



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ C10L 5/32

Zgłoszono: 31.10.79 (P. 219362)

Pierwszeństwo: 02.11.78 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983

Twórca wynalazku: —

Uprawniony z patentu tymczasowego: Metallgesellschaft Aktiengesellschaft,
Frankfurt n/Menem
(Republika Federalna Niemiec)

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób zgazowania stałego, spiekającego się paliwa

Przedmiotem wynalazku jest sposób zgazowania stałego, spiekającego się paliwa pod ciśnieniem $5-150 \cdot 10^5$ Pa przy użyciu środków zgazowujących zawierających wolny tlen, parę wodną i/lub dwutlenek węgla, w złożu stałym, przesuwającym się powoli do dołu, środki zgazowujące wprowadza się do stałego złoża od dołu, a nie ulegające spalaniu mineralne składniki paliwa odbiera się pod złożem stałym w postaci stałego popiołu lub ciekłego żużla, przy czym jako paliwo do zgazowania stosuje się uformowane z drobnoziarnistego, spiekającego się paliwa, przy użyciu cieczy, w wysokim stopniu kuliste granule o średnicy 5–50 mm. Jako stałe paliwa stosuje się przede wszystkim wszelkie spiekające się węgle.

Zgazowanie tego typu jest znane i opisane, np. w „Ullmanns Enzyklopedie der technischen Chemie“, wydanie 4 (1977), t. 14, str. 383–386. Szczegóły procesu zgazowania z odbiorem stałego popiołu można zaczerpnąć, np. z opisów patentowych St. Zjedn. Am. nr 3 540 867 i 3 854 895, jak również z opisu wyłożeniowego RFN nr 2 201 278. Odmiana metody z odbiorem ciekłego żużla podana jest w opisach patentowych W. Brytanii nr 1 507 905, 1 508 671 i 1 512 677. W tych znanych sposobach do procesu zgazowania podaje się paliwo o uziarnieniu w zakresie 3–60 mm.

Celem wynalazku jest opracowanie metody pozwalającej na stosowanie w tym procesie drobnoziarnistego paliwa, bez obawy występowania niekorzystnego zjawiska spiekania ziaren paliwa.

Sposobem według wynalazku osiągnięto to w ten sposób, że stosuje się granule, które przed skierowaniem do procesu zgazowania pokrywa się w wysokim stopniu szczelną warstwą pokrywającą o grubości 0,2 do 2 mm wykonania z drobnoziarnistych, nie spiekających się materiałów, takich jak niespiekający się węgiel, popiół własny lub obcy, dolomit, wapno, montmorelonit, cement albo zeolit. Drobnoziarniste paliwo może powstawać przy wydobywaniu paliwa lub również można je wytwarzać przez rozdrabnianie. Do granulowania stosuje się korzystnie drobnoziarniste paliwo o uziarnieniu 0,01–5 mm. Dzięki granulowaniu, paliwo pyliste można obecnie stosować również do zgazowania ciśnieniowego w złożu stałym, samo lub razem z węglem ziarnistym o uziarnieniu 3–60 mm. Korzystnie granule stanowią przeważającą część paliwa podawanego do zgazowania.

Jeśli do procesu zgazowania w złożu stałym poddaje się ziarnisty, spiekający się węgiel, wówczas po osiągnięciu temperatury mięknięcia węgla w górnej części złoża powstaje trudno przepuszczalna dla gazów strefa, ponieważ ziarna węgla rozpływają się lub przynajmniej mięknią. Dotychczas, w procesie zgazowania w złożu stałym, próbowano spulchniać tę warstwę węgla przy użyciu ramienia mieszającego i w ten sposób czynić ją przepuszczalną dla gazu.

Nie brakowało również prób osłabiania własności spiekających węgla przez jego utleniającą obróbkę wstępną w temperaturze 200–350°C. Dążono do tego, aby w pożądaný sposób wpływać na całe ziarno węgla między innymi również przez dyfuzję tlenu przez pory. Usiłowania te doprowadziły do pewnego efektu, ale niezbędne czasy obróbki utleniającej węgla były zbyt długie. Uniemożliwiało to ekonomiczną realizację procesu zgazowania przy dużych wydajnościach instalacji, ponieważ wymagało to zbyt wysokich nakładów.

