

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENT SCHRIFT 140 708

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	140 708	(44)	26.03.80	Int. Cl. ³ 3(51) B 03 B 1/00 C 10 L 9/00
(21)	AP B 03 B / 203 338	(22)	20.01.78	
(31)	761,307 764,390	(32)	21.01.77 31.01.77	(33) US

(71) siehe (73)
(72) Kindig, James K.; Turner, Ronald L., US
(73) Hazen Research, Inc., Golden, US
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Veredlung von Kohle

(57) Bei diesem Verfahren wird Rohkohle mit einer metallhaltigen Verbindung behandelt, um die magnetische Aufnahmefähigkeit gewisser in der Rohkohle enthaltener Verunreinigungen zu erhöhen, wodurch ihre Entfernung mittels Magnetscheiden ermöglicht wird, wobei ein Vorbehandlungsschritt durchgeführt wird, welcher darin besteht, daß die Kohle wenigstens auf eine derartige Temperatur über wenigstens einen derartigen Zeitraum erhitzt wird, daß ein Zeit-Temperatur-Verhältnis von

$$D \geq K \left[\frac{50}{T-90} \right]^3$$

erreicht bzw. überschritten wird, wobei D die Zeit in Stunden und T die Temperatur in Grad Celsius darstellen und wobei K vorzugsweise wenigstens 0,5 und vorzugsweise wenigstens 25 ist. Die Erfindung kann überall da angewandt werden, wo die Kohle einen ausreichenden Zerkleinerungsgrad aufweist, um aus den Kohlepartikeln Pyritpartikel freiwerden zu lassen.



203338 -4-

Berlin, den 10. 7. 1978
GZ 52 702 18

Verfahren zur Veredlung von Kohle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Veredlung von Rohkohle durch Entfernen gewisser Verunreinigungen aus derselben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist das Entfernen von Pyrit und anderen Verunreinigungen aus Rohkohle durch ein magnetisches Verfahren bekannt, jedoch hängt der Erfolg des Verfahrens von einem wirksamen Verfahren zur selektiven Erhöhung der magnetischen Aufnahmefähigkeit der Pyrit- bzw. Fremdstoffpartikel vor der Magnetscheidung ab. Während Kohlepartikel allein leicht diamagnetisch sind, weisen Pyrit und viele andere mineralische Verunreinigungen schwach paramagnetische Eigenschaften auf; allerdings reichte ihr Paramagnetismus noch nicht aus, um ein Abscheiden aus der Kohle ökonomisch zu beeinträchtigen. Jedoch ist eine effektive Reduktion von Kohle dann möglich, wenn die magnetische Aufnahmefähigkeit des Pyrits bzw. anderer Verunreinigungen erhöht wird. Schätzungen haben ergeben, daß durch die Umwandlung von weniger als 0,1 % des Pyrits in pyrithaltiger Kohle zu ferromagnetischen Eisenverbindungen eine ausreichende Erhöhung der magnetischen Aufnahmefähigkeit erzielt wird.

Die USA-PS 3 938 966 offenbart ein Verfahren zur Kohleveredlung, bei dem die Rohkohle mit im wesentlichen unzersetztem

Berlin, den 10. 7. 1978
GZ 52 702 18

- 2 - 203338

Eisenkarbonyl zur Reaktion gebracht wird, welches letztere die wahrnehmbare magnetische Aufnahmefähigkeit gewisser Verunreinigungs-komponenten in der Rohkohle verändert, wodurch deren Entfernen mittels Niederleistungsmagnetscheidern ermöglicht wird. Dieses Verfahren stellt einen beachtenswerten Fortschritt der Technik dar, da die Behandlung einiger Kohlearten nach dem genannten Verfahren solche Verunreinigungen wie Pyrit, das hauptsächlich für Schwefeldioxid-Ver-schmutzungsprobleme verantwortlich ist, im wesentlichen ent-fernen kann. Obgleich jedoch einige Kohlearten durch diese Behandlung eine wesentlich höhere magnetische Aufnahmefähig-keit erhalten, sprechen andere nicht so sehr darauf an.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Verbesserung des Verfahrens nach dem Stand der Technik.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Dies wird erfindungsgemäß durch eine Vorbehandlung der Kohle erreicht, bei welcher die Kohle auf mindestens eine derarti-ge Temperatur über mindestens einen derartigen Zeitraum er-hitzt wird, daß ein Zeit-Temperatur-Verhältnis von

$$D \geq K \left[\frac{50}{T-90} \right]^3$$

erreicht bzw. überschritten wird, wobei D die Zeit in Stun-den und T die Temperatur in Grad Celsius darstellen, und wobei die Temperatur nicht weniger als 95 °C und K minde-stens ca. 0,5 beträgt.

Berlin, den 10. 7. 1978
GZ 52 702 18

- 3 - 203338

Das erfindungsgemäße Verfahren kann für Kohlesorten allgemeiner Herkunft angewendet werden, so lange die Kohle eine oder mehrere Verunreinigungen enthält, die auf die Metallbehandlung ansprechen. Bei dem grundlegenden Verfahren wird eine Metallbehandlung zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität einer Verunreinigung angewandt. Durch die selektive Verstärkung dieser Eigenschaft der Verunreinigung kann, wobei aber die Kohle selbst nicht beeinträchtigt wird, eine Magnetscheidung in herkömmlicher Form zur Entfernung der Verunreinigung von der Kohle durchgeführt werden. Die Kohle bleibt dann in einem reineren Zustand zurück, wodurch sie für die Verbrennung besser geeignet wird.

