



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

266 318

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 10 L 9/00

(21) PV 5155-H3

(22) Přihlášeno 07 07 83

(30) Právo přednosti od 07 07 82 HU (2213/82)

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 13 09 90

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

KEREKES ANDRÁS, BUDAPEŠT, SZABÓ FERENC dr.,
DUNAUJVÁROS VASMŰ, RÉPÁSI GELLÉRT dr., KUSLITS TIBOR,
GEILING BÉLA, DUNAUJVÁROS, KOVÁCS LÁSZLÓ dr., GÁL DEZSŐ dr.,
NEMES ISTVÁN dr., BOTÁR LÁSZLÓ, HÉBERGER KÁROLY dr.,
NÉMETH ANDRÁS dr., KESZLER ÁGNES, MÓGER GALINA dr.,
KROÓ ERIK, BUDAPEŠT (HU)
MTA KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZET, BUDAPEŠT (HU),
DUNAI VASMŰ, DUNAUJVÁROS (HU)

(54)

Způsob výroby aglomerátu z vodných uhelných kalů

(57) Uhlenný kal s obsahem sušiny 150 až 300 g na litr, kde v sušině je 30 až 40 % hmotnosti nehořlavých látek, se smíchá s topným nebo dehtovým olejem, obsahujícím 1 až 10 % hmotnosti černouhelné smoly, nebo se surovým dehtem v množství 25 g na litr kalu, s výhodou společně s práškovým uhlím nebo hotovým aglomerátem a případně s 0,01 až 1,0 % hmotnosti povrchově aktivního činidla, vztaženo na obsah sušiny uhelného kalu. Směs se promíchává vodní párou při přetlaku nejméně 0,02 MPa a vlhkost aglomerátu se po oddělení od hlušiny sníží na nejvýše 10 %. Způsob umožňuje smíchání uhelného kalu a pojiva a zahřívání směsi v jediném technologickém pochodu.

Vynález se týká způsobu výroby aglomerátu, který má dobré mechanické vlastnosti a vysokou hořlavost, z vodných uhelných kalů.

Jsou známy způsoby, při kterých se vodné uhelné kaly, které silně znečišťují okolí a vyvolávají problémy se skladováním, upravují do formy vhodné pro další zpracování. V četných patentech se popisuje využití uhelných kalů a zejména jejich aglomerace.

Prvním krokem každého ze známých způsobů je smíchání vodného uhelného kalu s pojivem, kterým bývá nejčastěji kapalný uhlovodík. Míchání lze provádět mechanicky, například vrtulovým míchadlem, ultrazvukem nebo hydrodynamickým způsobem, při kterém se uvádějí do vzájemného styku dvě kapalně fáze s velkým rozdílem rychlosti. V důsledku smíchání lnou zrna uhelného kalu k oleji emulgovanému ve vodě a tvoří aglomerát filtrovatelné velikosti. Obecně je výhodnější, když se smíchávání provádí při vyšších teplotách. Některé návrhy, například podle amerického pat. spisu č. 4 234 320 doporučují provádět aglomeraci ve dvou fázích: vodná suspenze pevných látek se nejprve smíchá s uhlovodíkovým pojivem při intenzivním míchání, vzniklý aglomerát se oddělí od vody a od neaglomerovaných zrn a potom se umístí do míchačky, která obsahuje vodu o vyšší teplotě než je teplota měknutí pojiva. Do míchačky se pak přidá další pojivo a vzniklý aglomerát, který má lepší kvalitu než aglomerát z prvního stupně, se oddělí ve vibračním separátoru od horké vody, jež se vrací do procesu.

Způsob podle dalšího amerického pat. spisu č. 4 126 426 se od předchozího liší především tím, že před aglomerací se uhelný kal rozděljuje na dvě frakce podle velikosti zrn. Frakce s menší velikostí zrn pod 0,1 mm se smíchá s pojivem a aglomeruje, pak se oddělí a po odvodnění se k ní přidá frakce s větší velikostí zrn, kterou lze snadněji zpracovávat. Jako pojiva se rovněž používá kapalných uhlovodíků. Způsob je účinnější při vyšších teplotách.

