



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135321

(51) Int. Cl.² C 09 C 1/58

(21) Patensøknad nr. 3082/72

(22) Inngitt 30.08.72

(23) Løpedag 30.08.72

(41) Alment tilgjengelig fra 02.03.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.12.76

(30) Prioritet begjært 01.09.71, Storbritannia, nr. 40792/71

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved fjernelse av sot fra en vandig suspensjon.

(71)(73) Søker/Patenthaver SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,
Carel van Bylandtlaan 30,
Haag,
Nederland.

(72) Oppfinner PIETER VISSER, Amsterdam,
JOHANNES BOOM, Amsterdam,
Nederland.

(74) Fullmektig Tandberg's Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk utl. skrift nr. 128814

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fjernelse av sot fra en vandig sotsuspensjon. En slik sotsuspensjon oppstår f.eks. ved vasking med vann av en sotholdig syntesegass erholdt ved delvis forbrenning av hydrocarboner. Sotfjernelsen omfatter pelletisering av sotpartiklene mens de er i suspensjonen som holdes under turbulente betingelser, ved hjelp av ett eller flere lette hydrocarboner som tilsettes til suspensjonen og som virker som bindemiddel for sotpartiklene. De derved erholdte pellets bestående av sot og bindemiddel fjernes fra det rensede vann, hvorefter de erholdte pellets sluttelig tørkes. Soten må fjernes fra vannet for å rense dette for fornyet anvendelse eller før det slippes ut. Den fjernede sot representerer en betydelig verdi da den eksempelvis kan anvendes som brennstoff. Det til sotsuspensjonen tilsatte bindemiddel fortrenger vann fra overflaten av sotpartiklene som ved etterfølgende kontakt vil hefte sammen. De derved dannede pellets eller agglomerater kan være mer eller mindre sfæriske. Størrelsen og formen er avhengig av den turbulente bevegelse, konsentrasjonen av sot og bindemiddel, temperaturen og tidsrommet for pelletiserings- eller agglomereringsprosessen. En meget egnet metode er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1024475 i henhold til hvilken pellets med en diameter på 2 - 6 mm fremstilles fra sotpartikler som har en partikkelstørrelse på ca. 10 μ m.

Mange hydrocarbontyper kan anvendes som bindemiddel, eksempelvis bensin, nafta, gassolje, fyringsolje og bitumen. Produkter som toluen kan også anvendes. Anvendelse av lette hydrocarboner er fordelaktig ved at bindemidlet kan gjenvinnes f.eks. ved å kombinere de våte pellets eller agglomerater med varm, tung fyringsolje, hvilket resulterer i at de lette hydrocarboner fordamper og soten tas opp i fyringsoljen. I dette tilfelle er-

holdes ikke tørre pellets. Sterke pellets erholdes hvis de lette hydrocarboner fordampes fra de våte pellets eller agglomerater uten å bringe massen i kontakt med en annen væske. Hvis det pelletiserte produkt skal lagres eller transporteres, bør det ha større mekanisk styrke enn det hverved erholdte. Dette krav kan tilfredsstilles ved anvendelse av tunge oljer eller bitumen som bindemiddel. Sålenge de erholdte pellets kun skal anvendes som brennstoff, er det kun krevet at de ikke skal gå over i pulverform for raskt eller hefte sammen under transport eller lagring. Disse betingelser kan lett tilfredsstilles ved kjente metoder.

En interessant oppdagelse er at sot som oppstår ved en gassfremstillingsprosess som beskrevet ovenfor, utviser spesielt attraktive porøsitetsegenskaper som gjør den egnet for anvendelse som absorberingsmiddel. Det spesifikke overflateareal og porevolum har spesielt vist seg å ha usedvanlig høye verdier. Pelletisering av denne sot i henhold til de kjente metoder vil imidlertid forårsake en markant nedsettelse av porøsiteten eller gi pellets med meget lav mekanisk styrke som gjør at de neppe kan håndteres. Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte ved hvilken disse vanskeligheter unngås.

