



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 76110
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C Patentti- ja rekisterihallitus
(45) Patentti- ja rekisterihallitus 08.08.1988

(51) Kv.lk./Int.Cl. C 10 F 5/06

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patenttihakemus - Patentansökning	841347
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	04.04.84
(23)	Alkuperä - Giltighetsdag	04.04.84
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	07.10.84
(44)	Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.05.88
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	06.04.83

Ranska-Frankrike(FR) 8305599 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Carel van Bylandtlaan 30, Haag, Alankomaat-Nederländerna(NL)
- (72) Bernard Roland Alfred Ruquier, Grand-Couronne,
Yves Jean Louis Bompol, Grand-Couronne, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä palavien agglomeraattien valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av brännbara agglomerater

(57) Tiivistelmä

Menetelmä vahvojen, vedenkestävien ja palavien agglomeraattien valmistamiseksi muodostamalla perinpohjainen seos märkähiililytetyistä turpeesta, vedestä ja bitumista ja muodostamalla agglomeraatteja seoksesta. Haluttaessa agglomeraatit voidaan kuivata saattamalla ne kuuman kaasun yhteyteen.

(57) Sammandrag

Förfarande för framställning av starka, vattenresistenta och brännbara agglomerat genom bildande av en intim blandning av vätförkolnad torv, vatten och bitumen och sedan formande av agglomerat ur blandningen. Ifall, önskvärt, kan agglomeraten torkas genom kontaktande av desamma med en varm gas.

Menetelmä palavien agglomeraattien valmistamiseksi

Keksinnön kohteena on menetelmä palavien agglomeraattien valmistamiseksi lähtien raakaturpeesta.

5 Raakaturve kentältä korjattuna sisältää usein 85 - 90 paino-% vettä. Tätä vettä ei voi poistaa mekaanisesti esimerkiksi painesuodattamalla. Osa vedestä voidaan kuitenkin poistaa lämpökäsittelyn avulla. On tunnettua kuumentaa raakaturvetta esimerkiksi 150-300°C:ssa paineessa, joka on 10 vähintään yhtä suuri kuin autogeeninen paine. Tämä menetelmä tunnetaan nimellä "märkähiillytys" ja se tunnettiin jo noin 80 vuotta sitten. Siihen sisältyy raakaturpeen kemiallinen hajoaminen kun turpeen runsaasti vetysidoksinen molekyylirakenne, joka vastaa turpeen suuresta veden pidättämisestä, purkautuu. Samanaikaisesti vettä vapautuu neste- 15 mäisenä ja hiilidioksidia ja orgaanisia yhdisteitä vapautuu.

Märkähiillytys antaa kiinteän aineen suspension vesipitoisessa nesteessä; tästä suspensiosta voidaan vesi poistaa mekaanisesti, esimerkiksi suodattamalla ja puristamalla. 20 Näin saatu kiinteä aine voi sisältää esimerkiksi 37-60 paino-% vettä ja sen lämpöarvo on suurempi kuin määrässä turpeessa olevan kiinteän aineen.

Kiinteä aine, joka saatiin määrällä hiillytyksellä, voidaan agglomeroida briketeiksi, mutta tämä vaatii hyvin 25 suuren paineen, tai se voidaan kuivata saattamalla kosteuteen kuuman kaasun kanssa, kunnes on saatu kuivattu aine, joka sisältää esimerkiksi noin 10 paino-% vettä. Kuivattu aine voidaan puristaa agglomeraatteja muodostavassa suulakepuristimessa, jolloin agglomeraatteja voidaan käyttää 30 polttoaineena energiantuotannossa. Suulakepuristimessa kuivattuun aineeseen kohdistetaan tarkka leikkausvoima ja sekoitus lujitettaessa ainetta suulakkeen läpi puristettaessa.

Edellä kuvatun agglomeraatin valmistusmenetelmän haittoja 35 ovat, että puristus on kallista, erityisesti varaosien kustannukset, puristimen kulumisnopeuden ollessa hyvin suuri ja se, että puristamiseen tarvitaan hyvin suuri paine.

