

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234755**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423518**

(22) Data zgłoszenia: **20.11.2017**

(51) Int.Cl.

C05F 11/02 (2006.01)

C08H 99/00 (2010.01)

(54) **Sposób obróbki wstępnej węgla brunatnego przed procesem jego biosolubilizacji
przy użyciu mikroorganizmów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.06.2019 BUP 12/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.2020 WUP 03/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

BARTOSZ STRZELECKI, Łódź, PL

IRENA ROMANOWSKA, Łódź, PL

STANISŁAW BIELECKI, Łódź, PL

KRZYSZTOF ŚMIGIELSKI, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 234755 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki wstępnej węgla brunatnego przed procesem jego biosolubilizacji (biouplynniania) przy użyciu mikroorganizmów, w celu poprawienia jego podatności na ten proces.

Węgiel brunatny, obok ropy naftowej, gazu ziemnego i węgla kamiennego jest jednym z najważniejszych źródeł energii w dzisiejszym świecie. Wykorzystuje się go głównie do produkcji ciepła oraz energii elektrycznej. Wykorzystanie węgla brunatnego do produkcji energii elektrycznej nie znajduje pełnej akceptacji na świecie ze względu na wysoką, w porównaniu z innymi paliwami, emisję dwutlenku węgla na jednostkę uzyskanej energii (94,60 kg CO₂/GJ). Dodatkowym czynnikiem dyskwalifikującym użycie węgla brunatnego jako źródła pozyskiwania energii elektrycznej jest wysoka emisja gazów (NO_x i SO_x), metali ciężkich (na przykład Hg) oraz popiołów lotnych, które zanieczyszczają środowisko.

Cechy dyskwalifikujące wykorzystanie węgla brunatnego do produkcji energii sprawiają, że poszukuje się technologii mających na celu przetworzenie węgla brunatnego do innych, nowych i użytecznych produktów, które nie zanieczyszczająby środowiska. Jedną z takich technologii jest proces upłynniania węgla. W wyniku procesu upłynniania węgla powstaje mieszanina różnego rodzaju substancji, głównie kwasów humusowych, które składają się z kwasów huminowych i fulwowych. Dzięki temu produkt upłynniania węgla znajduje zastosowanie jako nawóz lub do immobilizacji i/lub detoksyfikacji agrochemikaliów z ziemi przez ich sorpcję, co zostało opisane w czasopiśmie: *Applied Microbiology and Biotechnology* 1999, t. 52, s. 2–15, *Biodegradation* 2013, t. 24, s. 305–318 i *Fuel* 2013, t. 104, s. 717–725.

Proces upłynniania węgla brunatnego prowadzi się metodą termochemiczną wymagającą dużych nakładów energii, drogiej aparatury oraz powodującą uwalnianie dużych ilości dwutlenku węgla lub pod wpływem procesów biologicznych noszących nazwę biosolubilizacji lub biouplynniania, prowadzonych z udziałem grzybów i bakterii. Procesy biosolubilizacji nie wymagają dużego nakładu energii, zachodzą w niskiej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym.

Kopalniany węgiel brunatny, bez obróbki wstępnej, w bardzo niewielkim stopniu ulega biosolubilizacji przez mikroorganizmy, dlatego też przed procesem biosolubilizacji musi być poddany wstępnej obróbce.

Znany jest proces chemicznej obróbki wstępnej węgla brunatnego przed procesem biosolubilizacji przy użyciu utleniaczy, takich jak kwas azotowy (V), nadtlenek wodoru, nadmanganian (VII) potasu, opisany w czasopiśmie: *Journal of coal science & engineering* 2012, t. 18, s. 396–399.

W czasopiśmie: *Fuel Processing Technology* 1997, t. 52, s. 55–64 i 79–93, *Fuel Processing Technology* 2002, t. 78, s. 17–23, *Energy & Fuels* 2003, t. 17, s. 1068–1074, *Applied Microbiology and Biotechnology* 2006, t. 42, s. 52–55 i 57–59, *Mining Science and Technology* 2009, t. 19, s. 358–362, *Energy* 2009, t. 34, s. 775–781, *Fuel* 2012 t. 103, s. 639–645, *Chemical Science Transactions* 2014, t. 3, s. 1200–1206 oraz *Fuel Processing Technology* 2015, t. 131, s. 430–436, opisano proces obróbki wstępnej węgla przed procesem biosolubilizacji za pomocą 8M kwasu azotowego (V), który jest niebezpieczny oraz szkodliwy dla środowiska i dalszego procesu biouplynniania z wykorzystaniem szczepów bakteryjnych i grzybowych.

