

(19)



Europäisches Patentamt,

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 065 259**A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82104067.2

(51) Int. Cl.³: **C 10 L 1/32**

(22) Anmeldetag: 11.05.82

(30) Priorität: 15.05.81 US 263810

(71) Anmelder: Deutsche ITT Industries GmbH,
Hans-Bunte-Strasse 19 Postfach 840, D-7800 Freiburg
(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: DE

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.11.82
Patentblatt 82/47(71) Anmelder: ITT INDUSTRIES, INC., 320 Park Avenue, New
York, NY 10022 (US)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE FR GB

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB

(72) Erfinder: Sawyer, Edgar Williams, Jr., 209 Gaywood
Drive, Hagerstown, Maryland (US)(74) Vertreter: Stutzer, Gerhard, Dr., Deutsche ITT Industries
GmbH Patent- und Lizenzabteilung
Hans-Bunte-Strasse 19 Postfach 840, D-7800 Freiburg
(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer brennbaren Kohle/Wasser-Mischung.

(57) Es wird ein Verfahren beschrieben zur Herstellung einer Brennstoffaufschlemmung, bestehend aus einer Mischung fein gemahlener Kohle in der Höhe von 65 bis 70 Gew.-%, Wasser, einem Netz- bzw. Dispersionsmittel für die Kohle in der Höhe von 0,5 bis 5% und einem Suspensionsmittel zur Stabilisierung der Brennstoffaufschlemmung, wobei dieses Mittel aus einem Ton besteht, wie z.B. Attapulgit, in trockener, vorgelierter oder vordispersierter Form. Andere Tone können ebenfalls als Stabilisatoren eingesetzt werden, wie z.B. vordispersierter kein Gel bildender Montmorillonit. Soll die Aufschlemmung sofort nach der Herstellung verwendet werden, so kann auf die Verwendung von Ton oder einem anderen gelbildenden Mittel zum Erhalt der Suspensionsstabilität verzichtet werden.

EP 0 065 259 A2

E.W.Sawyer jr.-9

Dr.R1/bk

05. Mai 1982

Verfahren zur Herstellung einer brennbaren Kohle/Wasser-
Mischung

Die Priorität der Anmeldung Nr. 263 810 vom 15. Mai 1981
in den Vereinigten Staaten von Amerika wird beansprucht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Her-
5 stellung einer brennbaren Mischung aus Kohle und Wasser,
sie betrifft insbesondere eine Mischung von fein gemahlener
Kohle, Wasser, einem Netz- bzw. Dispergiermittel und einem
suspendierenden Mittel.

10 Es ist seit längerem bekannt, daß die derzeitigen Ölvorräte
sehr schnell erschöpft sein werden. Bedingt durch die in
Zukunft mögliche Verknappung von Öl in der Welt und die
laufenden Preissteigerungen bei Erdölprodukten ist die
Verwendung von Öl als Energiequelle sehr teuer geworden,
15 während umgekehrt die Ölversorgung in Zukunft unsicher
sein wird. Die Fachleute, die um diese Probleme wußten,
haben versucht, die Nachfrage nach Heizöl durch Ersatz durch
andere fossile Brennstoff zu vermindern. Der Überfluß an
Kohle und ihre leichte Zugänglichkeit legen einen direkten
20 Ersatz von Öl durch Kohle bei vielen Anwendungen nahe. Des-
halb wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen,
Mischungen aus Öl und feingemahlener Kohle im Verhältnis
50:50 bis 70:30 herzustellen (siehe hierzu Patentanmeldung
P 28 27 168.3).

25

In der genannten Patentanmeldung wird die Suspension von
Kohlestaub in Heizöl beschrieben, wobei die Suspension
gegen Sedimentation durch einen Zusatz stabilisiert ist,

E.W.Sawyer jr.-9

der bei niedrigen Scherkräften die Mischung viskos macht während bei hohen Scherkräften die Viskosität herabgesetzt wird, so daß sie über längere Strecken hinweg leicht mit Hilfe von Pumpen weiterbefördert werden kann. Der Zusatz
5 besteht aus einem geeigneten Oberflächenbehandlungsmittel in Verbindung mit einem gelbildenden Ton als Suspensionsmittel.

In der Patentanmeldung P 29 42 122.5 wird eine Suspension
10 aus Kohlestaub in Heizöl beschrieben, wobei die Suspension ebenfalls unter Verwendung von gelbildendem Ton als Suspensionsmittel stabilisiert wird.

In der US-Patentschrift 40 62 694 wird die Verwendung von
15 Attapulgit-Ton als Suspensionsmittel für Kohlestaub in brennbaren flüssigen Kohlewasserstoffen zur Ausbildung von Heizmaterialien beschrieben, die die Entfernung von Flugasche aus der Verbrennungsvorrichtung nach dem Verbrennen erleichtern. In der US-Patentschrift 239 859 wird ebenfalls
20 der Versuch beschrieben, Öl zum Teil durch Kohle zur Schaffung eines zusammengesetzten Brennstoffes zu ersetzen.