Oppfinnelsen angår derfor en fremgangsmåte ved fjernelse av sot fra en vandig suspensjon, hvor sotpartiklene pelletiseres i den vandige suspensjon som holdes under turbulente betingelser, ved hjelp av et bindemiddel bestående av et lett hydrocarbon, og de erholdte pellets derefter skilles fra den vandige fase og til slutt tørkes, og fremgangsmåten er særpreget ved at det i tillegg til hydrocarbonmidlet tilsettes 1-20 vekt%, basert på soten, av et bitumen eller 50-150 vekt% polystyren, basert på soten, til sotsuspensjonen før eller under pelletreringen, og at de tørkede pellets oppvarmes til en temperatur over bitumenets eller polystyrenets spaltningsstemperatur for å øke pelletenes mekaniske fasthet.

Suspensjonen holdes i turbulent bevegelse, og bindemidlet og det pelletforsterkende tilsetningsmiddel bestående av et bitumen eller polystyren vil derfor fordeles jevnt over sotpartiklene. Bindemidlet består av et lett hydrocarbon eller en blanding av lette hydrocarboner, som bensin eller nafta, som preferensielt fukter sotpartiklene. Sotpartiklene vil derefter agglomerere

under dannelse av pellets som kan skilles fra væsken, eksempelvis ved filtrering eller ved hjelp av en syklon. Avhengig av den anvendte agglomereringsteknikk vil væsken være vann eller bindemiddel. De således erholdte pellets vil inneholde noe fritt bindemiddel, i det vesentlige mellom partiklene og i porene. De erholdte pellets vil også inneholde det pelletforsterkende tilsetningsmiddel, og avhengig av dets natur vil tilsetningsmidlet utelukkende være tilstede mellom sotpartiklene eller også i dets porer. De erholdte pellets er fremdeles ganske svake, og på grunn av at porene er fylte er porøsitetsegenskapene fremdeles meget dårlige.

Det er å anbefale at pelletene før den termiske etterbehandling tørkes fullstendig eller i det vesentlige ved avdampning av bindemidlet. Dette kan f.eks. utføres ved fluidisering av pelletene ved hjelp av en gasstrøm ved en passende temperatur som for bensin som bindemiddel eksempelvis er 120°C . Det ikke-flyktige tilsetningsmiddel forblir i de erholdte pellets. Derefter utføres den termiske etterbehandling ved en temperatur på minst 300°C . Den valgte temperatur er avhengig av bindemidlets natur, men temperaturen må være så høy at konsolidering finner sted, eksempelvis ved termisk cracking og carbonisering av tilsetningsmidlet eller ved smelting eller på annen måte som forklart i det følgende. Som en følge av dette vil den mekaniske styrke av pelletene stige vesentlig, og porøsitetsegenskapene bibeholdes eller gjenopprettes.

Et meget egnet tilsetningsmiddel er et som består av et bitumenprodukt som kan være asfaltbitumen eller et tjæreprodukt. Det tilsettes i en mengde på 1 - 20 vekt%, regnet på soten. Den termiske etterbehandling kan finne sted ved $350 - 800^{\circ}\text{C}$ i en oxygenfattig gassatmosfære, f.eks. nitrogen. Ved en temperatur på $350 - 400^{\circ}\text{C}$ kan en gass med et lavt oxygeninnhold, f.eks. ikke inneholdende mer enn 10 volum% oxygen, anvendes. Det kan være fordelaktig at bitumentilsetningsmidlet er oppløst i bindemidlet og tilsettes suspensjonen i form av en oppløsning, i hvilket tilfelle et aromatisk bindemiddel slik som toluen er velegnet. Bitumentilsetningsmidlet kan imidlertid dispergeres i bindemidlet i form av meget fine partikler. Ved en temperatur på $350-800^{\circ}\text{C}$ vil en termisk nedbrytning av bitumenet finne sted. Flyktige nedbrytningsprodukter føres bort med gassen, og et carbonaktig residuum blir tilbake og fremmer en sterk vedheftning mellom sotpartiklene. Da bitumenet, hvis dette har vært oppløst i bindemidlet, har trengt

inn i sotens porer, vil dette også nedbrytes, og porene vil forbli tilgjengelige. Hvis pulverisert bitumen anvendes, vil porene etter agglomerering kun inneholde det flyktige bindemiddel som sluttelig fullstendig vil utdrives ved fordampning.

Porøsitetsegenskapene kan ytterligere forbedres når den termiske etterbehandling utføres med en gass som inneholder vann- damp, f.eks. i en mengde på minst 25 volum%, eller som utelukkende består av vanndamp. Som følge av en kjemisk reaksjon mellom vann- dampen og det carbonholdige spaltningsresiduum omdannes en ytterligere del av det sistnevnte til flyktige produkter.

