

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

143 740

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 85 01 09 /P.251489/

Pierwszeństwo: 84 01 09
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 85 11 05

Opis patentowy opublikowano: 88 06 30



Int. Cl.⁴ B03D 1/02

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Dow Chemical Company,
Midland /Stany Zjednoczone Ameryki/

SPOSÓB ODWADNIANIA KONCENTRATÓW WĘGLA

Przedmiotem wynalazku jest sposób odwadniania koncentratów węgla.

Wydobywanie, przetwarzanie, oczyszczanie itp. naturalnie występujących minerałów zwykle obejmuje jedną lub więcej operacji przetwarzania lub obróbki, w których drobne cząstki interesującego minerału są zawieszane lub dyspergowane w ciągłym ośrodku wodnym i w których w razie potrzeby wydziela się cząstki tego minerału z wodnego ośrodka. Często w takich operacjach pożądaną jest również zmniejszenie zawartości resztkowej wilgoci w tak odzyskanym materiale mineralnym do tak niskiej wartości jak to jest praktycznie możliwe. W zakładach przetwórstwa węgla, wydobyty węgiel miele się i przemywa w celu usunięcia z niego siarki i skały płonnej. W obiegu miazgu węglowego takich urządzeń odzyskuje się drobny węgiel o wielkości na przykład 9,5x0,6 mm, mniejszej niż 0,6 mm i/lub mniejszej niż 0,15 mm i odwadnia się stosując różne urządzenia filtracyjne i/lub suszące. Często stosuje się próżniowe aparaty filtracyjne do odwadniania węgla o wielkości cząstek 28 x 0 mesh w takich urządzeniach do przetwarzania węgla. Takie aparaty mogą tylko zmniejszyć zawartość wilgoci w placku filtracyjnym miazgu węglowego do poziomu 25-30% wagowych w stosunku do całkowitej zawartości wilgoci w placku filtracyjnym węgla. Odwadniarki odśrodkowe różnych typów również stosuje się w obiegach miazgu węglowego urządzeń przetwórczych węgla do odwadniania węgla w zakresie wielkości do i włącznie z 9,5 mm x 0,6 mm /3/8" x 28 mesh/. Takie odwadniarki są zwykle stosowane w połączeniu z sitami odwadniającymi umieszczonymi bezpośrednio od strony przeciwnoprądowej odwadniarek w operacjach odwadniania. Najniższa zawartość wilgoci, którą można uzyskać za pomocą takich odwadniarek jest praktycznie zależna od różnych czynników, włącznie z wielkością cząstek węgla poddawanych odwadnianiu. Na ogół takie odwadniarki odśrodkowe mogą odwadniać węgiel o wielkości cząstek mniejszej niż 0,15 mm /100 x 0 mesh/ do poziomu wilgotności 20-24% wagowych w stosunku do całkowitej wagi, węgiel o wielkości cząstek mniejszej niż 0,6 mm /28 x 0 mesh/ do poziomu wilgotności 8-10% wagowych w stosunku do całkowitej wagi i węgiel o wielkości cząstek od 9,5 mm x 0,6 mm /3/8" x 28 mesh/ do poziomu wilgotności 6-8% wagowych w stosunku do całkowitej wagi.

Wiadomo, że można stosować różne środki chemiczne, na przykład środki powierzchniowo czynne w połączeniu z wymienionymi powyżej urządzeniami odwadniającymi, które na przykład dodaje się do zawiesiny węgla przed filtracją lub stosuje się do wilgotnego złoża cząstek węgla po przesianiu i przed wprowadzeniem do odwadniarki odśrodkowej, aby pomóc lub umożliwić osiągnięcie zmniejszonej zawartości wilgotności resztkowej w takich urządzeniach odwadniających. Główną grupę środków powierzchniowo czynnych stosowanych jako środki odwadniające stanowią sulfobursztyniany opisane w książce "Fine Coal Processing", Surendra K. Mishra i Richard R. Klimpel, Noyes Publications, USA, str. 253-254. Środki te charakteryzuje jednak nadmierne pienienie w procesie, nadmierna skłonność do gromadzenia się w wodzie obiegowej, pociągająca za sobą potrzebę stosowania dodatkowej obróbki i/lub urządzeń do usuwania środków powierzchniowo czynnych, niezgodność z innymi typami dodatków takich jak flokulanty, pomocnicze materiały filtracyjne i inne, które są zwykle stosowane w operacjach przetwarzania i odzyskiwania węgla.

