3 roztworu. Jako anionowy polimer użyto Calgon WT 2900.

Obie próbki D i E poddawano aglomeracji i flokulacji środowiska wodnego zawierającego gruboziarnisty węgiel, otrzymany z procesu płukania węgla.

W przypadku próbki D stosowano chlorek żelazawy sposobem według wynalazku, natomiast w przypadku próbki E stosowano jako środek aglomerujący siarczan żelazawy w postaci roztworu o gęstości 1,22. Jako anionowy polimer w drugim etapie, czyli flokulacji, stosowano w obu przypadkach Calgon WT 2900.

Jak wykazują wyniki badań tych próbek dla uzyskania takiego samego zużycia anionowego polimeru w etapie flokulacji, tj. 0,0025 g na 500 cm^3, należy użyć o 50% więcej siarczanu żelazawego (0,75 cm^3 na 500 cm^3 roztworu) niż chlorku żelazawego (0,5 cm^3 na 500 cm^3 roztworu.)

Tablica

Próbka	Wartość pH	$FeCl_2$ (roztwór 30%)	Anionowy polimer
A	7—7,5	3 ppm	1—2 ppm
B	5 — początkowe 7 — przy dodawaniu polimeru	0,5 cm^3/500 cm^3 roztworu (7% subst. stałych)	0,02 g/500 cm^3
C	7,5	0,5 cm^3/500 cm^3 roztworu (40% subst. stałych)	0,0075 g/500 cm^3
D	8	0,5 cm^3/500 cm^3 roztworu (2,7% subst. stałych)	0,0025 g/500 cm^3
E	8	0,75 cm^3/500 cm^3 roztworu (2,77% subst.st.) Roztwór $FeSO_4$ o gęstości 1,22	0,0025 g/500 cm^3

Próbkę A stanowiła próbka ze strumienia koksowo-wodnego wychodzącego z rozdzielacza w urządzeniu do oddzielania koksu od wody. Jak przedstawiono w tablicy przy wartości pH wynoszącej normalnie 7,7,5 optymalne stężenie chlorku żelazawego jako środka aglomerującego wynosiła 3 części na milion, przy czym zużycie anionowego polimeru stosowanego do flokulacji wynosiło 1—2 części na milion. Jako anionowy polimer użyto znany środek o nazwie handlowej Allied Colloids Percol 156, który stanowi polimer poliakryloamidowy.

W obu przypadkach wartość pH roztworu wynosiła 8 i nie było potrzeby jego regulacji.

Analiza zawiesiny rozdrobnionego węgla w środowisku wodnym, jak na przykład w próbkach D i E, wykazała, że większość cząstek w tej zawiesinie stanowią cząstki o średnicy 50 μ i mniejszej, przy dużym udziale procentowym cząstek o wymiarach w granicach 0,5 mikrona.

Węgiel płukany stanowi paliwo o niskiej zawartości siarki, którego skład zmienia się zasadniczo z godziny na godzinę zależnie od stopnia utlenienia pozostałości węglo-

wej. Te zmiany jakości węgla powodują widoczne zmiany ilości środka aglomerującego i środka flokulującego, potrzebnych do wydzielenia cząstek węgla.

W przypadku stosowania wapna jako środka aglomerującego zużycie polimeru może zmieniać się w ciągu godziny od tak niskiej ilości jak 5 części na milion (ppm) do tak wysokiej jak 20 ppm. Przy zastosowaniu zamiast wapna odpowiedniej stałej ilości chlorku żelazawego, to jest 0,1—0,13 kg na 500 kg zawiesiny, zużycie polimeru spadło w tym przypadku do 1,5—8 ppm. Zawartość substancji stałych w środowisku wodnym wynosiła do 5,2%

Przeprowadzono także serię badań środowiska wodnego próbki B, w którym zawartość substancji stałych wynosiła około 7,8%, stosując chlorek żelazowy, siarczan glinowy i glinian sodowy jako środki aglomerujące.

Wyjściowa wartość pH wynosiła 5,5. W oddzielnych próbach do próbki o objętości 1000 cm^3 dodawano aż do 1 g w przeliczeniu na postać bezwodną, każdego z tych związków i nie uzyskano w żadnym przypadku widocznego efektu. W każdej próbie pH było następnie doprowadzane do wartości 8 wodorotlenkiem sodowym, po czym dodawano anionowy polimer i nie stwierdzono również flokulacji.

Kolejne operacje: wprowadzenie środka do wstępnej koagulacji, czyli środka aglomerującego, następnie w drugim etapie, po ewentualnym doprowadzeniu pH do wymaganej wartości, dodanie środka flokulującego może być przeprowadzone w dowolnej typowej aparaturze do rozdziału. Korzystnie, etap flokulacji i rozdziału prowadzi się w wirówce wprowadzając rozpuszczalny w wodzie

anionowy poliakryloamid do strumienia zasilającego wirówkę. Ścinanie prowadzone w wirówce upraszcza cały proces.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania węgla tworzącego zawiesinę w środowisku wodnym, bez dodatku anionowego polimeru do usuwania węgla tworzącego zawiesinę, **znamienny tym,** że do zawiesiny dodaje się sól żelazawą w ilości potrzebnej do zaglomerowania cząstek węgla tworzących zawiesinę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako sól żelazawą stosuje się chlorek żelazawy lub siarczan żelazawy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że stosuje się dodatkowy etap flokulacji przy użyciu rozpuszczalnego w wodzie, organicznego polimerycznego środka flokulującego, po etapie aglomeracji zawiesiny przeprowadzanej solą żelazawą.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym,** że pH środowiska wodnego doprowadza się do wartości co najmniej 7 przed etapem flokulacji.

5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym,** że jako sól żelazawą stosuje się chlorek żelazawy.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym,** że chlorek żelazawy dodaje się w postaci 30% roztworu wodnego.

7. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym,** że jako sól żelazawą stosuje się siarczan żelazawy.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym,** że siarczan żelazawy dodaje się w postaci roztworu o gęstości 1,22.