Eine ganze Reihe der beschriebenen Mischungen konnten erfolgreich in bestimmten Ofentypen verbrannt werden.

25 Das Problem bei den Öl-Kohle-Mischungen liegt darin, daß sie immer noch Heizöl in so beträchtlichen Anteilen wie 50 bis 70% enthalten.

30 Der Idealzustand wäre natürlich die vollständige Weglassung von Öl aus der Brennmischung. Viele der vorhandenen Einrichtungen sind für die Verbrennung von Kohlestaub ausgelegt und wurden aus Gründen des Umweltschutzes auf die Verbrennung von Öl umgerüstet. Viele dieser Anlagen besitzen

E.W.Sawyer jr.-9

keine Nebenräume und Möglichkeiten, gemahlene Kohle zu lagern und deshalb ist der Wechsel zurück zur Verbrennung von Kohle oder gepulverter Kohle nicht möglich.

- 5 Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen. Die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, löst die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines Brennstoffes anzugeben, der die Verwendung von gepulverter Kohle ohne Zusatz von Heizöl ermöglicht, wobei gleichzeitig eine
10 stabile und kostensparende Brennstoffzusammensetzung geschaffen wird.

Die gemäß dem Verfahren nach der vorliegenden Erfindung geschaffene Brennstoffzusammensetzung besteht aus einer
15 Mischung von Kohle, Wasser, Netz- bzw. Dispergiermittel für die Kohle und einem Suspensionsmittel zur Stabilisierung der Ausschlemmung. Die Kohle liegt in der Mischung in einer Menge von 65 bis 70% vor, das Netz- bzw. Dispersionsmittel wird in kleineren, funktionellen Prozentanteilen verwendet.
20 Die eingesetzten Suspensionsmittel sind natürliche oder synthetische kolloide Polymere, gelbildende synthetische oder natürliche Minerale oder andere Stoffe, die in dem Wasser, daß den Rest der Zusammensetzung bildet, gelbildende Eigenschaften zeigen.

- 25 Das Verfahren nach der Erfindung beschreibt die Zusammensetzung eines neuen Brennstoffes mit den oben genannten Bestandteilen. Ein suspendierendes Mittel ist nicht erforderlich, sofern ein geeignetes Netz- bzw. Dispersions-
30 mittel für die Kohle verwendet wird, wenn diese fein gemahlen ist und wenn die Aufschlemmung innerhalb einer relativ kurzen Zeit nach der Herstellung, z.B. innerhalb von 25 Stunden verwendet wird. Bei längeren Lagerzeiten ist ein Suspensionsmittel erforderlich.

E.W.Sawyer jr.-9

Kohle wie Anthrazitkohle, Halbanthrazitkohle, Bitumen ebenso wie halbbitumenöse oder andere Kohle wird zuerst zerkleinert und dann nach den herkömmlichen Techniken zu einem feinen Pulver vermahlen. Beispiele für erfolgrbringen-

5 den Malgrade, die bei der Herstellung des Kohlepulvers angewendet werden können, sind, in lichter Maschenweite (mm),

1. 95% - 0,15, 80% - 0,074, 65% - 0,044
2. 90% - 0,15, 75% - 0,074, 52% - 0,44
3. 100% - 0,044, (44 μ m) 55% - 0,026

10. Die Obergrenze der Teilchengröße wird dadurch bestimmt, was in der Flamme verbrennt (angenähert eine Korngröße in lichter Maschenweite von 0,18). Die Kohlenmenge, die in eine Aufschlemmung von Kohle in Wasser eingearbeitet werden kann,

15 hängt ab von der Korngrößenverteilung, dem Aufbau der Teilchen und dem verwendeten Dispergiermittel. Korngrößenverteilung und Teilchenform kann während der Trockenverarbeitung oder durch nachträgliche Bearbeitung der Aufschlemmung mit einem der herkömmlichen Naßmahlvorrichtungen zur Er-

20 zielung einer Änderung der Korngrößenverteilung und Abschleifen der Teilchenformen bewerkstelligt werden.

Es ist erwünscht, die Maximalmenge an Kohle in die Aufschlemmung einzuarbeiten, wobei gleichzeitig die Fließeigenschaften erhalten bleiben, die gute Stabilität der Mischung

25 und Versprühbarkeit in der Brennerdüse sicherstellen.