Det pelletforsterkende tilsetningsmiddel kan også bestå av polystyren med fiberstruktur. Den termiske etterbehandling kan i så tilfelle finne sted ved 300 - 400°C, hvilket forårsaker at de polymere fibre smelter og hefter til hverandre og til sotpartiklene.

Den termiske etterbehandling kan meget fordelaktig utføres i et fluidisert skikt som også er velegnet for tørking av de erholdte pellets. Skiktene kan være kontinuerlig arbeidende fluidiserte skikt forbundet i serie.

De erholdte pellets er velegnede for anvendelse i en absorpsjonsprosess, spesielt for rensing av vann. F.eks. kan vann som erholdes ved filtrering av aktivert slam erholdt ved biologisk rensning av avfallsvann, renses ved å føre dette gjennom et skikt av de erholdte pellets.

Eksempel

Deler av en sotoppslemning ble agglomerert under anvendelse av bensin eller toluen som bindemiddel og med forskjellige mengder bitumen som pelletforsterkende tilsetningsmiddel. Tabell I viser den anvendte etterbehandling og de egenskaper som ble oppnådd.

Tabell I

For- søk nr.	Binde- middel	Tilsetn.middel vekt% bitumen regnet på sot	Termisk efter- behandling: 1/2 h i 80 % H ₂ O+20 % N ₂	Pore- volum cm ³ /g	Overflate- areal m ² /g
1	toluen	-	-	1,45	1114
2	toluen	3	-	1,48	942
3	toluen	3	800 °C	1,82	1265
4	toluen	15	800 °C	1,82	1015
5	bensin	-	800 °C	2,00	1306

Termisk etterbehandling ved 800°C viste seg å gi høye porevolum- og overflatearealverdier. De-høyeste verdier erholdes under anvendelse av bensin som bindemiddel og termisk etterbehandling. Pellets med stigende mekanisk styrke ble erholdt i henhold til forsøksnumrene 1 - 5 - 2 - 3 - 4.

Tabell II viser en annen forsøksserie utført med toluen som bindemiddel og polystyren som tilsetningsmiddel. Termisk etterbehandling i løpet av 0,5 timer i en carbondioxydatmosfære og i et temperaturområde på 350-640°C resulterte i meget sterke pellets med meget gode absorpsjonsegenskaper. Absorpsjonen ble målt med metylenblått (MB) i en oppløsning med en gjenværende konsentrasjon på 10 ppm.

Tabell II

Forsøk nr.	Tilsetn.middel, vekt% polystyren regnet på sot	Temp. ved den termiske etter- behandling, °C	Absorpsjon, mg MB/g
1	147	350	25
2	147	390	70
3	147	500	200
4	147	640	200
5	100	350	120

Pellets med stigende mekanisk styrke ble erholdt i henhold til forsøksnumrene 5 - 3 - 4 - 2 - 1.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved fjernelse av sot fra en vandig suspensjon, hvor sotpartiklene pelletiseres i den vandige suspensjon som holdes under turbulente betingelser, ved hjelp av et bindemiddel bestående av et lett hydrocarbon, og de erholdte pellets derefter skilles fra den vandige fase og til slutt tørkes, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i tillegg til hydrocarbonbindemidlet tilsettes 1-20 vekt%, basert på soten, av et bitumen eller 50-150 vekt% polystyren, basert på soten, til sotsuspensjonen før eller under pelletiseringen, og at de tørkede pellets oppvarmes til en temperatur over bitumenets eller polystyrenets spaltningstemperatur for å øke pelletenes mekaniske fasthet.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bitumenet tilsettes oppløst i bindemidlet.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bitumenet tilsettes dispergert i bindemidlet i form av fine partikler.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at de tørkede pellets oppvarmes til en temperatur på 350-800°C i en oxygenfattig gassatmosfære.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som gassatmosfære anvendes nitrogen.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 4 eller 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som gass anvendes en som inneholder eller består av vanndamp.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 4-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en gass som inneholder minst 25 volum% vanndamp.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 4-7, k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilsettes fiberformig polystyren.
9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at de tørkede pellets oppvarmes til en temperatur på 300-400°C.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 1-9, k a r a k t e r i s e r t v e d at de tørkede pellets oppvarmes i et fluidisert skikt.