Podle belgického pat. spisu č. 874 315 se míchání vyvolávající aglomeraci provádí hydrodynamickým způsobem: Kapalný uhlovodík se smíchá s tekutou uhelnou kaší, po promíchání se aglomeruje a oddělení se provádí ve filtrační odstředivce. Před přímícháním do uhelného kalu je vhodné připravit vhodnou emulzi z uhlovodíků.

Podle britského pat. spisu č. 2 024 250, který uvádí přesné údaje o míchání a viskozitě, předchází před aglomerací flotace za účelem koncentrace sušiny. Jako velká výhoda tohoto způsobu se uvádí nízká spotřeba oleje.

Podle německého pat. spisu č. 2 753 628 se aglomerace provádí vodnou emulzí oleje. Po oddělení se postup opakuje s neaglomerovanou hlušinou. Používá se oleje s vysokým bodem varu a účinnost postupu se zvyšuje přidáváním povrchově aktivních činidel. Oddělení aglomerátu od hlusiny a vody se provádí na nátržném síti a aglomerát se potom čistí od hlusiny promýváním.

Na základě uvedených patentů lze shrnout, že hlavní charakteristiky známých způsobů jsou tyto: vodný uhelný kal se smísí s kapalným uhlovodíkem jako pojivem tak, aby částice vytvořily filtrovatelný aglomerát. K míchání se používá mechanických, hydrodynamických a ultrazvukových postupů. Aglomerace probíhá účinněji při vyšší teplotě v soustavě. Použitými uhlovodíky jsou převážně různé kapalně frakce ropy a destilační produkty uhlovodíků. Podle potřeby se produkt dále suší mechanicky a/nebo tepelně.

Při známých postupech představuje smíchání uhelného kalu s aglomeračními látkami a zahřívání směsi vždycky dvě oddělené technologické fáze, čímž se podstatně prodlužuje doba zpracování a zvětšují se nároky na zařízení. Nevýhoda známých technologických postupů, které používají pro shlukování částic různých kapalných uhlovodíků, spočívá v tom, že s produktem se nedá snadno manipulovat a jeho výhřevnost není příliš dobrá.

Účelem vynálezu je odstranit tyto nevýhody a vyrobit palivo s vysokou výhřevností a nízkým obsahem popelovin hospodárným způsobem v jediné technologické fázi.

Předmětem vynálezu je způsob výroby aglomerátu z vodných uhelných kalů s obsahem sušiny 150 až 300 g na 1 litr, přičemž sušina obsahuje 30 až 40 % hmotnosti nehořlavého materiálu a kde částice uhlí mají velikost do 0,5 mm, při kterém se kal smíchá s pojivem, vysráží a sraženina se oddělí. Podstata vynálezu spočívá v tom, že uhelný kal se smíchá s topným olejem nebo dehtovým olejem obsahujícím 1 až 10 %, s výhodou 2 až 4 % hmotnosti černouhelných smoly, nebo se surovým dehtem, v množství 25 g na 1 litr uhelného kalu, směs se při teplotě 20 až 90 °C promíchává vodní párou při přetlaku alespoň 0,02 MPa, a vlhkost aglomerátu po oddělení od hlušiny se sníží na nejvýše 10 %. S výhodou se do uhelného kalu přidá práškové uhlí nebo hotový aglomerát v množství 50 až 500 g směsi. Podle vynálezu je výhodné přidávat do směsi 0,01 až 1,0 % hmotnosti, vztaženo k obsahu sušiny, iontového povrchově aktivního činidla tvořeného solemi sulfonovaných alifatických a aromatických sloučenin s alkalickými kovy, nebo neiontového povrchově aktivního činidla ze skupiny zahrnující deriváty polyoxyethylenu a rostlinné lecitiny.