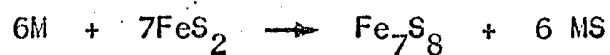
Die hier verwendete Formulierung "Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität" eines Teilchens oder einer Verunreinigung wird anhand der folgenden Erläuterung definiert. Jede Verbindung eines beliebigen Typs hat eine speziell definierte magnetische Suszeptibilität, unter der die Gesamtanziehung der Verbindung durch eine magnetische Kraft zu verstehen ist. Durch eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften wird die magnetische Suszeptibilität verändert. Durch die Metallbehandlung im basischen Verfahren werden die Oberflächeneigenschaften einer Verunreinigung zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität der Verunreinigung verändert. Es dürfte klar

sein, daß die magnetische Suszeptibilität des Teilchens nicht eigentlich verändert wird, sondern das Teilchen selbst, zumindest seine Oberfläche verändert wird, was zu einem Teilchen führt, das eine stärkere magnetische Suszeptibilität besitzt als die ursprüngliche Verunreinigung. Zur Vereinfachung der Beschreibung wird diese Veränderung hier als "Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität" des Teilchens oder der Verunreinigung selbst bezeichnet.

Verunreinigungen, für die das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden kann, sind diejenigen Verunreinigungen, die mit einer oder mehreren der anschließend beschriebenen Metallverbindungen zur Bildung eines Produktes reagieren können, das eine erhöhte magnetische Suszeptibilität besitzt. Zu Beispielen derartiger Verunreinigungen sind Pyrit, aschebildende Mineralien wie Ton und Schieferarten und verschiedene Sulfate, beispielsweise Calciumsulfat und Eisensulfat zu zählen. Zum Zwecke der Erläuterung bezieht sich die anschließende Beschreibung auf Pyrit, was aber nicht so zu verstehen ist, daß andere geeignete Verunreinigungen nicht in ähnlicher Weise behandelt werden könnten.

Zahlreiche metallhaltige Verbindungen sind zur Verleihung dieser magnetischen Suszeptibilität geeignet. Man nimmt an, daß mehrere unterschiedliche Mechanismen bei der sogenannten "Behandlung" und/oder "Reaktion" zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität beteiligt sind, und zwar je nach der metallhaltigen Verbindung oder den betreffenden Verbindungen und den angewandten Reaktionsbedingungen. Einige metallhaltige Verbindungen, bei denen die Metalle stärker magnetisch sind als die Verunreinigungen, vor allem Eisen, überziehen unter bestimmten Umständen die Verunreinigung mit dem Metall und erhöhen dadurch die magnetische Suszeptibilität der Verunreinigung. Einige metallhaltige Verbindungen greifen den Pyrit an, indem sie sich mit einem Teil des Pyrit-Schwe-

fels verbinden und ein Eisensulfid bilden, das stärker magnetisch als Pyrit ist. Dieser Mechanismus kann durch folgendes Reaktionsschema erläutert werden:



Ähnlich können Bestandteile der Asche wie Fe_2O_3 mit einem Metall reagieren und eine stärker magnetische Verbindung bilden, wie beispielsweise nach der folgenden Reaktion:



In ähnlicher Form stellen die US-Patentschrift 3.938.966 und die darin in bezug auf Pyrit und Eisenpentacarbonyl erläuterten Reaktionsmechanismen Möglichkeiten zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität von Verunreinigungen dar.

Zweifelloos tragen auch andere Mechanismen zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität bei, und auch in diesem Fall sind wieder die betreffenden metallhaltigen Verbindungen oder die eingesetzte Verbindung und die Reaktionsbedingungen die ausschlaggebenden Faktoren. Es ist selbstverständlich, daß infolge der vielen beteiligten Variablen im Rahmen der hier dargelegten Offenbarungen nicht für jede und alle Verbindungen die Wahl einer bestimmten Metallverbindung zusammen mit den am besten geeigneten Reaktionsbedingungen, die für die betreffende Verbindung angewendet werden müssen, spezifiziert werden können. Die richtige Wahl wird jedoch für einen Fachmann bei minimalem Experimentieraufwand kein Problem bilden, und hier soll der Hinweis genügen, daß die hier erläuterte erfindungsgemäße Verbesserung sich auf alle diese Verbindungen bezieht.

Viele organische eisenhaltige Verbindungen besitzen die Fähigkeit zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität von Kohleverunreinigungen, so lange sich die Verbindung dazu

eignet, daß das Eisen in der Verbindung mit der Verunreinigung unter Bedingungen in Berührung gebracht werden kann, durch die eine Veränderung wenigstens eines Teiles der Oberfläche der Verunreinigung herbeigeführt werden kann. Es sind organische eisenhaltige Verbindungen geeignet, die in der Lage sind, ausreichend Dampfdruck auszuüben, wobei das Eisen als Komponente in dem Dampf vorhanden ist, daß das Eisen bei der Reaktionstemperatur in Berührung mit der Verunreinigung gebracht wird, ebenso sind andere organische eisenhaltige Verbindungen geeignet, die aufgelöst und/oder "gestäubt" und mit der Verunreinigung in Berührung gebracht werden können.

Bevorzugte Verbindungen in der Dampfdruck-Gruppe sind diejenigen, die einen Dampfdruck, wobei Eisen als Komponente in dem Dampf vorhanden ist, von wenigstens etwa 10 Millimeter Quecksilber, besser von wenigstens etwa 25 Millimeter Quecksilber und am besten von wenigstens etwa 50 Millimeter Quecksilber bei der Reaktionstemperatur ausüben können. Beispiele für Gruppierungen, die im Rahmen dieser Dampfdruckdefinition liegen, sind Ferrocen und seine Drivate und Beta-Diketonverbindungen des Eisens. Spezifische Beispiele umfassen Ferrocen, Dimethylferrocendioat, 1,1'-Ferrocendicarbonsäure, Eisen(III)-acetylacetonat und Eisen(II)-acetylacetonat.

Zu anderen organischen Verbindungen, die zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität verwendet werden können, gehören solche, die aufgelöst und mit den Verunreinigungen in Kontakt gebracht werden können. Diese Verbindungen müssen eine ausreichende Löslichkeit aufweisen, damit genügend Metall für den Kontakt mit der Oberfläche der Verunreinigung zur Verfügung steht. Die Löslichkeit sollte vorzugsweise mindestens etwa 1 Gramm pro Liter, möglichst jedoch mindestens etwa 10 Gramm pro Liter und am besten mindestens etwa 50 Gramm pro Liter bei der Einleitungstemperatur betragen. Das Lösungsmittel muß natürlich die oben genannten Fähigkeiten besitzen und darf möglichst keine Probleme infolge

Nebenreaktionen, die den Wirkungsgrad des Verfahrens herabsetzen würden, verursachen. Zu geeigneten Lösungsmitteln sind zum Beispiel Aceton, Petroläther, Naphtha, Hexan und Benzol zu zählen. Ihre Wahl ist selbstverständlich von der betreffenden Metallverbindung, die eingesetzt werden soll, abhängig.