Nyt on keksitty menetelmä, jossa agglomeraatin muodostus voidaan suorittaa painelaitteessa, jossa käytetään paljon pienempää painetta, ja jonka kulumisnopeus on pienempi ja joka menetelmällä saadaan agglomeraatteja, joilla on edullisia ominaisuuksia.

Keksinnön kohteena on tarkemmin sanottuna menetelmä palavien agglomeraattien valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää seuraavat peräkkäiset vaiheet:

a) raakaturvetta kuumennetaan paineessa, joka on vähintään yhtä suuri kuin veden kyllästyspaine vallitsevassa lämpötilassa, kunnes saadaan nestemäisen veden ja kiinteän aineen seos,

b) ainakin osa vedestä erotetaan mekaanisesti vaiheessa a) saadusta kiinteästä aineesta. Keksinnölle on tunnusomaista, että menetelmä lisäksi käsittää seuraavat vaiheet:

c) muodostetaan perinpohjainen seos vaiheesta b) saadusta kiinteästä aineesta, vedestä ja bitumista,

d) muodostetaan agglomeraatteja vaiheesta c) saadusta seoksesta.

Raakaturvetta kuumennetaan vaiheessa a) 180°C - 220°C :ssa. Vaiheessa a) saadun kiinteän aineen vesipitoisuus on yleensä alueella 41-55 % ja edullisesti alueella 50-55 paino-%.

Keksintö sallii sellaisen suljetun puristuslaitteen käytön, jossa hiukkasten sisäinen liike ja leikkausvoima ovat sattumanvaraisia hiukkasten suljetuissa muoteissa tai kahden pinnan välissä tapahtuvaan lujittumiseen nähden. Tällaista laitetta voidaan käyttää paineilla, jotka ovat huomattavasti pienempiä kuin ne, joita käytetään suulakepuristimessa. Suljettu puristuslaite on suhteellisen yksinkertainen ja siinä on huomattu tapahtuvan hyvin vähän kulumista.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan agglomeraatteja, joilla on edullisia ominaisuuksia, joka huomioon ottaen niiden suhteellisen suuren vesipitoisuuden on hämmästyttävää. Esimerkiksi niiden murskauslujuus on yli 12,0 daN,

niillä on hyvä kulumisenkestävyys, ne antavat hyvät tulokset tiputuskokeessa ja niillä on hyvä veteen upotuskestävyys. Esimerkkejä suljetuista puristuslaitteista ovat muovauspuristimet, tabletointipuristimet ja valssipuristimet.

- 5 Erittäin hyviä tuloksia on saatu kakspyöräisillä valsseilla; tällainen valssi voi käyttää kahta pyörivää pyörää, joissa on useita valssien pintaan leikattuja uria.

- Agglomeraatit muodostetaan edullisesti vaiheessa d) lämpötilassa, joka on vähintään yhtä suuri kuin bitumin
10 rengas- ja kuulalämpötila miinus 40°C .

- Jos vain osa vedestä erotetaan mekaanisesti vaiheessa a) saadusta kiinteästä aineesta, niin loput vaiheessa a) vapautuvasta vedestä, ja haluttaessa myös muusta lähteestä tuleva lisävesimäärä käytetään perinpohjaisen seoksen muo-
15 dostamiseen vaiheessa c). Vaihtoehtoisesti kaikki vesi erotetaan mekaanisesti vaiheessa a) saadusta kiinteästä aineesta ja sopivasta lähteestä saatu vesi johdetaan vaiheeseen c).

- Mekaaninen erotus vaiheessa b) voi tapahtua esimerkiksi
20 si dekantoimalla, suodattamalla ja/tai sentrifugoimalla.

- Määrät, joissa kiinteää ainetta, vettä ja bitumia käytetään vaiheessa c), eivät ole kriittisiä ja voivat vaihdella laajalla alueella. Edullisesti vettä on läsnä vaiheen c) alussa 5-35 paino-% laskettuna vaiheessa c) käytetystä kiinteästä aineesta. Bitumia käytetään edullisesti vaiheessa c)
25 1-15 paino-% ja erityisesti 2-7 paino-%, laskettuna vaiheessa c) käytetystä kiinteästä aineesta.

