



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

**Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării**

(21) Nr. cerere: 95-00631	(61) Perfecționare la brevet: Nr.
(22) Data de depozit: 28.09.1993	(62) Divizată din cererea: Nr.
(30) Prioritate: 02.10.1992 US 955.471;	(86) Cerere internațională PCT: Nr. CA 93 / 00390 28.09.1993
(41) Data publicării cererii: BOPI nr.	(87) Publicare internațională: Nr. WO 94/07604 14.04.1994
(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 29.10.1999 BOPI nr. 10/1999	(56) Documente din stadiul tehnicii: EP-A-0106787; GB 2099727; US 4526680; 4678562; 4678561; 4589980
(45) Data eliberării și publicării brevetului: BOPI nr.	

(71) Solicitant: FORDING COAL LIMITED, CALGARY, CA;
(73) Titular: FORDING COAL LIMITED, CALGARY, CA;
(72) Inventatori: MCKENNY COLIN J., CALGARY, CA; RAYMOND BRIAN W., CALGARY, CA;
(74) Mandatar: ROMINVENT S.A. (AGENȚIE PENTRU BREVETE, DESENE, MĂRCI ȘI TRANSFER TEHNOLOGIE) BUCUREȘTI

(54) **PROCEDEU DE FLOTAȚIE A CĂRBUNELUI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu pentru flotația particulelor de cărbune lignitic, cărbune subbituminos sau cărbune bituminos, oxidat, conținut în șlamul de cărbune și steril, constând în etapele: dispersarea agentului tensioactiv, o primă condiționare a șlamului astfel, încât suprafețele particulelor de cărbune să fie acoperite selectiv cu un agent tensioactiv ce produce particule activate de cărbune, dispersarea unei cantități

de ulei în tot șlamul, o a doua condiționare a șlamului astfel, încât suprafețele particulelor activate de cărbune să fie acoperite selectiv de ulei ce produce particule uleioase de cărbune, și flotația cu spumă a particulelor uleioase de cărbune, de pe suprafața șlamului, pentru separarea de șlam și steril.

Revendicări: 18

RO 115026 B1



RO 115026 B1

Prezenta invenție se referă la un procedeu îmbunătățit pentru flotarea selectivă a particulelor de cărbune conținute în șlamul de cărbune și în steril ca să separe particulele de cărbune din steril și șlam.

5 Separarea particulelor fine de cărbune, conținute în șlamul de cărbune, prin procedee de flotajie cu spumă este binecunoscută. Procedeele de flotajie cu spumă implică introducerea aerului în șlamul de cărbune. Particulele hidrofobe de cărbune sunt contactate cu bulele de aer răspândite bine, astfel încât bulele de aer mici devin aderente la particulele de cărbune hidrofobe. Tensiunea superficială a bulei de aer este astfel încât, particulele mici să se atașeze între ele ușor, mai ales acelea mai
10 mici decât mărimea unei particule de 28 mesh X O. Particulele purtând bule se ridică, formând o spumă la suprafața șlamului. Această spumă, conținând particule hidrofobe de cărbune, este îndepărtată de la suprafața șlamului și colectată, respingând orice particulă hidrofilă de impurități, care nu aderă la bulele de aer și care rămâne suspendată în șlam. Aceste procedee sunt, în general, descrise în următoarele lucrări:
15 *Introducere în teoria flotației*, de V.I. Klassen și V.A. Mokrousov, Butterworths, 1963, și *Flotație cu spumă* de D.Furstnau, AIME, 1962.

Flotația cărbunelui mărunț a devenit din ce în ce mai importantă ca proces de separare și curățare unde există o scădere atât în mărimea particulei, cât și în calitatea cărbunelui recuperat din operațiile de exploatare minieră. Capacitatea de a înlătura
20 particulele de cărbune din apele de spălare a cărbunelui sau din reziduuri este, de asemenea, avantajoasă pentru a recupera cărbunele mărunț pierdut prin alte tehnici de recuperare a cărbunelui.

Pentru a îmbunătăți selectivitatea și factorul de recuperare al procesului de flotajie și mărirea flotației particulelor de cărbune, au fost dezvoltate diverse tipuri de reactivi pentru adăugare la șlam. Agenții spumant și agenții colectori sunt două tipuri de reactivi folosiți în flotația cărbunelui.

Rolul agentului spumant este de a facilita producerea de spumă cât mai eficientă, pentru a purta particulele de cărbune pe suprafața șlamului, până când spuma este îndepărtată. Stabilitatea este îmbunătățită, deoarece agentul spumant mărește atașarea bulelor de aer la particulele de cărbune. Majoritatea cărbunilor superiori sunt flotabili datorită naturii hidrofobe a suprafețelor care îi face să fie atrași
30 către bulele de aer. Prin urmare, flotația cărbunilor superiori poate fi efectuată în general cu ajutorul unui agent spumant obișnuit. Totuși, cărbunii bituminoși oxidați și cărbunii inferiori sunt ca natură mai hidrofil și, prin urmare, este mai dificil sau chiar imposibil să fie flotați, deoarece particulele de cărbune sunt mai puțin atrase către
35 bulele de aer. Au fost făcute încercări pentru a dezvolta agenți spumant mai potriviți pentru flotația acestor tipuri de cărbune. De exemplu, în brevetul **US 4504385** emis la 12 martie 1985, Keys, este prezentat un agent spumant cu alcool îmbunătățit și în brevetul **US 4308133** emis la 29 decembrie 1981, Meyer, este prezentat un
40 agent promotor de spumă care este adăugat șlamului, simultan cu agentul spumant pentru a mări formarea de spumă la suprafața șlamului.