Eine Gruppierung, die dieser Definition der Lösung entspricht, umfaßt die Carbonsäuresalze von Eisen, und zu spezifischen Beispielen gehören Eisenoctoat, Eisennaphthenat und Eisenstearat.

Verschiedene anorganische Verbindungen sind ebenfalls in der Lage, die magnetische Suszeptibilität zu erhöhen. Zu bevorzugten anorganischen Verbindungen gehören Metallcarbonyle, wie zum Beispiel Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Molybdän-, Wolfram- und Chromcarbonyle und Derivate dieser Verbindungen. Zur Verleihung dieser magnetischen Suszeptibilität wird Eisencarbonyl, vor allem Eisenpentacarbonyl, Eisendodecacarbonyl- und Eisennonacarbonyl besonders bevorzugt.

Die am besten zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität geeignete metallhaltige Verbindung ist Eisenpentacarbonyl. Das Verfahren wird so durchgeführt, daß die Rohkohle, die von Pyrit oder anderen Verunreinigungen getrennt werden soll, mit Eisencarbonyl unter solchen Bedingungen in Kontakt gebracht wird, bei denen eine unzureichende Dissoziation von Carbonyl in das Metall und Kohlenmonoxid stattfindet, so daß keine erhebliche Ablagerung von Metall auf den Kohleteilchen herbeigeführt wird. Diese Bedingungen werden von der Temperatur, der Art des Carbonyls, dem Druck, der Gaszusammensetzung usw. diktiert. Gewöhnlich wird das Carbonylgas auf eine Temperatur erhitzt, die unter den Reaktionsbedingungen unmittelbar unter seiner Zersetzungstemperatur liegt. Für das Zusammenbringen von Eisencarbonyl und

Kohle können die verschiedensten zur Verfügung stehenden Ausrüstungen eingesetzt werden, wie ein Drehrohrföfen, der als Reaktionsgefäß dient, in dem die Dämpfe des Eisencarbonyls mit dem umherwirbelnden Ofeninhalt durch ein Gas wie Stickstoff in Kontakt gebracht werden.

Wenn Carbonyl als Reaktionsmittel zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität verwendet wird, muß der Prozeß bei einer Temperatur durchgeführt werden, die unter der Temperatur liegt, bei der der vorwiegende Teil der Zersetzung des Carbonyls unter den Reaktionsbedingungen erfolgt, so daß die Möglichkeit besteht, daß das Eisen des Carbonyls mit den Pyritteilchen chemisch reagieren kann. Wenn man die Temperatur über die Zersetzungstemperatur ansteigen läßt, wird die Selektivität des Prozesses zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität einer oder mehrerer Verunreinigungen beeinträchtigt, ohne daß die Kohle dabei angegriffen wird.

Am günstigsten ist es, wenn die Behandlung mit Eisenpentacarbonyl so durchgeführt wird, daß die Kohle mit dem Carbonyl über einen Zeitraum von etwa 1/2 bis etwa 4 Stunden bei einer zwischen etwa 150 °C und etwa 200 °C liegenden Temperatur und einer Carbonylkonzentration von etwa 2 bis etwa 16 Kilogramm pro Tonne Kohle zusammengebracht wird.

Zur wirksamen Trennung des Pyrits von der Kohle sollte die Kohle zu einer solchen Feinheit zerkleinert werden, daß Pyritteilchen frei oder nahezu frei von Kohlteilchen sind. Der erforderliche Feinheitsgrad hängt von der Größenverteilung des Pyrits in der Kohle ab. Eine ausführliche Abhandlung des Themas Kohle für Kraftwerke ist in dem Aufsatz mit dem Titel "Pyrit-Größenverteilung und Kohle-Pyrit-Teilchenverbindung in Dampfkohle", US-Bureau of Mines, Untersuchungsbericht 7231 zu finden. Die Forderung der Abtrennung

von Pyrit gilt für alle physikalischen Scheidungen und ist kein besonderer Nachteil der vorliegenden Erfindung. Außerdem verlangt die moderne Technik bei kohlebeheizten Kraftwerken, daß 60 bis 90 Prozent der Kohle auf eine Siebfeinheit von -200 vor der Verbrennung zerkleinert werden.

Die Verbesserung, die dem erfindungsgemäßen Verfahren zugrunde liegt, betrifft die Vorbehandlung der Rohkohle vor dem Auslösen der Reaktion mit der metallhaltigen Verbindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders für die Entfernung von elementarem Schwefel aus der Kohle geeignet. Im allgemeinen beträgt der Anteil von elementarem Schwefel in der Rohkohle mindestens etwa 10 Teile pro Million, und oftmals liegt der Anteil über mehreren hundert Teilen pro Million.

Konzentrationen von elementarem Schwefel, die über 10 Teilen pro Million liegen, behindern die Reaktion zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität. Größere Anteile von elementarem Schwefel stellen ein größeres Hindernis dar. Es dürfte daher verständlich sein, daß jede Entfernung von elementarem Schwefel von der Durchführung der Behandlung zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität diese Behandlung verbessert. Vorzugsweise soll die Konzentration von elementarem Schwefel nach der Behandlung zu seiner Entfernung weniger als etwa 200 Teile pro Million (ppm), besser weniger als etwa 50 ppm und am besten weniger als etwa 10 ppm in bezug auf die Gesamtmasse der zu behandelnden Rohkohle betragen.

Als Vorbehandlung kann im Prinzip jeder Prozeß zur Entfernung von elementarem Schwefel aus Rohkohle angewendet werden, und Beispiele für entsprechende Prozesse sind Wärmebehandlung, Dampfbehandlung, Lösungsmittelextraktion und chemische Reaktion.