Der maximale Gehalt an Kohle scheint bei ca. 70 bis 75% zu liegen und eine zufriedenstellende Aufschlemmung kann

30 nur mit verhältnismäßig runden Teilchen sowie einem hohen Anteil an feinen Partikeln und Zusatz eines Netz- bzw. Dispergiermittels erreicht werden. Für jede mittel oder langdauernde Stabilität ist ein gelbildendes Mittel erforderlich, das gelbildende Eigenschaften der Wasserphase verleiht.

E.W.Sawyer jr.-9

Auf ein solches Mittel kann verzichtet werden, wenn die Kohle/Wasser-Mischung bald nach der Herstellung verbrannt und damit nicht gelagert wird.

- 5 Die im Rahmen der Erfindung wirkungsvollen Dispergier- bzw. Netzmittel schäumen im Wasser wenig oder gar nicht, besitzen eine Struktur, die aus einer organischen Hälfte besteht, die die Oberfläche der Kohle mehr als Wasser absorbiert sowie einen geladenen hydrophilen Teil, der gegen-
10 über der Wasserphase lyophil ist. Diese Mittel werden in niedrigen Konzentrationen benutzt und sammeln sich an der Grenzfläche Kohle-Wasser. Sie verdrängen Luft und Wasser, ermöglichen das Ausflocken der Kohleagglomerate bei mildem Rühren und laden die Kohleteilchen auf, so daß
15 die Viskositäten niedrig sind.

Viele Kohlesorten ergeben lediglich dicke Pasten, wenn 70% Kohle mit 30% Wasser vermischt werden, sobald jedoch ein Netzmittel zugefügt wird, lassen sie sich unter
20 leichtem Rühren zu Flüssigkeiten niedriger Viskosität verdünnen. Das Dispergier- bzw. Netzmittel muß mit den zur Verbesserung der Stabilität eingearbeiteten Gelbildnern nicht in Wechselwirkung treten. Chemische Stoffe, die eine gute Wirkung als Dispergier- bzw. Netzmittel für Kohle-
25 pulver zeigen sind Natriumsalze von kondensierten Naphtalin-Formaldehydsulfonaten (Lomar D und PW von Diamond Shamrock Corp. oder Tamol N und SN von Rohm & Haas Co. oder Darvan 1 und Darvan 2 von R.T.Vanderbild Co.), ferner polymerisierte Natriumsalze von Alkylnaphtalinsulfonsäuren und Natrium-
30 salze von polymerisierten substituierten Benzolalkylsulfonsäuren, sowie den erstgenannten Typen in der Zusammensetzung ähnlicher Produkte der Firma W.R.Grace Corp. Natriumligninsulfonate und andere Ligninsulfonate können ebenfalls verwendet werden.

E.W.Sawyer jr.-9

Stabilisierende Mittel, durch die das Kohlepulver in der Wasserphase in Suspension gehalten wird, wirken durch ihre Gelbildung in derselben. Die zu einem Gel verwandelte Wasserphase plus der suspendierten Kohle sollte eine Gelstärke besitzen, die unter Scherwirkung reversibel aufbricht, so daß die Kohle/Wasser-Mischung, im folgenden auch als C/WM bezeichnet, unter Ausbildung eines brennbaren Sprays durch eine Brennerdüse gedrückt werden kann. Die verwendeten gelbildenden Mittel sind kolloidale Tone wie Bentonit, Attapulgit, Sepiolit, Montmorillonit und synthetisches Smectite und Gummiarten sowie kolloide Carboxilpolymethylene, Carboximethylcellulose, Alginat und Xanthangumme, Stärke, äthoxilierte Cellulose und Abkömmlinge der genannten Substanzen.

Werden Tone als Suspensionsmittel verwendet, so können sie mit einem chemischen Dispergiermittel wie Tetranatriumpyrophosphat (TSPP) vor dem Gebrauch vordispergiert werden. Eine derartige Vordispersion mit Attapulgit hat z.B. folgende Zusammensetzung:

Wasser	74,25%
TSPP	0,75%
Attapl.	25,00%

Die resultierende Vordispersion ist dünn und gießbar und kann dem Wasser der Kohle/Wasser-Mischung vor dem Zusatz der Kohle zugefügt werden. Bei Verwendung von 3% TSPP kann man Montmorillonit bis zu 30Gew.% einsetzen.

Sepiolit kann in ähnlicher Weise wie das vordispergierte Attapulgit in einer Mischung aufbereitet werden. Bentonit wird unter Verwendung von 0,5% TSPP in einer Menge von 10Gew.% vordispergiert. Die Kohle/Wasser-Mischungen mit

E.W.Sawyer jr.-9

einem Gehalt an ausgeflockten vordispersierten Tonen sind sehr stabil, haben eine höhere Gelfestigkeit als solche, die pseudoplastische, aus trockenen Tonen hergestellte Gele enthalten.