45 Agenții colectori sunt folosiți în conjuncție cu agenții spumant și destinați să ajute la flotația acelor cărbuni care sunt mai puțin hidrofobi și prin urmare mai puțin ușor flotant. Rolul principal al unui agent colector este să dea suprafeței particulelor de cărbune un caracter mai hidrofoab, astfel încât particulele de cărbune și bulele de aer care se ridică și care sunt acoperite cu agentul spumant să aibă o aderență și un contact mai mari. Agentul colector este de obicei selectiv, deoarece aderă selectiv și umectează preferențial suprafețele particulelor de cărbune, dar nu și particulele de impurități și alte materii conținute în șlam. Ca agenți colectori se folosesc hidrocarburi

RO 115026 B1

uleioase. Cei mai utilizați sunt: combustibil pentru motoare Diesel, motorină, păcură, kerosen. Au fost făcute încercări pentru îmbunătățirea eficacității agenților colectori. Exemple de brevete destinate să îmbunătățească agenții colectori includ brevetul **US 4416769** emis la 22 noiembrie 1983, McCaffrey et.al., brevet **US 4526690** emis la 2 iulie 1985, Owen, și brevet **US 4532032** emis la 30 iulie 1985, Ng et.al. 50

În ciuda folosirii agenților de spumare și colectori, pe măsură ce cărbunele devine mai oxidat sau de calitate inferioară, devine mai hidrofил și mai puțin ușor de flotat. Ca rezultat, dacă un agent colector sau de spumare este utilizat cu cărbune oxidat sau de calitate inferioară, sunt necesare cantități mari pentru flotarea particulelor de cărbune și flotarea nu este optimă. 55

Pentru a îmbunătăți flotarea particulelor de cărbune care au natura mai hidrofилă alte tipuri de reactivi au fost dezvoltate, reactivi care, de obicei, sunt folosiți în combinație cu agenți colectori și de spumare. Brevetul **US 4589980** emis la 20 mai 1986, în Keys, și brevetele **US 4678561** și **4678562**, emise la 7 iulie 1987, Keys, prevăd adăugarea unui reactiv, menționat ca un "activator", la șlamul împreună cu un agent colector și un agent spumare. Activatorul constă dintr-un ester neionic, hidrofob, neemulsionat, alifatic al unui acid carboxilic alifatic cu cel puțin 10 atomi de carbon și care este lipsit de atomi de azot și sulf, sau din însuși acidul carboxilic. O dată ce toți reactivii sunt adăugați, șlamul este condiționat de amestecarea sau de agitarea puternică a șlamului înaintea flotării. 60

Similar alte procedee combină agenții colectori și de spumare cu alți reactivi, pentru a forma un produs care este apoi adăugat la șlam și dispersat în acesta printr-o singură fază de proces de agitare sau de amestecare. Ca exemple sunt brevetul **US 4632750** emis la 30 decembrie 1986, McGarry, brevetul **US 4857221** emis la 15 august 1989, Brookes et.al., brevetul **US 4305815** emis la 15 decembrie 1981, Hefner, Jr., brevetul **US 4308132** emis la 29 decembrie 1981, McCarthy, brevetul **US 4372864** emis la 8 februarie 1983, McCarthy, brevetul **US 4452714** emis la 5 iunie 1984, McCarthy, și brevetul **US 4474619** emis la 2 octombrie 1984, Meyer et.al. 70

Procedeele care au fost până acum dezvoltate nu sunt foarte selective, sunt neeconomice și, de aceea, nu sunt foarte utilizate. Există prin urmare, în industrie, necesitatea unui procedeu economic pentru flotarea particulelor de cărbune bituminos, oxidat și de calitate inferioară, conținut într-un șlam de cărbune, folosind tehnici convenționale de flotare a cărbunelui. 80

Prezenta invenție se referă la un procedeu de flotare selectivă a particulelor de cărbune conținute în șlamul de cărbune și steril, în care cărbunele este un cărbune lignitic de calitate inferioară sau un cărbune bituminos oxidat ce este dificil sau imposibil de flotat utilizând metodele convenționale anterioare. Procedeu implică acoperirea selectivă a suprafețelor particulelor de cărbune cu un agent tensioactiv pentru a le da un caracter mai oleofil, și apoi, într-o etapă separată, acoperirea cărbunelui activ cu un ulei pentru a-l face mai ușor flotabil. 85

Invenția înlătură dezavantajele menționate prin aceea că procedeu pentru flotarea selectivă a particulelor de cărbune din șlam și steril cuprinde următoarele faze

a) dispersarea unei cantități de agent tensioactiv în tot șlamul, pentru aderarea selectivă la particulele de cărbune;

b) o primă condiționare a șlamului prin amestecarea sau agitarea șlamului, astfel încât suprafețele particulelor de cărbune să fie acoperite selectiv și substanțial de agentul tensioactiv pentru a produce particule de cărbune activate; 95

c) dispersarea unei cantități de ulei în tot șlamul, pentru aderarea selectivă la

RO 115026 B1

100 particulele de cărbune activate, uleiul fiind selectat din grupul constând din ulei greu, ulei Bunker C și amestecuri ale acestora;

d) o a doua condiționare a șlamului prin amestecarea sau agitarea șlamului, astfel încât suprafețele particulelor activate de cărbune să fie acoperite selectiv de ulei pentru a produce particule de cărbune uleioase; și

105 e) supunerea șlamului care a suferit cea de-a doua condiționare unei flotări selective în prezența unor bule de gaz pentru a flota selectiv particulele uleioase de cărbune la suprafața șlamului în vederea separării de șlam și de steril; agentul tensioactiv fiind o substanță care va adera selectiv la cărbune și nu la steril și care va determina cărbunele să accepte o acoperire cu ulei.

