



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.09.76 (P. 192741)

Pierwszeństwo: 02.10.75 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 18.07.77

Opis patentowy opublikowano: 20.11.1979

Int. Cl.²

C01B 31/14

C01B 31/10

Twórcy wynalazku: Michael Robinson, David Barry Mobbs, Kirit Talati

Uprawniony z patentu: Laporte Industries Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania węgla aktywnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania węgla aktywnego.

Węgiel aktywny jest szeroko stosowany jako adsorbent w układach gazowych i ciekłych. Przynajmniej w niektórych zastosowaniach korzystnie jest, jeżeli jest on w postaci granulowanej. Granulowany węgiel aktywny nadaje się do stosowania w kolumnach adsorpcyjnych i tym podobnych aparatach, w których gaz lub ciecz przepuszcza się przez warstwę węgla. Ważne jest aby granulowany węgiel aktywny posiadał dostateczną wytrzymałość przy manipulowaniu, oraz w procesach regeneracji po utracie przez niego w całości lub częściowo aktywności adsorpcyjnej. Granulowany węgiel aktywny powinien ponadto posiadać wysoką zdolność adsorpcyjną na jednostkę objętości, tak aby koszty transportu oraz koszty inwestycyjne na wyposażenie mogły być zmniejszone do minimum.

Wytwarzanie węgla aktywnego o takich właściwościach jest przedmiotem opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3483134. Sposób ujawniony w tym opisie polega na sproszkowaniu udarowym jasnego pasmowego węgla bitumicznego w obecności strumienia powietrza tak długo, aż jego cząstki osiągną następujące wielkości: co najmniej 60% wagowych 200 mesh, co najmniej 25% wagowych 325 mesh, wprowadzaniu do drobno sproszkowanego węgla 1–10% wagowych w przeliczeniu na suchy węgiel, zboża któ-

2

re ulega rozkładowi w temperaturze między 105°C a temperaturą obróbki termicznej, na regulowaniu zawartości wilgoci drobno sproszkowanego węgla na poziomie 2,5–11% w przeliczeniu na suchy węgiel, na sprasowaniu drobno sproszkowanego węgla w brykiety w zamkniętej formie pod ciśnieniem jak następuje: tam gdzie zawartość składników lotnych wynosi powyżej 38% wagowych — pod ciśnieniem 350 kg/cm², tam gdzie ta zawartość jest niższa niż 38% wagowych — pod ciśnieniem ponad 700 kg/cm², na obróbce termicznej przez co najmniej 4 godziny tak przygotowanej postaci węgla w temperaturze 120–430°C, lecz nie przekraczającej temperatury spiekania węgla, przy czym podczas obróbki termicznej węgiel i zboże reagują egzotermicznie, na połamaniu brykietów na granulki, a następnie na zaktywowaniu granulek węgla.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3483134 podano, że pewne cechy wyżej opisanego sposobu są szczególnie istotne dla osiągnięcia pożądanego wyniku. Jedną z nich polega na użyciu jasnego pasmowego węgla bitumicznego, głównie witrenu i klarenu, o niskiej zawartości popiołu i wysokiej zawartości składników lotnych. Przez wysoką zawartość należy rozumieć zawartość 28–46%, korzystnie 39–42% wagowych w przeliczeniu na suchy produkt. Dalszą cechą jest wprowadzenie do węgla, przed obróbką termiczną, potencjalnej energii chemicznej przez rozerwanie wiązań ma-

krocząc i wytworzenie wolnych wartościowości.

W tym celu nie wystarczy mielenie w ogólnie przyjęty sposób dający drobno zmielone cząstki węgla, lecz konieczne jest udarowe rozbicie cząstek, do czego niezbędne jest zastosowanie młyna udarowego. Korzystnie stosuje się młyn udarowy Raymonda z cyrkulacją powietrza. Powietrze chłodzi cząstki i mimo wydzielania znacznej ilości ciepła przy udarze, wydymuchuje zmielony produkt z młyna. Dodatek zboża spełnia bardzo ważną funkcję, a mianowicie przyspiesza obróbkę termiczną, która bez tego dodatku trwałaby co najmniej 9 godzin. Nawet dla znacznie mniej skutecznej obróbki termicznej, węgiel bez takiego dodatku wymagałby znacznie dłuższego czasu niż czas potrzebny w podanym sposobie. Prasowanie należy prowadzić w formach z zamkniętą komorą formy, przy czym otrzymane tabletki korzystnie są następnie łamane, tworząc granulki przeznaczone do opisanej powyżej obróbki cieplnej.

Niniejszy wynalazek dotyczy wytwarzania z węgla, granulki węgla aktywnego, łatwo ulegających obróbce cieplnej, bez stosowania specjalnych środków polepszających podatność granulki na obróbkę termiczną i aktywację, co jest cechą znanych sposobów.

