



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04. 03. 77 (P. 196 435)

Pierwszeństwo: 05. 03. 76 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 19. 12. 77

Opis patentowy opublikowano: 10. 11. 1981

Int. Cl.² C10L 1/32

CZYTELNIA

Urząd Patentowy

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The British Petroleum Company Limited,
Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania stabilnej dyspersji węgla w oleju

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania stabilnej dyspersji węgla w oleju.

Szlamy węglowo-olejowe są znane, np. z brytyjskiego opisu patentowego nr 975 687. Zachowują się one w rurociągach tak jak prawie Newtonowskie nie osiadające płyny, jednakże w czasie stania rozdzielają się. Szlamy takie nadają się do użytku natychmiast po ich sporządzeniu lub przesłaniu rurociągiem, ale nie nadają się ani do transportu w tankowcach ani do składowania.

Sposób wytwarzania stabilnej dyspersji węgla w oleju znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 24 347. Sposób ten polega na mieleniu na mokro zawiesiny węgla w oleju. Mielenie to prowadzi się z dostępem powietrza, przy czym otrzymuje się produkt o stężeniu węgla 60% lub więcej.

Dyspersja otrzymana powyższym sposobem była również niestabilna i nie nadawała się do transportu ani składowania.

Stwierdzono, że przez odpowiednie dobranie całego zespołu parametrów takich jak: sposób mielenia, końcowa wielkość cząstek oraz końcowe stężenie węgla w oleju, można uniknąć wad znanych produktów i otrzymać wyjątkowo stabilną dyspersję.

Dyspersja otrzymana sposobem według wynalazku ma postać żelu, w którym sieć fizyczna jest utworzona przez cząstki węgla w oleju. Wytwarza

2

się tu jednolita struktura, z której cząstki węgla nie mogą wypaść, ponieważ tworzą jego część.

Powyższa cecha odróżnia wyraźnie nowy produkt od wszystkich dotychczas wytwarzanych dyspersji olejowych, które były zawsze w formie szlamów, w których cząstki węgla były zawieszone w oleju i po pewnym czasie oddzielały się ze szlamu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że węgiel miele się w oleju gazowym lub w cięższej frakcji ropy naftowej do osiągnięcia wielkości cząstek poniżej 10 mikronów i osiągnięcia zawartości węgla 15—55% wagowych w odniesieniu do ciężaru całej dyspersji, przy czym mielenie prowadzi się bez dostępu wolnego tlenu.

W czasie mielenia węgla bez dostępu wolnego tlenu powstaje produkt o strukturze żelu, co wyraźnie świadczy, że podczas mielenia zachodzi reakcja fizykochemiczna. Otrzymany produkt ma strukturę i postać wyraźnie różną od produktów wyjściowych, a także od dyspersji otrzymywanych znanymi sposobami.

Stabilne dyspersje węgla w oleju według wynalazku nadają się zarówno do pompowania jak i składowania.

Dyspersja węgla w oleju według wynalazku zawiera 15—55% wagowych węgla o średniej wielkości cząstek poniżej 10 mikronów. Jako węgiel korzystnie zawiera węgiel bitumiczny, a jako olej

korzystnie olej gazowy lub cięższą frakcję ropy naftowej.

Dyspersję według wynalazku otrzymuje się sposobem polegającym na mieleniu węgla w środowisku oleju gazowego lub cięższych frakcjach ropy naftowej do momentu, gdy po zaprzestaniu mielenia uzyskuje się stabilną dyspersję.

Określenie „stabilna dyspersja” oznacza dyspersję, która nie rozdziela się na warstwy swych składników przy składowaniu w temperaturze otoczenia w ciągu co najmniej 6 miesięcy.

Mielenie można prowadzić w młynie kulowym wiracyjnym lub mieszadłowym.

Mielenie bez dostępu powietrza osiąga się to łatwo w przypadku wiracyjnego młyna kulowego, napełniając młyn najpierw olejem, a następnie kulami i węglem. Korzystny sposób polega na napełnieniu młyna olejem, dodaniu połowy kul, następnie węgla i w końcu reszty kul. W przypadku młyna mieszadłowego, kule dodaje się naj-
 20

pierw, następnie olej i w końcu węgiel. Przy zastosowaniu młyna kulowego oczywiście pożądaną jest stosowanie kul z materiału, nie reagującego z węglem i nie ulegającego zbyt niemu zniszczeniu, podczas mielenia. Młyny kulowe zwy-
 25

kłe zawierają kule stalowe lub szklane, które nadają się do powyższego celu. Korzystniejsze jest stosowanie kul ze stali o wysokiej twardości. Do usuwania małych cząstek stali z mieszaniny, można stosować filtr magnetyczny. Można też sto-
 30

sować układ cyrkulacji, w którym szlam pompuje się przez zewnętrzny filtr magnetyczny i następnie zwraca do młyna. Korzystnie stosuje się do mielenia węgiel bitumiczny o wielkości cząstek poniżej 250 mikrona.