110 Mai special, invenția cuprinde un procedeu de flotare selectivă a particulelor de lignit, cărbune subbituminos sau cărbune bituminos oxidat conținut într-un șlam de cărbune și steril, cuprinzând etapele: dispersarea unei cantități de agent tensioactiv în tot șlamul; o primă condiționare a șlamului astfel încât suprafețele particulelor de cărbune să fie acoperite selectiv de agentul tensioactiv pentru a produce particule activate de cărbune; dispersarea unei cantități de ulei în tot șlamul; o a doua condiționare
115 a șlamului astfel încât suprafețele particulelor activate de cărbune să fie acoperite selectiv de ulei pentru a produce particule de cărbune uleioase; și flotația particulelor uleioase de cărbune pe suprafața șlamului pentru separarea în șlam și steril, unde agentul tensioactiv este o substanță care va adera selectiv la cărbune și nu la steril, și va determina cărbunele să accepte o acoperire cu ulei.

120 În continuare, procedeul poate conține etapa de menținere a pH-ului șlamului într-un interval de aproximativ 6 - 9, pe tot parcursul procedurii. Etapa de flotare poate fi realizată folosind un agent de spumare, care este dispersat în tot șlamul pentru a mări flotarea particulelor uleioase de cărbune pe suprafața șlamului.

125 Agentul tensioactiv poate fi selectat din grupa ce constă din polidimetil-siloxan, acid oleic, lignansulfonați, ulei de eucalipt și acizi grași având lungimea lanțului de mai puțin 15 atomi de carbon, Shurcoal 168 (marcă comercială înregistrată) și uleiuri vegetale sau din grupa constând din esteri de acid gras, produsele de condensare a esterului de acid gras, produsele de condensare a acidului gras, amină de eter hidroxilată, un diester (alchil) al sării acidului sulfosucinic, sulfosuccinați grași, derivați
130 de sulfură sau de clorură sau de hidroxid ai unui metil sau etil ester al acidului caproic, săruri ale acizilor naftenici, săruri ale acizilor cresilici, săruri ale acidului rezinic, esteri alifatici ai acidului carboxilic alifatic având lungimea lanțului de cel puțin 10 atomi de carbon, derivați oxifiați ai acizilor grași și acizi grași având lungimea lanțului mai mare de 14 atomi de carbon. Mai puțin de aproximativ 0,25 kg de agent tensioactiv poate
135 fi utilizat pentru fiecare tonă de cărbune uscat, exceptând cazul când agentul tensioactiv este acid oleic. În acest caz se pot utiliza mai puțin de circa 3,0 kg de agent tensioactiv pentru fiecare tonă de cărbune uscat. Uleiul poate fi un ulei greu sau ușor selectat dintr-o grupă constând din ulei de motor, uzat, Diesel, kerosen și ulei bunker C. Uleiul poate fi format dintr-un amestec conținând o cantitate de ulei greu.
140 O cantitate de ulei de mai puțin de 2% din masa cărbunelui uscat poate fi dispersată în tot șlamul. Dispersabilitatea agentului tensioactiv poate fi mărită anterior dispersării acestuia în tot șlamul. Dispersabilitatea agentului tensioactiv poate fi mărită prin diluarea, încălzirea, sau agitarea sa. Diluantul poate fi un ulei ușor. Dispersabilitatea uleiului poate fi mărită anterior dispersării lui în tot șlamul. Dispersabilitatea uleiului poate fi
145 mărită prin încălzirea, agitarea sau emulsionarea lui. Particulele de cărbune pot avea o mărime de mai puțin 28 mesh X0.

Îmbunătățirile specifice aduse de invenție vor fi descrise în paragrafele ce urmează.

RO 115026 B1

Prezenta invenție prezintă un procedeu pentru flotarea selectivă a particulelor de cărbune conținute într-un șlam de cărbune și steril în care cărbunele este de un tip care este dificil sau imposibil de flotat utilizând metodele convenționale anterioare. De asemenea, cărbunele ca substanță natural răspândită poate prezenta un număr mare de caracteristici chiar printre probele din aceeași clasă vastă. S-a descoperit că, cu cât este mai mică calitatea cărbunelui sau cu cât este mai oxidat, este mai dificil de flotat utilizând metode convenționale. Ca rezultat, procedeu descris în prezenta invenție este cel mai avantajos utilizat cu lignit de calitate inferioară, lignit și cărbune bituminos oxidat care prezintă proprietăți de flotare slabe. Acești cărbuni au un Indice de Umflare Liberă (TUL). IUL este o măsură a caracteristicilor de aglutinare a cărbunelui sau a capacității sale de lipire în timpul încălzirii. Cărbunele cu IUL mai mare de circa 3, în mod tipic cărbunii bituminoși, flotează ușor, în timp ce cărbunii cu IUL mai mic de 3 au tendința de a fi mai dificil de flotat. În consecință, procedeu descris în prezenta invenție poate fi, de asemenea, utilizat în mod avantajos cu cărbuni cu IUL mai mici de 3.

Așa cum este indicat mai sus, procedeu acestei invenții descrie flotarea selectivă a particulelor de cărbune astfel încât acestea să fie separate atât de șlam, cât și de sterilul care este conținut în șlam. Sterilul este definit în această cerere de brevet ca fiind un constituent nedorit și neeconomic conținut în șlam și poate include materiale cărbunoase de calitate inferioară (cu cenușă multă) precum și sisturi, argilă, și alte impurități care nu conțin cărbune. Determinarea a ceea ce constituie cărbune și a ceea ce constituie steril va depinde de selectivitatea dorită a procedurii, care poate fi controlată prin alegerea agentului tensioactiv. În plus, particulele de cărbune care urmează a fi flotate în proces au de preferință dimensiunea sub mărimea de circa 28 mesh XO. Particulele mai mari nu sunt ușor ridicate de bulele de aer în timpul flotației și sunt, de asemenea, destul de mari pentru a fi separate prin alte tehnici incluzând procedee convenționale de separare.