Účinek páry se značně zvýší, když se současně s ní zavádí do směsi vzduch. S výhodou se olej vstříkuje do uhelného kalu pomocí promíchávací páry. Postupem podle vynálezu se podstatně zlepší filtrovatelnost, mechanická pevnost a oddělitelnost produktu od hlušiny, sníží se obsah popele v produktu a zvýší se jeho výhřevnost a zlepší se mechanické vlastnosti aglomerátu.

Zpracovává-li se způsobem podle vynálezu uhelný kal, který vzniká při úpravě koksovatelného uhlí, lze způsobem podle vynálezu snížit obsah popelovin pod 12 %, takže vzniklý aglomerát je vhodný rovněž ke koksování. Tato možnost je velice důležitá pro tepelné elektrárny.

Průběh způsobu podle vynálezu je znázorněn na výkrese schematickým diagramem. Uhlenný kal obsahující asi 30 % hmotnosti sušiny a asi 35 až 40 % hmotnosti hlušiny, vztaženo k sušině, se přečerpává z usazovací nádrže 1 čerpadlem 13 přes tepelný výměník 4 do míchačky 5. V míchačce 5 se případně přidává práškové uhlí ze zásobníku 3 a/nebo aglomerát ze zásobníku 21. Uhlenný kal se aglomeruje v míchacím reaktoru 6, do kterého se jednak zavádí tečným směrem pára a jednak ze zásobní nádrže 2 čerpadlem 12 surový dehet nebo případně topný olej nebo dehtový olej předeštětý v tepelném výměníku 4 a obsahující 3 % hmotnosti černouhelné smoly. Je vhodné zavádět do míchacího reaktoru 6 olej rozstříkaný do páry, regulovaný ventilem 16. Aglomerát připravený v míchacím reaktoru 6 a kaše hlušiny se znova vedou tepelným výměníkem 4, potom se zavádějí do protiproudového separátoru 7, v němž se oddělují. Produkt odebíraný z dolní části protiproudového separátoru 7 je tvořen aglomerátem uhlí s olejem, produkt odebíraný shora je hlušina ve formě řídké kaše. Aglomerát spouštějící protiproudový separátor 7 se zbavuje vody v mechanickém separátoru 9 a dopravuje dopravníkem 10 k dalšímu použití nebo uskladnění. Hlušina spouštějící protiproudový separátor 7 se v míchačce 8 smíchává s vločkovacím činidlem ze zásobní nádrže 20, potom se vede do usazováků 11 a z něho se hlušina obsahující asi 40 % hmotnosti vlhkosti dopravuje čerpadlem 15 do neznázorněné sušárny. Voda přetékájící z usazováků 11 a téměř prostá kaše se vede přes ventil 19 a čerpadlo 14 částečně do protiproudového separátoru 7 a částečně se recykluje ventilem 17 do neznázorněného uhelného prádla.

Filtrát z mechanického separátoru 9 se vede přes ventil 18 znovu do cirkulačního okruhu vody.

Způsob podle vynálezu bude v dalším vysvětlen na několika příkladech, které však nijak neomezuji vynález na uvedené látky. Pokud není uvedeno jinak, jsou jednotlivá množství udávána v % hmotnosti.

P ř í k l a d 1

Uhlenná kaše s obsahem sušiny 250 g/litr a s nespalitelným zbytkem 35 % se vede tepelným výměníkem v množství 4 litry/min do míchačky 5. Topný olej obsahující 3 % černouhelné smoly, a to lehký topný olej F60/130 s obsahem síry 2 % se přidává v množství 100 g/min k uhelnému kalu předeštěnému na 50 až 60 °C. Viskozita topného oleje je $140 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při