Przez zastosowanie sposobu według wynalazku usunięto tego rodzaju trudności. Wastwa pokrywająca granule powoduje obecnie, że w górnej części złoża stałego, gdzie panują stosunkowo niskie temperatury, granule zachowują wystarczająco trwałą postać. Jednocześnie powłoka ta jest przepuszczalna dla gazu i pozwala na wydzielanie się lotnych składników z wnętrza granul.

W trakcie wzrostu temperatury powłoka zostaje w znacznym stopniu zachowana, przy czym lekkie pęknięcia nie są niekorzystne, gdy paliwo staje się plastyczne i przechodzi jedynie w masę o wysokiej lepkości. Przy silniejszym mięknięciu należy warstwę pokrywającą odpowiednio wzmocnić, lub przed granulowaniem można dodawać do węgla katalitycznie czynne substancje, obniżając zdolność węgla do spiekania i pęcznienia. Po przejściu przez strefę spiekania, powłoka granul wskutek silnego odgazowania substancji węglowej zostaje jeszcze bardziej rozzerwana tak, że powstały koks węglowy na całej swojej powierzchni, łącznie z makro i mikrostrukturą, podlega reakcjom zgazowania.

Ważnym osiągnięciem jest również to, że gaz powstały w wyniku zgazowania zawiera stosunkowo mniej składników smolistych niż było to możliwe w dotychczasowym, znanym sposobie zgazowania węgla spiekających się pod zwiększonym ciśnieniem.

Granule można wytwarzać w znany sposób i tak np. w odpowiednim granulatorze talerzowym lub rurowym. W urządzeniach tych granule można pokrywać również pożądaną powłoką. Granule mogą posiadać średnicę 10–30 mm, a korzystnie 8–15 mm.

Do formowania granul można stosować różnego rodzaju ciecz. Do tego celu nadają się np. woda, ługi pólusfitowe, szkło wodne, melasa, roztwory skrobi, woda pogazowa z procesu zgazowania lub koksowania stałych paliw lub również mleko wapienne. Do cieczy stosowanych w procesie granulowania lub również do drobnodziarnistych, poddawanych granulowaniu paliw można dodawać katalitycznie czynne substancje w celu podwyższenia reaktywności. Takimi substancjami są zwłaszcza NaCl, KCl, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , tlenki lub siarczki molibdenu, wolframu, cyny, chromu, niklu, kobaltu lub żelaza lub drobnomielone cienkowarstwowe zeolity. Takie katalitycznie czynne substancje mogą w zetknięciu z gazami i parami z granul wywoływać pożądane przemiany np. z węglowodorów wyżej wrzących tworzyć węglowodory niżej wrzące.

Aby obniżyć zdolność zgazowywanego stałego paliwa do spiekania i pęcznienia, można do cieczy używanej do granulowania lub do poddawanego granulowaniu paliwa dodawać odpowiednie substancje. Takimi substancjami są np. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaNO_2 , K_2CrO_4 , K_2CO_3 lub KNO_3 .

Do wytwarzania warstwy pokrywającej granule można stosować niespiekający się węgiel, popiół, np. z procesu zgazowania lub z innej produkcji, dolomit, bentonit, wapno, montmorylonit, cement lub inne nieorganiczne materiały. Szczególnie przydatne są również mieszaniny drobnomielonych zeolitów. Najlepiej jest dodawać te substancje w postaci drobnodziarnistej lub pylistej przed końcem procesu granulacji.

Warstwa pokrywająca granule powinna posiadać grubość 0,2–2 mm. Ze względów ekonomicznych dąży się do tworzenia możliwie cienkich powłok. Ale przede wszystkim przy silnie spiekających się węglach musi ona być wystarczająco mocna i gruba, aby zapobiec wydostawaniu się zdolnego do płynięcia węgla.

Granule posiadające warstwę pokrywającą można ewentualnie suszyć przed wprowadzeniem ich do procesu zgazowania. Odbywa się to najlepiej w temperaturze poniżej punktu mięknięcia węgla, korzystnie w temperaturze 40–150°C. Zawartość nie ulegających spalaniu składników mineralnych w granulowanym paliwie wynosi na ogół 5–40% wagowych, korzystnie 10–30% wagowych.