Diese Vorbehandlung besteht im wesentlichen aus dem Erhitzen

der Kohle, damit die Kohle und die Verunreinigung besser auf die Reaktion zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität ansprechen. Die Temperatur und die Erhitzungsdauer sind voneinander abhängig, und im allgemeinen erfordern höhere Temperaturen eine kürzere Zeit. Es ist allgemein ratsam, die Temperatur und die Dauer in Übereinstimmung mit folgender Gleichung zu wählen:

$$D \geq K \left(\frac{50}{T - 90} \right)^3$$

worin D die Zeit in Stunden und T die Temperatur in Grad Celsius ist und worin K vorzugsweise mindestens etwa 0,5, besser mindestens etwa 5 und am besten mindestens etwa 25 ist. Die Gleichung ist für Temperaturen unter etwa 95 °C nicht genau. Eine gewisse Verbesserung kann bei Temperaturen unter 95 °C erreicht werden, aber die erforderliche Dauer wäre dann übermäßig lang. In den Fällen, in denen die Temperatur die Verbrennungstemperatur der Kohle überschreitet, muß die Zeit zur Verhütung von Verbrennung sehr kurz sein und sollte nach Möglichkeit den Wert der Gleichung nicht wesentlich überschreiten. Außerdem müssen andere im Fachgebiet bekannte Vorsichtsmaßnahmen berücksichtigt werden.

Wenn im Rahmen der oben erläuterten Bedingungen der Zeit-Temperatur-Gleichung gearbeitet wird, dann ist es im allgemeinen am günstigsten, wenn die Vorbehandlung im Erhitzen der Kohle auf eine Temperatur von mindestens etwa 100 °C, besser auf mindestens etwa 150 °C und am besten auf eine Temperatur von mindestens etwa 170 °C besteht. Diese Wärmeverbehandlung sollte mindestens etwa 1 Stunde, und noch besser mindestens etwa 2 Stunden dauern.

Der Wärmeverbehandlung muß die Reaktion zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität nicht unmittelbar folgen. Die Kohle kann also erst auf Raumtemperatur oder auf irgendeine

andere zweckmäßige Temperatur abkühlen, bevor die Reaktion zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität vorgenommen wird.

Im allgemeinen ist es günstig, wenn die Temperatur für die Wärmeverbehandlung wenigstens etwas über der Temperatur der Reaktion zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität gehalten wird. Das ist keine unbedingt erforderliche Maßnahme, aber die Ergebnisse sind im allgemeinen besser. Es wird angenommen, daß durch die Wärmeverbehandlung der Kohle verschiedene Komponenten verflüchtigt werden, die die Reaktion zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität stören. Wenn also die Reaktion zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität bei einer über der Vorbehandlungstemperatur liegenden Temperatur durchgeführt wird, dann ist es möglich, daß weitere flüchtige Bestandteile die Reaktion zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität etwas ungünstig beeinflussen könnten.

Der Schritt der Wärmeverbehandlung kann in Gegenwart eines oder mehrerer gasförmiger Zusatzstoffe durchgeführt werden, und das ist unter vielen Bedingungen ein Vorteil. Beispiele für geeignete gasförmige Zusatzstoffe sind Stickstoff, Dampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ammoniak, Methan, Luft, Äthan, Propan, Butan und andere Kohlenwasserstoffverbindungen, die im gasförmigen Zustand bei der Vorbehandlungstemperatur vorhanden sind.

Werden diese Zusatzstoffe verwendet, dann ist es am besten, wenn sie in einer Menge von mindestens etwa 1,2 und besser von mindestens etwa 12 und am besten von mindestens etwa 120 Kubikmeter pro Stunde pro Tonne verarbeitete Kohle verwendet werden.

Ein besonders bevorzugtes Zusatzmittel ist Dampf. Die Wärmeverbehandlung mit Dampf wird möglichst in einem Temperatur-

bereich zwischen etwa 100 °C und etwa 300 °C, besser zwischen etwa 150 °C und etwa 225 °C durchgeführt. Die Vorbehandlung sollte möglichst mindestens etwa 15 Minuten lang, besser mindestens etwa 30 Minuten lang und am besten mindestens eine Stunde lang erfolgen. Die Wassermenge sollte etwa 2 % bis etwa 50 %, besser etwa 5 % bis etwa 30 % und am besten etwa 10 % bis etwa 25 % in bezug auf die Masse der behandelten Kohle betragen.

Eine besonders günstige Technik zur Durchführung des erfindungsgemäßen Vorbehandlungsverfahrens besteht im Ablauf des Prozesses, wobei die Kohle im fluidisierten Zustand vorliegt. Es sind herkömmliche Wirbelschichtapparaturen und -prozesse dafür geeignet. Durch diese Wirbelschichtbehandlung wird die gründliche Vorbehandlung der gesamten Kohle erleichtert. Andererseits kann die Kohle mit einem Lösungsmittel oder einer Kombination von Lösungsmitteln zur Entfernung von elementarem Schwefel behandelt werden.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Kohlenstofftetrachlorid, Toluol, Aceton, Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, flüssiges Ammoniak und andere Verbindungen, die zur Auflösung von elementarem Schwefel in Frage kommen. Bevorzugt werden als Lösungsmittel Kohlenstofftetrachlorid, Petroläther und heißes Toluol und anschließendes Spülen mit warmem Aceton.

Die verwendete Menge des betreffenden Lösungsmittels wird vom Löslichkeitsgrad, den der elementare Schwefel bei der Behandlungstemperatur in dem Lösungsmittel zeigt, abhängen. Im allgemeinen ist es günstig, das Lösungsmittel in einer Menge von mindestens etwa 500, besser von mindestens etwa 1000 und am besten von mindestens etwa 2000 Milliliter pro Kilogramm Kohle zu verwenden.

Auf den Schritt zur Entfernung des elementaren Schwefels muß nicht unbedingt sofort die Reaktion zur Erhöhung der

magnetischen Suszeptibilität folgen. Die Kohle kann also ohne weiteres eine beliebig lange Zeit vor der Durchführung der Reaktion zur Erhöhung der magnetischen Suszeptibilität gelagert werden.

