

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 132 146

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 05 28 (P. 224564)

Pierwszeństwo: 79 07 18 Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 81 02 13

Opis patentowy opublikowano: 1987 08 31

Int. Cl.³ C10L 5/08

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
Haga (Holandia)

Sposób wytwarzania brykietów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania brykietów z niskowartościowego paliwa rozdrobnionego o wielkości cząstek poniżej 25 mm.

Stałe paliwo zawierające ponad 10% wagowych, a zwłaszcza ponad 40% wagowych związanej i/lub niezwiązanej wody (określane jako paliwo niskowartościowe) można poddawać ulepszeniu termicznemu. Paliwo takie uważane jest za materiał niskowartościowy dlatego, że ze względu na małą wytrzymałość mechaniczną lub kruchość jest trudne do transportowania, jego wartość opałowa zaś jest znacznie niższa od wartości opałowej powszechnie stosowanych paliw, takich jak węgiel kamienny lub olej. Przykładowo do paliw takich zalicza się młody węgiel, taki jak węgiel brunatny, torf, lignit, drewno oraz odpady zawierające węgiel (np. kompost).

Tak na przykład młody węgiel zawiera zazwyczaj 40–70, a torf 80–90% wagowych wody. Woda w takich paliwach występuje w różnej postaci, mianowicie jako woda nieodłączna lub zaabsorbowana, jako składnik substancji organicznych, jako woda związana chemicznie (np. woda krystalizacyjna) oraz jako woda potencjalna, to znaczy tworząca się w trakcie ulepszania paliwa z chemicznie związanego tlenu i wodoru.

W celu zwiększenia wartości opałowej i ułatwienia transportu takiego paliwa, pożądane jest przekształcenie tych różnych postaci wody do postaci możliwej do usunięcia oraz oddzielenie jej od paliwa w ilości do wymaganego poziomu stężenia.

Znane są różne sposoby ulepszania paliwa niskowartościowego. Najczęściej stosuje się ulepszenie termiczne. Znanych jest wiele sposobów ulepszania termicznego:

Paliwo można wysuszyć, ogrzewając je pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze poniżej 150°C. W wyniku takiej obróbki zostaje oddzielona i odparowana woda nieodłączna i zaabsorbowana. Proces taki wymaga dostarczania znacznych ilości energii (zamienianej w ciepło parowania), a ponadto w większości przypadków

następuje w paliwie jedynie częściowe obniżenie zawartości wody. Usunięta woda w miarę upływu czasu zazwyczaj zostaje ponownie zaabsorbowana.

Paliwo można ogrzewać (korzystnie w temperaturze od 150 do 250°C), tak aby nastąpiło ulepszenie termiczne, w wyniku którego zostaje definitywnie usunięta z paliwa woda związana chemicznie. Ulepszenie to można prowadzić w takich warunkach, w których usuwana woda odparowuje (co wymaga dostarczenia dodatkowej ilości energii zamienianej w ciepło parowania), lub pod takim ciśnieniem, aby woda pozostawała w stanie ciekłym umożliwiającym fizyczne oddzielenie jej od fazy stałej.

Paliwo można poddać obróbce w bardziej drastycznych warunkach, w których substancje organiczne, takie jak kwasy, sole i estry, ulegają częściowemu rozkładowi, np. przez dekarboksylację z wydzieleniem dwutlenku węgla. W substancji organicznej (np. o wzorze R.COOH) z grupami zawierającymi tlen (np. z grupami karboksylowymi COOH) może nastąpić odszczepienie cząsteczek dwutlenku węgla, wodór natomiast ulega przyłączeniu do łańcucha węglowego (np. R.COOH → RH + CO₂). Rozkład ten zachodzi w wyższych temperaturach, zwłaszcza powyżej 350°C i towarzyszą mu drastyczne zmiany struktury paliwa. Dekarboksylacja powoduje na przykład, że węgiel z hydrofilowego staje się hydrofobowy, gdyż w jej wyniku materiał ten traci polarne grupy zawierające tlen nadające paliwu właściwości hydrofilowe.