Gaz z procesu zgazowania można wykorzystywać w różny sposób. Po oczyszczeniu i kondycjonowaniu gaz można, np. stosować do syntezy lub jako gaz do procesu uwodornienia. Inną możliwością jest to, że gaz, ewentualnie po usunięciu szkodliwych składników stałych lub gazowych, można zużywać jako gaz opałowy i stosować w elektrowniach z turbinami parowo-gazowymi.

Do prób stosowano średnio spiekający się i średnio pęczniejący węgiel gazowo-płomienny zawierający 20% wagowych popiołu i 8% wagowych wilgoci. Wskaźnik spiekalności wyrażony liczbą Rogi (ISO 335–1974) wynosił 25, wskaźnik pęcznienia oznaczony według DIN 51741 wynosił 2,5. Węgiel posiadał uziarnienie 0–1 mm, a przeciętna średnica ziarna wynosiła 0,291 mm. Do formowania granul stosowano granulator talerzowy o średnicy 1 m, nachyleniu około 50°C i liczbie obrotów 20 obr/min.

Każdorazowo wytwarzano granule z warstwą pokrywającą, o średnicy zawierającej się w przedziale 10–20 mm. Granule suszono w temperaturze 110°C, a następnie mierzono ich wytrzymałość na zginięcie. W celu pozorowania warunków panujących w procesie zgazowania złoża stałego prowadzono koksowanie przy bardzo szybkim ogrzewaniu do temperatury 800°C przy ciśnieniu azotu wynoszącym 20 barów.

Przykład I. Jako ciecz do procesu granulowania stosowano wodę w takich ilościach, że zawartość w gotowych granulach wynosiła około 15% wagowych. Warstwa pokrywająca posiadała grubość 0,3 mm i składa się z drobnomielonego własnego popiołu z węgla. Wytrzymałość punktowa na zgniatanie wysuszonych granul wynosiła około 70 N. Po skoksowaniu ciśnieniowym granule nie uległy spieczeniu, powłoka była popękana, rdzeń granul posiadał wytrzymałą strukturę. Granule doskonale nadawały się do zgazowania ciśnieniowego.

Przykład II. Jako ciecz do procesu granulowania stosowano 5% wapniowy ług posulfitowy, do formowania warstwy pokrywającej stosowano drobnomielony dolomit, powłoka miała grubość około 0,3 mm. Wytrzymałość punktowa na zgniatanie wysuszonych granul wynosiła około 80 N, wyniki badań po skoksowaniu ciśnieniowym odpowiadały wynikom z przykładu I. Dodatkowo, około 50% siarki zawartej w węglu uległo związaniu przez warstwę dolomitu.

Przykład III. Jako ciecz do procesu granulowania stosowano 20% roztwór szkła wodnego, do formowania warstwy pokrywającej stosowano cement, a grubość warstwy wynosiła około 0,4 mm. Wysuszone granule posiadały punktową wytrzymałość na zgniatanie około 60 N. Po skoksowaniu ciśnieniowym granule nie zlepiały się i posiadały wytrzymałą strukturę. Warstwa pokrywająca była popękana i częściowo poodpryskiwana. Granule według przykładu II i III nadawały się do zgazowania w złożu stałym, bez konieczności stosowania w górnej części generatora specjalnego urządzenia do spulchniania.

Przykład IV. Do tej próby zastosowano również średnio spiekający się i średnio pęczniący węgiel gazowo-płomienny o zawartości 22% wagowych popiołu i 8% wagowych wilgoci. Wskaźnik spiekalności wyrażony liczbą Rogi (ISO 335-1974) wynosił 25, wskaźnik pęcznienia oznaczony według DIN 51741 wynosił 3. Węgiel posiadał uziarnienie 0-1 mm, przy czym przeciętna średnica ziarna wynosiła 0,280 mm.

Granule wytworzone w granulatorze talerzowym z wyżej podanych przykładów, posiadały średnicę 10-20 mm. Warstwę pokrywającą stanowił dolomit naniesiony w warstwie o grubości 0,3 mm. Jako ciecz do procesu granulowania stosowano 10% roztwór węglanu potasowego. Granule, przed naniesieniem warstwy pokrywającej, posiadały zawartość wilgoci około 15% wagowych. Granule przed wprowadzeniem do procesu koksowania i zgazowania posiadały zawartość węglanu potasowego poniżej 0,6% wagowych.