5

Werden Hydrokolloide als Stabilisatoren verwendet, so erfolgt ihr Einbringen auf die dem Fachmann bekannte herkömmliche Weise.

10 Um die Zusammensetzungen und die dabei auftretenden Probleme und wichtigen Daten besser zu erfassen, so daß der Fachmann in der Lage ist, die Mischungen mit einem geringen Aufwand herzustellen, werden Beispiele sowie technische Überlegungen nahestehend diskutiert.

15

Werden Tone wie Attapulgit, Sepiolit und Bentonit als Stabilisatoren der Kohle/Wasser-Mischung verwendet, können sie der Mischung zugefügt werden:

- 20 1. in der Endkonzentration als trockener Ton,
2. vorhydratisiert durch Vorquellen in Wasser bei einer hohen Konzentration und Zugabe zu der Aufschlemmung in der gewünschten Menge oder
3. vordispersiert bei einer hohen Konzentration in Wasser
25 unter Verwendung eines Dispergiermittels und dann Zugabe zu der Aufschlemmung als Vordispersion.

Wählt man den letzten Weg, kann es notwendig sein, ein Ausflockungsmittel oder einen Dispergiermittelneutralisator
30 zuzufügen, damit die Tonteilchen in Wechselwirkung treten und eine stabilisierende Gelstruktur bilden.

E.W.Sawyer jr.-9

Typische Pregelzusammensetzungen sind:

		<u>Zusammensetzung in Gewichtsteilen</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
5	Wasser	85-90	85-90	90
	Ton			
	Attapulgit	10-15	--	--
	Sepiolit	--	10-15	--
	Bentonit	--	--	10
10	Summe	100	100	100

Sie werden hergestellt, indem man Wasser in einen Misch-
 tank füllt, den Ton unter Rühren zufügt und das Rühren fort-
 setzt, bis ein Gel gebildet ist und keine Tonklumpen mehr
 15 vorhanden sind. Die Pregele werden der Kohle/Wasser-Auf-
 schlemmung in Form des gewünschten aliquoten Teils zum
 Wasser oder zu der fertigen Mischung zugefügt.

Typische Vordispersionsansätze sind nachstehend aufgeführt:

		<u>Zusammensetzungen in Gewichtsteilen</u>		
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Wasser	74.25	74.25	89.50
	chem.Dispergiermittel (z.B. TSSP)	0.75	0.75	0.50
25	Ton			
	Attapulgit	25.00	--	--
	Sepiolit	--	25.00	--
	Bentonit			20.00
		100.00	100.00	100.00

30 Die Vordispersionen werden durch Lösen von TSPP in Wasser
 in einem Mischtank, Zufügen des Tons unter Rühren und
 Fortsetzung des Rührvorganges bis zur Dispergierung des-
 selben hergestellt. Die Vordispersionen können in einem

E.W.Sawyer jr.-9

frühen oder späten Stadium im Verlauf des C/WM-Verfahrens-
ablaufes zugefügt werden, im allgemeinen werden sie jedoch
vor der Kohle zugesetzt. Gebräuchliche Dispergiermittel
sind Tetranatriumpyrophosphat, Natriumtripolyphosphat,
5 Calgon oder andere kondensierte phosphathaltige Disper-
giermittel und andere polyanionische organische Disper-
giermittel, die als Dispergiermittel bei Tonen wirken.
Aluminium-, Magnesium- und Calcium-Montmorillonite der
nichtquellenden Arten können als Stabilisatoren im
10 Rahmen der Erfindung verwendet werden. Sie können weder
trocken noch vorgeliert zugesetzt werden, da sie eine ge-
ringe Viskosität entwickeln, sie bilden jedoch Gelstruk-
turen und damit eine bestimmte Viskosität, wenn sie vor-
dispergiert zugesetzt werden. Eine typische Vordisper-
15 sion besitzt folgende Zusammensetzung:

	<u>Gewichtsteile</u>
Wasser	69.0
TSPP	1.0
20 Ochlocknee-Ton	<u>30.0</u>
	100.0

Diese Vordispersion wird in der gleichen Weise hergestellt
und zugefügt wie die anderen Vordispersionen.

25

Sämtliche vordispergierte tonstabilisierte Kohle/Wasser-
Mischungen sollten geprüft werden, ob ein Neutralisator
für das Dispergiermittel erforderlich ist. Wird eine sehr
saubere Kohle verwendet und die Viskosität und Gelfestig-
30 keit der fertigen C/WM ist niedrig, kann man Neutralisa-
toren wie hydratisierten Kalk, Ammoniumnitrat, Aluminium-
sulfat usw. der fertigen Mischung zufügen, um diese durch
Ausflocken der Tonkomponente einzudicken. Üblicherweise ist
der Wirkungsgrad der Anwendung von Ton zur Suspensionstabi-
35 lisierung: vordispergiert vorgeliert Trockenzusatz.