Ausführungsbeispiele:

In allen angeführten Beispielen wurden die chemisch behandelten Kohleproben in einem Magnetscheider getrennt, um einen nicht-magnetischen reinen Kohleanteil und einen magnetischen Abfallanteil zu erhalten.

Beispiel 1:

Eine Probe von Illinois-Kohle Nr. 6 wurde trocken gesiebt und 75 Gramm des Materials mit einer Siebfeinheit von 14 x 150 wurden 12 Minuten lang bei einer Temperatur von 190 bis 195 °C geröstet und mit Eisenpentacarbonyl in einer Menge von 7,5 Kilogramm pro Tonne Kohle behandelt, wobei das Carbonyl in einer Stickstoffatmosphäre mitgeführt wurde. Ein Posten gleich beschaffener Kohle wurde durch Erhitzen auf 200 °C unter 15-minütigem Hindurchleiten von feuchter Luft durch das Reaktionsgefäß und anschließendes fünf-minütiges Hindurchleiten von trockener Luft vorbehandelt und anschließend in gleicher Weise mit Eisencarbonyl behandelt. Beide Proben wurden der Magnetscheidung unterzogen und wiesen die in Tabelle 1 angegebene Analyse auf.

Tabelle 1:

	<u>Kohle ohne Vorbehandlung</u>		<u>Vorbehandelte Kohle</u>	
	Einsatzgut	reine Kohle	Einsatzgut	reine Kohle
Asche (%)	30,4	15,5	31,4	12,2
Pyrit-Schwefel (%)	3,89	3,90	4,03	2,37
Ausbeute (%)	-	64,0	-	59,3

Beispiel 2:

Eine Probe von Illinois-Kohle wie in Beispiel 1 wurde 30 Minuten lang bei 190 bis 195 °C mit 7,5 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne Kohle, das in einer Stickstoffatmosphäre mitgeführt wurde, behandelt. Eine identische Probe wurde in gleicher Weise behandelt, jedoch wurde die Kohle 30 Minuten lang bei 190 bis 195 °C mit einem Stickstoffgas in einer Menge von 200 Kubikmeter pro Stunde pro Tonne Kohle und Wasserdampf in einer Menge von 21 Kilogramm pro Stunde pro Tonne Kohle vorbehandelt. Wie Tabelle 2 zeigt, war in der Kohle nach der Magnetscheidung eine stärkere Reduzierung der Asche und des Pyrit-Schwefels festzustellen.

Tabelle 2:

	<u>Kohle ohne Vorbehandlung</u>		<u>Vorbehandelte Kohle</u>	
	Einsatzgut	reine Kohle	Einsatzgut	reine Kohle
Asche (%)	20,2	12,2	29,4	11,2
Pyrit-Schwefel (%)	3,69	4,48	3,63	2,87
Ausbeute (%)	-	56,5	-	56,9

Beispiel 3:

Die Behandlung von 75 Gramm Lower-Freeport-Kohle mit 16 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne bei 170 °C über einen Zeitraum von einer Stunde unter einem Stickstoffstrom von 250 Milliliter pro Minute während des Erhitzens und Abkühlens führte zu einer Produktausbeute von 56,9 % mit einem Aschegehalt von 22,5 % und Pyrit-Schwefel-Gehalt von 1,85 %. Die Vorbehandlung der Lower-Freeport-Kohle mit Hitze und/oder Dampf unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen mit anschließender gleicher Carbonyl-Behandlung wie oben beschrieben, ergab stärkere Verringerungen von Asche und Pyrit-Schwefel in der reinen Kohle. Die Rohkohle hatte bei allen Proben eine Siebfeinheit von 14 x 0. Die Vorbehandlungsbedingungen

und die Analyse der reinen Kohle sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3:

Probe-Nr.	Variable Bedingungen				Ergebnisse		
	Bedingungen				reines Kohleprodukt		
	Wasser ml/min	Temp. °C	Zeit min	Dampfkonz. % Atmos.	Ausbeute Gew. %	Asche %	Pyrit-S, %
Keine Vorbehandlung	-	-	-	-	56,9	22,5	1,85
1	-	190	10	0	54,5	11,2	1,13
2	0,95	190	10	25	52,6	13,1	1,45
3	3,35	190	10	89	55,8	10,6	0,84
4	0	260	10	0	71,4	13,5	1,23
5	0,95	260	10	28	69,7	13,9	1,02
6	3,35	260	10	98	81,2	18,7	0,84
7	0	190	30	0	73,9	15,7	0,59
8	0,95	190	30	25	68,3	12,0	0,53
9	3,35	190	30	89	68,1	11,5	0,37
10	0	260	30	0	65,6	18,6	1,27
11	0,95	260	30	28	75,3	14,8	0,77
12	3,35	260	30	98	78,6	16,4	0,58
Rohkohle	-	-	-	-	-	28,1	1,76

Beispiel 4:

In Tabelle 4 ist dargestellt, welchen Einfluß die Zuführung verschiedener Gase während der Vorkonditionierbehandlung mit Dampf auf die Ergebnisse des Eisencarbonylverfahrens bei Lower-Freeport-Kohle hat. Die bei allen Tests gleichen Bedingungen umfaßten eine Charge von 75 Gramm Lower-Freeport-Kohle mit einer Siebfeinheit von 14 x 0, die 60 Minuten lang auf 200 °C erhitzt wurde (einschließlich Erhitzen und Abkühlen in 250 Millilitern N₂ pro Minute), wobei Wasserdampf

während des Versuchs in einer Menge von 0,46 Gramm pro Minute eingeleitet wurde. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, wurden während der Dampfvorbehandlung verschiedene Gase zugeführt. Die Behandlung mit Carbonyl wurde bei allen Tests eine Stunde lang bei einer Temperatur von 170 °C mit 16 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne durchgeführt.

