



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 01 21 (P. 229301)

Int. Cl.³ C10L 9/02

Pierwszeństwo: 80 01 22 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 81 09 18

Opis patentowy opublikowano: 1987 08 31

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: The Standard Oil Company of Ohio, Cleveland (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób uzdatniania węgla

Przedmiotem wynalazku jest sposób uzdatniania węgla, w którym uzyskuje się uzdatniony węgiel, mający małą zawartość popiołu i siarki. Węgiel uzdatniony sposobem według wynalazku ułatwia transport, zwiększa wydajność paliwa i zmniejsza jego koszty. Uzdatnianiu węgla, mającemu na celu zmniejszenie zawartości w nim popiołu i siarki, poświęcono wiele wysiłku. W celu usunięcia z węgla popiołu praktykuje się mielenie go do stosunkowo drobnego proszku i następnie przemywanie wodą, w którym to zabiegu popiół zostaje usunięty przez dyspergowanie go w wodzie płucznej.

Jednakże w sposobie tym produktem jest uzdatniony węgiel o nadmiernie wysokiej zawartości wody, co ujemnie wpływa na poziom jego energii. Węgiel w strumieniu wody stwarza trudności transportowe, spowodowane osadzaniem się węgla w wodzie. Dla powyższych powodów wiele wysiłków poświęcono procesom i produktom do zawieszania węgla w nośnikach takich jak olej opałowy. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 101 293 przedstawiono zastosowanie do tego celu emulgatorów. Inne rozwiązania obejmują zawieszanie rozdrobnionego węgla w oleju, lecz takie techniki wymagają usunięcia nadmiaru wody przez obróbkę cieplną. W innym rozwiązaniu, sproszkowany węgiel poddaje się oczyszczaniu za pomocą mieszaniny oleju opałowego i wody. W sposobie tym węgiel jest ekstrahowany do fazy oleju, jednakże może on w tej fazie się osadzać.

Opracowano sposób nazwany „chemicznym szczepieniem”, który obejmuje szczepienie organicznego materiału na podłożu, przy użyciu inicjatorów punktowych, które tworzą punkty dla chemicznego wiązania z materiałem podłoża. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 033 852 chemiczne szczepienie stosuje się jako sposób czynienia części węgla rozpuszczalnych w rozpuszczalniku. Węgiel rozpuszczony w rozpuszczalniku nie jest w nim zawieszony, tak więc rozpuszczalnik nie zawiera zawieszonych cząstek węgla.

Chemiczne szczepienie, jak przedstawione w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 033 852, zachodzi w obecności małych ilości dodanych chemikaliów. Zwykle dodaje się określonej ilości ulegających polimeryzacji nienasyconych monomerów winylowych, 0,5 do 10% wagowych poddawanego obróbce węgla. Dodaje się również układu katalizatora wolnorodnikowego, w ilości 0,001 do 0,10% wagowych monomeru. W opisach patentowych jako katalizator wolnorodnikowy – inicjator stosuje się nadtlenek wodoru, dodawany do mieszaniny reakcyjnej w ilości 0,5 do 2,5% wagowych monomeru. W opisanym układzie katalizatora wolnorodnikowego znajduje się pewna ilość spełniających rolę inicjatora wolnorodnikowego jonów metalu,

zwykle metali szlachetnych. Monomerami użytecznymi do chemicznego szczepienia węgla są nienasycone, naturalne lub syntetyczne związki organiczne, jak olefinian winylu lub laurynian-stearynian winylu.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 033 852 jako jon metalu spełniający rolę katalizatora—inicjatora stosuje się srebro, w postaci soli srebra, takich jak azotan, nadchloran lub octan. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 376 168 stosuje się inne jony metali, jak platyny, złota, niklu lub miedzi; w celu chemicznego szczepienia ulegających polimeryzacji monomerów na preformowane polimery, np. celofan lub dwunitrowaną nitrocelulozę. Ten opis patentowy nie dotyczy uzdatniania węgla. Wiadomo również, że substalnie rozdrobnione cząstki węgla można mieszać, w kontrolowanych warunkach, z domieszką wody, ze starannie dobranymi ciekłymi paliwami węglowodorowymi, powodując preferencyjne zwilżenie powierzchni węgla nierozpuszczalną w wodzie frakcją paliwa. Proces ten jest znany jako „sferyczna aglomeracja”. Jest on wrażliwy na parametry procesowe takie jak ciężar właściwy cieczy węglowodorowej, jej pochodzenie, sposób przygotowania i rodzaj zastosowanego mieszania. Zmienne te są krytyczne i stwarzają problemy w uzyskiwaniu jednorodnej operacji. Stosowane w takim procesie cząstki węgla kruszy się do subtelnego proszku, np. poniżej około 79 mikrometrów, i zwykle suszy cieplnie. Otrzymany produkt ma krótki okres składowania i jest trudny do stosowania w palniku.

Wydobyty węgiel można kruszyć do cząstek różnej wielkości przez np. kruszenie, mielenie i proszkowanie w stanie suchym lub wilgotnym. Procesy kruszenia są opisane w czasopiśmie *Coal Age*, styczeń 1978, strony 66 do 83. Problemem, którego dotyczy wynalazek jest wytwarzanie uzdatnionego węgla, który nie osadza się w fazie jego nośnika i który nie wymaga pośredniej cieplnej ekstrakcji niepożądanego wody.

Przedmiotem wynalazku jest sposób uzdatniania węgla, który obejmuje wprowadzenie rozdrobnionego węgla do strumienia wody, charakteryzujący się tym, że cząstki węgla w strumieniu wody kontaktuje się z mieszaniną reakcyjną, zawierającą wolnorodnikowy katalizator polimeryzacji, inicjator katalizatora wolnorodnikowego oraz organiczny nienasycony monomer, korzystnie w temperaturze 30–40°C, przy czym otrzymuje się uzdatniony węgiel z powłoką polimeryczną o właściwościach hydrofobowych i olejoofilowych. Hydrofobowe i olejofilowe substalnie rozdrobnione, powleczone cząstki flokulują i unoszą się na powierzchni wody, a hydrofilowy popiół zawarty w węglu, po zwilżeniu pozostaje zdyspergowany w wodzie. Następnie oddziela się pływające hydrofobowe, powleczone cząstki węgla od zdyspergowanego w wodzie hydrofilowego popiołu i mechanicznie usuwa się wodę z oddzielonych, subtalnie rozdrobnionych, powleczonych cząstek, otrzymując suchy uzdatniony hydrofobowy i olejoofilowy produkt węglowy o zmniejszonej zawartości popiołu, bez stosowania energii cieplnej.

Uzdatniony węgiel o małej zawartości popiołu i siarki składa się z węgla w postaci cząstek, mających na powierzchni powłokę polimeryczną o właściwościach hydrofobowych i olejoofilowych, wytworzoną przez poddanie cząstek węgla w strumieniu wody działaniu mieszaniny reakcyjnej, zawierającej wolnorodnikowy katalizator polimeryzacji, inicjator katalizatora wolnorodnikowego oraz organiczny nienasycony monomer. Korzystnie, organiczny nienasycony monomer zawiera nierozpuszczalny w wodzie kwas tłuszczowy mający strukturę chemiczną R-COOH, gdzie R oznacza nienasyconą jednostkę zawierającą co najmniej 8 atomów węgla. Uzdatniony produkt węglowy korzystnie zawiera małą ilość nierozpuszczalnego w wodzie ciekłego węglowodorowego oleju opałowego. Węgiel może mieć cząstki wielkości 0,1 do 79 mikrometrów.

W bardziej specyficznym aspekcie procesu, cząstki węgla traktuje się w strumieniu wody: (a) wolnorodnikowym katalizatorem polimeryzacji; (b) inicjatorem katalizatora wolnorodnikowego; (c) olejem opałowym; i (d) organicznym nienasyconym monomerem. Jako wolnorodnikowe katalizatory polimeryzacji stosuje się nieorganiczne nadtlarki, jak nadtlenek wodoru, nadtlenek benzoilu, tlen i powietrze. Jako inicjatory katalizatorów wolnorodnikowych stosuje się jony aktywnych metali, jak jony miedzi, żelaza, cynku, arsenu, antymonu, cyny i kadmu. Organiczne nienasycone monomery obejmuje kwas olejowy, kwas naftalenowy, kwasy tłuszczowe olejów nasion roślin, nienasycone kwasy tłuszczowe, metakrylan metylu i etylu, akrylan metylu i etylu, akrylonitryl, octan winylu, styren, benzyna z krakowania, dwucyklopentadien, benzyna z koksowania, benzyna z polimeryzacji, olej sojowy, olej rącznikowy, wenezuelski olej surowy i bunkrowy, olej talowy (pochodne pulpy drzewnej) i olej słonecznikowy (który zawiera glicerydy szeregu kwasów tłuszczowych i nienasycone kwasy tłuszczowe oleju z nasion roślin). Jednostka karboksylowa tych materiałów nie jest istotna, lecz jest korzystna, jak będzie to widoczne w dalszej części opisu.

Hydrofobowy i olejoofilowy węgiel oddziela się od zanieczyszczonego popiołu i siarki w strumieniu wody, stosując technikę flotacji pianowej, obejmującą wytworzenie fazy piany olejowej z rozpuszczonym w niej hydrofobowym i olejoofilowym węglem i zebrane fazy piany olejowej ze strumienia wody. Dla ułatwienia wydzielania z rozdrobnionego węgla popiołu dodaje się pirofosforan sodu, wapno lub organiczne substancje powierzchniowo czynne. Wydzielony hydrofobowy i olejoofilowy węgiel suszy się mechanicznie do zawartości wody 6–20%, korzystnie 6–12% wagowych. Powierzchnie cząstek węgla korzystnie mają powłokę zawierającą sole polimeru, tworzące jony metalu alkalicznego i metali ziem alkalicznych.

