



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.05.76 (P. 189598)

Pierwszeństwo: 16.05.75 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.77

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1982

Int. Cl.² C01B 31/14

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: The Carborundum Company Niagara Falls (Sta-
ny Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania granulowanego, aktywowanego węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania granulowanego, aktywowanego węgla.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania twardego granulowanego, aktywowanego węgla z węgla sub-bitumicznego traktowanego kwasem nieorganicznym. Nowy produkt ma właściwości, które szczególnie nadają się do obróbki ścieków i podobnych zastosowań.

W celu dokładnego zrozumienia istoty wynalazku użyte w opisie określenia zdefiniowano poniżej.

Liczba ścierania — oznacza pomiar odporności aktywowanych granululek węglowych na zniekształcenie spowodowane uszkodzeniami mechanicznymi. Jest ona mierzona przez zetknięcie próbki ze stalową kulą w misie mechanicznej i wstrząsanie zawartości w określonym czasie, a następnie oznaczanie rozkładu wymiarów uzyskanych cząstek oraz ich przeciętnej średnicy. Liczba ścierania wyraża stosunek końcowej przeciętnej średnicy cząstek do oryginalnej przeciętnej średnicy cząstek (określonych przez przesiewanie) razy 100.

Węgiel aktywowany — oznacza węgiel, który jest „aktywowany” przez ogrzewanie w wysokiej temperaturze korzystnie z parą wodną lub dwutlenkiem węgla jako gazowym środkiem aktywującym w celu uzyskania wewnętrznej, porowatej struktury cząstek.

Absorpcja izotermiczna — jest pomiarem pojemności absorpcyjnej absorbenta (granulowany, aktywowany węgiel) jako funkcję stężenia lub ciś-

2

nienia adsorbentu (N_2) w określonej temperaturze. Jest to określane jako stała temperaturowa w odniesieniu do ilości absorbowanej przez jednostkę wagi absorbenta i równoważnego stężenia lub

5 częściowego ciśnienia.

Gęstość pozorną — oznacza ciężar wagowy na jednostkę objętości jednorodnego, granulowanego, aktywowanego węgla. Dla zapewnienia jednorodnego ułożenia granululek podczas pomiaru stosuje się wibrację podczas napełniania urządzenia po-

10 miarowego.
Popiół — wyraża zasadniczą zawartość składników mineralnych surowca węglowego i paku węglowego. Wartość ta jest zwykle określona w procentach wagowych w stosunku do ilości próbki otrzymanej po zredukowaniu do popiołu.

Średnia (przeciętna) średnica cząstki — oznacza zważoną przeciętną średnicę próbki granulowanego, aktywowanego węgla. Po przesianiu oblicza się przeciętną średnicę cząstki mnożąc ciężar każdej frakcji przez jej przeciętną średnicę i dzieli przez całkowity ciężar próbki. Przeciętna średnica każdej frakcji jest brana jako średni wymiar pomiędzy sitem przez które frakcja przechodzi, a sitem

25 na którym frakcja jest zatrzymywana.
Wartość koksowania — wyraża zazwyczaj procent pozostałości węglowej otrzymanej w przypadku, gdy sucha próbka węgla kamiennego, lub paku węglowego jest odparowana lub pirolizowana w określonym czasie, w specyficznej temperaturze.

która określa zdolność wiązania tlenu (sposób ASTM D-2416). Wartość koksovania wyrażona jako procent pozostałego węgla wskazuje na zdolność materiału do tworzenia koksu.

Granulowany, aktywowany węgiel — oznacza „aktywowany węgiel”, który ma objętość cząstek, to jest „mesh”, nie mniejszą niż około 40.