Według wynalazku sposób wytwarzania węgla aktywnego polega na zmieleniu węgla, sprasowaniu tak otrzymanych cząstek węgla w aglomeraty, granulowanie aglomeratów oraz przekształceniu granulki w węgiel aktywny, przy czym węgiel miele się w młynie z wykorzystaniem energii płynu w atmosferze nieutleniającej tak długo, aż nie więcej niż 1% wagowy cząstek będzie posiadać średnicę ponad 38 mikronów.

Drobno sproszkowany węgiel jak również przygotowane z niego granulki, zwłaszcza w stanie gorącym, mogą się spalać samorzutnie przy zetknięciu z powietrzem. Z tego względu konieczne jest zachowanie normalnych środków ostrożności, jak przy postępowaniu z materiałami palnymi, to jest zapobieganie zetknięciu z powietrzem, tam gdzie jest to konieczne przy prowadzeniu operacji.

Ustalono, że w sposobie według wynalazku etap mielenia z wykorzystaniem energii płynu można przeprowadzić w obecności dowolnej atmosfery nieutleniającej, celem zapobieżenia spalaniu, na przykład azotu lub gazu obojętnego, szczególnie korzystnie w atmosferze pary przegrzanej. Temperatura pary przegrzanej wynosi korzystnie 150°—400°C, najkorzystniej 250°—350°C, przy czym można stosować dowolny dostępny w handlu młyn wykorzystujący energię płynu. Jako przykłady odpowiednich młynów pracujących ze strumieniami peryferyjnymi i dookoła średnicy komory mielącej można wymienić Micronizer, Jet Pulverizer, Reductionizer lub Jet-O-Mizer. Jako przykład odpowiedniego młyna działającego na zasadzie dwóch przeciwstawnych strumieni płynu, można podać młyn Majac (podane nazwy urządzeń są nazwami handlowymi).

Młyn wykorzystujący energię płynu może być regulowany pod kątem żadanego stopnia rozdrob-

nienia. Korzystnie młyn reguluje się tak, aby mniej niż 10%, a zwłaszcza korzystnie nie więcej niż 1% wagowy cząstek posiadało średnicę poniżej 1 mikrona. W szczególności korzystne jest, aby 90—99% wagowych cząstek węgla było zmielonych do średnicy nie niższej niż 1 mikron i nie większej niż 10 mikronów. Rozkład wielkości cząstek zmielonego węgla można kontrolować za pomocą sit wzorcowych z wyjątkiem mniejszych wymiarów, które można kontrolować za pomocą takiego urządzenia elektronicznego jak licznik Coultera (znak towarowy).

Po zmieleniu węgiel prasuje się aby utworzyć aglomeraty, przy czym szczególnie korzystne jest unikanie zastosowania środka wiążącego i wytwarzanie aglomeratów z węgla średnio- i wysokospiekającego, wyłącznie pod wpływem ciepła i ciśnienia. Można to przeprowadzić przez sprasowanie cząstek zmielonych za pomocą energii płynu drogą walcowania na walcach, które są bardzo przydatne jako środek do wywierania ciśnienia. Walce, jeżeli nie są ogrzewane, posiadają prostą konstrukcję i są stosunkowo tanie. Walce takie mogą zawierać co najmniej jedną parę rolek mogących się obracać wokół swoich osi w przeciwnych kierunkach w ten sposób, że ich obwody zbiegają do styku między sobą. Rolki mogą być przyspieszane za pomocą taranów hydraulicznych. Aby uniknąć nierównomiernego nacisku rolki muszą posiadać dużą sztywność i stanowią zwykle pełne cylindry o średnicy około 30 cm lub większej i o kilkakrotnie większej długości. W praktyce nie jest jednak łatwo nagrzać równomiernie powierzchnie walcujące cylindrów bez znacznego komplikowania ich konstrukcji.

Ustalono, że tam gdzie cząstki węgla są gorące, możliwe jest zastosowanie walców niezagranych. Tak więc dalszą korzystną cechą sposobu według wynalazku jest oddzielanie zmielonych cząstek od gorącego strumienia płynu wychodzącego z młyna i przepuszczanie ich przez nienagrzane walce. Korzystna temperatura cząstek wynosi co najmniej 50°C i nie więcej niż 250°C przy przechodzeniu przez walce. Korzystnie reguluje się pracę walców tak, aby nacisk wywierany między walcami wynosił co najmniej 580 kg, a zwłaszcza 580—714 kg na 1 cm długości walca. Można stosować również większe ciśnienia, jednakże bez znacznego polepszenia właściwości produktu końcowego.