Sposób według wynalazku daje uzdatniony, hydrofobowy i olejoofilowy węgiel o stosunkowo małej zawartości wody, który może być w znacznym stopniu dalej odwadniany bez użycia energii cieplnej. Zawartość popiołu w węglu jest obniżona do bardzo niskiego poziomu, a obecne w nim nieorganiczne związki siarki usunię-

te. Końcowy produkt węglowy ma podwyższoną kaloryczność i może być spalany w postaci stałej lub zmieszany z olejem opałowym do mieszaniny węgla i oleju opałowego odpowiedniej jako paliwo. Do konwersji mieszaniny węgiel—olej w triksotropowe, żelowe paliwo o znakomitej stabilności dyspersji korzystnie stosuje się jony metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych. Triksotropowe, zdolne do płynięcia paliwa są użyteczne jako źródło energii cieplnej. Suchy produkt węglowy bez dodatku oleju opałowego może być, jeżeli to jest pożądane, ponownie dyspergowany w układach wodnych, w celu pompowania tak powstałej wodnej zawiesiny węgla przez przewody i w podobnych celach.

Sposób według wynalazku uzdatniania węgla można stosować w trakcie zmniejszania wielkości cząstek węgla. Do substancji węglowych, które można traktować w ten sposób należą: urobek kopalniany, hałdy odpadów, miąż z przetwarzania węgla i podobne. Ogólnie, węgiel zawieszany w wodzie lub zwilżany wodą, w ilości wystarczającej do umożliwienia przepływu płynu do obróbki uzdatniającej. Jako nośnik dla reakcji chemicznego szczepienia polimeru, w której nienasycony monomer reaguje na powierzchni cząstek węgla, powodując jej chemiczną zmianę, przez kowalentne związanie na powierzchni przetwarzanego węgla ulegających polimeryzacji monomerów. Powierzchnia węgla staje się preferencyjnie zwilżalna nierozpuszczalnymi w wodzie paliwami węglowodorowymi, takimi jak paliwo alifatyczne lub aromatyczne, ciężkie oleje opałowe, nafta itp. Wyżej wspomniane składniki można dodawać we wstępnych etapach procesu, np. w trakcie proszkowania surowego węgla do cząstek wielkości 0,1 do 79 mikrometrów lub mniejszych. Jednakże korzystne jest dodawanie wolnorodnikowego katalizatora polimeryzacji przy końcu lub po sproszkowaniu węgla, choć może on być obecny i dodawany w każdym czasie, nawet w trakcie rozdrabniania węgla, łącznie z wyżej opisanymi dodatkami chemicznego szczepienia.

Reakcja chemicznego szczepienia zachodzi w wodnym środowisku w obecności wyżej opisanych reagentów. Katalizator nadtlenkowy (organiczny nadtlenek, tlen, powietrze, nadtlenek wodoru) może być dodawany do opisanego, nierozpuszczalnego w wodzie, nienasyconego kwasu organicznego, zawierającego metaliczny inicjator katalizatora tworzącego wolne rodniki, dla uformowania na powierzchni cząstek węgla powłoki zawierającej polimer nienasyconego monomeru organicznego. Monomer dobiera się tak, by potraktowany nim węgiel stał się hydrofobowy i olejofilowy, co ułatwia jego oczyszczanie i odzysk. Hydrofobowe, subtelnie rozdrobnione, powleczone cząstki flokulują i wypływają na powierzchnię wody. Większość obecnego w węglu popiołu przy zwilżaniu pozostaje hydrofilowa, osadzając się lub pozostając rozproszony w wodzie i może być odpompowywany do dalszej separacji i odrzucenia popiołu i odzyskania i zawrócenia do obiegu wody.

W celu ułatwienia usuwania popiołu z fazy wodnej można stosować wapno. Okazało się to korzystne, jednakże w takim przypadku wszelkie składniki chemicznego szczepienia należy dodawać dopiero po zmniejszeniu wielkości cząstek węgla w końcowej operacji jego mielenia. W praktyce, wolnorodnikowy katalizator polimeryzacji jest najefektywniej używany wówczas, gdy jest dodawany po dodaniu wszystkich pozostałych komponentów (jonu metalu i polimeryzowanego monomeru). Flokulowany, hydrofobowy węgiel po odzyskaniu może być ponownie przeprowadzony w zawieszinę w świeżej wodzie płucznej, przy intensywnym mieszanii. Początkowo sądzono, że korzystne będzie dyspergowanie hydrofobowych cząstek węgla w etapach płukania wodą przy użyciu recyrkulacyjnych pomp odśrodkowych o dużych siłach ścinających. Jednakże stwierdzono, że gdy płatki węgiel—olej—woda zostają rozdrobnione w wyższym stopniu, jak to ma miejsce przy użyciu urządzeń o bardzo dużych siłach ścinających, woda zawarta w szczelinach flokulowanych cząstek węgla, (w których zawarta jest dodatkowa ilość popiołu) daje efektywniejszy kontakt z wodą płuczną, przez co z odzyskiwanego konglomeratu hydrofobowych cząstek węgla usuwane jest więcej sumarycznej zawartości popiołu.

Zwiększone usuwanie popiołu w etapie płukania uzyskuje się przez stosowanie urządzenia dającego wysoką szybkość przepływu cieczy i wysoki stopień ścinania. Uzyskuje się to przez iniekcję aglomeratów węgiel—olej—woda do świeżej wody płucznej pod ciśnieniem rozpylającym, przez dyszę formującą drobne kropelki, z tłoczeniem powietrza do masy świeżej wody płucznej i na jej powierzchnię. Przez to wprowadza się pewną ilość powietrza. Po wielokrotnym przemywaniu wodą — redispersji aglomeratów węgla i dalszym usunięciu popiołu, który przechodzi do fazy wodnej, węgiel można poddać dodatkowej (drugiej) operacji polimeryzacji szczepieniowej, stosując mieszaninę reagentów chemicznego szczepienia, zawierającą nienasycone kwasy RCOOH (np. kwasy tłuszczowe oleju talowego) nadtlenek wodoru, rozpuszczalne w wodzie sole miedzi, olej opałowy i wodę, jak stosowana w poprzednim procesie. Druga polimeryzacja szczepieniowa jest korzystna, lecz nieistotna. Poddany obróbce węgiel, uzdatniony do suchego produktu węglowego o małej zawartości wody, małej zawartości oleju opałowego i zwiększonej kaloryczności może być następnie odzyskany do użycia jako „suche” paliwo.

Z „suchego” produktu węglowego można uzyskać nie osadzającą się płynącą, dającą się pompować i magazynować, ciekłą mieszaninę węgiel—olej (C.O.M.). Z drugiej strony, redispersję aglomeratów węgla po wielokrotnym płukaniu wodą — redispersji można przeprowadzić jedynie w celu wprowadzenia małej, lecz efektywnej ilości wolnego kwasu tłuszczowego RCOOH, gdzie grupa R może być lub nie być nienasycona, jak w procedurze szczepienia. Odzyskany, przemyty, hydrofobowy węgiel, uwolniony od większej części początkowo obecnego w nim popiołu, może być odwodniony do bardzo małej zawartości wody sposobami wyłącznie mechanicznymi, np. przez wirowanie, sączenie pod ciśnieniem podwyższonym lub obniżonym itp., bez użycia energii cieplnej. Ponieważ poddany obróbce węgiel jest hydrofobowy i olejofilowy, łatwiej jest usunąć wodę.

Węgiel poddany obróbce sposobem według wynalazku może być użyty do wytworzenia płynnej mieszanki węgiel-olej (C.O.M.). W tym celu z potraktowanym „suchym” węglem miesza się dodatkowe ilości oleju opałowego, w żądanym stosunku. Korzystnym stosunkiem jest około 1:1. Użycie RCOOH w etapie chemicznego szczepienia, w celu nadania cząstkom węgla charakteru olejoofilowego i hydrofobowego, umożliwia reakcję wszczepionych grup kwasowych i ewentualnie dodanych grup kwasowych kwasu tłuszczowego, przez ich aktywne, kwasowy atom wodoru, z jonami metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych lub różnymi jonami wybranych metali. Przez dobór odpowiednich jonów metalu można kontrolować „temperaturę kroplenia” kątowej mieszaniny upłynniony węgiel-olej (C.O.M.).

Jeżeli pożądane jest (w nieobecności oleju opałowego) szlamowanie uzyskanego „suchego” węgla w wodzie z wytworzeniem trwałej dyspersji i zawiesiny, co może być wymagane do pompowania przez rurociągi na duże odległości, kwasowy wodór można zastąpić, jeżeli to jest pożądane, jonem metalu alkalicznego np. sodu. Jednakże korzystne jest transportowanie węgla w mieszaninie węgiel-olej. W tym przypadku metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych dobiera się tak, by uzyskać żądaną „temperaturę kroplenia” produktu paliwowego upłynniony węgiel-olej.