E.W.Sawyer jr.-9

Die gleiche Wirkung bei der Anwendung erzielt man in Kohle/Wasser-Mischungen.

Beispiele der Anwendung der vorliegenden Erfindung werden
 5 nachstehend gezeigt, wobei eine fein gemahlene bituminöse Kohle (Teilchengröße 80% unter 0.074 mm lichte Maschenweite), Verarbeitung bei mittlerer Scherkraft, eingesetzt wird.

Beispiel 1 Kohle-Wasser		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
10 Kohle		70%	60%	55%
Wasser		<u>20%</u>	<u>40%</u>	<u>45%</u>
		100%	100%	100%

1-A Diese Mischung war zu dick und voluminös

15 1-B Dick aber gießbar, setzte sich rasch ab

1-C Gute Konsistenz, setzte sich aber sofort ab

Beispiel 2 Wasser-Kohle-Ton		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Wasser		29%	29,5%	39%	44,5%
20 Attapulgit		1%	0,5%	1%	0,5%
Kohle		<u>70%</u>	<u>70,0%</u>	<u>60%</u>	<u>55,0%</u>
		100%	100,0%	100%	100,0%

Lagerstabilität

25 Brookfield Visc.

Beginn, 10/100 U/min Zu dick Zu dick 10,00/8,00 2,40/6,20

24 Std., 10/100 U/min -- -- zu ^(dick) dick 3,00/1,25

geringes
Absetzen

30 Die Ergebnisse der Zusammensetzung nach Beispiel 1 zeigen, daß hohe Kohlekonzentrationen (60-70%) eine dicke Konsistenz ergeben und zum Absetzen neigen. Bei einem Verhältnis von 55% Kohle und 45% Wasser sind die Mischungen dünner und setzen noch schneller ab als im Falle von 1C.

E.W.Sawyer jr.-9

Wird Attapulgit zugesetzt, wie Beispiel 2 zeigt, werden die Aufschlemmungen dicker (2A, 2B und 2C), aber der Ton stabilisiert niedrigere Kohlekonzentrationen in Wasser gemäß Ansatz 2D.

5

Da zu Verbrennungszwecken ein Gehalt von 55% Kohle in Wasser weniger erwünscht ist als 70% Kohle in Wasser, wurden Untersuchungen mit Dispersions- bzw. Netzmitteln für Kohle gemacht. Dabei erwiesen sich Ligninsulfonate und sulfonierte Kondensationsprodukte von Naphtalin und Formaldehyd als geeignete Mittel. Sie wurden in den in Beispiel 3 wiedergegebenen Ansätzen untersucht, wobei Raylig 260 LR eine 50%ige NatriumligninsulfonatLösung und Lomar D das Natriumsalz eines kondensierten Naphatlynsulfonates ist. TSPP ist, wie bereits erwähnt, Tetranatriumpyrophosphat und Calgon das Natriumsalz von kondensierten Phosphaten (Polyphosphate).

Beispiel 3 Wasser, Kohle, Dispergiermittel

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Wasser	26%	29,5%	29,5%	29,5%
<u>Dispergierm.</u>				
Rayling 260LR	4%	--	--	--
Lomar D	--	0,5%	--	--
TSPP	--	--	0,5%	--
Calgon	--	--	--	0,5%
Kohle	70%	70,0%	70,0%	70,0%
	<u>100%</u>	<u>100,0%</u>	<u>100,0%</u>	<u>100,0%</u>

E.W.Sawyer jr.-9

Lagerfähigkeit

Brookfield Visc. Pa.s

Beginn

10/100 U/min 1,90 /1,21 3,60 /1,74 zu dick zu dick
24 Std.

5 10/100 U/min 1,20 /0,75 2,50 /0,20 -- --
48 Std. geringes Absetzen geringes Abs.

In Beispiel 3 sind die Zusammensetzungen und die Bewertungsergebnisse für die Ansätze Wasser-Kohle-Dispergiermittel gezeigt. Bei der Verwendung von Raylig 260 LR oder Lomar D wurde die gepulverte Kohle in Wasser in einer Menge von 70% dispergiert und man erhielt niedrige Viskositäten. Die zwei Ansätze 3A und 3B lieferten brauchbare Viskositäten, aber nach einer Lagerzeit von 24 Std. zeigte sich eine geringe Absetzung. Diese resultierte aus

1. den großen Kohleteilchen und
2. der Tatsache, daß kein stabilisierendes gelbildendes Mittel anwesend war.

20 Merke: TSPP und Calgon dispergieren Kohle in Wasser nicht.

Die Ansätze nach Beispiel 4 zeigen die Wirkung von eingearbeitetem trockenem Ton in die Ansätze nach Beispiel 3.