Zaglomerowany węgiel, czy to w postaci tabletek z prasy tabletkującej, czy to w postaci brykietów lub płatków, przekształcony zostaje w granulki, korzystnie o największej średnicy nie mniejszej niż 0,25 mm i nie większej niż 3,0 mm. Do granulacji zaleca się stosować aparat dający przełomy z minimalnym tworzeniem pyłu, np. odpowiednie urządzenia tnące.

Tak jak w wielu innych sposobach wytwarzania węgla aktywnego na bazie węgla jako surowca zaleca się, aby stosowany węgiel posiadał niską zawartość popiołu, korzystnie nie więcej niż 6% w przeliczeniu na węgiel wolny od wilgoci, oraz wysoką zawartość węgla związanego, korzystnie co najmniej 50%, ewentualnie do 65% w

przeliczeniu na suchą masę. Sposób według wynalazku umożliwia wykorzystanie węgla o umiarkowanych lub słabych właściwościach spiekających, według wskaźnika wolnego wydymania w przeciwieństwie do niezbędnych dotychczas w takich procesach węgla wysokospiekających. Węgle wysokospiekające oczywiście również nadają się do stosowania. Zaleca się, aby stosowany węgiel posiadał wskaźnik wolnego wydymania wg norm brytyjskich w granicach 2—7. Przy tym nie jest korzystne użycie węgla o wysokich wskaźnikach wolnego wydymania z uwagi na wysoką zawartość w nich składników lotnych.

W tym przypadku podczas obróbki termicznej węgla o wysokiej zawartości składników lotnych w węglu wyjściowym usuwa się lotne substancje, co daje węgiel o niskiej gęstości i niepożądanie dużych porach, które mogą przyczynić się do osłabienia wytrzymałości granulek. Może być zatem korzystne użycie węgla o zawartości składników lotnych do 40%, np. 25—40% w przeliczeniu na węgiel wolny od wilgoci i popiołu. Wymienione w tabeli 1 węgle brytyjskie, są węglami odpowiednimi do stosowania w sposobie według wynalazku:

Tabela 1

	WOOLLEY (BARNSLEY)	MARKHAM (DONCASTER)	WOLSTANTON NEWCASTLE UNDER-LYNE	BERSHAM (WREXHAM)	CLIPSTONE (MANSFIELD)
H ₂ O % wagowe	9,0	10	9,3	8,7	10,0
Wskaźnik wolnego wydymania	6,5	2	7	7	6
Składniki lotne % wagowe (w przeliczeniu na węgiel wolny od wilgoci i popiołu)	34,9	36,0	34,7	37,0	37,3
Węgiel związany % wagowe	59,7	59,0	56,6	53,8	53,1
Popiół % wagowe	3,5	3,5	4,0	5,5	5,2
Siarka % wagowe	1,5	1,5	1,33	1,0	1,0

Granulki wytworzone sposobem według wynalazku przekształca się w węgiel aktywny w trójetapowej obróbce: oksydacji, karbonizacji polegającej na stopniowym podwyższaniu temperatury utlenionych granulek celem zmniejszenia zawartości składników lotnych, oraz aktywacji polegającej na ogrzewaniu w podwyższonej temperaturze w obecności gazu aktywującego. Oksydację można prowadzić w piecu obrotowym lub w piecu wielotrzonowym, ale najskuteczniej proces prowadzi się w złożu fluidalnym z wykorzystaniem powietrza jako środka fluidyzującego. Przy stosowaniu złoża fluidalnego oksydację granulek prowadzi się korzystnie w temperaturze 150°C—250°C, np. w granicach 180—220°C, korzystnie przez okres od 30 minut do 3 godzin.

Taka obróbka daje węgiel niespiekający i nie pęczniący oraz zabezpiecza go przed topnieniem przy dalszym przerobie. Oksydacja węgla wysokospiekającego może być znacznie utrudniona.

Stwierdzono jednak, że nawet węgle wysokospiekające można poddać oksydacji w powyższym zakresie temperatur, jeżeli posiadają one postać granulek wytworzonych sposobem według wynalazku. Przykładowo próbkę węgla z Clipstone zmielono z wykorzystaniem energii plynu, przy zastosowaniu przegrzanej pary sposobem według wynalazku, zaglomerowano za pomocą ciśnienia nienagranych walców, rozdrobniono do granulek o wielkości 1,0 mm, a następnie utleniono w złożu fluidalnym w temperaturze 200°C. Po jednogodzinnej oksydacji otrzymano węgiel nie pęczniący i nie spiekający się.