Konwersja kwasowego jonu wodoru, którego obecność wynika z dodania RCOOH (i chemicznego szczepienia, jeżeli jest stosowane) w jon metalu, np. sodu, potasu lub wapnia (metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych) ułatwia rozprawienie węgla w olejach opałowych zasadniczo wszystkich marek, z wytworzeniem żelu lub struktury, która prawie nieograniczenie opóźnia osadzanie. „Temperatura kroplenia” (temperatura, przy której struktura żelowa umożliwia swobodne płynięcie ciekłego paliwa węglowo-olejowego) okazuje się być funkcją doboru jonu metalu. W kontrolowaniu „temperatury kroplenia” użyteczne być mogą również inne jony metalu, same lub w mieszaninie. Ciekły olej opałowy z domieszką węgla, uzdatnionego sposobem według wynalazku, ma znakomite właściwości. Należy do nich tiksotropia, która nadaje produktom według wynalazku lepkość żelu, takiej natury, że gdy ciecz jest w stanie spoczynku lub poniżej „temperatury kroplenia”, struktura żelowa ma konsystencję stałą. Jednakże pod wpływem mieszania, np. za pomocą pompy obiegowej lub podgrzania powyżej „temperatury kroplenia” stała konsystencja ulega załamaniu, co umożliwia przepływ natury nie-Newtonowskiej. Na „temperaturę kroplenia” ma wpływ również dobór jonu metalu.

Z powyższego wynika, że uzdatniony sposobem według wynalazku węgiel ma wiele potencjalnych zastosowań, ma zwiększoną kaloryczność, zmniejszoną zawartość niepożądanego popiołu i może, zwłaszcza węgiel w postaci ciekłego paliwa zastępować ropę naftową. Obniżenie zawartości popiołu (zasadnicze źródło nieorganicznej siarki w węglu) jest niezwykle ważne dla uzyskania użytecznego węgla. Popiół jest obecny w węglu w postaci niezwykle rozproszonej. Powierzchniowa obróbka węgla, według wynalazku nadaje mu charakter silnie olejoofilowy, natomiast popiół pozostaje hydrofilowy, co umożliwia selektywną separację węgla i popiołu.

Etap procesowy płukania wodą jest istotny dla wydzielenia popiołu w fazie wodnej i bardziej kompletnego odzysku uzdatnionego węgla w odpychanej przez wodę fazie „olejowej”. Taką separację ułatwia odpowiedni wybór źródła wody płucznej i dokładne zmieszanie węgla z wodą, przy wysokim ścinaniu, które można uzyskać, przykładowo, w dyszy węża mieszającego, pod ciśnieniem przewyższającym atmosferyczne. Normalnie hydrofobowe cząstki węgla ściśle kontaktują się z wodą płuczną przez jedną lub więcej otworów dyszy o wysokim ścinaniu, a w trakcie przechodzenia przez dyszę i przez zderzenie na granicy faz powietrze-woda kąpieli wodnej zostaje schwyte powietrze. Umożliwia to dokładniejsze usunięcie popiołu. Fig. 1A i 1B łącznie ilustrują jedno z wykonanych sposobów według wynalazku. Fig. 2A i 2B łącznie ilustrują najlepsze z wykonanych sposobów.

Jak przedstawiono na fig. 1A i 1B, surowy węgiel z kopalni jest w konwencjonalnych operacjach górniczych rozdrabniany do cząstek o stosunkowo jednorodnej wielkości górnej. Stosować można również miął odzyskany ze stawów kopalnianych lub odpady. Jeżeli jako materiał wyjściowy stosuje się węgiel o cząstkach wielkości ponad 25,4 mm, to pierwszą operację rozdrabniania można przeprowadzić w kruszarce wodnej-walcowej, otrzymując węgiel w postaci wodnej zawiesiny cząstek wielkości około 6,4 mm. Do wodnej zawiesiny, po dalszym zmniejszeniu cząstek poniżej 6,4 mm, dodaje się mieszaniny reagentów chemicznego szczepienia, która może, choć nie musi, zawierać wolnorodnikowy katalizator polimeryzacji. Stwierdzono, że odpowiedni do tego celu jest nadtlenek wodoru, H_2O_2 . Innymi składnikami, jakie należy dodać są: polimeryzujący, nierozpuszczalny w wodzie monomer, korzystnie kwas RCOOH, gdzie R jest nienasyconym rodnikiem o ponad 8 atomach węgla, sól jonu reaktywnego metalu - inicjatora katalizatora punktowego oraz mała ilość wybranego oleju opałowego. Gruba zawiesina węgla, obecnie łącznie z powyższą mieszaniną reagentów chemicznego szczepienia, jest dalej rozdrabniana do cząstek około 0,1 do 79 mikrometrów lub drobniejszych. Korzystnie, katalizator nadtlenkowy dodaje się w tym momencie, tj. w etapie mielenia do subtelnego proszku.

Wskutek chemicznego szczepienia węgiel staje się niezwykle hydrofobowy. Po wstrzymaniu mielenia obecnie hydrofobowy węgiel flokuje i wydziela się z fazy wodnej, w której pozostaje reszta materiału poddawanego mieleniu. W tym punkcie w fazie wodnej wydziela się znaczna ilość popiołu. Elotujący, flokujący, hydrofobowy węgiel odzyskuje się (do separacji i odzyskiwania flokującego węgla korzystnie jest stosować sito) i przepuszcza przez kilka etapów płukania, gdzie intensywne mieszanie za pomocą wysokoobrotowych mieszadeł i wysokie ścinanie dyspersji hydrofobowy węgiel-woda, jak wyżej wskazano, powoduje przejście dodatkowej

ilości popiołu do fazy wodnej, z którą popiół jest usuwany. Zwilżoną wodą zawieszynę popiołu odzyskuje się w zbiornikach osadowych i traktuje jako odpad. Wodę procesową korzystnie zawraca się do obiegu i ponownego użycia. Z konglomeratu szczepiony węgiel—olej można usunąć dalszą ilość popiołu i siarki, w serii operacji przeciwprądowego płukania wodą, jak dalej opisano szczegółowiej.

Chemicznie szczepiony, sproszkowany węgiel (z którego usunięto większość obecnego w surowym węglu popiołu) suszy się przez odwodnienie do bardzo niskiego poziomu wody, w drodze wirowania. Przed chemicznym szczepieniem zawartość wody w węglu jest rzędu 22 do 28%. Po szczepieniowej polimeryzacji powierzchni węgla i pełnym uzdatnieniu zawartość wody w szczepionym, przemytym produkcie może być rzędu 6—12% wagowych. Odzyskana masa „suchego” węgla poddanego obróbce uzdatniającej może być stosowana bezpośrednio, jako „suchy węgiel”, jako paliwo bez dodatku oleju opałowego. Jednakże korzystnie, jak wyżej wskazano, z uzdatnionym węglem miesza się odpowiednią ilość oleju opałowego, otrzymując mieszaninę węgiel—olej.

W tym punkcie mechanicznie odwodniony węgiel („suchy” węgiel z obróbki uzdatniającej) jest przekazywany do premiksera zawiesziny węgiel—olej, gdzie dodaje się dodatkowej ilości kwasu RCOOH. Dodawać można tego samego nienasyconego kwasu, który użyto w etapie chemicznego szczepienia. Jednakże ten kwas nie musi być nienasycony. Stosować można nasycone kwasy RCOOH, jak stearynowy lub surowe lub oczyszczone kwasy naftenowe, uzyskiwane przy rafinacji olejów surowych, itp. Teraz do mieszaniny węgiel—olej dodaje się rozpuszczalnego w wodzie wodorotlenku metalu alkalicznego. Zubożenie ón atomy wodoru wolnego kwasu tłuszczowego szczepionego na hydrofobowych cząstkach węgla. Formowanie mieszaniny węgiel—olej można przeprowadzać w sposób ciągły lub na partiach materiału, np. w urządzeniu do mielenia farb, w którym za pomocą ciężkich, małych czynników mielących rozciera się zawieszynę na nieosadzający się produkt paliwowy o tiksotropowej naturze, uzyskanej przez dalsze dodanie źródła jonów metalu, jak wodorotlenek wapnia, z wytworzeniem soli metalu alkalicznego lub mydła. Inne mydła metali również są użyteczne, jak wskazano w niniejszym. Obecnie nawiązuje się do fig. 2A i 2B rysunku:

Dla celów wynalazku można stosować węgiel z konwencjonalnego urobku kopalnianego, przetworzone odpady kopalniane lub substancję stałą ze stawów odzysku węgla. Konwencjonalnie uzyskany, cząstkowy węgiel rozdrabnia się, według wynalazku, do cząstek wielkości około 6,4 mm. Przyjmuje się, że 50-60% węgla mielonego lub kruszonego przemysłowo ma cząstki zbyt drobne do użycia przemysłowego. Te źródła „odpadowego”, drobnego węgla stanowią doskonałe źródło surowego węgla w wynalazku. Węgiel w postaci wodnej zawiesziny wprowadza się do młyna kulowego lub prętowego lub innego urządzenia do sproszkowania i zmniejszania wielkości. Wodę, w której formuje się zawieszynę korzystnie traktuje się pirofosforanem sodu i/lub innymi organicznymi lub nieorganicznymi materiałami do obróbki wody. Materiały te działają jako czynniki dyspergujące.