Liczba jodowa — oznacza ilość miligramów jodu zaabsorbowaną przez jeden gram granulowanego, aktywowanego węgla przy równoważnym stężeniu równowagowym 0,02 N jodu. Wartość ta jest mierzona przez zetknięcie pojedynczej próbki węgla z roztworem jodu i ekstrapolowanie wyniku do 0,02 N przez izotermiczny spadek. Liczba ta może być korelowana ze zdolnością granulowanego, aktywowanego węgla do absorbowania substancji o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Mesh — (lub objętość meshowa) oznacza objętość cząstek granulek określoną sitem U.S. Series lub Series Tyler'a. Zazwyczaj termin ten dotyczy objętości dwóch sit w jednej z podanych wielkości pomiędzy którymi przechodzi cała próbka. Na przykład, „8/30 mesh” (lub „8 przez 30 mesh” albo „8 $\times$ 30 mesh) oznacza, że 90% wagowych próbki będzie przechodziło przez sito nr 8 lecz będzie zatrzymane na sicie nr 30. Alternatywnie, termin ten dotyczy maksymalnej objętości cząstek, takie jak określono w doskonałym sproszkowanym materiale. Na przykład „60/325 mesh” oznacza, że 65% wagowych próbki przechodzi przez sito nr 325 mesh.

Pak — oznacza czarne lub szare substancje lepkie otrzymywane jako pozostałość podczas destylacji substancji organicznych, zwłaszcza smoły.

Proszek — oznacza objętość cząstek, to jest (mesh), który jest mniejszy od 40. Większa liczba mesh oznacza mniejszy wymiar cząstek.

Węgiel sub-bitumiczny — oznacza pośrednie stadium węgla, którego zakres sięga od lignitu i węgla brunatnego poniżej węgla bitumicznego. W analizie wagowej węgiel ten wykazuje zawartość wilgoci około 10–25%, substancji lotnych około 35–45%, popiołu około 2–5% i związanego węgla około 25–45%, a w analizie elementarnej około 65–75% węgla, około 4–8% wodoru, około 0,5–2,0% azotu i około 0,5–1,0% siarki.

Powierzchnia właściwa — oznacza wielkość powierzchni na jednostkę wagi granulowanego, aktywowanego węgla. Jest to wielkość określona z izotermii absorpcji azotu określona sposobem Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) i wyrażona w m²/g.

Wiadomo, że granulowany, aktywowany węgiel jest szczególnie użyteczny do obróbki ścieków nie tylko ze względu na wysoką efektywność oczyszczania różnego rodzaju ścieków przemysłowych, lecz również ze względu na to, że może być regenerowany do ponownego użycia.

Jednakże, w celu spełnienia tych warunków musi posiadać szczególne właściwości, a mianowicie minimalną powierzchnię właściwą około 900 m²/g, dla odpowiedniej pojemności absorpcyjnej, minimalną liczbę jodową około 900 dla odpowiedniej absorpcji substancji o niskim ciężarze cząsteczkowym, minimalną zawartość popiołu (wagowo) nie

większą niż 12 procent, a korzystnie nie przekraczającą 8% ze względu na czystość, minimalną liczbę ścierania około 70, a korzystnie na mniejszą niż 80, ze względu na odpowiednią twardość dla utrzymania kształtu granulek podczas użycia i regeneracji oraz minimalny ciężar pozorny nie mniejszy niż 0,46 g/cm³, korzystnie około 0,48 g/cm³ dla utrzymania zwartości, ciasnego upakowanego złoza oraz kolumn potrzebnych do obróbki ścieków.

Właściwości te można otrzymać przez obróbkę granulowanego, aktywowanego węgla bitumicznego, na drodze rozdrabniania węgla bitumicznego z wytworzeniem proszku, sprasowywania proszku z wytworzeniem kształtek, redukowania kształtek z wytworzeniem granulek, odgazowywania granulek i aktywowania odgazowanych granulek. Ponadto, podczas stosowania węgla bitumicznego stwierdzono, że nie tylko potrzebne jest jego mieszanie z pakiem a także spiekanie granulowanej mieszaniny przed odgazowywaniem i aktywowaniem. Ze względu na wysoką tendencję koksovania węgla bitumicznych, granulki stapiają się razem podczas odgazowywania i dlatego są nieodpowiednie zarówno do właściwego aktywowania jak i otrzymywania wyżej wymienionych żądanych właściwości.