Etap karbonizacji korzystnie prowadzi się przy stopniowo rosnącej temperaturze utlenionych granulek, do temperatury co najmniej 800°C, korzystnie 950°C, w piecu obrotowym lub wielotrzonowym. W sposobie według wynalazku korzystnie, temperaturę zwiększa się stosunkowo wolno, to jest z szybkością nie większą niż 150°C na minutę, a zwłaszcza nie wyższą niż 100°C na minutę. Jakkolwiek nie istnieje dolna granica szybkości ogrzewania, to jednak bardzo niskie szybkości wpływają na ekonomikę procesu. Ustalono, że szczególnie korzystna jest szybkość ogrzewania

50°C, gdyż pozwala na równomierne wywiązywanie się substancji lotnych, a tym samym na utworzenie struktury o równomiernej porowatości. Korzystnie temperaturę utlenionych granulek podnosi się od 400 do 950°C z szybkością nie wyższą niż 100°C na minutę.

Etap aktywizacji polega na ogrzewaniu w podwyższonej temperaturze w obecności gazu aktywującego, takiego jak para wodna, dwutlenek węgla lub mieszanina pary i dwutlenku węgla. Odpowiedni gaz aktywujący można uzyskać z procesu stechiometrycznego spalania opałowego oleju lub gazu. Jako dodatek do gazu aktywującego można ewentualnie stosować azot. Etap aktywacji można przeprowadzić albo w stałym złożu albo w złożu fluidalnym, przy czym zaleca się to ostatnie, gdyż wymaga krótszego czasu przebywania w aparacie.

Etap aktywacji przeprowadza się w zakresie temperatur 600—1000°C, korzystnie 850—950°C.

Temperatury powyżej 1000°C prowadzą do zwiększonej grafityzacji oraz do postępującej redukcji objętości mikroporów. Przy przeprowadzeniu aktywacji w złożu fluidalnym jako medium fluidalne może być wykorzystany gaz aktywujący. W takim przypadku ważnym czynnikiem jest stosunek gaz aktywujący fluidyzujący do ciężaru węgla w złożu. Czynniki ten może być zoptymalizowany zarówno co do doboru czasu przebywania, jak i do pewnego stopnia regulacji rozkładu wielkości porów w produkcie końcowym. Korzystnie stosuje się 0,2–2,0 kg gazu aktywującego na 1 kg wprowadzonego węgla na 1 godzinę aktywacji. Przez wprowadzony węgiel rozumnie się ciężar węgla zmniejszonego. Szczególnie korzystną cechą sposobu według wynalazku jest mielenie węgla w młynie z wykorzystaniem energii pynu w atmosferze pary w ten sposób, że para wypływająca z młyna może być wykorzystana w procesie aktywacji, jeżeli temperatura tego procesu jest podniesiona do odpowiedniego poziomu. Przy stosowaniu złoża fluidalnego, czas trwania etapu aktywacji wynosi korzystnie 1–3 godzin. Przy stosowaniu złoża stałego, czas trwania etapu aktywacji może wynosić 2–6 godzin.

Sposobem według wynalazku wytwarza się granulki bardzo łatwo poddające się obróbce termicznej i aktywacji w wyniku których otrzymuje się węgiel aktywny o dużej gęstości, odporny na degradację mechaniczną, o wysokim stopniu aktywności przy zastosowaniu jako adsorbent, nie zawierający w ogóle lub niewiele makroporów o średnicy powyżej 10000 Å i o wysokim udziale porów o wielkości 0–2000 Å.

Gęstość pozorną próbki materiału pobranego po każdym etapie procesu według wynalazku była następująca:

po sprasowaniu	1,35 g/cm ³
po oksydacji	1,35 g/cm ³
po karbonizacji	0,90 g/cm ³
po aktywacji	0,66 g/cm ³

Gęstość pozorną mierzono w sposób następujący: Zważoną próbkę węgla (w_s) wprowadzono do kalibrowanego piknometru o objętości V_p w stałej temperaturze, po czym dodano rtęci, aż do kreski. Następnie oznaczono ciężar (w_F) piknometru i zawartości, przy czym należało zwrócić uwagę na to, aby cząstki węgla otoczone były rtęcią, a do wnętrza piknometru nie dostał się nadmiar powietrza. Gęstość pozorną obliczono ze wzoru:

dRWs

$$V_p d_R + w_p + w_s - w_F$$

w którym w_p oznacza ciężar piknometru.

Na załączonych rysunkach przedstawiono instalację do wytwarzania węgla aktywnego z węgla, składającą się z aparatu, który można wykorzystać do wytwarzania granulek sposobem według wynalazku, przy czym na rysunku fig. 1 przedstawiono schemat blokowy części instalacji aż do i włącznie z etapem oksydacji, na rysunku fig. 2

przedstawiono schemat blokowy pozostałej części instalacji.