70 °C, teplota měknutí smoly rozpuštěné v topném oleji je 85 až 95 °C. Intenzivní promíchání uhelného kalu a přidávaného oleje se provádí tečným zaváděním páry, přičemž olej se stříká současně s párou. Přetlak nasycené vodní páry sloužící k promíchávání je 0,1 MPa. Aglomerát vzniklý v míchacím reaktoru a kaše hlušiny, která se má oddělit, se vedou tepelným výměníkem do protiproudového separátoru, jehož produkt odebíraný zdola je aglomerát uhlí s olejem, zatímco horní produkt je hlušina ve formě řídké kaše. Aglomerát spouštějící separátor se zbavuje vody ve vakuovém filtru a dopravuje do místa použití nebo skladování dopravníkem. Množství vzniklého aglomerátu je 0,95 až 1,0 kg/min a jeho složení je toto:

obsah vody	9 %
obsah pevných látek	80 %
obsah oleje	11 %
nespalitelný zbytek	17 %

Hlušina opouštějící separátor se smíchává v míchačce s vločkovacím činidlem, potom se vede do usazováku a z něj se hlušina s obsahem vlhkosti 40 % vede do sušárny. Množství hlušiny je 420 až 450 g/min a její obsah vlhkosti je 40 až 42 %.

170 až 180 g vysušené hlušiny obsahuje 1,2 až 1,3 % oleje, naměřený obsah uhlíku je 3 až 4 % a nespálitelný zbytek tvoří 87 až 89 %. Voda z usazováku 11, která je prakticky prostá kalu, a filtrát ze separátoru se zavádějí zpátky do vodní soustavy.

P ř í k l a d 2

Způsob je analogický se způsobem popsaným v příkladě 1, avšak místo topného oleje s obsahem 3 % černouhelné smoly se přidá stejné množství dehtového oleje obsahujícího 10 % černouhelné smoly a 0,01 % sodné soli kyseliny dodecylsulfonové, vztaženo k obsahu sušiny v uhelném kalu.

Množství vzniklého aglomerátu je 1 050 g/min a jeho složení je toto:

obsah vody	9,5 %
obsah pevných látek	80 %
obsah oleje	10,5 %
nespalitelný zbytek	17 %

Množství vzniklé hlušiny je 450 g/min a její obsah vody je 43 %.

P ř í k l a d 3

Postup je identický s postupem popsaným v příkladě 1 s tím rozdílem, že k výchozímu uhelnému kalu se přidává v míchačce 60 g/min hotového aglomerátu následujícího složení:

obsah vody	8,2 %
obsah pevných látek	75 %
obsah oleje	16 %
nespalitelný zbytek	12,4 %

Množství vzniklého aglomerátu je 1,1 kg/min a jeho složení je toto:

obsah vody	9 %
obsah pevných látek	75 %
obsah oleje	16 %
nespalitelný zbytek	13,5 %

Množství odváděné hlušiny je 480 g a její obsah vody je 43 až 44 %. Obsah oleje v sušině

je 1,3 %, naměřený obsah uhlíku je 4,0 % a množství nespalitelného zbytku je 88 %.

P ř í k l a d 4

Způsob je stejný se způsobem popsaným v příkladě 1 s tím rozdílem, že výchozí uhelný kal má nízký obsah popelovin 25 %. K dehydrataci je použito odstředivky.

Množství vzniklého aglomerátu je 150g/min a jeho složení je toto:

obsah vody	10 %
obsah pevných látek	80 %
obsah oleje	10 %
nespalitelný zbytek	10 %

Když je výchozí uhlí vhodný k přípravě vysokopecního koksu, má vzniklý aglomerát rovněž koksovací jakost.

Množství odváděné hlušiny je 380 g/min a její obsah vody je 41 %. 1,2 až 1,3 % sušiny v hlušině je tvořeno olejem, obsah uhlíku ve spalitelných složkách hlušiny je 3,5 až 4,0, nespalitelný zbytek je 91 až 91,5 %.

Pracuje-li se způsobem podle příkladu 1 až 3 bez přímého promíchávání párou, je třeba k výrobě produktu téže jakosti o 22 % a při práci podle příkladu 4 o 30 % větší množství energie k míchání.