- Sopivin painosuhte, jossa vesi ja bitumi ovat läsnä vaiheen c) lopussa, on kulloinkin helposti määritettävissä
30 yksinkertaisilla kokeilla. Esimerkiksi bitumia voi olla läsnä 40-75 paino-% laskettuna bitumin ja veden määrien summasta. Vaiheen c) lopussa läsnä olevan veden määrä voidaan säätää sopivaksi toteuttamalla tämä vaihe kuumennetussa sekoit-
timessa haihduttamalla vettä samalla, kun perinpohjainen
35 seos muodostuu. On mahdollista toteuttaa vaihe c) haihduttamatta vettä. Sekoittaminen vaiheessa c) tapahtuu sopivasti

50°C:n ja läsnäolevan veden kiehumispisteen välisessä lämpötilassa ilmakehän paineessa ja edullisesti alueella 70°C-95°C. Perinpohjainen seos vaiheessa c) on paljon helpommin muodostettavissa pehmeän bitumin kuin kovan bitumin kanssa.

- 5 Sen vuoksi bitumin penetraatio 25°C:ssa on edullisesti vähintään 1,5 mm mitattuna ASTM menetelmällä D-5. Tavallisesti penetraatio 25°C:ssa on alle 600 dmn. Bitumin Rengas ja Kuulalämpötila on sopivasti ASTM menetelmällä D-36 mitattuna alueella 20°C - 80°C .

- 10 Erittäin hyviä tuloksia on saatu lisäämällä bitumi sellaisenaan, esimerkiksi sulana bitumina edullisesti annoksittain sekoittamisen aikana esimerkiksi suihkuttamalla tai kaatamalla sula bitumi vaiheessa b) saadulle kiinteälle aineelle ja vedelle. Sekoittaminen vaiheessa c) voi tapahtua anionisen, kationisen tai ionittoman emulgaattorin läsnäollessa. Toisen menettelyn mukaan bitumi voidaan lisätä vesiemulsiossaan suihkuttamalla tai kaatamalla vaiheessa b) saadulle kiinteälle aineelle emulsion veden toimiessa vaiheessa c) tarvittavana vetenä. Sekoittaminen vaiheessa c) voi tapahtua anionisen, kationisen ja/tai ionittoman emulgaattorin läsnäollessa; tällaista emulgaattoria tai sen seosta voi myös olla läsnä mainituissa bitumin vesiemulsiossa.

- Vaiheessa d) saatuja agglomeraatteja voidaan käyttää sellaisenaan polttoaineena. Vaihtoehtoisesti agglomeraatit voidaan kuivata saattamalla ne kosketukseen kuumen kaasun kanssa, kunnes ne sisältävät esimerkiksi 0,5-20 %, sopivasti 5-15 paino-% ja sopivimmin 8-12 paino-% vettä. Edullisesti vesi haihdutetaan agglomeraateista niiden sisuksen lämpötilassa 100°C - 350°C aikana, jota on 1 min ja 24 h välillä. Kuuma kaasu voi olla hapettava, neutraali tai pelkästävä. Kuivaaminen voidaan suorittaa hapettavasti ilmakehässä ja agglomeraattien sisuksen lämpötila voi olla alueella 230°C - 350°C, edullisesti 20 min ja 2 h välisen ajan bitumin hapettamiseksi ja kovettamiseksi.

Vaiheessa d) muodostetut agglomeraatit ja kuivaamalla vaiheesta d) saadut agglomeraatit ovat uusia aineoseoksia.

Keksintöä kuvataan edelleen seuraavien esimerkkien avulla.