Najkorzystniej mielenie prowadzi się aż do osiągnięcia wielkości cząstek poniżej 10 mikronów. Potrzebny do tego czas nie przekracza zwykle 6 minut. Cząstki większe niż 10 mikronów mogą mieć tendencję do lekkiego osiadania podczas składowania.

Korzystnie dodaje się węgiel w ilości wystarczającej do uzyskania dyspersji węgla w oleju, zawierającej do 55% wagowych węgla, wyrażonych w % wagowych w odniesieniu do całkowitej dyspersji, a najlepiej w ilości wystarczającej do uzyskania dyspersji zawierającej co najmniej 15% wagowych węgla. W przypadku większych zawartości węgla niż 55% wagowych otrzymuje się dyspersję zbyt gęstą, aby nadawały się do pompowania.

Jako olej korzystnie stosuje się olej opałowy, najlepiej o lepkości nie większej niż 3500 sekund w skali Redwood'a I. Wymaganą lepkość można osiągnąć za pomocą „frakcjonowania, o ile potrzeba. Powyższe zawiesiny węgla w oleju opałowym nadają się do stosowania w wielkich piecach, w piecach do wypalania cementu oraz w siłowniach.

Można też stosować olej napędowy; otrzymane dyspersje nadają się wtedy jako paliwo do silników Diesla o niskiej szybkości. W tym przypadku cząstki węgla powinny być wystarczająco małe, tak aby nie miały właściwości ściernych, mianowicie poniżej 2 mikronów.

W przypadku pewnych cięższych frakcji oleju

opałowego może być konieczne spawanie ich w celu nadania im większej ruchliwości, aby nadawały się jako środowisko ciekłe do mielenia.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady.

5 Przykład I. Sporządzono dyspersję z oleju opałowego i węgla z Botswany.

Olej opałowy stanowił olej opałowy o lepkości 3500 sekund w skali Redwood'a I frakcjonowany z olejem gazowym o lepkości 35 sekund, tak, aby otrzymać produkt o lepkości 950 sekund. Miał on następujące właściwości:

temperatura płynności	21°C
lepkość kinematyczna w 210°F	17,9 cSt
w 170°F	37,8 cSt
w 140°F	77,2 cSt
ciężar właściwy 60°F/60°F	0,953
zawartość wody	0,6% wagowych

Węgiel pochodził z pól węglowych w Morupule, nr C 6388. Partia z wózka ADA.

Miał on następującą ostateczną analizę

C	59,7% wagowych
H	2,9% „
O	11,3% „
S	2,6% „
N	1,35 „
Popiół	22,5 „

Węgiel mielono wstępnie do uzyskania cząstek o średnicy poniżej 250 mikronów, przed mieleniem w obecności oleju opałowego.

Mielenie prowadzono w mieszadłowym młynie kulowym, o nazwie handlowej „Dyno-Mill”, typ KDL, produkowanym przez Willy Bachofen Maschinenfabrik, Bazylea, Szwajcaria. Młyn zawiera cylinder o średnicy wewnętrznej 7,7 cm i długości 15,0 cm. Cylinder zamontowany jest w ten sposób, że oś jego umieszczona jest poziomo i na osi osadzone są trzy krążki o średnicy 6,4 cm.

Cylinder napełniono 500 ml kulek stalowych o średnicy 1 mm. Ciepły olej opałowy w 60°C (1 l) oraz zmielony węgiel (660 g) dyspergowano w mieszalniku wirującym o dużej szybkości w ciągu 5 minut. 1 litr tej mieszaniny przepompowano przez Dyno-Mill w ciągu 3 minut, co dawało szybkość pompowania 333 ml/min. Oś obracano z szybkością 4500 obr/min, co oznaczało szybkość na krawędzi krążków w 15 m/sek.