Particulele de cărbune și steril ar putea fi combinate cu o cantitate suficientă de lichid pentru a produce șlam. Lichidul este de preferat apa, astfel producându-se un șlam apos conținând particule de cărbune și steril. Apa poate fi apă epurată sau apă reziduală sau apă folosită în procese anterioare. Șlamul poate conține până la 35% din greutatea solidelor, totuși valoarea tipică este cuprinsă în intervalul 2,5...10% din greutatea solidelor.

Procedeu cuprinde următoarele etape : dispersarea unui agent tensioactiv în tot șlamul; o primă condiționare a șlamului pentru a produce particule activate de cărbune; dispersarea unui ulei în tot șlamul; o a doua condiționare a șlamului pentru a produce particule uleioase de cărbune; și flotarea particulelor uleioase de cărbune.

Prima etapă a procedurii este dispersarea unei cantități de agent tensioactiv în tot șlamul pentru aderarea selectivă la particulele de cărbune. A doua etapă a procedurii este o primă condiționare a șlamului astfel încât suprafețele particulelor de cărbune să fie substanțial acoperite de agentul tensioactiv pentru a produce particule de cărbune activate.

Cărbunii utilizați în acest procedeu sunt, în general, hidrofili. Ei nu flotează ușor folosind tehnici convenționale. Totuși, deoarece acești cărbuni sunt în general oleofobi, uleiul nu poate fi adăugat în mod simplu pentru a da cărbunelui un caracter hidrofob, în timp ce uleiul va tinde să respingă particulele de cărbune. Prin urmare agentul tensioactiv trebuie să acționeze ca un activator pe suprafața cărbunelui la care uleiul va adera mai ușor. Pentru a obține efectul dorit într-un mod cât mai economic agentul tensioactiv și uleiul trebuie să fie dispersați și adăugați separat în șlam deoarece în

RO 115026 B1

caz contrar uleiul tinde să adsoarbă sau să absoarbă agentul tensioactiv.

- 200 Agentul tensioactiv este ales ca să adere selectiv la particulele de cărbune din șlam și nu la sterilul conținut în șlam și este de asemenea ales astfel încât să atragă uleiul adăugat mai târziu în procedeu. Prin urmare, agentul tensioactiv este definit în scopul acestei descrieri și al revendicărilor anexate, a fi orice substanță care va adera selectiv la cărbunele din șlam fără să adere la sterilul din șlam și care va determina particulele de cărbune să accepte o acoperire a uleiului care va fi adăugat mai târziu.
- 205 Deoarece fiecare tip de cărbune este diferit și va prezenta diferite proprietăți chimice de suprafață, nu orice agent tensioactiv va acționa satisfăcător cu orice cărbune. De aceea este necesar să se experimenteze pentru a se determina cel mai bun tip de agent tensioactiv corespunzător fiecărui tip de cărbune. S-a descoperit că agenții tensioactivi preferați includ polidimetil-siloxan, acid oleic, lignansulfonați, ulei de eucalipt și acizi grași având lungimea lanțului de mai puțin 15 atomi de carbon, Shurcoal 168 (marcă înregistrată) și uleiuri vegetale. Oricum, agentul tensioactiv, poate fi, de asemenea, ales din grupa constând din esteri ai acidului gras, produse de condensare a esterului acidului gras, produse de condensare a acidului gras, amina de eter hidroxi-lată, un diester al sării acidului sulfosucinic, sulfosuccinați grași, derivați de sulfură sau
- 210 de clorură sau de hidroxid ai unui metil sau etil ester al acidului caproic, săruri ale acizilor naftenici, săruri ale acizilor cresilici, săruri ale acizilor rezinici, esteri alifatici ai acidului carboxilic alifatic având lungimea lanțului de cel puțin 10 atomi de carbon, derivați oxifiați ai acizilor grași și acizi grași având lungimea lanțului mai mare de 14 atomi de carbon.
- 215 Se consideră că agentul tensioactiv modifică proprietățile chimice de suprafață ale particulelor de cărbune astfel încât particulele de cărbune să devină mai oleofilice. În prezentul procedeu cantitatea de agent tensioactiv ce trebuie utilizată, ar putea fi în mod ideal o cantitate suficientă pentru a asigura numai o acoperire subțire de agent tensioactiv pe toate suprafețele particulelor de cărbune. Pot fi utilizate straturi mai
- 225 groase de agent tensioactiv, dar rezultă o mai mare cantitate de agent tensioactiv folosită în procedeu și de aceea procedeu devine mai puțin economic. Este bine de știut că pentru alți agenți tensioactivi decât acidul oleic cantitatea minimă de agent tensioactiv necesară variază între 0,075 și 0,125 kg de agent tensioactiv pe tonă de cărbune uscat, dar, de preferință, folosește o cantitate mai mică de 0,25 kg de agent
- 230 tensioactiv pe tonă de cărbune uscat. Când se utilizează ca agent tensioactiv acidul oleic cantitatea minimă necesară poate să fie egală cu 3 kg pe tonă cărbune uscat. În orice caz, cantitatea de agent tensioactiv necesară a fi adăugată în șlam pentru a acoperi substanțial particulele de cărbune este în general mai mică decât cantitatea necesară în alte procedee în care toți reactivii sunt adăugați în șlam într-o singură
- 235 etapă. Este important ca agentul tensioactiv să fie bine dispersat în tot șlamul. Aceasta se poate realiza prin tehnici de dispersare cunoscute în domeniu. Utilizarea malaxoarelor mecanice, a agitatoarelor, a malaxoarelor în linie, a ejectoarelor lichid/lichid, a suflantelor de abur prin ejectoare lichid/abur sau a altor metode convenționale.
- 240 O dată ce agentul tensioactiv a fost dispersat în tot șlamul a doua etapă a procedeuului este prima condiționare a șlamului. Prima condiționare a șlamului implică amestecarea sau agitarea șlamului. Șlamul poate fi condiționat folosind malaxoare mecanice, agitatoare, linii de malaxoare, ejectoare lichid/lichid, suflante de abur prin ejectoare lichid/abur sau alte metode convenționale de amestecare.
- 245 Șlamul este condiționat astfel încât suprafețele particulelor de cărbune să fie acoperite selectiv și substanțial de agentul tensioactiv. Este important ca agentul