Zaletą ulepszenia termicznego prowadzonego w obecności wody (pod ciśnieniem wyższym od prężności pary wodnej w temperaturze procesu) jest uwalnianie się gazu z paliwa, głównie w wyniku dekarboksylacji, już w temperaturze 300°C, natomiast gdy proces ten prowadzony jest na sucho (pod ciśnieniem niższym od prężności pary wodnej w danej temperaturze), praktycznie gaz ten nie wytwarza się poniżej 400°C.

Zaproponowano już szereg sposobów takiego ulepszenia opałalnego pod względem ekonomicznym. Jeden z takich sposobów został również opracowany przez zgłaszającego (opis patentowy W. Brytanii nr 1 471 949). W sposobie tym, który należy do typu zawieszinowego, przez zmieszanie dokładnie rozdrobnionego paliwa z wodą wytwarza się zawiesinę dającą się przepompowywać, którą ogrzewa się pod wysokim ciśnieniem, aż nie nastąpi pożądane ulepszenie paliwa. Obok wielu zalet taki sposób zawieszinowy posiada również wadę, gdyż wymaga ogrzewania również znacznych ilości dodanej wody. Mimo tej wady sposób wzbudził szerokie zainteresowanie.

Wynalazek jednak nie dotyczy takiego sposobu zawieszinowego, lecz innego sposobu, znanego od jakiegoś czasu, który to sposób prowadzi się w złożu nieruchomym, paliwo nie w postaci zawiesiny do przepompowywania, lecz zasadniczo bez wody, ogrzewa się w złożu nieruchomym w takich warunkach, w których usuwana woda pozostaje w stanie ciekłym. W niniejszym opisie za procesy w złożu nieruchomym uważa się wszelkie procesy, w których wsad stałego paliwa lub ciągły strumień stałego paliwa poddaje się ogrzewaniu, bez wstępnego przekształcania wsadu w zawiesinę wodną dającą się pompować. Procesy takie można np. prowadzić w złożu nieruchomym, w złożu ruchomym lub w złożu fluidalnym.

Przykładem takiego procesu w złożu nieruchomym jest proces Fleissnera, polegający zasadniczo na ogrzewaniu wsadu paliwa w zbiorniku (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1 632 829; Industrial and Engineering Chemistry, grudzień 1930, tom 22, nr 12, str. 1347–1360). Paliwo jest w postaci złoża nieruchomego i ogrzewane nasyconą parą wodną, która częściowo skrapla się w zbiorniku. Skroplona para i woda wydzielona z paliwa spływa w dół przez nieruchome złożo i odprowadzona jest z dna zbiornika. W praktyce proces taki jest stosowany na znaczną skalę. Wynalazek dotyczy takiego procesu, w którym w czasie ogrzewania wprawdzie jest obecna ciekła woda, lecz jest jej tak niewiele, że ogrzewany wsad znajduje się w stanie stałym.

W procesach ze złożem nieruchomym typu Fleissnera paliwo w reaktorze, w którym prowadzi się ogrzewanie, musi mieć w miarę możności jednorodną wielkość cząstek, mieszczącą się w pewnych granicach. Górna granica narzucona jest wymaganiami, zgodnie z którym czas ogrzania cząstek „na wylot” musi być wystarczająco krótki, co oznacza, że musi istnieć możliwość ogrzania wnętrza największych cząstek do wymaganej temperatury na tyle szybko, aby proces był opłacalny ekonomicznie. Dolna granica narzucona jest wymaganiami, zgodnie z którym najmniejsze cząstki nie mogą być wymywane ze złoża, oraz faktem, że ilość wilgoci nieodłącznej zwiększa się ze wzrostem udziału małych cząstek paliwa (odsączanie złoża pogarsza się).

Dostępna wielkość ziarna pewnych paliw jest tak mała, że nie nadają się one do obróbki w procesie Fleissnera. Inne paliwa zawierają frakcję o zbyt dużych cząstkach, często w znacznej ilości. Po zmniejszeniu wielkości ziarna (np. przez mielenie lub kruszenie) uzyskuje się zawsze obok frakcji użytecznej frakcję drobną zawierającą zbyt małe cząstki, które nie nadają się do obróbki w złożu nieruchomym, stanowią zatem stratę.

Celem wynalazku jest udoskonalenie procesu obróbki rozdrobnionego paliwa w złożu nieruchomym.