E.W.Sawyer jr.-9

Beispiel 4 - Wasser, Kohle, Dispergiern., trockenen Ton

	A	B	C	D	E	F
Wasser	25,5	30,5	29,0	29,0	28,9	33,9
<u>Dispergiern.</u>						
Rayling 206LR	4,0	4,0	--	--	--	--
Lonar D	--	--	--	--	0,6	0,5
Calgon	--	--	0,5	--	--	--
TSP	--	--	--	0,5	--	--
Kohle	70,0	65,0	70,0	70,0	70,0	65,0
Attapulgit	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

LagerfähigkeitBrookfield Visc. (Pa·s)

Beginn 10/100 U/min	12,000/4150	30 / 13	12,0 / 36	zu dick	70. / 188	40. / 194
24 Std. 10/100 U/min	10,50 / 4150 kein sed.	230 / 151 kein sed.	10,0 / 375 kein sed.	--	410 / 200	410 / 126 kein sed.
1 Woche 10/100 U/min	--	--	Absetzen + sed.	--	--	2150/930 kein sed.
2 Wochen 10/100 U/min	--	--	--	--	--	--
1 Monat 10/100 U/min	11,00 / 455 kein sed.	500 / 204 sed.	--	--	--	--

E.W.Sawyer jr.-9

Bezüglich der Viskositätsergebnisse ist zu bemerken, daß Attapulgit die Viskosität des Ansatzes (4A) wesentlich erniedrigt, ihn jedoch gegen das Absetzen stabilisiert. Der Ton hatte bei dem Ansatz 4E keine gegenteilige Wirkung, so daß der Ansatz seine niedrige Viskosität behielt, wobei er gleichzeitig stabil blieb. Tonzugabe bei den Ansätzen 4C und 4D führte zu sehr dicken Zusammensetzungen. Diese Ansätze hatten alle 70% Kohleanteil. Wurde die Kohlenkonzentration auf 65% erniedrigt, wie z.B. in 4B und 4F, so resultierten viel niedrigere Viskositäten und die Ansätze waren stabil.

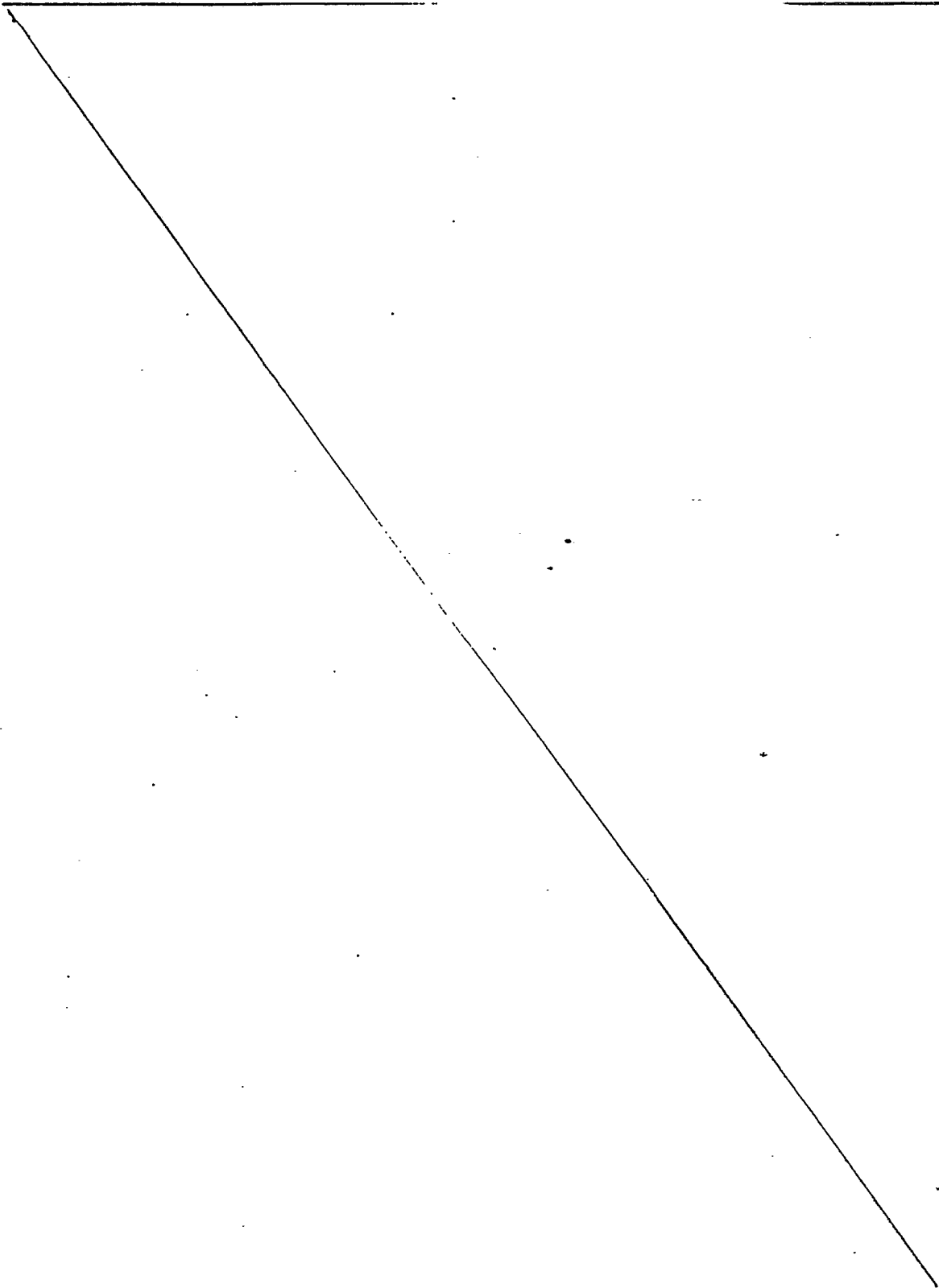
Da üblicherweise vordispersierter Attapulgit als Suspensionsmittel weit wirkungsvoller ist als trockener Ton, wurde eine 25%ige Vordispersion hergestellt und in Verbindung mit einer 70%igen Kohleaufschlemmung untersucht, gezeigt in Beispiel 5. Die Tonmengen sind dabei auf vordispersierten Ton bezogen und müssen deshalb durch 4 geteilt werden, um auf den Gehalt an trockenem Ton zu kommen.