W wyniku badań wytworzonego gazu stwierdzono, że z zawartej w węglu smoły, oznaczonej według ISO 647-1974, już tylko około 50% ciekłych węglowodorów po wyjściu z granul przeszło do przestrzeni gazowej oraz, że pogon tych ciekłych węglowodorów, wrzący zwykle powyżej 450°C, zawierał już tylko węglowodory wrzące poniżej 240°C.

Ponadto w teście reaktywności przy ciśnieniu 20 barów i stałej temperaturze 800°C stwierdzono, że przy strumieniu masy 20 l_N/h uległo rozkładowi 3,8% objętościowych CO₂, podczas gdy przy analogicznych warunkach, ale bez użycia węglanu potasowego, uzyskano tylko wartość 2,3% objętościowych.

Przykład V. W dalszej próbie zastosowano węgiel o wskaźniku spiekalności wyrażonym liczbą Rogi (ISO 335-1974) wynoszącą 52, podczas gdy wskaźnik spęcznienia oznaczony według DIN 51 741 wynosił 7. Węgiel posiadał uziarnienie 0-1 mm i przeciętną średnicę ziarna 0,264 mm. Po zgranulowaniu węgiel pokryto warstwą o grubości 0,25 mm drobnomielonego popiołu własnego. Jako ciecz do procesu granulowania stosowano 5% roztwór czteroboranu sodowego. W ten sposób tak obniżono zdolność spiekania i pęcznienia węgla, że nie występowało spiekanie przy koksowaniu ciśnieniowym. Zabiegi te wpłynęły korzystnie na reaktywność wytworzonych w ten sposób granul.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zgazowania stałego, spiekającego się paliwa pod ciśnieniem $5-150 \cdot 10^5$ Pa przy użyciu środków zgazowujących zawierających wolny tlen, parę wodną i/lub dwutlenek węgla, w złożu stałym przesuwającym się powoli do dołu, przy czym środki zgazowujące wprowadza się do złoża stałego od dołu, nie ulegające spalaniu mineralne składniki paliwa odbiera się w postaci stałego popiołu lub ciekłego żużla pod złożem stałym, a jako paliwo do zgazowania stosuje się uformowane z drobnomielonego, spiekającego się paliwa, przy użyciu cieczy w wysokim stopniu kuliste granule o średnicy 5-50 mm, **znamienny tym**, że stosuje się granule, które przed skierowaniem ich do procesu zgazowania pokrywa się w wysokim stopniu szczelną warstwą pokrywającą o grubości 0,2 do 2 mm wykonaną z drobnomielonych, nie spiekających się materiałów, takich jak niespiekający się węgiel, popiół własny lub obcy, dolomit, bentonit, wapno, montmorylonit, cement albo zeolit.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się granule o średnicy 10-30 mm, korzystnie 8-15 mm.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako ciecz do formowania granul stosuje się wodę, ługi posulfitowe, szkło wodne, melasę, roztwory skrobi, wodę pogazową z procesu zgazowania lub koksowania stałych paliw lub mleko wapienne.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że do cieczy stosowanej w procesie granulowania lub do drobnoziarnistego, poddawanego granulowaniu paliwa stałego, dodaje się katalitycznie czynne substancje w celu podwyższenia reaktywności, a zwłaszcza NaCl, KCl, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , tlenki albo siarczki molibdenu, wolframu, cyny, chromu, niklu, kobaltu lub żelaza.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że do cieczy stosowanej w procesie granulowania lub do drobnoziarnistego, poddawanego granulowaniu paliwa stałego, dodaje się substancje obniżające zdolność spiekania lub pęcznienia stałego paliwa, zwłaszcza $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaNO_2 , K_2CrO_4 , K_2CO_3 lub KNO_3 .

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że granule posiadające warstwę pokrywającą suszy się przed wprowadzeniem do procesu zgazowania, zwłaszcza w temperaturach poniżej punktu mięknięcia węgla, korzystnie w temperaturach 40–150°C.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że stosuje się granulowane paliwo, w którym zawartość nie ulegających spalaniu, mineralnych składników wynosi 5–40% wagowych, korzystnie 10–30% wagowych.