Według wynalazku, sposób uzyskiwania wysokowartościowego paliwa poprzez ogrzewanie niskowartościowego rozdrobnionego paliwa takiego jak węgiel brunatny, torf, lignit, drewno oraz odpady zawierające węgiel o wielkości cząstek poniżej 25 mm, pod ciśnieniem wyższym od prężności pary wody w temperaturze prowadzenia procesu, polega na tym, że rozdrobnione cząstki paliwa zawierające 10–90% wagowych wody w przeliczeniu

na cząstki kształtuje się w spoiście elementy o największych wymiarach w granicach 10–150 mm pod ciśnieniem w granicach 1–250 MPa a następnie spoiście elementy ogrzewa się w temperaturze 150–375°C i oddziela się wodę z ogrzanych spoiстых elementów.

Spoiście elementy formuje się przez wytłaczanie, brykietowanie, prasowanie lub zagęszczanie przy czym przed formowaniem elementów do rozdrobnionego materiału dodaje się spoiwo.

Stwierdzono, że w czasie ulepszenia termicznego spójne elementy nie tracą swojej wytrzymałości wyjściowej, a nawet w większości przypadków wytrzymałość ta wzrasta. Prawdopodobnie podczas procesu ulepszenia tworzy się pewna ilość smoły, która działa jako spoiwo.

Elementy te muszą oczywiście posiadać pewną minimalną wytrzymałość wyjściową przed ulepszeniem cieplnym, tak aby można je było przesyłać bez uszkodzenia do urządzenia, w którym poddawane są obróbce.

Bardzo istotna zaleta sposobu według wynalazku polega na tym, że rozdzielenie ulepszanego paliwa i usuniętej wody jest o wiele prostsze i tańsze, oraz że ulepszony produkt końcowy uzyskuje się w dogodnej postaci. Produkt ten nie pyli się.

Bardzo dogodne wykonanie sposobu, w którym formowanie elementów połączone jest z ich przesyłaniem do miejsca właściwej obróbki polega na wprowadzaniu rozdrobnionego materiału do przestrzeni ulepszenia poprzez prasę do wyciskania lub pompę do ciał stałych w celu przewyciężenia wysokiego ciśnienia.

Ciśnienie wymagane do formowania elementów zależy między innymi od rodzaju paliwa, ale na ogół wynosi od 1 do 25,0 MPa, a korzystnie od 10 do 15,0 MPa.

Jakkolwiek stosowanie wyższych ciśnień jest odpowiednio kosztowniejsze, jednak często się to opłaca, gdyż uzyskuje się dzięki temu większą wytrzymałość i ewentualnie częściowe odwodnienie elementów podczas formowania.

W sposobie według wynalazku elementy korzystnie formuje się o największym wymiarze od 10 do 150 mm. Z jednej strony proces ulepszenia takich elementów przebiega wystarczająco szybko, a z drugiej strony nie występują problemy przy usuwaniu wydzielonej wody.

Zaleca się, aby w czasie ogrzewania elementów nie występował materiał rozdrobniony o wielkości ziarna poniżej 5 mm, a nawet poniżej 10 mm.

W związku z tym należy zauważyć, że ponieważ we wszystkich przypadkach elementy są większe niż cząstki, z których się składają, podana dolna granica 10 mm dotyczy jedynie elementów wykonanych z cząstek o mniejszym rozmiarze.

Jak podano wcześniej, jeśli wytrzymałość wyjściowa elementów jest niezadawalająca, przed formowaniem do rozdrobnionego materiału dodaje się ewentualnie spoiwo. Przykładami odpowiedniego spoiwa do tego celu mogą być bitum, pozostałość po frakcjonowaniu ropy naftowej lub smoła węglowa.

Ponieważ spoiście elementy tracą wodę w bardzo krótkim czasie pochłaniając równocześnie poprzez swoją masę ciepło i osiągając temperaturę 150–375°C, czas działania ciepła jest zdeterminowany czasem potrzebnym na przeniknięcie ciepła poprzez element, przy czym przewodnictwo ciepła w głównym stopniu decyduje o przekazaniu ciepła. Spoiście elementy o większych wymiarach wymagają dłuższego czasu ogrzewania niż elementy o mniejszych wymiarach. Ten czas można bardzo łatwo określić w prostych eksperymentach i wynosi on od 1 min do 60 min, jakkolwiek jeżeli to pożądanе, może być zastosowany czas krótszy niż 1 min lub dłuższy niż 60 min.