Obecnie stwierdzono, że etap spiekania dotąd niezbędny w procesie obróbki węgla bitumicznego może być w procesie obróbki węgla sub-bitumicznego wyeliminowany jeżeli stosuje się działanie odpowiednio rozcieńczonym kwasem nieorganicznym, przy czym wyniki wskazują nie tylko na wzrost wydajności lecz również na otrzymanie żądanych właściwości. Oprócz tego stwierdzono, że jednocześnie połączenie działania rozcieńczonym kwasem nieorganicznym z dodaniem lepiszcza zawierającego węgiel powoduje przy optymalnej wydajności i właściwościach to, że lepiszcze zawierające węgiel może być wyeliminowane i otrzymuje się znaczny wzrost wydajności jak również dopuszczalne właściwości.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego, ulepszanego sposobu wytwarzania granulowanego, aktywowanego węgla z taniego węgla sub-bitumicznego zamiast kosztownego węgla bitumicznego, w którym etap spiekania niezbędny w procesie obróbki węgla bitumicznego jest wyeliminowany, przy czym wydajność granulowanego, aktywowanego węgla wzrasta znacznie, przez odpowiednie potraktowanie węgla sub-bitumicznego z, lub bez dodania lepiszcza zawierającego węgiel, jak również otrzymanie nowego, ulepszanego, granulowanego, aktywowanego węgla wytworzonego tym sposobem i mającego wyżej wymienione żądane właściwości absorpcyjne (jak wykazał pomiar powierzchni właściwej oraz liczby jodowej), czystość (jak wykazał pomiar zawartości popiołu) i ciężar (jak wykazał pomiar ciężaru pozornego), które powodują, że jest on odpowiedni do obróbki ścieków i innych podobnych zastosowań.

Sposób wytwarzania granulowanego, aktywowanego węgla według wynalazku polega na tym, że w celu otrzymania z węgla sub-bitumicznego twardego, granulowanego węgla aktywowanego

o liczbie ścierania nie mniejszej niż około 70, nadającego się do oczyszczania ścieków i podobnych zastosowań, przed etapem wytwarzania proszku węgiel sub-bitumiczny rozdrabnia się na granulki, które poddaje się działaniu rozcieńczonego, wodnego roztworu kwasu nieorganicznego, następnie wymywa kwas, suszy do co najmniej częściowego obniżenia wilgotności poniżej 25% wagowych i miesza z około 0—15% wagowymi lepiszcza zawierającego węgiel, a następnie rozdrabnia kształtki do powtórnego wytworzenia granulki, które odgazowuje się, bez spiekania, przez bezpośrednie ogrzewanie w temperaturze wyższej od temperatury spiekania w atmosferze wolnej od tlenu i aktywuje odgazowane granulki przez ogrzewanie w temperaturze wyższej od temperatury odgazowywania w atmosferze zawierającej gazowy środek aktywujący.

W sposobie według wynalazku stosuje się węgiel sub-bitumiczny zawierający około 10—25% wagowych wilgotności i o zawartości popiołu poniżej około 5% wagowych. Jako kwas stosuje się H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl i ich mieszaniny o stężeniu około 1—50% wagowych, korzystnie około 1—20% wagowych oraz roztwór wodny w stosunku wagowym do węgla wynoszącym co najmniej 2/1. Granulki poddaje się obróbce tak, że redukuje się je do zawartości powyżej 65% wagowych kształtek o wymiarach — 325 mesh. Otrzymany proszek sprasowuje się z wytworzeniem tabletek o średnicy około 1,27 cm (0,5 cala) pod ciśnieniem co najmniej około 2800 at (40 000 p si).

Korzystnie w sposobie według wynalazku prze-myte granulki można osuszać częściowo do zawartości około 10—25% wagowych wilgotności bez dodawania lepiszcza zawierającego węgiel.