Następnie produkt zebrano i przepuszczono przez młyn w ciągu 6,5 minut, tj. z niższą szybkością przepływu. Procedurę tę powtarzano jeszcze trzykrotnie z początkową szybkością przepływu, co dawało ogółem 5 przebiegów, przy czym całkowity czas pozostawiania w całym układzie wynosił 18,5 minut. Czas przebywania mieszaniny w komorze mielącej młyna wynosił około 6 minut. Otrzymany produkt stanowił gęstą, czarną, błyszczącą, homogeniczną, półpłynną substancję, zawierającą 41% wagowych (32% objętościowych) węgla. Średnica cząsteczek węgla wynosiła około 2 mikronów. Dyspersja miała temperaturę płynności 27°C i stanowiła substancję tiksotropową o wyglądzie tłustym. Pomiaru reologiczne wykazały, że był to płyn stosujący się do praw siły, posiadający naprężenie niezmierzalnie małe. Po 11 miesiącach po sporządzeniu dyspersja

była wciąż stabilna. W ciągu tego okresu temperatura otoczenia wahała się w granicach 18–33°C.

Przykład II. Próbkę węgla Illinois nr 6 dyspergowano w następnej próbie oleju opałowego o lepkości 950 sekund Redwooda nr 1 z przykładu I.

Ostateczne wyniki analizy węgla były:

C	71,1% wagowych
H	4,7% „
O	10,5% „
S	3,15% „
N	1,4% „
Popiół	10,0% „

Węgiel mielono wstępnie do uzyskania cząstek o średnicy poniżej 40,0 mikronów przed zmieleniem w oleju opałowym.

Mielenie prowadzono w większym mieszadłowym młynie kulowym, o nazwie handlowej „Dyno-Mill” typ KD5, produkowanym przez Willy Bachofen Maschinenfabrik.

Olej opałowy (4 galony) i wstępnie mielony węgiel (4,9 kg) dyspergowano za pomocą mieszadła ślimakowego w ciągu 7 minut, przez co otrzymano wstępną dyspersję, którą najpierw pompowano przez Dyno-Mill z szybkością 68 l/godz, a następnie zwracano z szybkością 34 l/godz. Całkowity czas pozostawiania mieszaniny w komorze mielącej młyna wynosił 6,6 min.

Otrzymana dyspersja zawierała 28% wagowych węgla i miała średnicę cząstek około 2,5 mikrona.

Pomimo, że produkt sporządzony był z innego węgla i w większej skali, miał on podobny wygląd i właściwości jak produkt z przykładu I. Nie można było sprawdzić stabilności w ciągu tak długiego czasu, ale po 3 miesiącach nie występowały objawy rozdzielania.

Przykład III. Zastosowano próbkę oleju antracenowego, pochodzącego z pirolizy węgla, uwodornionego do zawartości 8% wagowych wodoru. Lepkość jego wynosiła około 3 cSt w 100°F.

Jako węgiel użyto węgla Illinois nr 6, opisany w przykładzie II.

Mielenie prowadzono w młynie Dyno-Mill typ KDL. Komorę mielącą napełniono 500 ml kulek ze stali węglowej o średnicy 1 mm.

Uwodorniony olej antracenowy (4660 g) z wstępnie zmielonym węglem (1553 g) dyspergowano w wirującym mieszalniku o wysokiej szybkości w ciągu 5 minut, w temperaturze otoczenia. Mieszaninę natychmiast przepompowano przez Dyno-Mill z szybkością około 100 ml/min. oraz zwracano z szybkością 200 ml/min. (drugie przejście), a w końcu z szybkością 130 ml/min (trzecie przejście). Całkowity czas pozostawiania w komorze mielącej wynosił 7–8 minut. Otrzymana dyspersja zawierała 25% wagowo/wagowych węgla, przy czym średnia średnica cząstek wynosiła około 2 mikronów.

Po 3 miesiącach składowania w temperaturze otoczenia węgiel zaczął się oddzielać na co wskazywało tworzenie się gęstego osadu o grubości około 1/4 cala na dole pojemnika.

Przykład III ma charakter porównawczy i nie ilustruje sposobu według wynalazku, a przeciwnie, wykazuje, że gdy olej nie stanowi lekkiej frakcji ropy naftowej, otrzymuje się niestabilną dyspersję.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stabilnej dyspersji węgla w oleju przez zmielenie węgla w oleju gazowym lub w cięższej frakcji ropy naftowej do osiągnięcia wielkości cząstek poniżej 10 mikronów i osiągnięcia zawartości węgla 15–55% wagowych w odniesieniu do ciężaru całej dyspersji, **znamienny tym**, że mielenie prowadzi się bez dostępu wolnego tlenu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się węgiel bitumiczny.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako olej stosuje się olej opałowy o lepkości nie większej niż 3500 sekund w skali Redwooda I.
4. Sposób według zastrz. 1, albo 2, albo 3, **znamienny tym**, że węgiel miele się w oleju do momentu, gdy po zaprzestaniu mielenia uzyskuje się stabilną dyspersję.