20 Betrachtet man die Ansätze und die Ergebnisse nach Beispiel 5, so stellt man fest, daß die zur Stabilisierung von einer 70%igen Kohleaufschlemmung erforderliche Menge an vordispersiertem Ton wesentlich herabgesetzt ist gegenüber den in Beispiel 4 gezeigten Werten, die 0,75% vordispersierten Tones des Ansatzes 5A entspricht tatsächlich 0,19% trockenem Ton. Raylig 260 LR plus vordispersierter Ton ergeben Ansätze, die beim Lagern eindicken. Ansätze mit Lomar D, Lomar PW und Darvan #1 alles Natriumsulfonatsalze von kondensierten Naphthalin-formaldehyden, plus vordispersierter Ton zeigen gute Viskositäten und Stabilitäten.

Um die Wirkung der Nachbearbeitung dieser Aufschlemmungen zu zeigen, wurde eine größere Menge des Ansatzes F aus

E.W.Sawyer jr.-9

Beispiel 5 hergestellt. Es wurde dann 5,10 und 15 Minuten
in einer Kugelmühle wie in Beispiel 6 gezeigt bearbeitet.



E.W.Sawyer jr.-9

Beispiel 5 - Wasser, Kohle, Dispergiern., vordisper. Attapulgit						
	A	B	C	D	E	F
Wasser	25,25%	26,4%	28,71%	28,71%	28,65%	28,65%
Dispergm.						
Rayling 260LR	4,0	3,0	---	---	---	---
Lomar D	---	---	0,54	---	---	0,6
Lomar PW	---	---	---	0,54	---	---
Darvan#1	---	---	---	---	0,6	---
vordisp. Ton/(25%)	0,75	0,6	0,75	0,75	0,75	0,75
Kohle	70,00	70,0	70,00	70,00	70,00	70,00
Summe	100,00%	100,0%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
Lagerfähigkeit						
Brookfield Visc. (Pa·s)						
Beginn	4,8/2,22	7,8/2,72	4,8/2,10	5,20/2,22	7,40/2,64	5,20/2,10
10/100U/min						
24 Std.	5,60/3,24	6,60/2,50	---	4,40/2,18	5,80/2,58	4,20/2,16
10/100U/min					kein sed.	kein sed.
3 Tage	12,50/3,40	7,20/3,76	4,60/2,02	4,40/1,96	7,70/2,42	3,90/1,88
10/100 U/min	kein sed.	kein sed.	kein sed.	kein sed.	kein sed.	kein sed.
4 Tage	---	7,20/3,56	---	---	---	---
10/100 U/min		kein sed.				
1 Woche	---	7,20/2,94	4,40/2,00	3,50/1,88	5,20/2,28	4,00/1,94
10/100 U/min		kein sed.	kein sed.	sehr wenig sed.	wenig sed.	
1 Monat				sed.		
10/100 U/min	---	12,000/3,900	5,00/2,50	4,00/1,98	5,20/2,600	---
		kein sed.	kein sed.	kein sed.	wenig sed.	