Według wynalazku twarde granulki można osuszać dokładnie i mieszać z około 5—15% korzystnie 7—12 % wagowymi lepiszcza zawierające węgiel, korzystnie z pakietem węglowym, przy czym wytworzony twardy, granulowany węgiel aktywowany ma liczbę ścierania nie mniejszą niż 80.

Najkorzystnie w sposobie według wynalazku granulki formuje się z węgla sub-bitumicznego, o zawartości około 10—25% wagowych wilgotności, kwas stosuje się w stężeniu około 1—10% wagowych, a roztwór stosuje się w stosunku wagowym do węgla wynoszącym co najmniej 4/1, wytworzone granulki odgazowuje się przez ogrzewanie do temperatury około 450°C, przy czym wzrost temperatury wynosi około 300°C/godzinę, w atmosferze N_2 oraz substancji lotnych i utrzymuje temperaturę odgazowywania w ciągu około 1 godziny, a odgazowane granulki aktywuje się przez ogrzewanie do temperatury około 800—900°C w atmosferze N_2 i pary wodnej, i przez utrzymywanie temperatury aktywowania w ciągu około 4—5 godzin. W sposobie według wynalazku wydajność granulowanego aktywowanego węgla wynosi około 25—33% wagowych w odniesieniu do suchej masy a granulowany aktywowany węgiel ma powierzchnię właściwą około 900—1100 m²/g, liczbę jodową około 1000—1100, zawartość popiołu około 5—7% wagowych, liczbę ścierania około 70—80 oraz ciężar pozorny około 0,46—0,50 g/cm³.

Granulki można osuszać częściowo do zawartości około 15% wagowych wilgotności bez dodawania lepiszcza zawierającego węgiel, przy czym otrzymuje się wydajność około 25—30% wagowych suchej masy, a twardy granulowany, aktywowany węgiel otrzymany tym sposobem ma powierzchnię właściwą około 900—1100 m²/g, liczbę jodową około 1000—1100, zawartość popiołu około 5—7% wagowych, liczbę ścierania około 70 i ciężar pozorny około 0,46—0,50 g/cm³.

Jeżeli jako kwas stosuje się H_3PO_4 , otrzymuje się wydajność około 25—30% wagowych suchej masy a twardy granulowany, aktywowany węgiel otrzymany tym sposobem ma powierzchnię właściwą około 900—1100 m²/g, liczbę jodową około 1000, zawartość popiołu około 5—6% wagowych, liczbę ścierania około 70 oraz ciężar pozorny około 0,48—0,50 g/cm³.

Granulki można osuszać szybko i mieszać z około 7—12% wagowymi paku węglowego, przy czym wydajność wynosi około 25—33% wagowych suchej masy, a twardy granulowany, aktywowany węgiel otrzymany tym sposobem ma powierzchnię właściwą około 900—1100 m²/g, liczbę jodową około 1000—1100, zawartość popiołu około 5—7% wagowych, liczbę ścierania około 80 oraz ciężar pozorny około 0,48—0,50 g/cm³. Jeżeli w tym procesie jako kwas stosuje się H_3PO_4 , wydajność jego wynosi około 30—33% wagowych suchej masy i otrzymuje się twardy granulowany, aktywowany węgiel mający powierzchnię właściwą około 1050 m²/g, liczbę jodową około 1000—1100, zawartość popiołu około 6% wagowych, liczbę ścierania około 80, ciężar pozorny około 0,48—0,50 g/cm³.

Przedmiot wynalazku szczegółowo wyjaśniono w opisie i w nawiązaniu do rysunku, który stanowi diagram ilustrujący schematycznie różne etapy procesu jak również otrzymywanie produktu zgodnie z wynalazkiem.

Szczegółowy opis przedstawiono w dziesięciu przykładach, z których przykłady I i VI—VIII dotyczą przedmiotu wynalazku, natomiast przykłady II—V, IX i X ilustrują wynalazek per se. Ponadto wynik przykładów wybrano w celu wykazania progresji w badaniach z przyrządu I, który reprezentuje zastosowanie znanej techniki spiekania stosowanej dotychczas do wytwarzania granulowanego aktywowanego węgla z węgla bitumicznego w odniesieniu do węgla sub-bitumicznego, przez obróbkę kwasem — przykłady II—V.