W skład instalacji wchodzi konwencjonalny młyn 6 do mielenia węgla, posiadający powierchnie kruszące z utwardzonej stali, który zdolny jest do zmielenia węgla na cząsteczki o średnicy nie większej niż 2 mm. Młyn 6 zasilany jest węglem za pomocą podnośnika 1 z miękkiej stali, przenośnika 2 z taśmą gumową, dwóch lejów zasypowych 3, dalszego przenośnika 4 z taśmą gumową oraz kieszeniowego podnośnika taśmowego 5. Z młyna 6 cząstki węgla przechodzą do młyna — Micronizera 7 pracującego w ten sposób, że wykorzystuje się tu parę przegrzaną z kotła 8 pracującego na ciepłe odlotowym, skąd otrzymuje się rozdrobnione cząstki węgla.

Cyklon 9 przeznaczony jest do oddzielania cząstek węgla ze strumienia wypływającego z młyna, pracującego na zasadzie wykorzystania energii pynu, a nieogrzewane walce 10 prasownicze są tak zainstalowane, że cząstki węgla dochodzą do nich bezpośrednio z cyklonu. Walce prasownicze wykonane są ze stali miękkiej. Krajarki obrotowe 11, rozmieszczone są w ten sposób, że przejmują płytki wychodzące z walców prasowniczych. Zaopatrzone są one w noże z utwardzonej stali, zdolne do pocięcia płatków na granulki. Rozdrobniony produkt z operacji krajania można oddzielić za pomocą sita 12 i zawrócić do młyna strumieniowego. Po operacji krajania granulki przechodzą przez lej udarowy 13 i podnośnik pneumatyczny 14 do leja 15, gdzie przechowywane są oczekując na etap oksydacji.

Urządzenie do oksydacji granulek, w którym nadaje się im właściwości niespiekające, składa się z reaktora 16 ze złożem fluidalnym, wyłożonego stałą węglową i zraszane wewnątrz wodą celem regulacji temperatury. Urządzenie do oksydacji pracuje z wykorzystaniem powietrza jako gazu fluidyzującego, doprowadzonego przez wlot 17, przy czym produkt usuwany jest przez przewód 18. Granulki wprowadza się do urządzenia do oksydacji, za pomocą podajnika ślimakowego 19. Poprzez chłodzony wodą przenośnik ślimakowy 20 granulki odprowadza się do leja 21, a następnie podnosi w podnośniku pneumatycznym 22 do leja 23, gdzie się je przechowuje przed operacją karbonizacji. Gaz fluidyzujący, wychodzący z urządzenia do oksydacji pozbawiony zostaje w cyklonie 24 porwanych cząstek, które zawraca się na walce prasownicze. Od tego miejsca, aż do miejsca chłodzenia skarbonizowanych cząstek, instalacja posiada wykonanie gazoszczelne zabezpieczone przed dostaniem się powietrza, które mogłoby spowodować samorzutne zapalenie. Gazy z cyklonu 24 są na zewnątrz.

Karbonizację prowadzi się w piecu obrotowym 25, które w celu zapobieżenia zapaleniu pracuje przy stężeniu tlenu nie wyższym niż 2%, przy czym granulki doprowadza się do niego za pomocą przenośnika 26 z taśmą gumową oraz zasilaacza ślimakowego 27. Substancje lotne z pieca obrotowego usuwane są jako paliwo do opalania kotła 8, natomiast skarbonizowane granulki doprowadza się do chłodnicy 27, w celu zapobieżenia

nia zapaleniu, gdzie przechowuje się je w pojemniku magazynowym 28 przed odprowadzeniem ich do etapu aktywacji.

Urządzenie do aktywacji składa się ze zbiornika 30 ze złożem fluidalnym, przystosowanego do pracy periodycznej. Jako gaz fluidyzujący stosuje się mieszaninę pary odzyskanej z młyna pracującego z wykorzystaniem energii pynu, poprzez cyklon 9 oraz gazów spalimowych z palnika 31 pracującego bez nadmiaru powietrza. Skarbonizowane granulki dostają się do aktywatora poprzez przenośnik pneumatyczny 32, lej 33 i podajnik ślimakowy 34. Zanim zaktywowane granulki dostaną się na sito 36 przechodzą poprzez zasilacz ślimakowy 37 i podnośnik pneumatyczny 38 do chłodnicy 35. Jeżeli jest to konieczne, na sicie 36 można oddzielić frakcje granulek o właściwej wielkości. Gazy odlotowe z urządzenia do aktywacji przechodzą przez cyklon 39 do kotła 8, z jednoczesnym oddzieleniem po drodze drobnych frakcji.