E.W.Sawyer jr.-9

Beispiel 6 Auswirkung der Behandlung in der Kugelmühle,
Durchgeführt mit dem Ziel der Veränderung der
Teilchenform und Teilchengrößenverteilung

A. Ausgangsansatz, Verarbeitet in einem Mischer

	Wasser	28,65%
5	Lomar D	0,60%
	vordisp. Ton (25%Ton)	0,75%
	Kohle	70,00%
		100,00%

10

Lagerfähigkeit

Viskositäten nach Behandlung in der Kugelmühle (Brookfield
Visc. Pa·s)

Kugelmühle

	Zeit, min	0	5	10	15
15	Beginn				
	10/100U/min	1500/580	950/925	390 87	Paste
	24Std.				
	10/100U/min	--	--	200 /128	--
	36Std.				
	10/100U/min	--	--	195 710	--
20	1 Woche			kein Absetzen	
	10/100U/min	--	--	200 /146	--
				kein Absetzen	
				Spuren SN*	

*SN = überstehende Flüssigkeit

25

Eine Behandlung des Ansatzes 6A in einer Kugelmühle von
10 Minuten Dauer führt zu einer Erhöhung der Viskosität
gegenüber dem Vergleich, ergibt jedoch auch eine homogenere,
glatter aussehende Aufschlemmung. Man sieht, daß die Vis-
30 kosität abfiel und stabil wurde.

Montomorillonit der nicht gelbildenden Art kann ebenfalls
zur Stabilisierung der Kohle/Wasser-Mischung verwendet
werden. Um dies zu zeigen, wurde eine 30%ige Vordispersion

E.W.Sawyer jr.-9

von Montmorillonit in der bekannten Weise hergestellt.
Die Vordispersion wurde bei einer 70%igen Kohleaufschlemmung angewendet.

5	Beispiel 7	<u>A</u>	<u>B</u>
	Wasser	20%	13%
	Rayling 260 LR	5	7
	Montmorillonit(30%)	5	10
	Kohle	70	70
10		<u>100%</u>	<u>100%</u>

Lagerfähigkeit

Brook Visc. (Pa·s)

	Beginn 10/100 U/min	560 ,194	980 /240
15	24Std, "	640 /276	10,50 /365
	36Std, "	650 /240	950 /310
	1 Woche "	660 /300	960 /350
	1 Monat "	13,00 /410	14,50 / 425
		kein Absätzen	kein Absätzen
20		kein Sediment	kein Sediment

Die Verwendung von 5% einer 30%igen Vordispersion von Montmorillonit entspricht einer Menge von 1,5% trockenem Ton.

- 25 Aus den Ansatzwerten und den Stabilitätsergebnissen kann geschlossen werden, daß man eine stabile 70%ige Kohle in Wasser-Aufschlemmung durch Verwendung von Dispergiermitteln auf der Basis Ligninsulfonat in der Höhe von 1 bis 5% oder Natriumsalzen von sulfonierten Naphtalynformaldehyd-Kondensaten in der Höhe von 0,5 bis 2% plus Attapulgit in trockener vordispergierter Form oder nicht gelbildendem Montmorillonit als Stabilisator hergestellt werden können. Wird die Kohleaufschlemmung sofort verwendet, so ist zum Erhalt der Stabilität der Suspension weder Ton noch ein anderes
- 35 gelbildendes Mittel erforderlich.

E.W.Sawyer jr.-9

Dr.Rl/bk

05. Mai 1982

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer brennbaren Kohle/Wasser-Mischung, dadurch gekennzeichnet, daß 65% bis 70Gew% Kohlepulver, 0,5 bis 5Gew% eines Netz- bzw. Dispergiermittels, 0,5 bis 0,8Gew% Ton sowie die restlichen auf
5 100 fehlenden Gew% in Form von Wasser unter Rühren miteinander vermischt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
10 der Ton vor der Zugabe durch Einrühren in Wasser zu einem Gel vordispergiert wird, wobei ein Dispergiermittel dem Wasser vor der Zugabe des Tons zugesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
15 das Dispergiermittel Tetranatrium-Pyrophosphat oder Natrium-Tripolyphosphat ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
20 der Ton Attapulgit, Sepiolit, Bentonit oder Montmorillonit ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
25 das Kohlepulver eine Teilchengröße von 0,074 mm lichte Maschenweite aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
30 das Netz- bzw. Dispergiermittel ein Natriumsalz eines sulfonierten Naphtalinformaldehydkondensates, einer Ligninsulfonsäure oder einer Alkylnaphtylsulfonsäure ist.

E.W.Sawyer jr.-9

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der fertigen Mischung ein Neutralisator wie Amoniumnitrat, Aluminiumsulfat oder Calciumhydroxyd zum Eindicken zugesetzt wird.