W świetle powyższych informacji pożądane jest opracowanie ulepszanego sposobu odwadniania koncentratów węgla pozbawionego podanych powyżej problemów występujących w innych znanych procesach.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że niektóre niejonowe środki powierzchniowo czynne oparte na kopolimerach blokowych tlenku etylenu i tlenku butylenu, o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej i wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym x jest liczbą całkowitą od 2 do 10, y jest liczbą całkowitą od 1 do 10 i R oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alifatyczną zawierającą 1 do 16 atomów węgla, są szczególnie skuteczne jako niskopieniące pomocnicze środki odwadniające do koncentratów węgla.

Sposób według wynalazku odwadniania koncentratów węgla polega na obróbce zawiesiny lub dyspersji drobnych cząstek węgla na przykład przesianiu i wysuszeniu lub filtracji w celu usunięcia zasadniczej porcji ciągłego wodnego ośrodka w obecności niejonowego środka powierzchniowo czynnego o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym x , y i R mają wyżej podane znaczenie jako pomocniczego środka odwadniającego.

Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny, ponieważ zastosowane środki powierzchniowo czynne o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, oprócz własności niskopieniących wykazują również zasadniczo zmniejszoną zdolność tworzenia lub gromadzenia się w wodzie obiegowej. Takie środki powierzchniowo czynne są szczególnie dogodne do stosowania w urządzeniach przetwórczych węgla, które nie są zaopatrzone w możliwości obróbki wody obiegowej w celu usuwania z niej nadmiaru środka powierzchniowo czynnego.

Korzystnie stosuje się środek powierzchniowo czynny o wartości równowagi hydrofilowo-lipofilowej /HLB/ w granicach od 2 do 8. W tych przypadkach, gdy grupa R w związku o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku zawiera 1 do 5 atomów węgla, korzystne jest aby liczba całkowita y wynosiła 2 do 5. Alternatywnie, gdy R zawiera 8 do 16 atomów węgla, korzystne jest aby y było liczbą całkowitą 1 do 6 a x było liczbą całkowitą 5 do 10.

Stosowanie takiego środka powierzchniowo czynnego ma tę zaletę, że jego niskie pienienie się wystarcza do zmniejszenia lub wyeliminowania problemów kawitacji pompy i tworzenia się piany, które mogą wystąpić, gdy w procesie stosuje się środek powierzchniowo czynny mający większą skłonność do pienienia. Ponadto te środki powierzchniowo czynne są szczególnie skuteczne w określeniu ich sprawności odwadniania i są korzystne ze względu na zmniejszoną skłonność do gromadzenia się w wodnych strumieniach obiegowych instalacji. Oprócz tego niejonowy charakter środków powierzchniowo czynnych jest także praktyczną zaletą ponieważ te środki nie kolidują, to jest nie są niezgodne z anionowymi lub kationowymi środkami takimi jak flokulanty, pomocnicze środki filtracyjne i inne, które mogą być również stosowane w tym samym etapie ogólnego procesu odzyskiwania węgla.