RO 115026 B1

tensioactiv să fi fost bine dispersat în tot șlamul astfel încât să se obțină un efect maxim al agentului tensioactiv asupra cărbunelui utilizând o cantitate minimă de agent tensioactiv. De menționat, faptul că este necesar numai un strat sau o acoperire subțire, cu agent tensioactiv pentru activarea particulelor de cărbune, producându-se astfel particule activate de cărbune. Agenții tensioactivi folosiți singuri nu îmbunătățesc neapărat flotarea particulelor de cărbune, deoarece ele nu pot fi atrase ușor la agenții de spumare când aceștia sunt folosiți. Oricum, particulele activate de cărbune sunt în general oleofile și astfel atrase la uleiul adăugat în etapa următoare. 250

În timp ce uleiul este, în general, atras la bulele de aer și la agenții de spumare și de asemenea va tinde să adere la particulele activate de cărbune, a treia etapă a procedurii constă în dispersarea unei cantități de ulei în tot șlamul pentru aderarea selectivă la particulele activate de cărbune. O dată ce uleiul a fost dispersat în tot șlamul, a patra etapă a procedurii este a doua condiționare a șlamului, astfel încât suprafețele particulelor activate de cărbune să fie acoperite substanțial de ulei pentru a produce particule de cărbune uleioase. 260

Uleiul utilizat în a treia etapă poate fi un ulei greu sau poate fi un ulei ușor ca: ulei uzat de motor, motorină, kerosen și ulei bunker C. Ca ulei greu este considerat uleiul având greutatea API mai mică de 15. Totuși, uleiul este de preferat a fi ulei greu sau un amestec de ulei greu și ulei ușor, cum ar fi un amestec de 50/50 ulei greu și ulei uzat de motor. Este preferată folosirea unei cantități de ulei greu deoarece acesta conține o cantitate mai mare de esențe asfaltice și aromatice care sunt considerate că măresc atracția selectivă a uleiului la particulele activate de cărbune. 265

Cantitatea de ulei ce trebuie dispersată în tot șlamul, ideal, ar trebui să fie o cantitate suficientă pentru a asigura o acoperire substanțială cu un strat subțire de ulei pe toate suprafețele particulelor de cărbune. Pot fi utilizate straturi mai groase de ulei, dar rezultă o cantitate de ulei folosită mai mare și deci procedeul devine mai puțin economic. Cantitatea de ulei adăugată poate fi de 6% sau mai mult din greutatea particulelor de cărbune activate dar este preferabil mai mică de 2% din greutatea cărbunelui uscat. În general, cantitatea de ulei necesară a fi adăugată pentru acoperirea substanțială a particulelor activate de cărbune este mai mică decât cantitatea necesară în alte procedee în care toți reactivii sunt adăugați într-o singură etapă. Este important ca uleiul să fie bine dispersat în tot șlamul. Aceasta se poate realiza prin tehnici de dispersare cunoscute în domeniu: utilizarea malaxoarelor mecanice, a agitatoarelor, a liniei de malaxoare, a ejectoarelor lichid/lichid, a suflantelor de abur prin ejectoare lichid/abur sau a altor metode convenționale. 270

O dată ce uleiul a fost dispersat în tot șlamul a patra etapă a procedurii este a doua condiționare a șlamului. A doua condiționare a șlamului poate fi realizată în același mod utilizând aceleași tipuri de aparate ca și pentru prima condiționare a șlamului. Șlamul trebuie să fie suficient condiționat a doua oară, pentru a acoperi substanțial cu ulei toate suprafețele particulelor activate, de cărbune, pentru formarea particulelor uleioase de cărbune. Particulele uleioase de cărbune sunt particule de cărbune activate având un strat de ulei. De menționat că este necesar numai un strat sau înveliș subțire de ulei. Este important ca uleiul să fi fost bine dispersat în tot șlamul astfel încât să se obțină un efect maxim al uleiului asupra cărbunelui utilizând o cantitate minimă de ulei. Particulele uleioase de cărbune sunt mai ușor de flotat și devin atrase mai ușor de agenții de spumare, când aceștia sunt folosiți. 285

Este important ca primele patru etape ale procedurii să fie realizate separat, în etape consecutive, pentru mai multe motive. Când agentul tensioactiv și uleiul sunt adăugați deodată în șlam, este necesară o cantitate mai mare din fiecare din aceste 290

RO 115026 B1

substanțe. Diferiți reactivi pot reacționa unul cu altul, scăzând eficiența fiecărui reactiv. Așadar, pentru a mări la maximum eficiența, straturi sau învelișuri distincte de reactivi trebuie aplicate pe particulele de cărbune în ordinea specificată pentru a obține proprietățile chimice de suprafață dorite. Dacă aceste straturi nu sunt aplicate separat pe particulele de cărbune, fiecare reactiv nu poate atinge eficiența maximă. De exemplu, dacă particulele de cărbune nu sunt acoperite bine cu agentul tensioactiv înainte de adăugarea uleiului sau a agentului spumant, agentul tensioactiv poate fi adsorbit sau absorbit de ulei datorită mării afinități a agentului tensioactiv la ulei. În plus, dacă particulele de cărbune n-au fost acoperite substanțial de prima oară cu agent tensioactiv, cărbunele nu va deveni activat. Dacă acest cărbune nu este activat, nu va mai fi atras de ulei și o cantitate de ulei nefolosit va pluti la suprafața șlamului. În final, dacă toți reactivii sunt adăugați deodată, timpul necesar pentru a obține acoperirile dorite cu particule de cărbune va crește.