Z dotychczasowych obserwacji wynika, że nie ma przeszkód w stosowaniu produktu mielenia na młoko o rozdrobnieniu większym niż 79 mikrometrów jednakże korzystnie jest stosować produkt o niedużym udziale o cząsteczkach wielkości ponad 0,1 mikrometra. Zawieszynę wodną wychodzącą z młyna prętowego przepuszcza się przez klasyfikator, a cząstki większe niż około 0,1 mikrometra zawraca się do dalszego zmniejszenia wielkości. Materiał opuszczający klasyfikator wprowadza się do komory wyrównawczej, gdzie zawieszynę węgla doprowadza się do odpowiedniej gęstości. Tutaj można wprowadzać miął węglowy uzyskany w poprzedzających etapach procesu. Reakcja polimeryzacji szczepieniowej, prowadzona przy użyciu reagentów chemicznego szczepienia, zwykle zachodzi przed pierwszym z trzech etapów płukania wodą. Użyteczna mieszanina wodna reagentów chemicznego szczepienia, stosowana do wstępnej inicjacji szczepienia, zawiera w 100 kg ciekłego, nierozpuszczalnego w wodzie węglowodoru około 1/2 kg kwasów tłuszczowych oleju talowego i 1 kg np. azotanu miedzi (jony innych metali również są użyteczne jako inicjatory, jednakże zwykle kosztą wykluczają praktyczne ich stosowanie). Jako ciekły węglowódór zwykle stosuje się olej opałowy. Ostatni zasadniczy składnik, wolnorodnikowy katalizator nadtlenny, którym może być jakikolwiek znany nadtlenek organiczny lub nieorganiczny (H_2O_2), dodaje się bezpośrednio lub otrzymuje w mieszaninie, z powietrza lub tlenu. Korzystnie stosuje się nadtlenek wodoru, w ilości około 1—5/8 kg, w postaci 30% roztworu wodnego. Powyższą ilością mieszaniny traktuje się około 2000 kg (w przeliczeniu na wagę suchej masy) wysoce rozdrobnionego produktu węglowego w wodnej zawieszynie.

W praktyce stwierdzono, że korzystne jest, choć nie istotne, wprowadzanie nadtlennego, wolnorodnikowego katalizatora polimeryzacji bezpośrednio po wypompowaniu zawiesziny z komory wyrównawczej. Chemiczne szczepienie przebiega bardzo szybko, gdy wodna zawieszyna drobno zmielonego węgla opuszcza komorę wyrównawczą i dokładnie miesza się z wyżej opisaną mieszaniną chemicznego szczepienia lub polimeryzacji. Mieszaninę reagentów 11 pompuje się do przewodu odprowadzającego zawieszynę węgla 12, w którym pod pewnym ciśnieniem przechodzi ona przez umieszczony w przewodzie mieszalnik 13. Reakcja przebiega bardzo szybko. Powierzchnia poddanego obróbce węgla staje się silniej niż przedtem olejofilowa i hydrofobowa i przestaje być zwilżana fazą wodną.

Strumień poddanego obróbce, hydrofobowego węgla, zwilżonego polimerem i olejem opałowym, jest przeprowadzany pod ciśnieniem, łącznie z towarzyszącą wodą, przez silnie rozdrabniającą dyszę D, w której szybkość

strumienia i ścinające siły rozbijają zawieszoną wodną agregatów węgla na drobne kropelki, które przechodzą przez granicę faz powietrze-woda w zbiorniku płuczonym 1 i pod ciśnieniem wrzucane są ku dołowi w ciągłą fazę wodną zebraną w pierwszym zbiorniku płuczonym 1. Wysokie siły ścinające powstające w dyszy D i rozproszone cząstki przez powierzchnię fazy wodnej rozbijają aglomeraty węgiel-olej-woda, zwilżając wodą i uwalniając popiół ze szczelin między aglomeratami węgla i rozbijają aglomeraty węgla tak, że popiół, którego powierzchnia jest eksponowana na fazę wodną, zostaje wydzielony z cząstek węgla i migruje do masy fazy wodnej. Drobne cząstki węgla, których powierzchnie otoczone są polimerem i olejem opałowym, obecnie zawierają również powietrze sorbowane w atomizowanych cząstkach wychodzących z dyszy. Połączone efekty obróbki węgla, obejmujące chemiczne szczepienie, działanie olejem opałowym, i sorpcję powietrza powodują zmniejszenie ciężaru nasypowego flokulowanego węgla i wypłynięcie na powierzchnię wody w zbiorniku płuczonym 1 i umożliwienie odbioru przelewem, przez kolektor boczny (fig. 1A). Nadal hydrofobowy popiół pozostaje w masie fazy wodnej i grawitacyjnie osadza się w zbiorniku płuczonym 1. Odprowadzany jest w strumieniu popiół-woda 14 od dołu zbiornika. Mała ilość drobnego węgla, który może być niecałkowicie oddzielony, jest przenoszona z fazą wodną (w strumieniu popiół-woda) do stacji odzysku drobnego węgla 15 (patrz fig. 2B). Wydajność operacji zwiększają różne zjawiska fizyczne zachodzące w poszczególnych operacjach płukania.

Przy przechodzeniu zawiesziny hydrofobowego węgla, powleczonego na powierzchni polimerem i olejem, w wodzie przez dyszę D niepożądaną popiół mineralny, zawierający znaczną ilość niepożądaną nieorganicznej siarki i obojętnej substancji niepalnej na dużej powierzchni styka się z wodą. Zwilżalny wodą popiół ma tendencję do przechodzenia do fazy wodnej i pozostania w niej. Przejście wodnej zawiesziny bardzo rozdrobnionego węgla przez dyszę i obszar powietrzny oraz zderzenie jej z powierzchnią fazy wodnej zebranej w zbiorniku 1 przy dużych siłach ścinania powoduje sorpcję powietrza i okluzję w aglomeratach węgla. Aglomeraty węgla mają mniejszy ciężar właściwy niż sam węgiel, dzięki powierzchniowej chemicznie spolimeryzowanej warstwie organicznej, której ciężar właściwy jest mniejszy od ciężaru właściwego wody i oleju opałowego sorbowanego łącznie z powietrzem na olejofilowej-hydrofobowej cząstce węgla. Aglomerat, mający ciężar właściwy mniejszy niż woda i odpychający wodę dzięki zwiększonej hydrofobowości szybko wypływa na powierzchnię obecnej wody. Popiół pozostaje hydrofilowy i w efekcie jest odrzucany przez powierzchnię traktowanego węgla, preferencyjnie do fazy wodnej. Mając większy ciężar właściwy niż woda osadza się w jej masie ku dołowi. Stosując powyższą technikę nie tylko zwiększa się procent popiołu usuwanego z traktowanego węgla, lecz również zwiększa uzysk uzdatnionego węgla, dzięki wiązaniu powietrza i bardziej hydrofobowej i olejofilowej powierzchni węgla.

Proces płukania pierwszego etapu można powtarzać stosując przeciwprądowy układ płukania, w którym węgiel przemieszcza się do stanu czystszy przez kolejne przelewania i odzysk w zbiornikach płuczonych 1, 2 i 3 podczas gdy czysta woda płuczna staje się progresywnie obciążona rozpuszczalnymi w wodzie lub zwilżalnymi wodą stałymi zanieczyszczeniami ekstrahowanymi w wodzie płucznej, w miarę zawracania oczyszczonej wody z przewodu obiegu wody A do drugiego zbiornika odzysku przemytego węgla 1B, przez przewód wody obiegowej 16. Świeża lub powrotna, uzdatniona woda płuczna do zbiornika 1B jest dyspergowana w materiale stałym, a otrzymana zawieszina pompą 17 odprowadzana od dołu zbiornika 1B, podczas gdy drugi przelew przemytego materiału ze zbiornika 1B jest przez umieszczony w przewodzie mieszalnik 18 wprowadzany do zbiornika płucznego 3, przez ścinającą dyszę F.

Oddzielona woda płuczna z popiołem ze zbiornika 3 jest odprowadzana od dołu tego zbiornika i pompowana przeciwprądowo do pierwszego zbiornika z przemytym węglem (1A), skąd łącznie z materiałem zebrany w zbiorniku 1A jest przez znajdujący się w przewodzie mieszalnik i dyszę F pompowana do zbiornika płucznego 2. Woda płuczna z popiołem, zawierająca cząstki węgla, które nie flokulowały i nie przelały się do zbiornika 1B jest odprowadzana przewodem 19 z dołowej sekcji zbiornika płucznego 2 i tłoczona do przewodu odzysku drobnego węgla B-1, przez który odzyskany węgiel jest zbierany w szeregu zbiorników stacji odzysku węgla 15, gdzie odzyskuje się tracony węgiel. Zawieszina popiołu w wodzie, zawierająca małą ilość cząstkowego węgla, jest rozdzielana w układzie odzysku wody płucznej, przez przepuszczenie przez aparaty osadzające i klasyfikujące i na końcu przez wirówkę, gdzie odzyskuje się materiał stały o wysokiej zawartości popiołu i niskiej zawartości wody i odrzuca do usunięcia z procesu. Uwolniona od materiału stałego woda płuczna jest dalej uzdatniana w 20, gdzie kontroluje się stan odzyskanej wody przed zawróceniem jej do obiegu. Czysta, uzdatniona woda procesowa jest zawracana do wytwarzania początkowej wodnej zawiesziny węgla i innych uzupełnień, jakie mogą być wymagane, gdy przepływ materiałowy jest w równowadze.

Flokulat przemytego węgla wchodzi do końcowego etapu płukania z 1B. Z umieszczonego w przewodzie mieszalnika 18 zawieszina węgla w wodzie przechodzi pod ciśnieniem przez dyszę ścinającą F. Mieszanina wody i cząstek węgla ponownie jest rozpylana i zbierana w zbiorniku płuczonym 3. Szybkość i wysokie ścinanie przy przechodzeniu przez dyszę D, E i F umożliwiają kontakt wody płucznej z popiołem zatrzymanym w szczelinach cząstek węgla, co ułatwia w każdym etapie płukania przejście popiołu do wody i usunięcie dalszej ilości reaktywnego popiołu zanieczyszczającego węgiel. Masa fazy wodnej powstająca w zbiornikach płuczonych 1, 2 i 3 unosi flokulowaną masę węgiel-olej-powietrze na wierzch serii zbiorników płuczonych 1, 2 i 3, skąd dostaje się ona do

zbiorników 1A, 1B i 1C. Przepływ przelewowy ze zbiornika 3 do zbiornika 1C niesie drobny, przemyty materiał w strumieniu wody do urządzeń do mechanicznego odwadniania, przewodem C.