Beispiel 5:

Sowohl mit Dampf (aus 192 Kilogramm Wasser pro Tonne Kohle gewonnen und im Laufe eines Zeitraumes von einer Stunde in eine Kohlenkammer mit 200 °C zugeführt) als auch mit Wärme (30 Minuten lang bei 130 °C durch einen N₂-Strom von 1,7 Liter pro Minute) vorbehandelte Lower-Freeport-Kohle mit einer Siebfeinheit von 14 x 0 wurde mit verschiedenen organischen eisenhaltigen Verbindungen, wie in Tabelle 5 angegeben, behandelt. Die Kohle wurde schrittweise auf die angegebenen Temperaturen erhitzt, und die Eisenverbindung, die außerhalb verdampft wurde, wurde in Form von Dampf in die Reaktionskammer eingespritzt. Das Eisen(III)-acetylacetonat wurde in Aceton aufgelöst und mit der Kohle vermischt, worauf Trocknen in einem Stickstoffstrom folgte. Die Kohle wurde anschließend schrittweise auf die Betriebstemperatur erhitzt, wobei die Temperatur langsam auf die angegebenen Werte erhöht wurde.

Beispiel 6:

Drei gleiche Proben von Pittsburgh-Kohle, Siebfeinheit 14 x 0, die 17,9 % Asche und 1,67 % Pyrit-Schwefel enthielt, wurden mit 8 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne 60 Minuten lang bei einer Temperatur von 190 bis 195 °C behandelt. Die Probe Nr. 1 wurde nicht vorbehandelt. Die Probe Nr. 2 wurde mit 95 Kilogramm Dampf pro Tonne 60 Minuten lang bei einer Temperatur von 190 bis 195 °C vorbehandelt. Die Kohle der Probe Nr. 3 wurde mit 95 Kilogramm Dampf pro Tonne 60 Minuten lang bei einer Temperatur von 250 bis 255 °C vorbehandelt. Alle Proben

Tabelle 4

Probe	Keine Vorbehandlung	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>Bedingungen:</u>									
Gas	-	N ₂	CO	N ₂	CO ₂	N ₂	Luft	N ₂	N ₂
Strömung, ml/min	-	150	50	100	27	123	150	150	100
Dauer, Minuten	-	1-60	1-60	1-60	1-60	1-60	1-30	1-60	1-60
Ausbeute, Gew. %									
reine Kohle	56,9	69,6	77,4	72,3	73,9	89,8	61,3	61,2	61,8
Asche, %									
reine Kohle	22,5	13,3	17,7	15,9	15,3	25,1	11,9	15,3	9,6
Pyrit-Schwefel, %									
reine Kohle	1,85	0,40	0,52	0,47	0,42	1,0	0,57	0,44	0,31

Die eingesetzte Kohle enthält 29,9 % Asche und 1,63 % Pyrit-Schwefel

Tabelle 5:

Verbindung	Bedingungen			Analyse der reinen Kohle			
	Max. Temp. °C	kg/t	Zeit bei max. Temp. h	Probe	Ausbeute Gew. %	Asche %	Pyrit- Schwefel, %
Ferrocen	275	16	1	1 gedämpft	74,1	23,8	1,41
	275	16,2	1	2 getrocknet	69,5	24,1	1,75
Ferrocencarbon- säure	275	7,9	1	3 gedämpft	81,0	25,3	1,47
	275	9,7	1	4 getrocknet	74,0	23,6	1,56
Acetylferrocen	275	13	1	5 gedämpft	77,2	22,7	1,41
	275	16,4	1	6 getrocknet	70,5	24,3	1,32
Dimethylferrocen- diäat	275	15	1	7 gedämpft	79,1	24,0	1,46
	275	15,6	1	8 getrocknet	67,8	24,2	1,49
Eisen(III)-acetyl- acetonat	285	16	0,33	9 gedämpft	75,1	22,4	1,31
	285	16,1	0,33	10 getrocknet	75,3	22,7	1,64
Einsatzgut (unbehandelt)	-	-	-	-	100	28,1	1,76

wurden in der gleichen Weise mit Eisenpentacarbonyl behandelt. Die mit Dampf vorbehandelte Kohle wies eine stärkere Verringerung des Asche- und des Pyrit-Schwefel-Gehaltes auf, wie in Tabelle 6 gezeigt wird.

Tabelle 6:

Probe	Vorbehandlung	Ausbeute, Gew. %	Asche, %	Pyrit- Schwefel, %
1	keine	84,6	10,8	1,09
2	Dampf (190-195 °C)	84,0	9,0	0,83
3	Dampf (250-255 °C)	86,5	10,0	0,93

Beispiel 7:

Eine bituminöse Lower Freeport-Kohle aus Pennsylvania wurde auf eine Siebfeinheit von 14 x 0 zerkleinert, und die Proben wurden 60 Minuten lang mit 16 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne Kohle bei einer Temperatur von 170 °C behandelt. Probe Nr. 1 wurde nicht vorbehandelt, bei den Versuchen 2 bis 13 wurden Kohleproben von je 125 Gramm verwendet, die bei verschiedenen Temperaturen verschieden lange in Metallpfannen von 19 x 19 x 4,5 cm in einer großen Trockenvorrichtung mit Luftumwälzung getrocknet wurden. Die getrockneten Proben wurden bis zur Behandlung mit Carbonyl in einer Stickstoffatmosphäre gelagert. Die Temperatur und die Dauer dieser Vorbehandlungen sind in Tabelle 7 enthalten.

Beispiel 8:

Eine Probe von Illinois-Kohle Nr. 6 wurde mit Wasser angefeuchtet und anschließend in einem Wirbelschichtreaktor mit Synthesegas aus 5,5 % O₂, 12,9 % CO₂ und 81,5 % N₂ 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 305 °C getrocknet. Die Probe wurde (erst nach zwei Jahren, wobei sie unter Stickstoff zur Verhinderung von Zersetzung gelagert worden war) 60 Minuten lang mit 16 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne

bei einer Temperatur von 170 °C behandelt. Nach der Magnetscheidung bildete die reine Kohle 78,8 % des Ausgangsmaterials bei einem Aschegehalt von 17,1 % und einem Gehalt an Pyrit-Schwefel von 1,33 %. Die Einsatzkohle hatte einen Aschegehalt von 30,4 % und einen Pyrit-Schwefel-Gehalt von 3,89 %, und diese Kohle spricht auf die Eisencarbonyl-Behandlung hinsichtlich der Pyrit-Entfernung ohne Vorbehandlung kaum an.