Przykłady VI i VII porównują wyniki otrzymane przez stosowanie nowej techniki ługowania (przykład VII) do znanej techniki spiekania (przykład VI) wytwarzania granulowanego, aktywowanego węgla z węgla bitumicznego. Przykład VIII dotyczy obróbki do nie stosowanego dotąd lignitu. Końcowe przykłady IX i X przedstawiają porównanie subtelne rozdrobnienie materiału (przykład IX) i zastosowanie HCl (przykład X) samego z H_2SO_4 (przykład IV) i H_3PO_4 (przykład V).

Przykład I. Spiekanie sub-bitumicznego węgla z otrzymaniem granulowanego, aktywowanego węgla.

Podczas wytwarzania granulowanego, aktywowanego węgla z węgla bitumicznego niezbędne jest

spiekaniu granulek węglowych przed aktywowaniem, co uwidoczniło się w przykładach VI i VII. W ten sposób technikę tą zaadoptowano dla wykazania, że jaki gatunek produktu może być otrzymany z węgla sub-bitumicznego. Substancją wyjściową dla tego procesu oraz przykładów II—V, IX i X był węgiel sub-bitumiczny Wyoming o następującej zawartości składników w procentach wagowych:

Analiza wagowa		Analiza elementarna	
Wilgotność	17%	Węgiel	69,8%
Składniki lotne	44%	Wodór	5,4%
Popiół	2,05%	Azot	0,9%
Węgiel związany	35%	Siarka	0,55%

Analizy te są typowe dla węgla sub-bitumicznego.

Stosowany węgiel rozdrabnia się do bardzo drobnej objętości tak, że powyżej 65% wagowych przechodzi przez sito 325 mesh, korzystnie 75—80% przechodzi przez sito 325 mesh. Proszek sprasowuje się pod ciśnieniem około 2800—5600 at (40 000—80 000 poi) na cylindryczne pastylki o wysokości 1,25 cm i średnicy 1,25 cm. Ciężar pozorny tych tabletek wynosił 1,1—1,2 g/cm³. Tabletki granulują się z otrzymaniem kształtek o wymiarach 6—20 mesh, przy czym ich ciężar pozorny wynosi 0,64—0,68 g/cm³. Podczas badania, zgodnie z przykładami II i III stwierdzono, że otrzymane zwarte granulki są odpowiednie do otrzymania twardego, granulowanego węgla bez stosowania lepiszcza zawierającego węgiel, takiego jak pak węglowy.

Niska zawartość wilgotności, to jest poniżej 10% wagowych lub za wysoka zawartość wilgotności, to jest powyżej 25% wagowych powodują słabą zwartość i wskutek tego granulki nie są twarde i zwarte. W innym przypadku utrudnione jest rozdrabnianie i przesiewanie. W tym przykładzie węgiel zawierał 17% wilgotności, to jest mieścił się w wymaganym zakresie i suszenie w pierwszym okresie było zbędne.

600 gramów granulek otrzymanych sposobem opisanym powyżej wprowadza się do cylindrycznego zbiornika otrzymanego z sita o wymiarach porów 5 mesh. Zbiornik ten zmontowuje się na cylindrycznym wałku i wprowadza się na powierzchnię cylindra tak, że rdzeń zbiornika z granulek obraca się powoli i rozmieszcza je na zewnętrznej powierzchni.

Następnie granulki poddaje się spiekaniu przez ogrzewanie w atmosferze powietrza oraz azotu (brak tlenu) do temperatury 200°C, przy czym wzrost temperatury wynosi 100°C/godzinę i utrzymuje tę temperaturę w ciągu 1 godziny.