W praktyce wskazany środek powierzchniowo czynny można wprowadzać do koncentratu węgla w dowolny pożądaný lub dogodny w tych warunkach sposób, w takim czasie, aby środek powierzchniowo czynny pozostawał w kontakcie z rozdrobnionym materiałem podczas co najmniej części obróbki odwadniającej. Tak więc na przykład środek powierzchniowo czynny można dodawać do wodnej zawiesiny lub dyspersji węgla przed jej odwadnianiem. Rzeczywiście taki sposób stosowania jest korzystny w przypadku, gdy odwadnia się ekstremalnie małe cząstki, na przykład mniejsze niż 0,6 mm stosując próżniowe aparaty filtracyjne.

Alternatywnie rozcieńczony wodny roztwór tego środka powierzchniowo czynnego, na przykład zawierający 2 do 5 procent wagowych środka powierzchniowo czynnego w stosunku do całkowitej wagi można wprowadzać oddzielnie, na przykład opryskując wilgotne złożo cząstek węgla w trakcie operacji odwadniania. Ta technika jest korzystna w tych przypadkach, gdy urządzenia odwadniające zawiera sito odwadniające, za którym znajduje się odwadniarka odśrodkowa. W takich przypadkach korzystne jest opryskiwanie wodnym roztworem wskazanego środka powierzchniowo czynnego wilgotnego złoża cząsteczek w pobliżu wylotowego końca sita odwadniającego aparatu i przed odwadniarką odśrodkową.

Ilość środka powierzchniowo czynnego stosowana w procesie według wynalazku nie jest szczególnie krytyczna dopóki skutecznie ułatwia lub zwiększa odwodnienie koncentratu węgla. Środek powierzchniowo czynny, stosuje się w ilości wystarczającej aby obniżenie poziomu wilgotności w stosunku do poziomu wilgotności uzyskanego w takiej samej operacji odwadniania bez użycia niejonowego środka powierzchniowo czynnego, można było zmierzyć. W praktyce rzeczywista wielkość odwodnienia w danym przypadku będzie zależna od różnych czynników takich jak na przykład właściwości powierzchni i wielkość cząstek węgla poddawanych przetwarzaniu, stosowane urządzenie odwadniające, warunki i szybkość działania instalacji i podobne. Na przykład odwadnianie koncentratu węgla o ekstremalnie drobnych cząstkach, na przykład mniejszych niż 0,6 mm bez użycia środka powierzchniowo czynnego kończy się zwykle na wilgotnym złożu minerału zawierającym co najmniej 8, a często co najmniej 20% wagowych wody w stosunku do całkowitej wagi, w zależności od stosowanego typu urządzenia odwadniającego. W takiej operacji odwadniania bardzo drobnych cząstek zwykle korzystne jest stosowanie środka powierzchniowo czynnego w ilości wystarczającej do zmniejszenia końcowej wilgotności złoża o co najmniej 2, korzystnie 3, a szczególnie korzystnie 4% wagowe w stosunku do całkowitej wagi. Z drugiej strony odwadnianie koncentratów węgla w zakresie wielkości cząstek 9,5 mm x 0,6 mm poprzez przesianie i odwadnianie odśrodkowe bez użycia środka powierzchniowo czynnego pozwala uzyskać zawartość resztkowej wilgotności co najmniej 6% wagowych w stosunku do całkowitej wagi. W tej ostatniej operacji odwadniania zwykle korzystne jest stosowanie związku powierzchniowo czynnego o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku w ilości wystarczającej do obniżenia poziomu wilgotności końcowego złoża minerału o co najmniej 1, korzystnie co najmniej 2% wagowe wody w stosunku do całkowitej wagi.

Na ogół stosowanie wskazanych środków powierzchniowo czynnych w ilości od 25 do 1500 części wagowych na milion części wagowych substancji mineralnych jest wystarczające do osiągnięcia żądanych wyników odwadniania. W operacji odwadniania, w których stosuje się próżniowe aparaty filtracyjne zwykle korzystne jest stosowanie środka powierzchniowo czynnego w ilości od 200 do 1500 części wagowych na milion części wagowych substancji mineralnych. Gdy stosuje się odwadniarkę odśrodkową, korzystnie stosuje się środek powierzchniowo czynny w ilości od 25 do 1000 części wagowych na milion części wagowych substancji mineralnych.