Beispiel 9:

Pittsburgh-Kohle mit einem Gehalt von 25 ppm elementarem Schwefel, 17,9 Gew.% Asche und 1,67 Gew.% Pyrit-Schwefel wurde zu einer Siebfeinheit von 14 x 0 zerkleinert und mit 8 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne bei einer Temperatur von etwa 190 bis 195 °C 60 Minuten lang behandelt. Nach der Behandlung mit Carbonyl wurde eine Magnetscheidung vorgenommen. Bei Versuch 1 wurde keine Vorbehandlung zur Entfernung von elementarem Schwefel durchgeführt, und bei den Versuchen 2 bis 5 wurde eine Vorbehandlung mit Hilfe der beschriebenen Verfahren zur Entfernung möglichst des gesamten elementaren Schwefels vor der Umsetzung mit Carbonyl vorgenommen. Tabelle 1 (? 9) gibt die Ausbeute an reiner Kohle von jedem Versuch auf Gewichtsprozentbasis der eingesetzten Rohkohle und die Gewichtsprozent Asche und Pyrit-Schwefel der reinen Kohle an.

Tabelle 7:

Probe-Nr.	Variable Vorbehandlungs- bedingungen		Ergebnisse des reinen Kohle-Produktes		
	Temp., °C	Zeit, h	Ausbeute, Gew. %	Asche, %	Pyrit-S, %
1	-	-	56,9	22,5	1,85
2	123	2	69,6	23,6	1,67
3	178	2	77,8	16,8	0,63
4	225	2	89,2	23,9	0,57
5	123	8	66,3	24,2	1,74
6	178	8	84,3	18,6	0,60
7	225	8	86,7	22,0	0,72
8	123	16	60,1	19,3	1,39
9	178	16	87,9	20,8	0,56
10	180	16	85,5	16,6	0,59
11	225	16	88,6	23,5	0,68
12	123	48	59,1	16,5	1,04
13	178	48	88,5	22,3	0,63
14	225	48	87,5	23,0	0,72

Tabelle 9:

Versuch- Nr.	Verfahren zur Schwefelentfernung	S ⁰ (ppm)	Analyse der reinen Kohle		
			Ausbeute, Gew. %	Asche, %	Pyrit- Schwefel, %
1	keines	25	84,6	10,8	1,09
2	S mit Toluol und Aceton entfernt	<1	84,0	9,3	0,90
3	S mit Petrol- äther entfernt	<1	85,9	9,4	0,85
4	S mit Dampf, 95 kg/t, 190 - 195 °C, entfernt	<1	84,0	9,0	0,83
5	S mit Dampf, 95 kg/t, 250 - 255 °C, entfernt	<1	86,5	10,0	0,93

Beispiel 10:

Eine bituminöse Lower-Freeport-Kohle aus Pennsylvania, die 156 ppm elementaren Schwefel enthielt, wurde zu einer Siebfeinheit von -14 zerkleinert. Zwei Proben wurden mit 2 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne bei einer Temperatur von etwa 190 bis 195 °C behandelt. Probe 1 wurde nicht zur Entfernung von elementarem Schwefel vorbehandelt, dagegen wurde Probe Nr. 2 mit heißem Toluol behandelt und mit warmem Aceton vor der Carbonyl-Behandlung gespült. Die vergleichbaren Ergebnisse sind in Tabelle 10 enthalten.

Tabelle 10:

Probe- Nr.	Einsatzkohle			reine Kohle		
	Asche (Gew.%)	Pyrit-S (Gew.%)	S (ppm)	Ausbeute (Gew.%)	Asche (Gew.%)	Pyrit-S (Gew.%)
1	33,0	2,19	156	86,8	28,5	2,44
2	33,0	2,19	>1	79,5	20,4	1,52

Beispiel 11:

Eine Illinois-Kohle mit einem Gehalt von 105 ppm elementarem Schwefel wurde auf eine Siebfeinheit von 14 x 150 zerkleinert. Drei Proben wurden mit 7,5 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne 60 Minuten lang bei einer Temperatur von etwa 175 bis 195 °C behandelt. Probe Nr. 1 wurde nicht zur Schwefelentfernung vorbehandelt, dagegen wurden die Proben 2 und 3 mit heißem Toluol behandelt und mit warmem Aceton vor der Behandlung mit Eisencarbonyl gespült. Die Vergleichsergebnisse sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Tabelle 11:

Probe-Nr.	S ⁰ (ppm)	Temperatur der Carbonyl-Behandlg.	Analyse der reinen Kohle		
			Ausbeute (Gew.%)	Asche (Gew.%)	Pyrit-S (Gew.%)
1	105	190 - 195 °C	69,6	20,9	3,68
2	<1	175 - 180 °C	74,2	15,2	3,04
3	<1	190 - 195 °C	66,6	12,2	2,96
Analyse des Einsatzgutes		-	-	25,5	3,91

Beispiel 12:

Lower-Freeport-Kohle mit einer Siebfeinheit von 14 x 0 wurde eine Stunde lang mit 16 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne bei einer Temperatur von etwa 170 °C behandelt. Probe Nr. 1 wurde nicht zur Entfernung von elementarem Schwefel vorbehandelt, dagegen wurden die Proben 2 und 3 unter den in Tabelle 12 angeführten Bedingungen zur Entfernung eines Teiles des elementaren Schwefels wie angegeben behandelt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 12, ebenso die Analyse der eingesetzten Kohle vor jeglicher Art von Behandlung.