W sposobie według wynalazku, można z powodzeniem wykorzystać znaną zasadę polegającą na tym, że po ogrzewaniu elementów i oddzieleniu ciekłej wody ciśnienie w przestrzeni ulepszenia obniża się i/lub temperaturę podwyższa tak, aby tworzyła się para, co przyspiesza dekarboksylację i ułatwia oddzielenie wody od paliwa. W czasie tego drugiego ogrzewania w zmienionych warunkach obróbka ulepszająca odbywa się nadal. Wynalazek ilustrują dwa poniższe przykłady:

Przykład I. Węgiel brunatny Victoria (australijski węgiel brunatny o wartości opałowej 12 897 kJ/kg, zawierający 53,9% wagowych wody) sprasowano pod ciśnieniem 50 MPa w tabletki o kształcie poduszczek, które posiadały największy wymiar 11,4 mm.

553,8 g tabletek ogrzewano w temperaturze 250°C przez 60 minut pod ciśnieniem 4,5 MPa. W czasie ogrzewania tabletki miały styczność z wydzieloną wodą, która pozostawała w stanie ciekłym (prężność pary wodnej w temperaturze 250°C wynosi około 4,0 MPa). Wydzieloną wodę usunięto.

Następnie tabletki ogrzewano przez 60 minut w temperaturze 360°C pod ciśnieniem 4,0 MPa. W czasie tej obróbki cała obecna woda i cała tworząca się wydzielona woda była w stanie pary (ciśnienie pary wodnej w temperaturze 360°C wynosi około 19 MPa).

W obydwu tych postępowaniach tabletki pozostały nienaruszone, nastąpił natomiast znaczny ich skurcz. Po obróbce objętość tabletek wynosiła zaledwie 37% ich objętości wyjściowej. Największy wymiar tabletki wynosił obecnie 8,2 mm.

Można zatem stwierdzić, że nastąpiło ulepszenie paliwa ze względu na jego transport (paliwo zajmowało znacznie mniej miejsca). Nastąpiło również ulepszenie produktu pod względem właściwości opałowych, gdyż wartość opałowa paliwa po obróbce wynosiła 31 844 kJ/kg (a więc była ponad dwukrotnie wyższa od wartości wyjściowej). Bilans materiałowy w tym doświadczeniu można wyliczyć następująco:

Wyjściowe tabletki zawierały 256 g suchego węgla i 298 g wody. Po zakończeniu obróbki pozostało 207,3 g produktu końcowego, wydzielilo się 17,75 litra gazu (głównie CO₂), co odpowiada zużyciu około 35 g, czyli 13,5% suchego węgla w materiale wyjściowym, a około 5,5% suchego węgla w materiale wyjściowym przekształciło się w smołę. Wobec tego produkt końcowy zawierał o 19% wagowych suchego węgla mniej niż materiał wyjściowy.

Na podstawie bilansu materiałowego można przeprowadzić następujący bilans energetyczny: 553,8 g materiału wyjściowego miało wartość kaloryczną $553,8 \times 12897 \text{ J} = 7142 \text{ kJ}$ 207,3 g produktu końcowego miało wartość kaloryczną $207,3 \times 31844 \text{ J} = 6601 \text{ kJ}$.

Wobec tego produkt końcowy w dalszym ciągu posiadał 92,1% wartości kalorycznej materiału wyjściowego, mimo iż został zagęszczony do 37% wyjściowej objętości i 37,4% wyjściowej wagi. Wyniki te dowodzą niezbicie, że nastąpiło poważne ulepszenie paliwa. Zawartość wody w tabletkach wynosiła około 1% wag.

W celu zorientowania się, jaką wytrzymałość posiadały tabletki na różnych etapach, oznaczono obciążenia, przy których rozpoczynał się rozpad tabletki pod prasą:

- wytrzymałość wyjściowa tabletek przed obróbką wynosiła 4,0 N,
- wytrzymałość tabletek po obróbce w 250°C wynosiła 7,6 N,

oraz

- wytrzymałość tabletek po obróbce w 360°C wynosiła 29,8 N.