Twardość granulowanego węgla aktywnego otrzymanego sposobem według wynalazku można zmierzyć następującą metodą. Podstawową metodą jest sposób opisany w *Encyklopedia of Industrial Chemical Analysis*, Snell and Eitre 1969, tom 8, od strony 139. Polega on na tym, że próbkę węgla umieszcza się na sicie wraz ze stalowymi kulkami o różnej wielkości, a następnie poddaje degradacji mechanicznej przez okres 20 minut za pomocą wstrząsacza sitowego typu RO. Wartość twardości uzyskuje się przez zważenie frakcji próbek po badaniu i wyjściowych, obliczenie średnich ważonych średnic cząsteczek każdej frakcji oraz przez wyrażenie stosunku początkowych i końcowych średnich ważonych w procentach. Test ten zmodyfikowano, aby otrzymać wyniki, w których frakcja poddanego próbom materiału, większa od 105 mikronów, wyrażona jest w procentach całego ciężaru próbki.

Do oznaczania rozkładu wielkości porów węgla aktywnego wykorzystuje się metodę porozymetryczną z penetracją rtęci, na podstawie której oznacza się ilość porów o średnicy większej niż 400 Å. Do oznaczenia rozkładu porów drobniejszych wykorzystuje się odpowiedni aparat z absorpcją gazów, np. aparat stosowany do oznaczania izoterm adsorpcyjnych.

Efektywność węgla aktywnego jako adsorbenta można oszacować przez pomiar jego liczby jodowej i/lub liczby błękitu metylenowego.

Liczbę jodową adsorbenta węglowego oznacza się w sposób następujący: przygotowuje się miarownik 0,1 n roztwory jodu i tiosiarczanu sodowego. W kolbie z doszlifowanym korkiem umieszcza się 1 g węgla zmielonego do wielkości 325 mesh, dodaje się 10 ml 5% HCl, wstrząsa i gotuje przez 1 minutę, po czym chłodzi do temperatury otoczenia. Z kolei do kolby dodaje się 100 ml roztworu jodu, zatyka korkiem i wstrząsa przez 30 sekund, po czym filtruje przez sącdek Whatmana nr 12, odrzucając pierwszą porcję przesączu. Następnie odpipetowuje się 50 ml przesączu i miareczkuje tiosiarczanem sodowym wobec skrobi jako wskaźnika. Miano winno zawie-

rać się w granicach 4–16. Jeżeli wykracza ono poza te granice, to należy odpowiednio dobrać ciężar próbki wyjściowej. Normalność przesączu oblicza się według wzoru:

$$\frac{\text{ml roztworu tiosiarczanu X0,1 n}}{50}$$

W zależności od normalności przesączu czynnik dobiera się w sposób następujący:

Normalność	Czynnik
0,008	1,16
0,01	1,12
0,012	1,09
0,014	1,06
0,016	1,04
0,018	1,02
0,20	1,00
0,22	0,98
0,24	0,97
0,26	0,96
0,28	0,95
0,30	0,94
0,32	0,93

Liczbę jodową oblicza się następująco:

$F \times x$ (mg J_2 na początku — mg J_2 oznaczone przez miareczkowanie). Liczbę błękitu metylenowego adsorbentu węglowego można oznaczyć w sposób następujący:

W kolbie umieszcza się 1 g węgla zmielonego do wielkości 325 mesh (sito Tylera), po czym dodaje się biurety 0,1% wodny roztwór błękitu metylenowego w ilości 1 ml za każdym razem, mieszając przez 1 minutę po każdorazowym dodaniu roztworu. Pod koniec każdej jednodominowej przerwy obserwuje się barwę zawiesziny węgla przez umieszczenie kropli na płytce lub bibule filtracyjnej. Jakiegokolwiek niebieskie zabarwienie oznacza osiągnięcie punktu końcowego. Wyniki rejestruje się jako miligramy błękitu metylenowego zaadsorbowane przez 1 gram węgla.

Sposób według wynalazku zilustrowano w poniższym przykładzie I, w którym granulki przygotowane według korzystnej wersji wynalazku przeprowadza się w skali laboratoryjnej w granulowany węgiel aktywny, którego właściwości zbadano w wyżej opisany sposób. Przykłady II i III nie dotyczą wynalazku i podano je jedynie dla celów porównawczych. Przykład IV również ilustruje wynalazek.

Przykład I. Jako materiału użyto wymienionego uprzednio węgla z Woolley, który wysuszono, pokruszono do wielkości około 1 mm i wprowadzono do młyna Micronizer, pracującego w następujących warunkach:

Średnica Micronizera — 5,0 cm (6 dysz o średnicy 0,5 mm)

Szybkość zasilania — 3 kg/godzinę

Wielkość materiału zasilającego — poniżej 1 mm

Nacisk na pierścieniu — 1,75 kg/cm²

Ciśnienie wtrysku — 10,5 kg/cm²

Temperatura pary — 300°C

Temperatura produktu — 190°C

Wielkość produktu — poniżej 38 mikronów 0%,

poniżej 38 mikronów lecz powyżej 10 mikronów 1%, 3–10 mikronów 91%, poniżej 3 mikronów 8%.