Dispersia agentului tensioactiv și a uleiului în tot șlamul este importantă pentru condiționarea corectă a șlamului, respectiv la prima și a doua etapă de condiționare. Dacă agentul tensioactiv sau uleiul are viscozitate mare este necesar să se mărească dispersabilitatea lor înainte de adăugarea la șlam. Pentru mărirea dispersabilității agentului tensioactiv, acesta poate fi diluat cu un ulei ușor sau poate fi încălzit sau poate fi agitat utilizând mijloace cunoscute în tehnică. Pentru mărirea dispersabilității uleiului, acesta poate fi diluat modificând amestecul dintre un ulei greu și unul ușor, poate fi încălzit sau poate fi agitat utilizând mijloace binecunoscute în tehnică. Uleiul poate fi, de asemenea, emulsionat cu ajutorul unui agent de dispersie care poate include următoarele substanțe chimice : soluție caustică dezoxigenată O,1%, nonilfenol etoxilați ca sulfatați sau amine, sulfat lauril de sodiu, sulfat dodecil de sodiu, și acizi humici. Utilizarea substanțelor chimice pentru dispersie este cunoscută în tehnică și descrisă în brevetele canadiene **1132474**; **1143313**; **124611**; **1157411**; **156902** și **US 355651**.

Urmând celei de-a doua condiționări a șlamului, a cincea etapă a procedurii este flotarea particulelor uleioase de cărbune la suprafața șlamului pentru separarea de șlam și de aer. Flotarea particulelor uleioase de cărbune se efectuează utilizând tehnici convenționale de flotație, aparatură și circuite de flotație a cărbunelui. Particulele uleioase de cărbune sunt mai ușor atrase de bulele de aer și sunt flotate spre suprafață ca o spumă. Spuma este apoi colectată de la suprafața șlamului și curățată.

Pentru a mări flotarea particulelor uleioase de cărbune la suprafața șlamului, este de preferat ca o cantitate de agent de spumare să fie dispersată în tot șlamul înainte de etapa de flotare. Agentul de spumare mărește aderența bulelor de aer la particulele uleioase de cărbune. Orice agent convențional de spumare în tehnică poate fi folosit, cum ar fi de exemplu cei descriși în lucrările : *Introducere în teoria flotației* de V.I. Klassen și V.A. Mokrousov, Butterworths, 1963, și *Flotație cu spumă*, de D.Furstrnau, AIME, 1962. Totuși, ca agenți de spumare preferați sunt cei selectați din grupa constând din metilizobutilcarbanol, ulei de pin, alcoolii alifatici având lanțul de carbon de 5...8 atomi de carbon, heptanoli, octanol, alcool 2-octanol capril, creozot, acid crezolic, ulei de eucalipt, și Dowfroth 1012 (marcă comercială înregistrată).

Cantitatea de agent de spumare folosită este determinată de principiile de flotație convenționale. O cantitate de mai puțin de circa 0,15 kg/tonă de particule de cărbune uleioase este în general necesară, dar cantitatea poate să varieze până la 0,25 kg/t sau chiar mai mult. Când dispersia agentului de spumare este dificilă, agentul de spumare poate fi diluat cu kerosen sau motorină până la proporția de 8:1.

RO 115026 B1

În final, este preferabil să se mențină pH-ul șlamului în intervalul 6 - 9 în tot procesul. Proprietățile chimice de suprafață ale particulelor de cărbune variază cu pH-ul șlamului, ceea ce afectează eficiența reactivilor și în particular a agentului tensioactiv. Intervalul de 6 - 9 a fost găsit ca rezultat al celei mai eficiente folosiri a agentului tensioactiv și a celorlalți reactivi, șlamul nefiind nici foarte acid nici foarte bazic. Cu cât pH-ul este mai mic, cu atât sarcina particulelor de cărbune este mai pozitivă și șlamul este mai acid. Cu cât pH-ul este mai mare, cu atât sarcina particulelor de cărbune este mai negativă și șlamul este mai bazic. pH-ul poate fi modificat menținându-l în intervalul dorit. pH-ul poate fi modificat folosind o compoziție de reglare a pH-ului, aceasta fiind fie o substanță alcalină ca soda caustică, cenușă de sodă, oxid de calciu, amoniac, hidroxid de potasiu sau hidroxid de magneziu, fie o substanță acidă ca acidul sulfuric, acidul carboxilic sau un acid mineral.

Trebuie menționat că natura exactă a proprietăților chimice de suprafață ce apar în acest procedeu nu este complet cunoscută. Prin urmare, practica acestei invenții nu trebuie limitată de teoriile prezentate anterior.

În continuare se dau șase exemple de realizare a invenției pentru a ilustra mai bine această invenție. În timpul programului de testare, următorii parametri au fost menținuți constanți:

Densitatea concentratului de șlam 10% din greutatea solidelor;		
Timpul de amestecare al agentului tensioactiv	1 minut;	
Timpul de condiționare	2 minute;	365
Rata de adăugare a agentului de spumare	0,2 kg/t	
Timp de flotație	3 minute	

OBSERVAȚII

- Când se indică "50/50", aceasta înseamnă un amestec de 50% ulei greu cu E1k Point cu 50% ulei uzat de motor, emulsificat.

- Ratele de adiție ale agentului tensioactiv și ale diluanților sunt exprimate în kilograme pe tonă de cărbune uscat.

- Ratele de adiție ale uleiului sunt exprimate în procente calculate pe bază de greutate a cărbunelui uscat.

Rezultatele programului de testare din Exemplele 1 - 6 sunt prezentate în tabelele din exemplele care urmează.