Wyniki te wyraźnie dowodzą, że wytrzymałość tabletek w wyniku obróbki ulepszającej znacznie wzrasta, co może okazać się bardzo korzystne przy dalszej przeróbce. Należy zaznaczyć, że wytrzymałość brył samego węgla brunatnego (nie poddanego obróbce) wynosiła 4,2 N.

W celu uzyskania informacji o pyleniu się węgla brunatnego poddanego obróbce, przeprowadzono z tabletkami test zrzutu według zmodyfikowanej normy ASTM D 440. W teście tym najpierw elementy zrzucano szereg razy w określonych warunkach, a następnie oznaczano procentowość/wag/ frakcji małych cząstek.

W przypadku obróbki polegającej na ogrzewaniu tylko w temperaturze 250°C, 33% wagowych tabletek rozpadło się na cząstki poniżej 2 mm; po dodatkowym ogrzewaniu w temperaturze 360°C na cząstki o tej wielkości rozpadło się jedynie 6,3% tabletek. W przypadku brył węgla brunatnego o zbliżonych wymiarach poddanych suszeniu termicznemu, 84,0% wagowych produktu rozpadło się na cząstki poniżej 2 mm. Wyniki te wyraźnie dowodzą, że ulepszanie nastąpiło również ze względu na pylenie i transport.

Przykład II. Węgiel brunatny Morwell (australijski węgiel brunatny o wartości opałowej 10 894 kJ/kg, zawierający 61,2% wagowych wody) sprasowano, pod ciśnieniem 50 MPa, na jednorodne tabletki o takich samych wymiarach jak w przykładzie I. Następnie tabletki ogrzewano przez 1 minutę w temperaturze 340°C pod ciśnieniem 15,6 MPa (prężność pary wodnej w temperaturze 340°C wynosi około 14,9 MPa) w obecności części wilgoci nieodłącznej.

W czasie tej obróbki nastąpił skurcz o 40%. Równocześnie stracono około 12% węgla w przeliczeniu na suchą masę. Produkt końcowy posiadał wartość opałową 20 782 kJ/kg i zawierał 34,6% wagowych wody. I w tym przypadku można twierdzić, że nastąpiło ulepszenie, gdyż objętość uległa zmniejszeniu o 40%, a wartość opałowa zwiększyła się ponad dwukrotnie. Należy zauważyć, że węgiel brunatny zawiera jeszcze znaczną ilość wody i może być w dalszym ciągu ulepszany.

W próbie zrzutu 1,9% wagowych tabletek poddanych obróbce rozpadło się na frakcję o wielkości cząstek poniżej 1,18 mm, natomiast bryły węgla brunatnego (o wielkości 7,5–12 mm) rozpadły się na frakcję o cząstkach poniżej 1,18 mm w ilości 6,9% wagowych.

Z powyższych danych wynika, że nawet przy bardzo krótkotrwałej obróbce ulepszającej uzyskuje się znaczny wzrost wytrzymałości tabletek i zmniejszenie zawartości wody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania brykietów poprzez ogrzewanie niskowartościowego rozdrobnionego paliwa takiego jak węgiel brunatny, torf, lignit, drewno oraz odpady zawierające węgiel o wielkości cząstek poniżej 25 mm, pod ciśnieniem wyższym od prężności pary wody w temperaturze prowadzenia procesu, z n a m i e n n y t y m, że rozdrobnione cząstki paliwa zawierające 10–90% wagowych wody w przeliczeniu na cząstki kształtujące się

w spoiste elementy o największych wymiarach w granicach 10–150 mm pod ciśnieniem w granicach 1–250 MPa a następnie spoiste elementy ogrzewa się w temperaturze 150°C–375°C i pod ciśnieniem zapewniającym obecność wody ciekłej i oddziela się wodę z ogrzanych spoistych elementów.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że elementy formuje się przez wytłaczanie, brykietowanie, prasowanie lub zagęszczanie.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przed formowaniem elementów do rozdrobnionego materiału dodaje się spoiwo.