Ogromną korzyścią wynikającą ze stosowania środków powierzchniowo czynnych o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku jest fakt, że są one niskopieniące. Praktycznie to niskie pienienie można oznaczyć przez rozpuszczenie 0,1% obj. aktywnego środka powierzchniowo czynnego w 250 ml wody w temperaturze otoczenia, na przykład 23°C, mieszanie uzyskanego roztworu z małą szybkością w mieszarce do spienienia, bezpośrednio po tym wylanie spienionego roztworu do 500 ml wyskalowanego cylindra o średnicy wewnętrznej 4,5 cm i zmierzenie wysokości utworzonej piany. Zmierzone w podany powyżej sposób niejonowe środki powierzchniowo czynne stosowane w sposobie według wynalazku wykazują początkową wysokość piany mniejszą niż 10 cm, korzystnie mniejszą niż 5 cm.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania, w których wszystkie części i procenty są wagowe, jeżeli nie podano inaczej.

Przykłady I, II i III. Próbkę płacka filtracyjnego węgla otrzymaną z obiegu miazgu węglowego o wielkości cząstek mniejszej niż 0,6 mm w przemysłowej instalacji przetwórstwa węgla podzielono na 200 g próbki i każdą próbkę zmieszano z 450 ml wody otrzymując 31% zawiesinę substancji stałej. Każdą zawiesinę mieszano do otrzymania jednorodnej mieszaniny i dodano środek powierzchniowo czynny w postaci 1% roztworu wodnego w ilości podanej w Tablicy I.

Sito filtracyjne o oczkach 0,42 x 0,25 mm /40 x 60 mesh/ z siatki drucianej o znanej masie zanurzono następnie w każdej zawiesinie i stosowano zasysanie przez sito około 61 Pa rtęci. Po upływie 18 sekund sito wyjęto z zawiesiny i suszono na powietrzu przez 3 minuty. Następnie sito zawierające placek filtracyjny zważono /i odjęto wagę samego sita filtracyjnego otrzymując wagę na mokro/ i wysuszono w piecu przez noc w temperaturze 65,5°C. Po ochłodzeniu sito zawierające placek filtracyjny zważono ponownie /i odjęto znowu wagę samego sita filtracyjnego otrzymując wagę na sucho/ i w następujący sposób obliczono procentową zawartość wilgoci po filtracji i przed wysuszeniem:

$$\% \text{ wilgoci} = \frac{\text{waga na mokro} - \text{waga na sucho}}{\text{waga na mokro}} \times 100\%$$

Stosowany w Przykładzie I środek powierzchniowo czynny A stanowi kopolimer blokowy tlenu etylenu /EO/ i tlenu butylenu /BO/ zakończony grupami alkoholu tridecyłowego, zawierający średnio 7,5 jednostek EO i średnio 1,8 jednostek BO w cząsteczce. Stosowany w Przykładzie II środek powierzchniowo czynny B stanowi kopolimer blokowy EO i BO zakończony grupami alkoholu tridecyłowego zawierający średnio 7,5 jednostek EO i 3,6 jednostek BO w cząsteczce. Stosowany w Przykładzie III środek powierzchniowo czynny C stanowi kopolimer blokowy EO i BO zakończony grupami alkoholu etylowego zawierający średnio 3,2 jednostki EO i 9,0 jednostek BO w cząsteczce.

Wyniki przeprowadzonych prób zestawiono w Tablicy I. Dla porównania podano wyniki prób przeprowadzonych w takich samych warunkach z zastosowaniem anionowego środka powierzchniowo-czynnego, to jest bis-/2-etyloheksylo/sulfosukcynianu sodu, który jest szeroko rozpowszechniony jako pomocniczy środek odwadniający w przemyśle przetwórstwa żelaza i miedzi. Wyniki osiągnięte przy zastosowaniu środków powierzchniowo czynnych A, B i C są porównywalne z wynikami uzyskanymi przy użyciu bis-/2-etyloheksylo/sulfosukcynianu sodu.