Tabelle 12:

Probe-Nr.	Vorbehandlung	S ⁰ (ppm)	Ausbeute (Gew.%)	Asche %	Pyrit-S %
Einsatzgut	-	242	100,0	28,1	1,76
1	keine	242	56,9	22,5	1,85
2	16 Std. lang in Luft auf 137 °C erhitzt	51	59,5	17,3	0,98
3	Dampf 19 kg/t H ₂ , 1700 ml/min bei 130-140 °C 15 min lang	160	78,1	21,5	1,58

Beispiel 13:

Eine 75-Gramm-Probe von Illinois-Kohle Nr. 6, Siebfeinheit 14 x 0, wurde in einen Drehreaktor eingesetzt. 2,5 Kilogramm elementarer Schwefel pro Tonne wurden sublimiert und konnten sich 30 Minuten lang bei etwa 200 °C ohne Gasstrom mit der Kohle umsetzen. Eine entsprechende 75-Gramm-Probe wurde nicht vorbehandelt. Jede Probe wurde danach mit 7,5 Kilogramm Eisenpentacarbonyl pro Tonne 30 Minuten lang bei 190 bis 195 °C behandelt. Tabelle 7 (13 ?) gibt die betreffende Analyse der Einsatzkohle und der reinen Kohle jeder Probe an.

Tabelle 13:

Probe	<u>Analyse des Einsatzgutes</u>		<u>Analyse der reinen Kohle</u>		
	Asche %	Pyrit-Schwefel %	Ausbeute Gew.%	Asche %	Pyrit-S %
Schwefel-behandelt	27,1	4,42	74,8	27,0	4,52
ohne Vor-behandlg.	30,4	3,89	64,0	15,5	3,90

Berlin, den 10. 7. 1978
GZ 52 702 18

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Veredlung von Kohle, wobei Rohkohle mit einer metallhaltigen Verbindung behandelt wird, um die magnetische Aufnahmefähigkeit einer bzw. mehrerer auf die Behandlung mit der metallhaltigen Verbindung ansprechenden Verunreinigungen zu erhöhen, wodurch ein Entfernen dieser Verunreinigungen mittels Magnetscheiden ermöglicht wird, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohle vorbehandelt wird, indem sie auf wenigstens eine derartige Temperatur über wenigstens einen derartigen Zeitraum erhitzt wird, daß ein Zeit-Temperatur-Verhältnis von

$$D \geq K \left[\frac{50}{T-90} \right]^3$$

erreicht bzw. überschritten wird, wobei D die Zeit in Stunden und T die Temperatur in Grad Celsius und nicht weniger als ca. 95 °C ist, und wobei K wenigstens ca. 0,5 beträgt.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die metallhaltige Verbindung eine organische eisenhaltige Verbindung ist.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die metallhaltige Verbindung einen ausreichend hohen Dampf-

Berlin, den 10. 7. 1978
GZ 52 702 18

- 26- 203338

druck ausüben kann - wobei Eisen ein Bestandteil des Dampfes ist -, um bei Reaktionstemperatur das Eisen mit der Verunreinigung in Kontakt zu bringen.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß die metallhaltige Verbindung eine bzw. mehrere Verbindungen enthält, die aus der aus Ferrocen, Ferrocenderivaten sowie Betadiketonverbindungen von Eisen, Dimethylferrocendioat, 1,1'-Ferrocendikarboxylsäure, Eisen-III-azetylazetonat, Eisen-II-azetylazetonat, Eisenkarbonyl, Eisenpentakarbonyl, Nickelkarbonyl, Kobaltkarbonyl, Molybdänkarbonyl, Wolframkarbonyl und Chromkarbonyl bestehenden Gruppe ausgewählt sind.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die metallhaltige Verbindung eine anorganische eisenhaltige Verbindung ist.
6. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung von Eisenpentakarbonyl innerhalb eines Temperaturbereichs von zwischen ca. 150 °C und 200 °C über einen Zeitraum von zwischen ca. einer halben und ca. 4 Stunden durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß K mindestens ca. 5 und vorzugsweise mindestens ca. 25 beträgt.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Vorbehandlung bei einer Temperatur von mindestens 150°C und vorzugsweise von mindestens 170 °C durchgeführt wird.

Berlin, den 10. 7. 1978
GZ 52 702 18

- 27 -

203338

9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Dauer der Vorbehandlung mindestens eine Stunde und vorzugsweise mindestens zwei Stunden beträgt.
10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Vorbehandlung in Gegenwart einer bzw. mehrerer Zusätze durchgeführt wird, die aus der aus Stickstoff, Dampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Ammoniak, Methan, Luft, Äthan, Propan, Butan und anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen bestehenden Gruppe ausgewählt sind.
11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusätze in einer Menge von mindestens 1,2 Kubikmetern gasförmiger Zusätze pro Stunde pro Tonne zu behandelnder Kohle angewandt werden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß die Verunreinigungen Pyrit und/oder aschebildende Minerale aufweisen.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Erhöhung der magnetischen Aufnahmefähigkeit der Verunreinigungen elementarer Schwefel aus den Verunreinigungen entfernt wird.
14. Verfahren nach Punkt 13, gekennzeichnet dadurch, daß der elementare Schwefel durch Lösungsmittlextraktion entfernt wird.
15. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß das Lösungsmittel aus der aus Kohlenstofftetrachlorid, Toluol, Azeton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und flüssigem Ammoniak bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

Berlin, den 10. 7. 1978
GZ 52 702 18

- 28 -

203338

16. Verfahren nach Punkt 13, gekennzeichnet dadurch, daß die Konzentration an elementarem Schwefel in der Kohle im Anschluß an die Entfernung elementaren Schwefels weniger als ca. 200 Teile pro Million, vorzugsweise weniger als 50 Teile pro Million und meistbevorzugterweise weniger als 10 Teile pro Million beträgt.
17. Verfahren zur Veredlung von Kohle, die Verunreinigungen und elementaren Schwefel enthält, wobei die Kohle mit einer metallhaltigen Verbindung zur Erhöhung der magnetischen Aufnahmefähigkeit einer bzw. mehrerer der auf die Behandlung mit der metallhaltigen Verbindung ansprechenden Verunreinigungen behandelt wird, wodurch das Entfernen dieser Verunreinigungen mittels Magnetscheiden ermöglicht wird, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Behandlung der Kohle zur Erhöhung der magnetischen Aufnahmefähigkeit wenigstens ein Teil des elementaren Schwefels entfernt wird.