P ř í k l a d 5

Postupuje-li se jako v příkladě 2, pouze s tím rozdílem, že se jako povrchově aktivního činidla použije derivátu polyoxyethylenu (Brij 35) v množství 0,05 % hmotnosti pevných látek v uhelném kalu.

Množství vzniklého aglomerátu je 1,00 až 1,03 kg/min a jeho složení je toto:

obsah vody	8 %
obsah pevných látek	81 %
obsah oleje	14 %
nespalitelný zbytek	14 %

Množství vzniklého odpadu je 400 g/min a obsahuje 40 % vody, 1,5 % oleje v přepočtu na sušinu, 3,2 až 3,5 % uhlíku, nespalitelný zbytek 91 až 92 %.

P ř í k l a d 6

Postup je analogický jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že do vodní, páry o přetlaku 0,2 MPa, sloužící k míchání a rozprašování olejové složky, se přidával v objemovém množství 25 až 40 % vzduch stlačený na stejný tlak, což podstatně zlepšilo oddělování vzniklého aglomerátu.

Teplota při aglomerování je 90 °C. Jako neiontové povrchově aktivní činidlo se přidává sójový lecitin v 0,01% vodném roztoku.

Množství vzniklého aglomerátu je 1,00 až 1,05 kg/min a má toto složení:

obsah vody	9 %
obsah pevných látek	81 %
obsah oleje	10 %
nespalitelný zbytek	12 %

Množství odpadu je 440 g/min a obsahuje 45 % vody, 1,8 % oleje vztaženo na sušinu, obsah uhlíku 4,0 až 4,2 %, nespalitelný zbytek 89,5 až 91 %.

P ř í k l a d 7

Postupuje se jako v příkladě 6 pouze s tím rozdílem, že jako povrchově aktivní činidlo se přidává natriumdodecylsulfonát, a jako aglomerační přísada dehet s viskozitou $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při teplotě aglomerace 25 °C, získaný nízkotepeelnou karbonizací černého uhlí.

Aglomerát se tvoří v množství 1,00 až 1,5 kg/min a má toto složení:

obsah vody	9,5 %
obsah oleje	9,5 %
obsah pevných látek	82 %
nespalitelný zbytek	11,5 %

Odpad oddělovaný v množství 450 g/min obsahuje 20 % oleje v sušině, 3,8 až 4,0 % uhlíku, nespalitelný zbytek 90 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