Exemplul 1. Flotația Genesee, Cărbune de Formare Ardley, subbituminos C, 17.2% cenușă alimentată, 20% umezeală, IUL O

Nr. Crt	Agent tensioactiv	Ulei	Cantitatea de cenușă produsă	Recuperare %
1	0,25 kg/t polidimetil siloxan (PSD) combinat cu 3,75 kg/t kerosen	4% E1k Point Ulei greu	10,1	71,7
2	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	4% E1 k Point Ulei greu la 30°C	9,6	81,5
3	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% E1k Point Ulei greu la 30°C	10,4	83,0
5	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	Neutilizat	10,7	14,6
4	Neutilizat	Neutilizat	-	-0-
7	0,9 kg/t ulei de eucalipt	2% E1k Point Ulei greu	11,1	83,1
10	0,25 kg/t ulei de eucalipt	2% E1k Point Ulei greu	9,8	72,2

RO 115026 B1

390 **Exemplul 2.** Oxidarea Fording River, Bituminos mediu volatil, 18,0% cenușă,
5% umezeală, IUL 3

Nr. crt.	Agent tensioactiv	Ulei	Cantitatea de cenușă produsă	Recuperare %	
395	16	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% E1k Point Ulei greu	8,0	65,0
	17	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 g/t kerosen	2% E1k Point Ulei greu	8,6	66,6
	48	0,45 kg/t C14 acizi grași	2% 50/50 Ulei greu	11,9	77,0
	49	0,18 kg/t C14 acizi grași	2% E1k Point Ulei greu	10,7	75,0
	50	0,18 kg/t C14 acizi grași	2% 50/50	10,5	73,3
400	69	0,25 kg/t ulei de eucalipt	2% 50/50	9,6	61,0
	19	Nefolosit	Nefolosit	-	-0-
	45	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% motorină	7,2	38,0

405 **Exemplul 3.** Cărbune rezidual LP, Fording River, 23,30% cenușă, umed, IUL 3

Nr. crt.	Agent tensioactiv	Ulei	Cantitatea de cenușă	Recuperare %	
410	15	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% Eik Point Ulei greu	9,7	55,5
	25	0,1 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% E1 k Point Ulei greu	10,7	59,6
	20	Nefolosit	Nefolosit	-	-0-
	27	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% E1k Point Ulei greu	13,6	93,8
	43	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% 50/50	15,2	95
415	52	0,25 kg/t C14 acizi grași	2% 50/50	15,5	95
	53	0,25 kg/t C14 acizi grași	1% 50/50	14,9	94
	63	0,1 kg/t C14 acizi grași	1% 50/50	12,5	80,4
	73	0,18 kg/t C14 acizi grași	1% 50/50	12,5	80,4
420	93	0,25 kg/t ulei de eucalipt	1% 50/50	12,6	73,9

RO 115026 B1

Exemplul 4. Cărbune rezidual LP. Fording River, 41,5% cenușă, MV bitum, umed, IUL 3

Nr.crt	Agent tensioactiv	Ulei	Cantitatea de cenușă	Recuperare %
14	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% E1k Point Ulei greu	17,2	55,8
39	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen (cu cărbune proaspăt măcinat)	2% E1k Point Ulei greu	17,8	65,2
24	0,25 kg/t ulei de eucalipt	2% E1k Point Ulei greu	16,3	48,9
92	0,25 kg/t ulei de eucalipt combinat cu 2,8 kg/t kerosen	2% 50/50	20,8	66,9
119	0,1 kg/t ulei de eucalipt	0,4% 50/50	19,4	56,8
104	0,25 kg/t lignan-sulfonat de sodiu	2% 50/50	21,0	63,8
136	0,1 kg/t Shurcoal 168	0,4% 50/50	19,1	56,3
20	Nefolosit	Nefolosit	-	-0-

425

430

435

Exemplul 5. Fording River MV bitum, 17,7% cenușă, 5% umezeală, IUL 3

Nr. crt	Agent tensioactiv	Ulei	Cantitatea de cenușă	Recuperare
16	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% E1k Point Ulei greu	8,0	65,0
17	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% E1k Point Ulei greu	8,6	66,6
69	0,25 kg/t ulei de eucalipt	2% 50/50	9,6	61,0
71	0,1 kg/t Acizi grași C14	2% 50/50	11,3	72,6
18	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	4% Ulei de motor	7,4	51,2
23	0,25 kg/t PDS combinat cu 3,75 kg/t kerosen	2% Ulei de motor	11,2	28
108	0,25 kg/t acizi grași C14 (agenți tensioactivi adăugați la șlam simultan)	2% 50/50	7,3	29
45	0,25 kg/t PDS (agenți tensioactivi adăugați la șlam simultan)	2% motorină	7,2	38

440

445

450

455

RO 115026 B1

460

Exemplul 6. Cărbune Fording puternic oxidat, bitum, 18% cenușă, IUL O

465

Nr.crt	Agent tensioactiv	Ulei	Cantitatea de cenușă	Recuperare %
111	0,25 kg/t Shurcoal 168	2% 50/50	7,6	85
112	3,0 kg/t acid oleic	2% 50/50	6,5	64
125	0,25 kg/t Shurcoal 168 combinat cu 2,8 kg/t kerosen	2% 50/50	7,5	79
142	0,25 kg/t Shurcoal 168 combinat cu 2,8 kg/t kerosen	2% 50/50	7,1	69,7
143	0,25 kg/t Shurcoal 168 combinat cu 2,8 kg/t kerosen	2% 50/50	7,7	75,5
144	0,56 kg/t Shurcoal 168 combinat cu 2,8 kg/t kerosen	2% 50/50	10,9	65

470

Revendicări

1. Procedeu pentru flotarea selectivă a particulelor de cărbune lignitic, cărbune subbituminos sau cărbune bituminos oxidat, conținut în șlamul de cărbune și steril, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele etape:

475

a) dispersarea unei cantități de agent tensioactiv în tot șlamul, pentru aderarea selectivă la particulele de cărbune;

b) o primă condiționare a șlamului, prin amestecarea sau agitarea șlamului, astfel încât suprafețele particulelor de cărbune să fie acoperite selectiv și substanțial de agentul tensioactiv, pentru a produce particule de cărbune activate;

480

c) dispersarea unei cantități de ulei în tot șlamul, pentru aderarea selectivă la particulele de cărbune activate, uleiul fiind selectat din grupul constând din ulei greu, ulei bunker C și amestecuri ale acestora;

d) o a doua condiționare a șlamului, prin amestecarea sau agitarea șlamului, astfel încât suprafețele particulelor activate de cărbune să fie acoperite selectiv de ulei pentru a produce particule de cărbune uleioase; și

485

e) supunerea șlamului care a suferit cea de-a doua condiționare unei flotări selective în prezența unor bule de gaz, pentru a flota selectiv particulele uleioase de cărbune la suprafața șlamului, în vederea separării de șlam și de steril;

agentul tensioactiv fiind o substanță care va adera selectiv la cărbune și nu la steril și care va determina cărbunele să accepte o acoperire cu ulei.

490

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** uleiul este amestecat cu un ulei ușor altul decât ulei bunker C pentru a forma un ulei amestecat înainte de a fi dispersat în tot șlamul care a suferit prima condiționare pentru mărirea dispersabilității sale.

495

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** uleiul ușor care este amestecat cu uleiul este selectat din grupul constând din ulei uzat de motor, motorină, kerosen și amestecuri ale acestora.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în

RO 115026 B1

- continuare, cuprinde etapa de menținere a pH-ului șlamului în intervalul de aproximativ 6...9, pe tot parcursul procesului. 500
5. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** uleiul este amestecat cu un ulei ușor diferit de uleiul bunker C, pentru a forma un ulei amestecat, înainte de a fi dispersat în tot șlamul care a suferit prima condiționare.
6. Procedeu conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** uleiul ușor, care este amestecat cu uleiul, este selectat din grupul constând din ulei uzat de motor, motorină, kerosen și amestecuri ale acestora. 505
7. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3, 4, 5 sau 6, **caracterizat prin aceea că** etapa de flotare este realizată utilizând un agent de spumare care este dispersat în tot șlamul, pentru a mări flotatia particulelor uleioase de cărbune la suprafața șlamului. 510
8. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3, 4, 5 sau 6, **caracterizat prin aceea că** agentul tensioactiv este selectat din grupa constând din polidimetil-siloxan, acid oleic, lignansulfonați, ulei de eucalipt și acizi grași având lungimea lanțului de mai puțin de 15 atomi de carbon, Shurcoal 168 (marcă înregistrată), uleiuri vegetale și amestecuri ale acestora. 515
9. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3, 4, 5 sau 6, **caracterizat prin aceea că** agentul tensioactiv este selectat din grupul constând din esteri de acid gras, produse de condensare a esterilor de acid gras, produse de condensare a acizilor grași, amină de eter hidroxilată, un diester (alchil) al unei săruri a acidului sulfosucinic, sulfosuccinați grași, derivați de sulfură sau de clorură sau de hidroxid al unui metil sau etil ester al acidului caproic, săruri ale acizilor naftenici, săruri ale acizilor crezilici, săruri ale acizilor rezinici, esteri alifatici ai unui acid carboxilic alifatic având cel puțin 10 atomi de carbon, derivați oxifiați ai acizilor grași, acizi grași având lungimea lanțului mai mare de 14 atomi de carbon și amestecuri ale acestora. 520
10. Procedeu conform revendicării 8, **caracterizat prin aceea că** mai puțin de circa 0,25 kg de polidimetil-siloxan, lignansulfonați, ulei de eucalipt, acizi grași având lungimea lanțului de mai puțin de 15 atomi de carbon, Shurcoal 168 (marcă înregistrată), uleiuri vegetale sau amestecuri ale acestora sunt utilizate pentru fiecare tonă de cărbune uscat. 525
11. Procedeu conform revendicării 8, **caracterizat prin aceea că** mai puțin de circa 3,0 kg de acid oleic sunt utilizate pentru fiecare tonă de cărbune uscat. 530
12. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** mai puțin de circa 0,25 kg de agent tensioactiv sunt utilizate pentru fiecare tonă de cărbune uscat.
13. Procedeu conform revendicărilor 1 sau 4, caracterizat prin aceea că, o cantitate de ulei mai mică decât circa 2% din greutatea de cărbune uscat este dispersată în tot șlamul. 535
14. Procedeu conform revendicărilor 2, 3, 5 sau 6, **caracterizat prin aceea că** o cantitate de ulei amestecat, mai mică decât circa 2% din greutatea de cărbune uscat, este dispersată în tot șlamul. 540
15. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3, 4, 5 sau 6, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde în continuare etapa de mărire a dispersabilității agentului tensioactiv înainte de dispersarea sa în tot șlamul, prin diluarea, încălzirea sau agitarea sa.
16. Procedeu conform revendicării 15, **caracterizat prin aceea că** agentul tensioactiv este diluat prin adăugarea unui ulei ușor. 545

RO 115026 B1

17. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3, 4, 5 sau 6, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde în continuare etapa de mărire a dispersabilității uleiului înainte de dispersarea sa în tot șlamul, prin încălzirea, agitarea sau emulsifierea lui.

550

18. Procedeu conform revendicărilor 1, 2, 3, 4, 5 sau 6, **caracterizat prin aceea că** particulele de cărbune au o mărime mai mică de circa 28 mesh X 0.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Georgescu Mirela**

Examinator: **fiz. Coliu Elena**