Zawiesina uzdatnionego, szczepionego, czystego węgla jest następnie całkowicie odwadniana („suszona”) bez użycia energii cieplnej. Odwadnianie można przeprowadzać np. przy użyciu wirówki, która jest urządzeniem mechanicznym korzystnym do tego celu. „Suchy” produkt węglowy odzyskany w tym punkcie procesu nie wymaga cieplnego odparowania wody dzięki hydrofobowej naturze powierzchni uzdatnionego węgla i fizycznemu usunięciu wody z pomiędzy powierzchni węgla w etapie mechanicznego suszenia. Suchy, hydrofobowy, oczyszczony węgiel można w tym punkcie z korzyścią stosować jako wysokoenergetyczne paliwo o obniżonej zawartości siarki (produkt I). Paliwo to może być stosowane w bezpośrednim spalaniu. Suchy, oczyszczony węgiel może być stosowany również jako paliwo ciekłe, tj. o takich właściwościach reologicznych, że formuje ciecz tiksotropową. Cieczą tiksotropową jest taka, która w stanie spoczynku ma strukturę żelu, lecz poddana działaniu sił ścinających, np. przy mieszaniu lub pompowaniu lub przy ogrzewaniu powyżej „punktu kroplenia” traci lepkość i staje się płynna. Dla powyższego celu, suchy, uzdatniony węgiel - produkt I z przenośnika po mechanicznym usunięciu wody jest mieszany z olejem opałowym (np. w stosunku wagowym 1:1), korzystnie podgrzewany dla zmniejszenia lepkości, gdy stosowany olej opałowy ma wysoką lepkość, w zbiornikach mieszanki wstępnej, dla ponownego uzyskania poddającej się pompowaniu, płynnej mieszanki.

Jeżeli to jest pożądane, mieszankę olej opałowy-węgiel w zbiornikach mieszanki wstępnej można poddać dodatkowej operacji polimeryzacji szczepieniowej, podobnej do generalnej procedury reakcyjnej wyżej opisanej pierwszej polimeryzacji szczepieniowej. W tym przypadku stosuje się kwasy RCOOH, np. kwasy tłuszczowe oleju talowego, kwas olejowy itp. Alternatywnie, stosowane kwasy RCOOH mogą być nasycone lub nienasycone, jeżeli nie stosuje się drugiego etapu reaktywnego szczepienia, w którym to przypadku z dodawanymi nasyconymi lub nienasyconymi kwasami nie musi być dodawany nadtlenek i jako inicjator jon metalu. Odpowiednimi kwasami są kwasy naftenowe.

Niepłynną mieszankę powierzchniowo szczepionego polimerem węgla, oleju opałowego i kwasu RCOOH (w postaci dodatkowo szczepionej lub nie szczepionej) zubożnia się rozpuszczalnym w wodzie metalem alkalicznym, a fluidyzowaną mieszankę olej opałowy-węgiel przepompowuje przez umieszczony w przewodzie mieszalnik. Do strumienia wprowadza się jony metalu alkalicznego, np. roztwór wodorotlenku wapnia, w takiej ilości, by nastąpiła reakcja, co najmniej częściowa, podwójnego rozkładu z wytworzeniem soli metalu ziem alkalicznych lub soli jednostki kwasowej uprzednio zubożnionej metalem alkalicznym. W punkcie tym mogą być wybrane również inne jony metalu, dla zmodyfikowania „punktu kroplenia” końcowego produktu II, upłynnionej mieszanki węgiel - olej (C.O.M.). Płynną masę węgiel - olej poddaje się następnie dalszej obróbce ścinającej, w urządzeniu mielącym z wysokim ścinaniem, jak stosowane do rozpraszania pigmentów w olejach, z wytworzeniem farb.

W taki sposób uzyskuje się ciekłą mieszankę czysty węgiel-olej opałowy, która nie ma tendencji do osadzania się, nadaje się do magazynowania i może być stosowana jako płynne wysokoenergetyczne źródło do różnych zastosowań końcowych. W tabelicy I przedstawiono dane porównujące produkty według wynalazku z paliwami według dotychczasowego stanu techniki.

Tabela I

Porównywanie procesów przy obecnych wskaźnikach ekonomicznych

Materiał	BTU/#	dol USA/MBTU	dol USA/tona
(1) olej opałowy # 2	19,5 K	4,77	186,00
(2) ropa naftowa x	15,7 K	4,40	138,00
(3) olej opałowy # 6	17,0 K	3,65	124,00
(4) węgiel ROM xx	10,5	0,95	20,00
(5) węgiel (Deliberate Ben) xxx	12,5	1,60	40,00
(6) węgiel (Elaborate Ben) xxx	13,5	2,59	70,00
(7) produkt według wynalazku	13,5	1,38	37,38
(8) 7 + olej opałowy # 2	16,5	2,85	94,00
(9) 7 + olej opałowy # 6	15,0	2,53	76,00

x—obliczono przyjmując cenę 20,00 dol USA za baryłkę

xx—węgiel surowy z kopalni

xxx—Deliberate Ben i Elaborate Ben są konwencjonalnymi, lecz różnymi formami oznaczania bonifikacji

Wynalazek jest ilustrowany poniższymi przykładami.

Przykład I. 2000 g węgla Illinois $\frac{1}{4}$ 6 o zawartości popiołu 5,35%, w kawałkach wielkości około 6,4 mm rozdrobiono do cząstek wielkości około 0,1 do 79 mikrometrów w jednostkę hydrokruzarka-walec mielący, w ciekłej zawieszynie wodnej, w której około 5% stanowił olej opałowy, a około 65% woda. Stały węgiel stanowił około 30% sumy ciekłej zawiesziny. We wstępnym załadowywaniu młyna do powyższego wsadu dodano mieszaninę chemicznej polimeryzacji szczepieniowej, składającej się z 500 mg oleju talowego, 100 g oleju opałowego, 2-1/2 g pirofosforanu sodu i 1 g azotanu miedzi. Przed rozładowaniem młyna dodano 1-1/2 g H_2O_2 w roztworze (30% H_2O_2 w wodzie) i zakończono polimeryzację szczepieniową polimeru na powierzchni węgla. Wkrótce po tym, wodną zawieszinę usunięto z młyna, przeniesiono do zbiornika osadowego, a przez zdjęcie z powierzchni fazy wodnej odzyskano hydrofobowy, szczepiony węgiel, który unosił się na powierzchni. Faza wodna zawierała hydrofilowy popiół, który odrzucono. We wszystkich etapach procesu stosowano wodę o temperaturze 30 do 40°C. Po kilku płukaniach i zebraniach ze świeżej wody płucznej odzyskano zaglomerowany, szczepiony węgiel. Po przesączeniu na sączku Büchnera zawartość wody wynosiła około 15%. Węgiel zmiełony do cząstek tej samej wielkości poddany obróbce bez etapu szczepienia zachowuje 20-50% wody. Płukanie może być efektywne w temperaturze tak niskiej, jak 20°C, lecz korzystnie jest stosować wodę o temperaturze co najmniej 30°C. Korzystnie woda zawiera fosforanowy czynnik kondycjonujący. Odzyskany, mechanicznie osuszony, oczyszczony traktowany agregat węgla zmieszano z olejem i dodatkowym 60 g oleju talowego. Po dokładnym zmieszaniu dodano wodorotlenku sodu, w ilości równoważnej liczbie kwasowej mieszaniny, dla przereagowania z wolnymi grupami karboksylowymi oleju talowego. Po staniu w ciągu kilku miesięcy nie zaobserwowano osadzania się mieszaniny węgiel-paliwo ciekłe.

Przykład II. Wykonano serię prób podobnych do opisanej w przykładzie I, stosując zamiast oleju talowego (kwasów) gramowo równoważną ilość szeregu polimeryzowalnych monomerów, mianowicie: (a) monomer styrenu, (b) metakrylan metylu, (c) kwas metakrylowy, (d) kwas olejowy, (g) oktadien-1,7, (h) 2,2,4-trójmetylopenten-1, (i) metakrylan glicydyli i (j) kwasy tłuszczowe oleju sojowego. Przeprowadzono chemiczne szczepienie powierzchni sproszkowanego węgla, dla uczynienia jego powierzchni hydrofobową, postępując podobnie jak opisano w przykładzie I. W każdym przypadku po odwodnieniu agregatów węgla do stanu „suchego” dodawano 60 g oleju talowego (kwasów). Kwasowość zobojętniano wodorotlenkiem, sporządzając podobne zawiesziny ciekłego paliwa. Wszystkie wykazywały właściwości tiksotropowe zależne od jonu metalu wybranego do zastąpienia jonu sodowego początkowo dodanego wodorotlenku metalu alkalicznego. W ciągu kilku tygodni nie zaobserwowano osadzania, niezależnie od użytego polimeryzowalnego monomeru.

Przykład III. Przykład jest podobny do przykładu I, z tym, że w etapie polimeryzacji szczepieniowej zamiast H_2O_2 użyto 2 g nadtlenu butyrylu. Wodę potraktowano 2 g Triton X-100 i zawierała ona 25 g pirofosforanu sodu obecnego w początkowej wodzie zawiesziny. Zawarty w fazie wodnej popiół odsączono po potraktowaniu wapnem. Po pięciu oddzielnych płukaniach, w których wodę traktowano tymi samymi czynnikami kondycjonującymi, zawartość popiołu zmniejszono z około 4,28% do około 1,9%. Olej talowy (kwasy) użyty w polimeryzacji szczepieniowej oraz olej talowy dodany po przetworzeniu zobojętniono, w pierw wodorotlenkiem sodu, a następnie równoważną ilością rozpuszczalnego w wodzie wodorotlenku metalu ziem alkalicznych (wodorotlenku wapnia). Do odzyskanego, mechanicznie osuszonego, czystego produktu węgiel-olej dodano olej opałowy, w takiej ilości, by uzyskać lepkość odpowiadającą reologii tiksotropowego żelu. Taka lepkość jest wskazówką, że przy staniu można nie oczekiwać osadzania.