Tablica I

Przykład	Środek powierzchniowo czynny	Nr serii	Stężenie środka pow. czynnego ppm	% wilgoci pozostałej /% wagowy/	Różnica w % wilgoci w stos. do próby pustej /% wagowy/
1	2	3	4	5	6
I	A	pusta ^x	0	27,5	—
	A	1.1	250	24,6	-2,9
	A	1.2	500	23,4	-4,1
	A	1.3	1000	21,5	-6,0
II	B	pusta ^x	0	24,7	—
	B	2.1	250	23,2	-1,5
	B	2.2	500	21,7	-3,0
	B	2.3	1000	22,7	-2,0
	B	2.4	1500	21,4	-3,3

Tablica I c.d.

1	2	3	4	5	6
III	C	pusta ^x	0	24,1	—
	C	3.1	250	21,7	-2,4
	C	3.2	500	21,1	-3,0
	C	3.3	1000	20,6	-3,5
	C	3.4	1500	19,6	-4,2
Próba porównawcza	bis-/2-etyloheksylo/sulfosukcynian sodu	pusta ^x	0	25,0	—
	bis-/2-etyloheksylo/sulfosukcynian sodu	CX.1 ^x	250	23,6	-1,4
	bis-/2-etyloheksylo/sulfosukcynian sodu	CX.2 ^x	500	23,2	-1,8
	bis-/2-etyloheksylo/sulfosukcynian sodu	CX.3 ^x	1000	22,9	-2,1
	bis-/2-etyloheksylo/sulfosukcynian sodu	CX.4 ^x	1500	21,4	-3,6

^x Przykład nie ilustruje sposobu według wynalazku

Przykłady IV, V i VI. W tych Przykładach oznaczono względną skłonność do pienienia w temperaturze otoczenia dla środków powierzchniowo czynnych A, B i C opisanych w Przykładach I-III i dla bis-/2-etyloheksylo/sulfosukcynianu sodu. Próby przeprowadzono w sposób opisany w części ogólnej opisu. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tablicy II. Ponadto w Tablicy tej podano również skłonność do pienienia w niższej temperaturze, przykładowo w temperaturze 6°C. Dla tych ostatnich wyników stosowano taką samą procedurę jak dla powyższych, z tym że próbę prowadzono w temperaturze 6°C zamiast w 23°C.

Tablica II

Przykład nr	Środek powierzchniowo czynny	Wysokość piany w cm w 23°C	Wysokość piany w cm w 6°C
IV	A	4,5	27,0
V	B	1,0	1,0
VI	C	1,0	1,0
Próba porównawcza ^x	bis-/2-etyloheksylo/-sulfosukcynian sodu	35,0	33

^x Przykład nie ilustruje wynalazku

Przykłady VII i VIII. W tych przykładach stosowano środki powierzchniowo czynne A i B opisane w Przykładach I i II w różnych ilościach w obszarach oceny w instalacji przetwórczej węgla. W tych ocenach środki powierzchniowo czynne stosowano jako rozcieńczone wodne roztwory, opryskując takimi roztworami wilgotne złożę cząstek węgla w pobliżu wylotowego końca sita odwadniającego tuż przed wejściem do odwadniarki odśrodkowej.

Próbki odwodnionego węgla opuszczające odwadniarkę odśrodkową zebrano i oznaczono poziom wilgotności tych próbek w sposób opisany w Przykładach I-III.

W Przykładzie VII cząstki węgla były mniejsze niż 0,15 mm w zakresie wielkości 100 x 0 mesh. W Przykładzie VIII cząstki węgla były w zakresie wielkości 9,5 mm x 0,6 mm /3/8" x 28 mesh/.