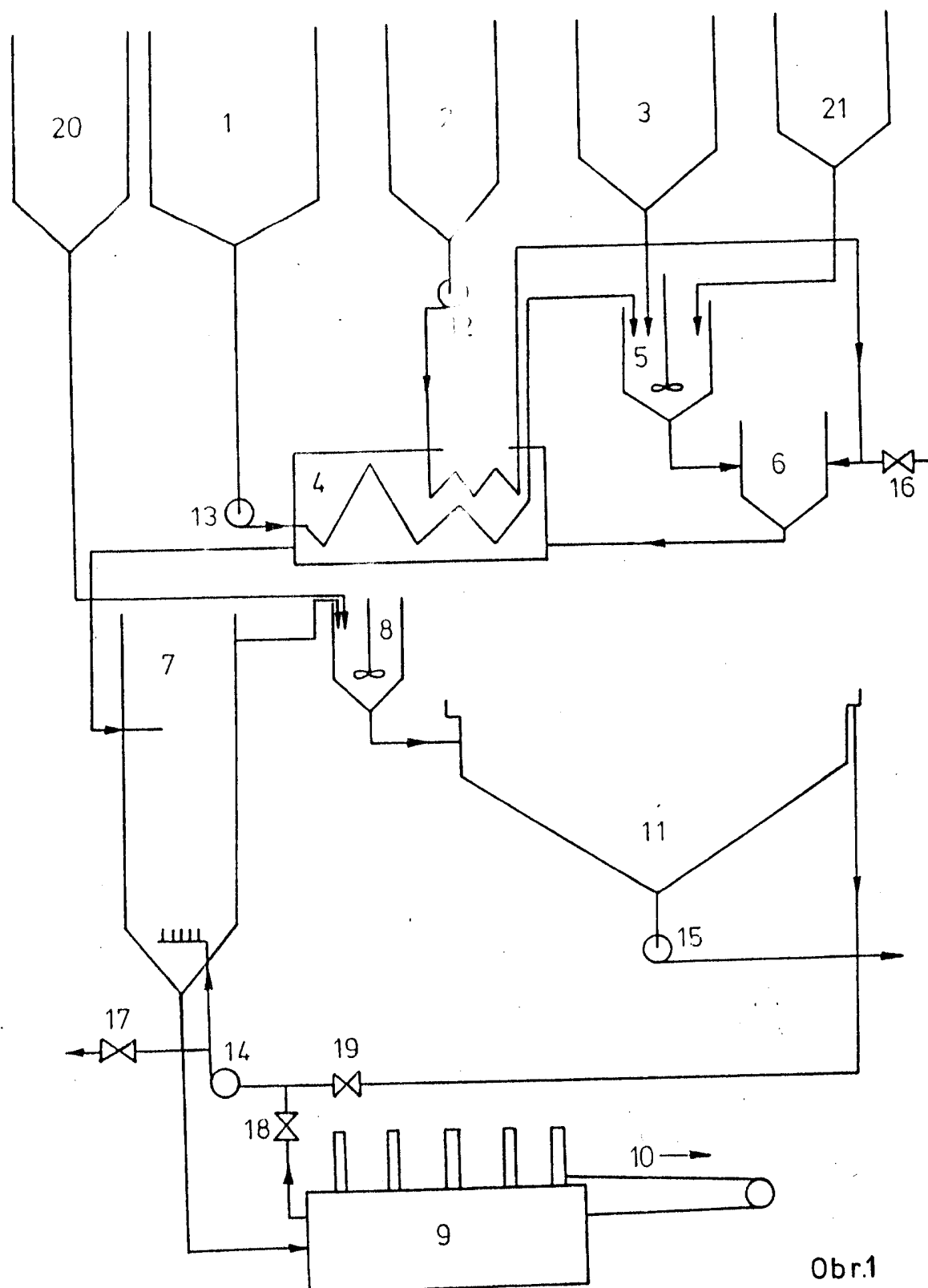
1. Způsob výroby aglomerátu z vodných uhelných kalů s obsahem sušiny 150 až 300 g na 1 litr, přičemž sušina obsahuje 30 až 40 % hmotnosti nehořlavého materiálu a kde částice uhlí mají velikost do 0,5 mm, při kterém se kal smíchá s pojivem, vysráží a sraženina se oddělí, vyznačený tím, že uhelný kal se smíchá s topným olejem nebo dehtovým olejem obsahujícím 1 až 10 %, s výhodou 2 až 4 % hmotnosti černouhelné smoly, nebo se surovým dehtem, v množství 25 g na 1 litr uhelného kalu, směs se při teplotě 20 až 90 °C promíchává vodní párou při přetlaku alespoň 0,02 MPa, a vlhkost aglomerátu po oddělení od hlušiny se sníží na nejvýše 10 %.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že do uhelného kalu se přidá práškové uhlí nebo hotový aglomerát v množství 50 až 500 g na 1 000 g směsi.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že do směsi se přidá 0,01 až 1,0 % hmotnosti, vztaženo k obsahu sušiny, iontového povrchově aktivního činidla tvořeného solemi sulfonovaných alifatických a aromatických sloučenin s alkalickými kovy, nebo neiontového povrchově aktivního činidla ze skupiny zahrnující deriváty polyoxyethylenu a rostlinné lecitiny.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že do směsi se současně s párou zavádí vzduch.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že olej se vstřikuje do uhelného kalu pomocí promíchávací páry.



Obr.1