Przykład IV. W początkowych pracach sądzono, że korzystnie będzie dodawać składników chemicznego szczepienia zawierających nienasycone monomeryczne kwasy RCOOH (olej talowy), jako inicjator katalizatora jon metalu, inicjujący powstawanie wolnych rodników z nadtlenu oraz nadtlenny wolnorodnikowy katalizator polimeryzacji, przed rozdrobieniem węgla do 48 mesh, przy użyciu technik drobnego mielenia. Badanie wpływu momentu dodawania wykazało, że lepsze usuwanie popiołu i odzyskiwanie węgla uzyskuje się, gdy w pierw rozdrobni się węgiel do cząstek wielkości około 0,1 mikrometrów w zawieszynie w kondycjonowanej wodzie. Następnie dodaje się metalu – inicjatora wolnorodnikowego katalizatora nadtlennego, oleju opałowego i nierozpuszczalnego w wodzie, polimeryzowalnego monomeru. Wolnorodnikowy katalizator dodaje się dopiero po zakończeniu etapów mielenia i przed odzyskaniem go do etapów płukania, do którego to momentu odkłada się polimeryzację szczepieniową.

Poniższe dalej ilustruje wynalazek. Węgiel rozdrabnia się do 79 mikrometrów (około) w kondycjonowanej (czteropirofosforan sodu) zawieszynie wodnej. 2000 g węgla wprowadza się do młyna. Do zawartości młyna dodaje się 0,5 g kwasów oleju talowego, 100 g oleju opałowego i 1 g metalicznego inicjatora (Cu w postaci azotanu miedzi). Wsad utrzymuje się w 30°C. Bezpośrednio przed przerwaniem mielenia dodano 1,64 g H_2O_2 . Pompą odśrodkową o wysokim ścinaniu przepompowano zawartość młyna do zbiornika odbierającego wyposażonego w szybkoobrotowe mieszadło. Zawieszinę węgiel-woda utrzymywano w stanie dyspergowanym w zbiorniku odbierającym w ciągu około 10 minut, po czym pod wysokim ciśnieniem, przez drobnorozpylającą dyszę rozdrobnilo zawieszinę na subtelne kropelki. Kropelki atomizowane w powietrzu kierowano na i pod powierzchnię kondycjonowanej wody płucznej w zbiorniku, gdzie oddzielono popiół przez rozpuszczenie w wodzie,

a obecnie napowietrzane cząstki węgla zwiększyły objętość i wypłynęły na powierzchnię, skąd zostały odzyskane i odsączone pod zmniejszonym ciśnieniem lub odwirowane. Początkowa zawartość popiołu wynosiła 4,45%, a w traktowanym, czystym produkcie węglowym 1,50%. Stwierdzono, że uzyskano 1905 g czystego węgla, co stanowi ponad około 95% odzysku węgla.

Monomery uprzednio stosowane do chemicznego szczipienia i polimeryzacji zwykle wymagają zwiększonego ciśnienia, ponieważ są gazowe. Jednakże dla celów wynalazku, gdzie duże znaczenie ma ekonomika procesu, stosuje się jedynie monomery, które są ciekłe w temperaturze pokojowej. Ponadto, niektóre z poprzednio stosowanych monomerów choć dające hydrofobową powierzchnię na dużych obszarach sproszkowanego węgla, nie są olejofilowe w stopniu wymaganym w wynalazku. Przykładami monomerów, które mogą być stosowane w chemicznym szczipieniu i polimeryzacji dla celów wynalazku są metakrylan metylu i etylu, akrylan metylu i etylu, akrylonitryl, octan winylu, styren itp.

W etapie chemicznego szczipienia można również stosować nienasycony monomer, który jest ciekły w temperaturze pokojowej i który nie ma polarnego rodnika karboksylowego. Przykładami takich monomerów są styren, benzyna z krakowania, dwucyklopentadien, benzyna z koksowania, benzyna z polimeryzacji, które wszystkie są dostępne z różnych procesów rafineryjnych.

Jednakże korzystnie jest stosować nienasycony, nierozpuszczalny w wodzie monomeryczny kwas organiczny o ogólnej budowie RCOOH, gdzie R oznacza nienasycony rodnik mający co najmniej około 8 atomów węgla w części węglowodorowej. Atrakcyjny ekonomicznie i niezwykle efektywny jest olej talowy, dobrze znany uboczny produkt wytwarzania papieru, dostępny jako produkt o różnej czystości. Jeden z gatunków zawiera ponad 95% kwasu olejowego, a resztę stanowią kwasy żywiczne. Użyteczne są wszystkie nienasycone kwasy tłuszczowe uzyskiwane z olejów z nasion roślin. Przypadkowo, użyteczne są kwasy tłuszczowe z oleju sojowego. Również użyteczne, choć stosunkowo drogie, są kwasy tłuszczowe z odwodnionego oleju rącznikowego.

Po zakończeniu etapu chemicznego szczipienia i zwykle po płukaniu wpdą, jak wyżej opisano, korzystne jest dodatkowe traktowanie za pomocą RCOOH. Stosować można każdą z wyżej podanych kwas nienasyconych, długołańcuchowych kwasów organicznych. W dodatkowym użyciu RCOOH, gdzie nie przeprowadza się drugiej polimeryzacji szczipieniowej, użyteczną klasę organicznych kwasów RCOOH stanowią również kwasy z nasyconych rodnikiem R. Klasa ta obejmuje zarówno wysoce rafinowane kwasy naftenowe, jak również unikalne źródła kwasów naftenowych, jak wenezuelska ropa naftowa i pewne paliwa bunkrowe, znane z zawartości licznych frakcji kwasów naftenowych. Użyteczne są również kwasy żywiczne. Kwasy naftenowe choć nasycone również mogą być reaktywne, z powodu zjawisk rezonansu i być zasadniczo równoważne w reaktywności nienasyconym kwasom RCOOH, użyte w etapie szczipienia. Choć początkowe próby wykazały pewną reaktywność, pomimo tego, że kwasy naftenowe są nasycone, jednakże dotychczas kwasy naftenowe nie znalazły uznania jako użyteczne kwasy nienasycone dla etapu chemicznego szczipienia.

Jako inicjatory katalizatora — sole reaktywnych metali można do celów wynalazku stosować podane w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 033 852 i 3 376 168, mianowicie azotan srebra, nadchloran srebra, octan srebra i jony innych metali szlachetnych, jak platyna i złoto. Również nikiel i miedź zostały wymienione jako użyteczne w inicjowaniu powstawania wolnych rodników z katalizatora nadtlennkowego. Te inicjatorowe jony metali są użyteczne w postaci rozpuszczalnych w wodzie soli. Lepiej stosować według sposobu jony miedzi. Jednakże przypuszcza się, że do celów wynalazku użyteczne są liczne inne znane katalitycznie aktywne metale, przykładowo, lecz nie ograniczając, Fe, Zn, As, Sb, Sn lub Cd. Termin „jon metalu — inicjator katalizatora” obejmuje wszystkie sole katalitycznie aktywne metali stosowanych do polimeryzacji aktywnych punktów jonów metalu na powierzchni sproszkowanego węgla.

Korzystnie stosuje się wodę procesową o temperaturze 30 do 40°C. Gdy temperatura przekracza ten ogólnie optymalny zakres, to nie tylko usunięcie popiołu staje się mniej kompletne, lecz również zmniejsza się odzysk węgla w procesie. Płukanie można przeprowadzać w niższej temperaturze, lecz przy około 30°C obserwowano ogólnie lepsze wyniki. Uzyskiwano odzysk węgla wielkości około 95%, przy zawartości wody zmniejszonej przez sączenie pod zmniejszonym ciśnieniem do około 12% wagowych. Stwierdzono również, że użyteczne jest kondycjonowanie wody. Ekstrakcja w aparacie Soxhleta chemicznie szczipionego węgla wykazuje usunięcie bardzo małej ilości oleju (poza dodatkiem w procesie oleju opałowego). Liczba kwasowa produktu węglowego I jest zasadniczo równoważna kwasowi RCOOH użytemu zarówno w etapie lub etapach szczipienia jak i następnym dodaniach RCOOH, nasyconego lub nienasyconego w rodniku R.

We wczesnych pracach etap chemicznego szczipienia aktywowano użyciem organicznych nadtlennków zwykle stosowanych w reakcjach polimeryzacji wolnorodnikowej. Jednakże stwierdzono, że użytecznym jego substytutem jest nadtlenek wodoru, który polepsza ekonomikę procesu i wydajność odzysku węgla. W etapie dodawania monomeru polimeryzacji szczipieniowej lepszy uzysk węgla daje zastosowanie oleju opałowego, w ilości rzędu 5%, w nośniku katalizatora. Ilość nieco większa lub mniejsza od podanych 5% nie jest operacyjnie krytyczna. Kondycjonowanie wody będzie się zmieniać ze źródłem wody, jak dobrze wiadomo. W pewnych przypadkach korzystna może być obróbka wody zeolitem. Można stosować inne środki kondycjonujące wodę, uzyskując wyniki lepsze i przekraczające te, które uzyskuje się stosując znane dodatki fosforanowe, np. pirofosfo-

ran czterosodowy. W pewnych przypadkach korzystne być mogą małe dodatki organicznych środków powierzchniowo-czynnych, typu anionowego, niejonowego i kationowego. Względy ekonomiczne muszą być wyważone wobec korzyści w usuwaniu popiołu i odzysku węgla, co zależy od rodzaju traktowanego węgla i źródła wody procesowej. Ponieważ woda procesowa może być odzyskiwana i zwracana do obiegu ze zbiorników osadowych popiołu, możliwe jest znaczne zmniejszenie początkowych kosztów wody.