Wyniki oceny przedstawiono w Tabelcy III.

Tablica III

Przykład	Nr serii	Środek powierzchniowo czynny Typ stężenie kg/2000 kg węgla	Zawartość wilgoci /% wagowy/	Zmniejszenie wilgotności /% wagowy/
VII ^{xx}	pusta ^x	- 0	22,6	—
	7,1	B 0,3	19,4	-3,2
	7,2	B 0,6	17,3	-5,3
	7,3	B 0,8	16,4	-6,2
VIII ^{xxx}	pusta ^x	A 0	6,9	—
	8,1	A 0,02	6,5	-0,4
	8,2	A 0,04	5,7	-1,2
	8,3	A 0,11	5,1	-1,8
	8,4	A 0,19	4,2	-2,7

^x Przykład nie ilustruje wynalazku

^{xx} 100 x 0 mesh węgiel

^{xxx} węgiel 3/8" x 28 mesh

Przykład IX. Ilość 5% roztworu środka powierzchniowo czynnego konieczną do osiągnięcia dawki podanej poniżej zmieszano ze 100 ml 67% zawiesiny tlenku glinu o pH 13,6. Następnie zawiesinę wylano do 10 cm lejka Buchnera z wkładką z papieru Whitmana nr 4, który połączono z 250 ml kolbą ssawkową aparatu filtracyjnego. Do filtra stosowano próżnię 68 Pa Hg przez 30 sekund. Oznaczono zawartość wilgoci w placku filtracyjnym w sposób opisany w Przykładach I-III. Wyniki prób przedstawiono w Tabelcy IV.

Powyższy sposób powtórzono stosując bis-/2-etyloheksylo/sulfosukcynian sodu dla porównania. Po dodaniu niejonowego środka powierzchniowo czynnego do zawiesiny tlenku glinu o pH 13,6, zawiesina zżelowała i woda w niej pozostała.

Tablica IV

Przykład	Środek powierzchniowo czynny	Nr serii	Stęż. środka powierzchniowego /ppt/ ^x	% wilgoci pozostałej /% wagowy/	Różnica w % wilgoci w stos. do próby pustej /% wagowy/
IX	B	pusta ^x	0	13,9	—
	B	9.1	0,8	10,3	-3,9
	B	9.2	1,6	10,7	-3,2
	B	9.3	3.2	9,7	-4,2
	B	9.4	6.4	9.4	-4,5

^x Przykład nie ilustruje wynalazku

^{xx} ppt = funty na tonę /kg/2000 kg/ stałego tlenku glinu

Obecny wynalazek opisano i zilustrowano w odniesieniu do szczególnych przykładów. Jednakże podane przykłady nie ograniczają zakresu wynalazku.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób odwadniania koncentratów węgla, w którym wodną zawiesinę lub dyspersję drobnych cząstek węgla poddaje się obróbce w celu usunięcia zasadniczej części ciągłej fazy ośrodka wodnego, w obecności środków powierzchniowo czynnych, z n a m i e n n y t y m, że jako pomocniczy środek odwadniający stosuje się niejonowy środek powierzchniowo czynny o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym x jest liczbą całkowitą od 2 do 10, y jest liczbą całkowitą od 1 do 10 i R oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alifatyczną zawierającą 1 do 16 atomów węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się niejonowy środek powierzchniowo czynny o wartości HLB w zakresie od 2 do 8 włącznie.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się niejonowy środek powierzchniowo czynny o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym y jest liczbą całkowitą 1 do 6, x jest liczbą całkowitą 5 do 10 i R zawiera 8 do 16 atomów węgla.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się niejonowy środek powierzchniowo czynny o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym x oznacza liczbę całkowitą 2 do 5, y oznacza liczbę całkowitą 5 do 10 i R zawiera 1 do 5 atomów węgla.