Produkt doprowadzano bezpośrednio na nienagrzewane walce o średnicy 15,2 cm pracujące z szybkością 2 obroty na minutę. Na walce wywierano się 615 kg/cm liniowy długości walca. Produkt otrzymywano w postaci płatków, przy czym węgiel niezwiązany zwracano do młyna Mironizer. Z kolei płatki rozdrabniano otrzymując granulki o wielkości w granicach 0,3–3,0 mm.

Tak otrzymane granulki pozbawiano właściwości aglomerujących przez obróbkę termiczną polegającą na oksydacji powietrzem w reaktorze o średnicy 10 cm ze złożem fluidalnym. Oksydację prowadzono przez 1 godzinę w temperaturze 200°C z dwukrotnym wstępnym przepuszczaniem strumienia powietrza w celu fluidyzacji cząstek. Karbonizację oksydowanych granulki przeprowadzono przez ogrzewanie ich w piecu obrotowym z szybkością 50°C na minutę w zakresie temperatur 400–900°C, celem pozbycia się składników lotnych i podwyższenia twardości produktu. Skarbonizowane granulki zaktwowano w reaktorze ze złożem fluidalnym przepuszczając gaz fluidyzujący z szybkością dwa razy większą niż było to potrzebne do fluidyzacji cząstek oraz strumień pary z szybkością 8 kg pary na 1 kg węgla wyjściowego na godzinę czasu aktywacji. Po dwóch godzinach w temperaturze 950°C uzyskano węgiel aktywny o odpowiednim rozkładzie wielkości porów. Twardość końcowa produktu wynosiła 83%, przy czym nie zaobserwowano makroporów o wielkości powyżej 30000 Å. Właściwości adsorpcyjne produktu były następujące:

Liczba jodowa — 1300 mg J₂/g węgla.

Liczba błękitu metylenowego — 351 mg błękitu metylenowego/g węgla.

Rozkład wielkości porów produktu był następujący: (w % porowatości całkowitej):

powyżej 30000 Å	brak
30000–20000	1,5%
20000–10000	9%
10000–2000	22%
2000–1000	5%
1000–400	10%
400–0	52,5%

W porównaniu z powyższymi wynikami handlowe węgle aktywne posiadały właściwości wskazane w tabeli II.

Tabela II

Twardość %	Liczba jodowa	Liczba błękitu metylenowego
Chemivron		
Filtrisorb 200 65	1000	169
Westvaco WV-W 70	850	261

Przykłady II do IV. Węgiel z Markham, jak podano w tabeli 2, sproszkowano w młynie udarowym Mikropulveriser (nazwa handlowa) i przesiano na sicie 45 mikronów.

Analiza za pomocą licznika Coultera materiału, który przeszedł przez sito, była następująca:

poniżej 38 mikronów — 65%

poniżej 10 mikronów — 10%

Materiał ten tabletkowano na zimno w nienagrzewanej prasie ramowej bez środka wiążącego pod ciśnieniem 700 kg/cm². Otrzymane tabletki pocięto na kawałki o wymiarach 1–4 mm i poddano oksydacji powietrzem przez 1 godzinę w złożu fluidalnym w temperaturze 200°C. Oksydowany węgiel poddano z kolei karbonizacji i aktywacji, tak jak podano w przykładzie I. Otrzymany węgiel aktywny posiadał właściwości podane w tabeli 3 w kolumnie oznaczonej jako przykład II. Przykład ten został powtórzony z tą jedyną modyfikacją, że prasa ramowa pracowała w temperaturze 200°C. Właściwości otrzymanego węgla aktywnego podano w tabeli 3 w kolumnie oznaczonej jako przykład III.

Ten sam węgiel zmielono w młynie z wykorzystaniem energii pynu jak ujawniono w przykładzie I, otrzymując produkt, w którym 100% cząstek posiadało średnicę poniżej 38 mikronów i nie więcej niż 90% cząstek posiadało średnicę 3–10 mikronów. Zmielony węgiel poddano przerobowi jak w przykładzie II, a właściwości węgla aktywnego opisano w kolumnie oznaczonej jako przykład IV w tabeli III.