Odzysk węgla może być znacznie zwiększony przez dwustopniowe dodawanie dodatków chemicznego szczepienia. Innymi słowy, na drobnych cząstkach węgla można przeprowadzać dwa dodania, kompletne i oddzielne, mieszaniny reagentów polimeryzacji szczepieniowej i przeprowadzać dwie reakcje. W niektórych próbach uzyskano zmniejszenie zawartości popiołu rzędu 66% (1,5% szczytkowego popiołu w produktach węglowych). Całkowita ilość dodatków chemicznego szczepienia (dla pierwotnego szczepienia i dodatkowych zabiegów) jak przedstawiona w przykładach jest wystarczająca i daje znakomite wyniki. Jednakże możliwe są modyfikacje zarówno w stosunku użytych reagentów wzajemnie jak i w stosunku ich do przetwarzanego węgla. Można je zmieniać operacyjnie w szerokim zakresie, w zależności od takich czynników jak ekonomika, użyte materiały, ich dostępność i utrwalaona praktyka przemysłowa. W zawieszinie węgla początkowo sporządzonej do rozdrobnienia węgla procentowy udział węgla i wody jest zmienny, w zależności od zastosowanych metod proskowania i źródeł węgla i wody. Stosunek ten jest łatwy do oznaczenia dla danego zestawu warunków przez fachowca w dziedzinie mielenia węgla.

Znaleziono nieoczekiwaną korzyść w stosunkowo małej zawartości wody w odzyskiwanym flokulacie traktowanego olejem i szczepionego węgla i stosunkowo łatwym usuwaniu wody czysto mechanicznymi sposobami, np. przez wirowanie, sączenie pod ciśnieniem itp., które mogą być stosowane w procesie ciągłym. Do usuwania wody i suszenia nie jest potrzebna energia cieplna. Zalety opisanego sposobu najlepiej odzwierciedlają stosunkowo niskie wydatki kapitałowe (oceniane na 2/3 kosztów zakładów uzdatniania węgla według dotychczasowego stanu techniki). Olej opałowy stosowany do wytwarzania fluidyzowanego węgla może być olejem opałowym różnego rodzaju. Może to być nawet olej opałowy $\# 6$, którego skład zmienia się w szerokim zakresie.

W operacjach urabiania węgla przy jego mieleniu do wielkości 0,1 mikrometra około 40% początkowego węgla stanowi materiał o mniejszym ziarnie, który obecnie jest niesprzedajny i nie nadaje się do użycia. Ten węgiel o drobniejszym ziarnie może być stosowany do wytwarzania, sposobem według wynalazku, stosunkowo taniego i wydajnego paliwa. W przypadku produktów I i II nie będzie występować zamarzanie węgla w temperaturze poniżej punktu zamarzania, ponieważ przy magazynowaniu nie wchłania on wody. Ponadto, produkt I jest w transporcie w stanie „suchym”. We fluidyzowanej, tiksotropowej postaci (produkt II) według wynalazku produkt może być transportowany, bez zamarzania, przez pompowanie. W technikach według dotychczasowego stanu straty węgla w płukaniu były rzędu 10%. Sposób według wynalazku znacznie ogranicza straty surowca.

W stosowaniu olejów paliwowych do wytwarzania ciekłego produktu II korzystnie jest podgrzewać składniki w mieszalniku wstępnym. Użytecznym zakresem temperatury jest 66–87°C. Straty wody w procesie są bardzo małe, a woda tracona w produktach końcowych jest uzupełniana wodą zawartą w partiach przetwarzanego węgla lub dostarczaną ze źródła. Produkt II zwykle zawiera nie więcej niż około 6% wody, a suchy, czysty produkt węglowy I zwykle nie więcej niż około 12%. Ponieważ woda jest zwracana do obiegu, jedynym produktem odpadowym procesu jest odwirowywany popiół. Do suszenia nie stosuje się energii cieplnej, tak więc proces nie stwarza problemów środowiskowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uzdatniania węgla obejmujący wprowadzanie rozdrobnionego węgla do strumienia wody, z n a m i e n n y t y m, że cząstki węgla w strumieniu wody kontaktuje się z mieszaniną reakcyjną, zawierającą wolnorodnikowy katalizator polimeryzacji, inicjator katalizatora wolnorodnikowego oraz organiczny nienasycony monomer, a następnie oddziela się otrzymane subtelnie rozdrobnione cząstki uzdatnionego węgla z powłoką polimeryczną o właściwościach hydrofobowych i olejoofilowych, które to cząstki flokulują i unoszą się na powierzchni wody, od hydrofilowego popiołu zawartego w węglu, który po zwilżeniu pozostaje zdyspergowany w wodzie i mechanicznie usuwa wodę z oddzielonych, subtelnie rozdrobnionych, powleczonych cząstek, otrzymując zasadniczo suchy, hydrofobowy i olejoofilowy uzdatniony węgiel o zmniejszonej zawartości popiołu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako organiczny, nienasycony monomer stosuje się nierozpuszczalny w wodzie kwas tłuszczowy o wzorze RCOOH, w którym R oznacza nienasycony rodnik mający co najmniej 8 atomów węgla.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do strumienia wody razem z mieszaniną reakcyjną wprowadza się olej opałowy.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wolnorodnikowy katalizator polimeryzacji stosuje się organiczny lub nieorganiczny nadtlenek, korzystnie nadtlenek wodoru, nadtlenek benzoilu, tlen lub powietrze.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako inicjator wolnorodnikowego katalizatora

stosuje się jon aktywnego metalu, korzystnie miedzi, żelaza, cynku, arsenu, antymonu, cyny lub kadmu.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że cząstki węgla w strumieniu wody kontaktuje się z mieszaniną reakcyjną w temperaturze 30–40°C.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako organiczny, nienasycony monomer stosuje się kwas olejowy, kwas naftalenowy, kwas tłuszczowy z oleju z nasion, nienasycony kwas tłuszczowy, metakrylan metylu lub etylu, akrylan metylu lub etylu, akrylonitryl, octan winylu, styren, olej talowy, olej kukurydziany, benzyna z krakowania, dwucyklopentadien, benzyna z koksowania, benzyna z polimeryzacji, olej sojowy, olej rącznikowy, wenezuelska ropa naftowa.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że hydrofobowy i olejoofilowy węgiel oddziela się od zanieczyszczającego popiołu i siarki w strumieniu wody, stosując technikę flotacji pianowej, obejmującą wytworzenie fazy piany olejowej z rozproszonym w niej hydrofobowym i olejoofilowym węglem i zebranie fazy piany olejowej ze strumienia wody.

9. Sposób według zastrz. 8, z n a m i e n n y t y m, że dla ułatwienia wydzielenia z rozdrobnionego węgla popiołu dodaje się pirofosforan sodu, wapno lub organiczne substancje powierzchniowo-czynne.

10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że wydzielony hydrofobowy i olejoofilowy węgiel suszy się mechanicznie do zawartości wody 6–12%.

11. Sposób według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że wodę odprowadza się z fazy przemyty węgiel-olej mechanicznie, przez odwirowanie lub odsączenie.