5 Esimerkki 1

Raakaturvettä, joka sisälsi 90 paino-% vettä, kuumennettiin autoklaavissa yhden tunnin ajan lämpötilassa 210°C autogeenisessä paineessa. Kaikki autoklaavissa oleva vesi erotettiin suodattamalla lämpötilassa alle 100°C kiinteästä aineesta, joka sisälsi 53 paino-% vettä. Tämän aineen seula-analyysi käyttäen seulaa, jossa oli neliömäiset aukot, antoi seuraavat tulokset:

	Koko alle, mm	paino-%	koko alle, mm	paino-%
	10	7,22	1	34
15	5	58,6	0,4	22,8
	3,15	50,2	0,16	13,2
	2	43,0	0,08	7,7

Tähän kiinteään aineeseen (3000 g) lisättiin erikseen bitumia (141 g, penetraatio 25°C:ssa 2,5 mm, rengas- ja kuumalämpötila 55°C) ja vettä (634 g) ja nämä kolme komponenttia sekoitettiin perusteellisesti 10 min ajan Z-teräsekoittimessa. Sekoitinta kuumennettiin kuumaöljykierrolla ja sekoittaminen tapahtui lämpötilassa 85°C vettä haihduttaen (475 g), kunnes saatiin tahmea pasta. Bitumia oli läsnä tässä pastassa 4,7 % laskettuna märkähiililytyksessä saadusta kiinteästä aineesta. Saatu seos puristettiin lämpötilassa 85°C kaksipyöräisellä kiertopuristimella, joka sisälsi kaksi metallipyörää, jotka melkein koskettivat toisiaan, molemmat niistä rei'in varustetut. Kiertopuristimessa käytetty paine oli välillä 10 ja 40 kN/cm. Näin saatujen brikettien tilavuus oli 13 cm³ (paino 8,3 g), ne sisälsivät 53,0 paino-% vettä, 4,3 paino-% bitumia ja 42,7 paino-% kiinteätä ainetta ja niiden murskauslujuus oli 16 daN. Briketointimenettely kesti 0,5 s ja tässä ajassa pastan tilavuus puoliintui. Briketeillä oli sileä pinta, joka tarkasti vastaisi puristimen pyörien urien muotoa.

Briketeille tehtiin kulumislujuskoe rummussa, joka pyöri nopeudella 25 r/min. 100 kierroksen jälkeen 8,6 paino-% brikettien painosta oli hajonnut hiukkasiksi, joiden koko oli alle 5 mm.

- 5 Briketit säilyttivät muotonsa 7 päivän veteen upottamisen jälkeen.

Esimerkki 2

- Kiinteään aineeseen (3000 g), joka oli saatu märkähiillyttämällä kuten esimerkissä 1 on kuvattu, lisättiin
10 erikseen bitumia (211,5 g, samat ominaisuudet kuin esimerkissä 1) ja vettä (710,5 g) ja nämä kolme komponenttia sekoitettiin perusteellisesti esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Sekoitinta kuumennettiin kuumaöljykierrolla ja sekoitus tapahtui lämpötilassa 85°C vettä haihduttaen (672,5 g), kun-
15 nes saatiin tahmea pasta. Bitumia oli läsnä tässä pastassa 7,0 % laskettuna märkähiillytyksessä saadusta kiinteästä aineesta.

- Saatu seos puristettiin kuten esimerkissä 1 on kuvattu lämpötilassa 85°C briketeiksi, joiden tilavuus oli 13
20 cm³, jotka sisälsivät 50,1 paino-% vettä, 6,5 paino-% bitumia ja 43,4 paino-% kiinteätä ainetta ja joiden murskauslujuus oli 12,5 daN.

Vertailuesimerkki A

- Kiinteään aineeseen (3000 g), joka oli saatu märkähiillyttämällä kuten esimerkissä 1 on kuvattu, lisättiin
25 bitumia (211,5 g, samat ominaisuudet kuin esimerkissä 1) ja nämä kaksi komponenttia sekoitettiin perusteellisesti. Sekoitinta kuumennettiin kuumaöljykierrolla ja sekoittaminen tapahtui lämpötilassa 85°C vettä haihduttaen (458,5 g). Bi-
30 tumi ei peittänyt kiinteän aineen hiukkasia.