Sposób obróbki wstępnej węgla brunatnego przed procesem jego biosolubilizacji (biouplynniania) przy użyciu mikroorganizmów, w celu uzyskania podatności węgla na ten proces, w drodze poddania węgla działaniu nadtlenu wodoru o stężeniu 10–20% wagowych, **według wynalazku** polega na tym, że węgiel brunatny o granulacji 0,8–2 mm poddaje się działaniu ozonowanego nadtlenu wodoru, stosując 2 części objętościowe ozonowanego nadtlenu na 1 część masową węgla, wkraplanego do węgla w czasie 1 godziny, po czym węgiel poddaje się inkubowaniu w temperaturze 20–30°C w czasie 3–7 dni, statycznemu lub w trakcie mieszania i po tym czasie oddziela się przygotowany węgiel od fazy ciekłej, przy czym ozonowanie nadtlenu wodoru prowadzi się za pomocą mieszaniny ozonu i powietrza zawierającej 80–100 g ozonu/m³ mieszaniny, stosując 6–9 l tej mieszaniny na 100–150 ml nadtlenu wodoru, przy szybkości wprowadzania mieszaniny ozonu i powietrza 0,1 l/minutę, w temperaturze 19–20°C w czasie 60–90 minut.

Faza ciekła oddzielona od węgla po obróbce wstępnej, zawierająca kwasy huminowe, może być ewentualnie wykorzystana do rozcieńczania węgla po procesie jego biosolubilizacji.

Zastosowanie obróbki wstępnej węgla brunatnego według wynalazku umożliwia otrzymanie tego węgla w postaci produktu płynnego, heterogennego zawierającego w fazie ciekłej 0,18–2,8 mg/ml kwasów huminowych oraz fazę stałą, przy ubytku suchej masy węgla na poziomie 6–20%.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej poniższe przykłady. Do obróbki wstępnej węgla wykorzystano aparaturę zawierającą wytwornicę ozonu BMT 803N, firmy BMT Messtechnik, szklany reaktor, osuszacz DH3 firmy BMT Messtechnik oraz miernik stężenia ozonu BMT 964 także firmy BMT Messtechnik.

Przykład I

150 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 10% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano z prędkością 0,1 l/minutę w czasie 1 godziny mieszaninę ozonu i powietrza zawierającą 100 g ozonu/m³. Otrzymany w ten sposób ciekły ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm, umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu ozonowanego nadtlenu wodoru mieszaninę inkubowano w temperaturze pokojowej 20°C przez 3 dni na wytrząsarce mimośrodowej o amplitudzie drgań 4,5 cm przy szybkości obrotów 200 min⁻¹. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy ciekłej.

Stwierdzono 6% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciekła zawierała w 1 ml 0,18 mg kwasów huminowych.

Przykład II

150 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 10% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano z prędkością 0,1 l/minutę mieszaninę ozonu i powietrza o stężeniu ozonu 100 g/m³ w czasie 1 godziny, po czym otrzymany ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm, umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu ozonowanego nadtlenu wodoru mieszaninę inkubowano w temperaturze 20°C przez 3 dni na wytrząsarce mimośrodowej o amplitudzie drgań 4,5 cm przy szybkości obrotów 200 min⁻¹. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy ciekłej.

Stwierdzono 8% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciekła zawierała w 1 ml 0,9 mg kwasów huminowych.

Przykład III

100 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 15% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano mieszaninę ozonu i powietrza zawierającą 100 g ozonu/m³, wprowadzaną z prędkością 0,1 l/minutę w czasie 1 godziny, po czym otrzymany ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm, umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu ozonowanego nadtlenu wodoru mieszaninę inkubowano w temperaturze 20°C przez 3 dni na wytrząsarce mimośrodowej o amplitudzie drgań 4,5 cm przy szybkości obrotów 200 min⁻¹. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy ciekłej.

Stwierdzono 14% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciekła zawierała w 1 ml 0,5 mg kwasów huminowych.

Przykład IV

150 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 15% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano mieszaninę ozonu i powietrza zawierającą 100 g ozonu/m³, wprowadzaną z prędkością 0,1 l/minutę w czasie 1 godziny, po czym otrzymany ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm, umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu całej ilości ozonowanego nadtlenu wodoru mieszaninę inkubowano w temperaturze 20°C przez 3 dni na wytrząsarce mimośrodowej o amplitudzie drgań 4,5 cm przy szybkości obrotów 200 min⁻¹. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy ciekłej.

Stwierdzono 10% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciekła zawierała w 1 ml 1,9 mg kwasów huminowych.

Przykład V

100 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 20% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano mieszaninę ozonu i powietrza zawierającą 100 g ozonu/m³, wprowadzaną z prędkością 0,1 l/minutę w czasie 1 godziny, po czym otrzymany ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu całej ilości ozonowanego nadtlenu wodoru mieszaninę inkubowano w temperaturze pokojowej 20°C przez 3 dni na wytrząsarce mimośrodowej o amplitudzie drgań 4,5 cm przy szybkości obrotów 200 min⁻¹. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy ciekłej.