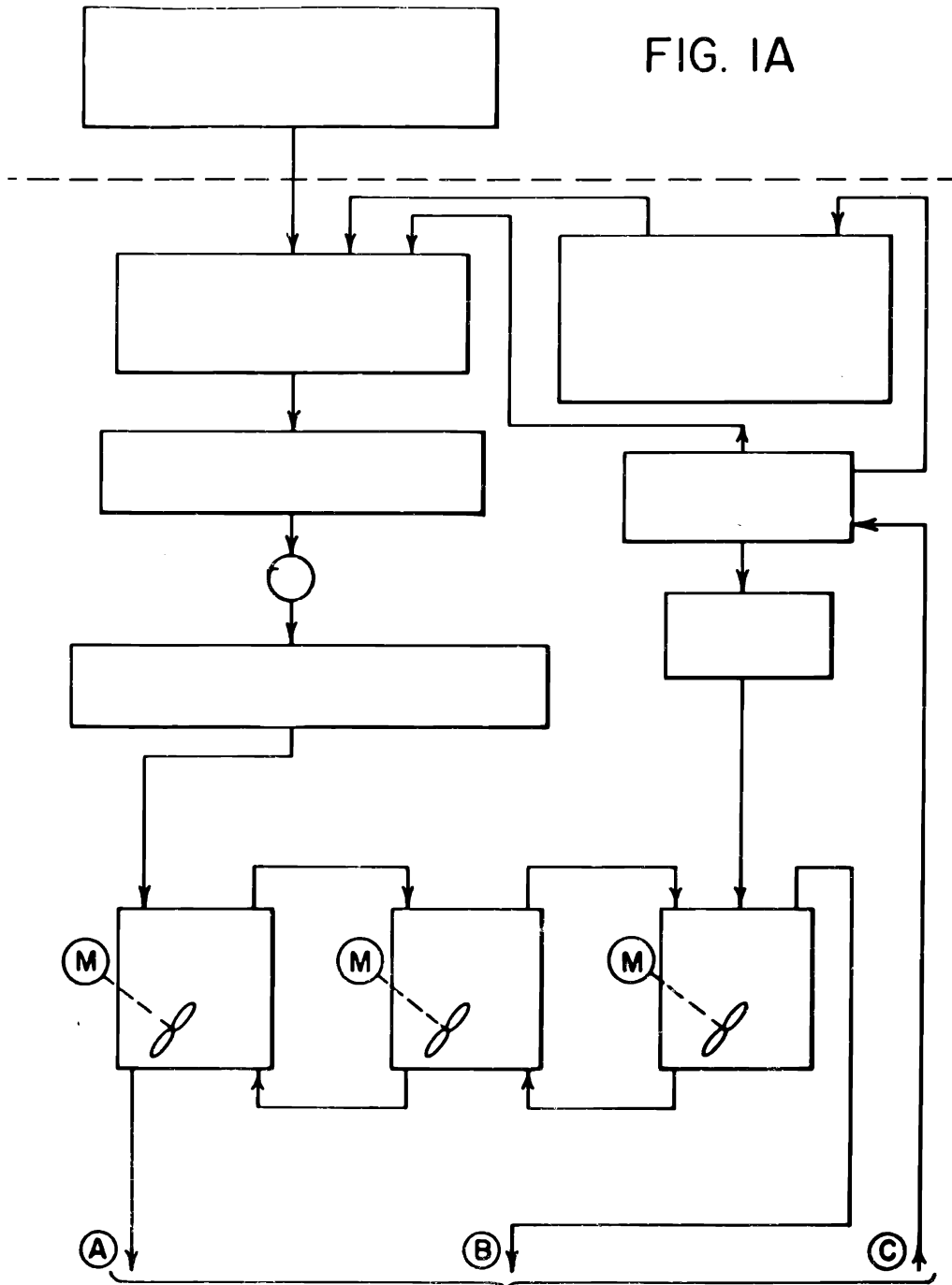
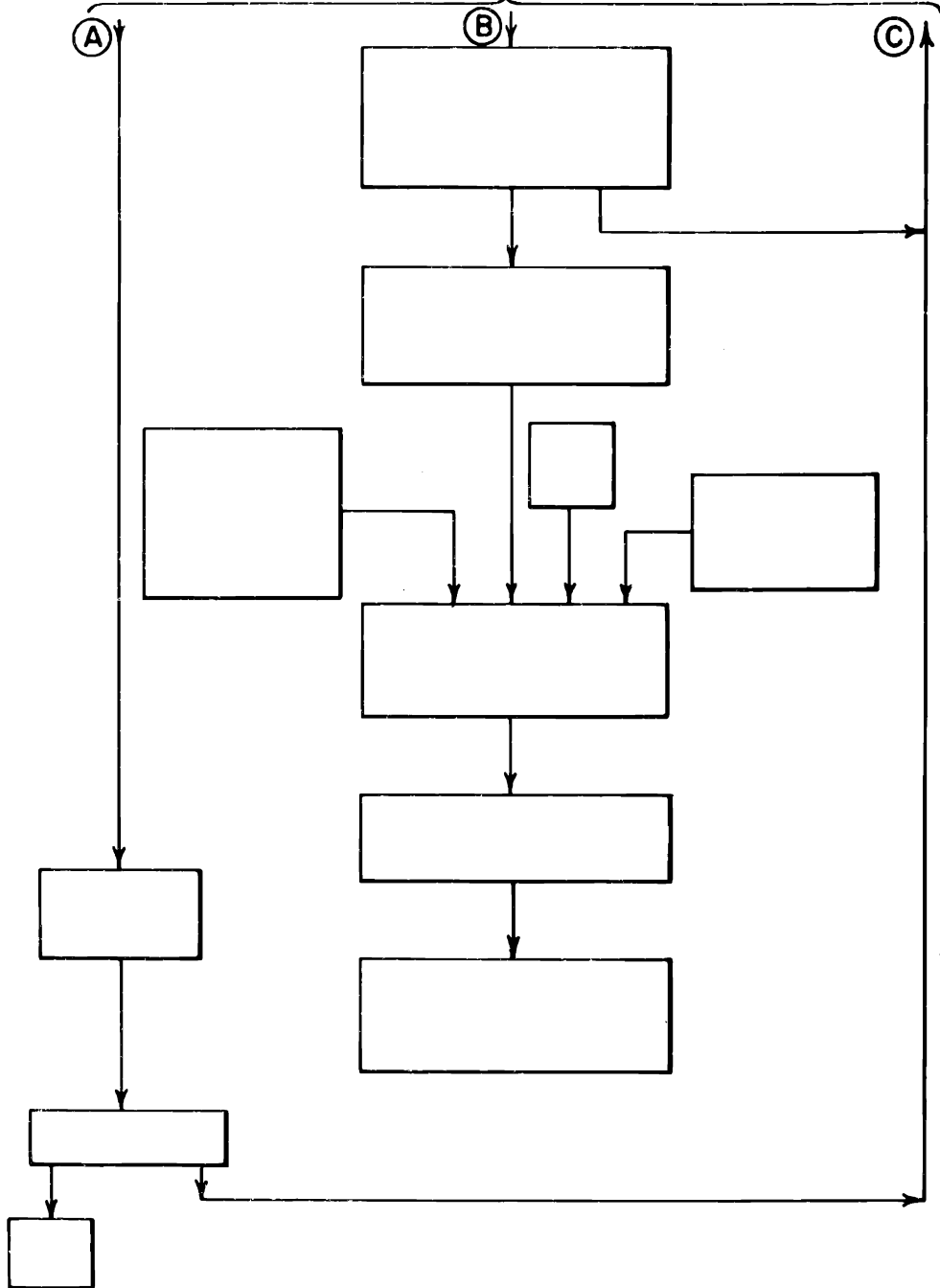


FIG. IA

FIG. IB

FIG. IB

FIG. IA



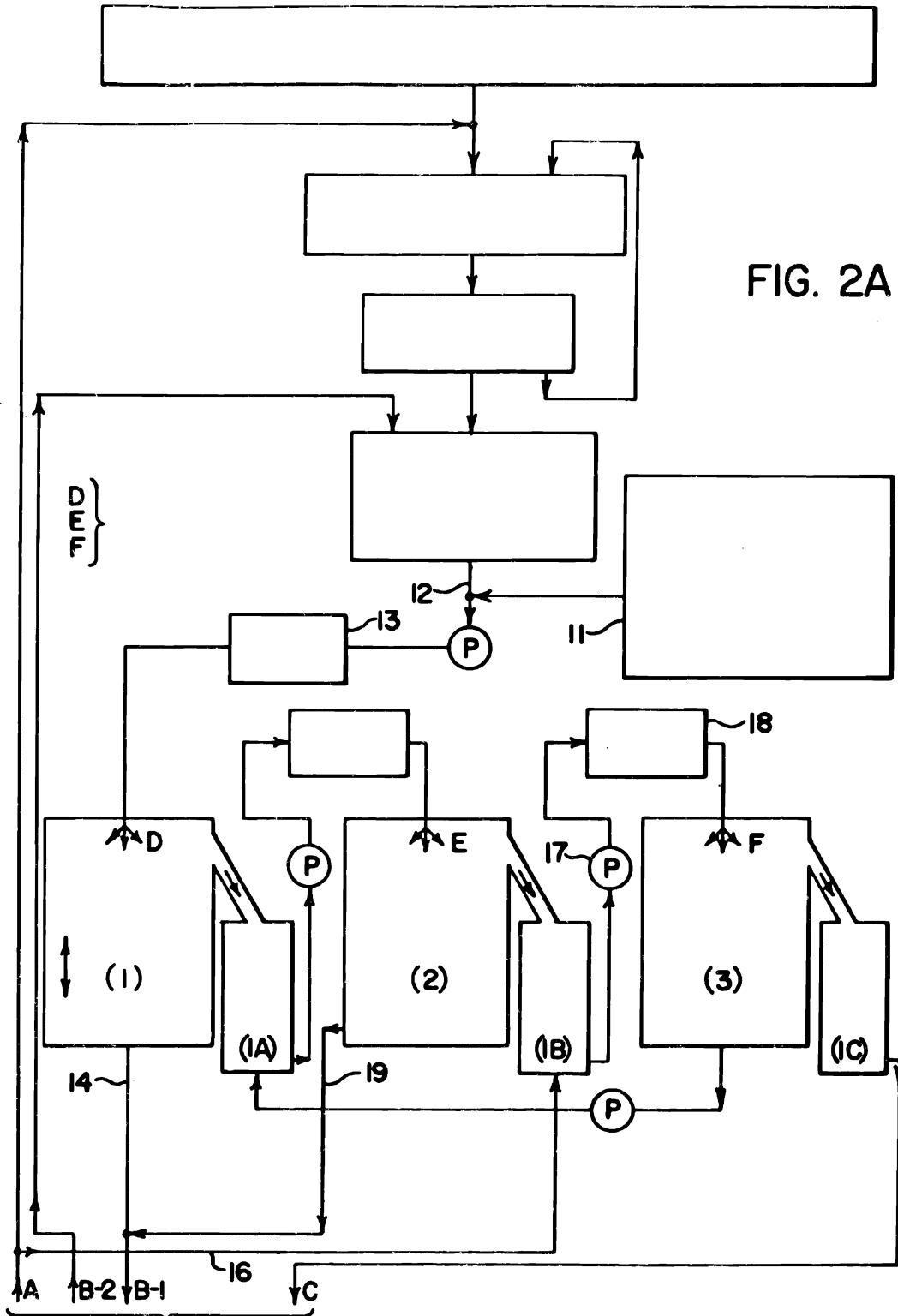


FIG. 2A

FIG. 2B