Saatu seos syötettiin lämpötilassa 85°C esimerkissä 1 käytettyyn kiertopuristimeen. Vain muutamia brikettejä saatiin, ja nämä olivat hyvin huonon näköisiä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä palavien agglomeraattien valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää seuraavat peräkkäiset vaiheet:

5 a) raakaturvetta kuumennetaan paineessa, joka on vähintään yhtä suuri kuin veden kyllästyspaine vallitsevassa lämpötilassa, kunnes saadaan nestemäisen veden ja kiinteän aineen seos,

b) ainakin osa vedestä erotetaan mekaanisesti vaiheessa a) saadusta kiinteästä aineesta, t u n n e t t u siitä, että menetelmä lisäksi käsittää seuraavat vaiheet:

c) muodostetaan perinpohjainen seos vaiheesta b) saadusta kiinteästä aineesta, vedestä ja bitumista,

d) muodostetaan agglomeraatteja vaiheesta c) saadusta seoksesta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että raakaturvetta kuumennetaan vaiheessa a) lämpötilassa alueella 150-300°C.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että raakaturvetta kuumennetaan lämpötilassa alueella 180-220°C.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen c) alussa on läsnä 5-35 paino-% vettä laskettuna vaiheessa c) käytetyn kiinteän aineen määrästä.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että perinpohjainen seos vaiheessa c) muodostetaan käyttämällä 1-15 paino-% bitumia laskettuna vaiheessa c) käytetyn kiinteän aineen määrästä.

30 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että perinpohjainen seos muodostetaan käyttämällä 2-7 paino-% bitumia laskettuna vaiheessa c) käytetyn aineen määrästä.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että perinpohjainen seos vaiheessa c) muodostetaan käyttämällä bitumia, jonka penetraatio 25°C:ssa on vähintään 1,5 mm.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että agglomeraatit vaiheessa d) muodostetaan suljetussa puristuslaitteessa.

5 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan kuivattuja agglomeraatteja haihduttamalla vettä vaiheessa d) saaduista agglomeraateista.

10 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihdutetaan agglomeraattien sisuksen lämpötilan ollessa 100-350°C:ssa 1 min ja 24 h välisen ajan.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av brännbara agglomerat, vilket förfarande omfattar följande successiva steg:

5 a) råtorv upphettas under ett tryck minst lika med vattnets mättningsstryck vid rådande temperatur tills en blandning av vätskeformigt vatten och fast material erhålles,

10 b) åtminstone en del av vattnet separeras från det fasta materialet erhållet i steg a), k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet ytterligare omfattar följande steg:

c) man bildar en grundlig blandning av fast material erhållet i steg b), vatten och bitumen,

15 d) man bildar agglomerat av blandningen erhållen i steg c).

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att råtorven upphettas i steg a) vid en temperatur inom området 150-300°C.

20 3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att råtorven upphettas vid en temperatur inom området 180-220°C.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att i början av 25 steg c) är närvarande 5-35 vikt-% vatten beräknat på mängden av fast material använt i steg c).

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den grundliga blandningen i steg c) bildas genom användande av 1-15 vikt-% 30 bitumen beräknat på mängden av torrsustans använt i steg c).

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den grundliga blandningen bildas, genom användande av 2-7 vikt-% bitumen beräknat på mängden 35 av torrsustans använt i steg c).

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den grundliga blandningen i steg c) bildas genom användande av bitumen med en penetration vid 25°C av minst 1,5 mm.

5 8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att agglomeraten i steg d) bildas i en sluten kompressionsanordning.

9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att man framställer
10 torkade agglomerat genom avdunstning av vatten från agglomerat erhållna i steg d).

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att vatten avdunstras vid en temperatur i det inre av agglomeraten av 100-350°C under en tid
15 mellan 1 min och 24 h.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 850115 (C 10 F 7/00).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 20 811 (C 10 F 5/04). Ruotsi-Sverige(SE) 110 996 (10 C 6).