Tabela III

	Przykład		
	II	III	IV
Liczba jodowa	735	405	960
Liczba błękitu metylenowego	125	—	169
Twardość	46	—	48
Rozkład wielkości porów %			
>40,000 Å	2	—	0
>20,000–40,000 Å	7	—	1
2,000–20,000 Å	27	—	22,5
1,000–<2,000 Å	4	—	3
400–<1,000 Å	4	—	1,5
<400 Å	27	—	44
poza całkowitą porowatością	71	—	72

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania węgla aktywnego, obejmujący mielenie węgla, sprasowanie tak otrzymanych cząsteczek węgla z utworzeniem aglomeratów, granulowanie aglomeratów oraz przekształcenie otrzymanych granulki w węgiel aktywny, znamienny tym, że węgiel miele się w młynie z wykorzystaniem energii pynu w atmosferze nieutleniającej tak długo, aż średnice powyżej

38 mikronów osiągnie nie więcej niż 1% wagowy cząstek.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się węgiel, który posiada zawartość popiołu do 6% w przeliczeniu na suchy węgiel oraz zawartość węgla związanego co najmniej 50% w przeliczeniu na suchy węgiel.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się węgiel, którego wskaźnik wolnego wydymania wynosi 2 do 7.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że jako surowiec stosuje się węgiel o zawartości składników lotnych do 40% w przeliczeniu na węgiel wolny od wilgoci i popiołu.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 4, **znamienny tym**, że węgiel miele się w młynie z wykorzystaniem energii pynu w atmosferze pary przegrzanej.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się parę o temperaturze 150°C do 400°C.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 6, **znamienny tym**, że węgiel miele się w młynie strumieniowym w ten sposób, że mniej niż 10% wagowych wytworzonych cząsteczek posiada średnicę poniżej 1 mikrona.

8. Sposób według zastrz. 7 **znamienny tym**, że węgiel miele się w młynie strumieniowym w ten sposób, że 90—99% wagowych wytworzonych cząstek posiada średnice nie mniejsze niż 1 mikron i nie większe niż 10 mikronów.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cząstki wytworzone przez mielenie formuje się w aglomeraty przepuszczając je przez walce prasownicze.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że cząstki wytwarza się przez mielenie w młynie z wykorzystaniem energii pynu, wytworzone cząstki oddziela się od strumienia gazu wypływającego z młyna i przepuszcza przez nieogrzone walce prasownicze, gdy temperatura cząstek wynosi co najmniej 50°C i nie więcej niż 250°C.

11. Sposób według zastrz. 9 albo 10, **znamienny tym**, że reguluje się pracę walców prasowniczych celem wytworzenia nacisku między walcami co najmniej 580 kg/cm długości walców.

12. Sposób według zastrz. 1 albo 11, **znamienny tym**, że aglomeraty przekształca się w granulki za pomocą urządzenia zdolnego do wytwarzania przełomów kruchych.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się granulki, które składają się z cząstek o największych średnicach nie mniejszych niż 0,25 mm i nie większych niż 3,0 mm.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że granulki przekształca się w węgiel aktywny drogą trzystopniowej obróbki obejmującej oksydację, karbonizację polegającą na stopniowym podnoszeniu temperatury oksydowanych granulki celem zmniejszenia w nich zawartości składników lotnych, oraz aktywację polegającą na ogrzewaniu w podwyższonej temperaturze w obecności gazu aktywującego.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że oksydację granulki prowadzi się w złożu fluidalnym w temperaturze 150°C—300°C przez okres czasu od 30 minut do 3 godzin, stosując kombinowane medium oksydujące i fluidyzujące, zawierając powietrze.

16. Sposób według zastrz. 14 albo 15, **znamienny tym**, że temperaturę oksydowanych granulki podnosi się z szybkością nie większą niż 100°C na minutę do co najmniej 800°C celem osiągnięcia karbonizacji.

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że temperaturę oksydowanych granulki podnosi się w granicach od 400°C do 950°C z szybkością nie większą niż 100°C na minutę.

18. Sposób według zastrz. 14 albo 17, **znamienny tym**, że skarbonizowane granulki aktywuje się przez ogrzewanie w temperaturze od 600°C do 1000°C w obecności gazu aktywującego zawierającego parę, dwutlenek węgla lub ich mieszaninę.

19. Sposób według zastrz. 14 albo 17, **znamienny tym**, że skarbonizowane granulki aktywuje się przez ogrzewanie w temperaturze 600°C—1000°C w obecności gazu aktywującego zawierającego produkt stechiometrycznego spalania oleju lub gazu opałowego.

20. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że stosuje się gaz aktywujący zawierający parę wodną.

21. Sposób według zastrz. 18 albo 19 albo 20, **znamienny tym**, że stosuje się gaz aktywujący z dodatkiem pary w postaci strumienia wypływającego z młyna, od którego to strumienia oddzielono zmielone cząstki.

22. Sposób według zastrz. 14 albo 21, **znamienny tym**, że etap aktywacji prowadzi się w złożu fluidalnym stosując medium fluidyzujące stanowiące gaz aktywujący.

23. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że stosuje się gaz aktywujący, który zawiera parę w ilości 0,2—2 kg na 1 kg zmielonego węgla.

24. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że aktywację prowadzi się w czasie 1—3 godzin.