Stwierdzono 20% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciepla zawierała w 1 ml 0,83 mg kwasów huminowych.

P r z y k ł a d VI

150 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 20% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano mieszaninę ozonu i powietrza zawierającą 100 g ozonu/m³, wprowadzaną z prędkością 0,1 l/minutę w czasie 1 godziny, po czym otrzymany ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm, umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu całej ilości ozonowanego nadtlenu mieszaninę inkubowano w temperaturze 20°C przez 3 dni na wytrząsarce mimośrodowej o amplitudzie drgań 4,5 cm przy szybkości obrotów 200 min⁻¹. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy cieplej.

Stwierdzono 46% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciepla zawierała w 1 ml 2,8 mg kwasów huminowych.

P r z y k ł a d VII

150 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 10% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano mieszaninę ozonu i powietrza zawierającą 80 g ozonu/m³, wprowadzaną z prędkością 0,1 l/minutę w czasie 90 minut, po czym otrzymany ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm, umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu całej ilości ozonowanego nadtlenu mieszaninę inkubowano statycznie w temperaturze 20°C przez 7 dni. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy cieplej.

Stwierdzono 8% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciepla zawierała w 1 ml 0,9 mg kwasów huminowych.

P r z y k ł a d VIII

150 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 15% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano mieszaninę ozonu i powietrza zawierającą 80 g ozonu/m³, wprowadzaną z prędkością 0,1 l/minutę w czasie 90 minut, po czym otrzymany ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm, umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu całej ilości ozonowanego nadtlenu mieszaninę inkubowano statycznie w temperaturze 20°C przez 7 dni. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy cieplej.

Stwierdzono 10% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciepla zawierała w 1 ml 1,8 mg kwasów huminowych.

P r z y k ł a d IX

150 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 20% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano mieszaninę ozonu i powietrza zawierającą 80 g ozonu/m³, wprowadzaną z prędkością 0,1 l/minutę w czasie 90 minut, po czym otrzymany ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm, umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu całej ilości ozonowanego nadtlenu mieszaninę inkubowano statycznie w temperaturze 20°C przez 7 dni. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy cieplej.

Stwierdzono 42% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciepla zawierała w 1 ml 2,7 mg kwasów huminowych.

P r z y k ł a d X

10 ml nadtlenu wodoru o stężeniu 10% poddano ozonowaniu w szklanym reaktorze o objętości 200 ml, przez który przepuszczano mieszaninę ozonu i powietrza zawierającą 100 g ozonu/m³, wprowadzaną z prędkością 0,1 l/minutę w czasie 1 godziny, po czym otrzymany ozonowany nadtlenek wodoru wkraplano w ciągu 1 godziny do 50 g węgla brunatnego o ziarnistości 0,8–2 mm, umieszczonego w kolbie szklanej o objętości 500 ml. Po wkropleniu całej ilości ozonowanego nadtlenu mieszaninę inkubowano 25 statycznie w temperaturze 20°C przez 7 dni. Po tym czasie na sączku bibułowym oddzielono węgiel od fazy cieplej.

Stwierdzono 4,5% ubytek suchej masy węgla, a oddzielona na sączku bibułowym faza ciepla zawierała w 1 ml 2,1 mg kwasów huminowych.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób obróbki wstępnej węgla brunatnego przed procesem jego biosolubilizacji przy użyciu mikroorganizmów, dla uzyskania uzyskaniu podatności węgla na ten proces, w drodze poddania węgla działaniu nadtlenku wodoru o stężeniu 10–20% wagowych, **znamienny tym**, że węgiel brunatny o granulacji 0,8–2 mm poddaje się działaniu ozonowanego nadtlenku wodoru, stosując 2 części objętościowe ozonowanego nadtlenku na 1 część masową węgla, wtapianego do węgla w czasie 1 godziny, po czym węgiel poddaje się inkubowaniu w temperaturze 20–30° w czasie 3–7 dni, statycznemu lub w trakcie mieszania i po tym czasie oddziela się przygotowany węgiel od fazy ciekłej, przy czym ozonowanie nadtlenku wodoru prowadzi się za pomocą mieszaniny ozonu i powietrza zawierającej 80–100 g ozonu/m³ mieszaniny, stosując 6–9 l tej mieszaniny na 100–150 ml nadtlenku wodoru, przy szybkości wprowadzania mieszaniny ozonu i powietrza 0,1 l/minutę, w temperaturze 19–20°C w czasie 60–90 minut.