Podczas tego procesu, granulki powoli i jednolicie obraca się (1—8 obrotów na minutę) tak że wystawia się je na działanie obecnego tlenu. Podczas badania stwierdzono, że temperatura i/lub wyższa zawartość tlenu w atmosferze zmniejszają proces kontroli i wartość produktu. Zmniejszenie ciężaru w etapie spiekania wynosi 5—10% wagowych w stosunku do suchego węgla.

Następnie granulowaną substancję poddaje się procesowi odgazowywania. Granulki wprowadza się do pieca i ogrzewa do 450°C, przy wzroście

temperatury wynoszącym 300°C/godzinę, w atmosferze wolnej od tlenu (w przedstawionym przypadku atmosfera składa się z N₂ oraz składników lotnych otrzymywanych z granulek) i utrzymywanie temperatury odgazowywania w ciągu 1 godziny, po czym chłodzi. Podczas przeprowadzania eksperymentu stwierdzono, że spiekanie i odgazowywanie powinny być prowadzone bezpośrednio po sobie bez chłodzenia, zmieniając atmosferę tak, że podczas ogrzewania do 200°C jest ona zasadniczo wolna od tlenu. Stwierdzono także, że obecność tlenu w wyższych temperaturach zwiększa straty i obniża wydajność produktu z wytworzeniem produktu niższej jakości.

Wydajność granulek po odgazowywaniu wynosi około 60% wagowych w stosunku do granulek poddanych spiekaniu, a ich ciężar pozorny wynosi 0,6 g/cm³.

Następnie, odgazowane granulki wprowadza się do cylindrycznego pieca i poddaje spiekaniu przez ogrzewanie do temperatury 800—900°C w atmosferze złożonej z gazowego nośnika N₂ oraz pary wodnej i utrzymywanie granulek w temperaturze aktywowania w ciągu 4—5 godzin. Ilość pary wodnej była wcześniej określona tak, że stosowano 1—3 g pary wodnej/1 g węgla/godzinę.

Wydajność granulowanego, aktywowanego węgla z tego etapu wynosiła 30—45% wagowych w stosunku do substancji odgazowanej. Granulowany produkt ma powierzchnię właściwą wynoszącą 900—1000 m²/g, zawartość popiołu w zakresie 7—10% wagowych, liczbę ścieńczenia 60—70 i ciężar pozorny 0,45—0,48 g/cm³.

Ogólna wydajność w stosunku do bezwodnego węgla wynosiła 20—22% wagowych i granulki miały właściwości absorpcji, popiołu, gęstość i twardość, które były poniżej lub na poziomie dopuszczalnych dla granulowanego, aktywowanego węgla odpowiedniego do oczyszczania ścieków i podobnych zastosowań.

Podczas przeprowadzania badania stwierdzono, że jeżeli poddaje się bez obróbki kwasem węgiel sub-bitumiczny i bez spiekania, otrzymany produkt był miękki i miał małą aktywność. W ten sposób wykazano ważność spiekania węgla sub-bitumicznego (poddanego temu procesowi) jeżeli węgiel ten nie jest wysoce koksujący.

Przykłady II—V, ilustrują przedmiot wynalazku, który przedstawiono schematycznie na rysunku.

Sposób według wynalazku obejmuje etapy granulowania węgla sub-bitumicznego, które przeprowadza się w żądanych warunkach, przy odpowiedniej zawartości wilgotności wynoszącej około 10—25% wagowych lub suszenia, jak przedstawiono na rysunku, tak że przeprowadza się kontrolę zawartości wilgoci przed granulowaniem, następnie etapy traktowania granulek rozcieńczonym roztworem wodnym kwasu nieorganicznego, przemycowania kwasu i suszenie, proszkowania, tabletkowania, powtórnego granulowania, odgazowywania i aktywowania w celu wytworzeniażądanego, ulepszanego produktu granulowanego, aktywowanego węgla, który jest odpowiedni do oczyszczania ścieków, oraz innych zastosowań.

Przykłady II i III przedstawiają dwa korzystne przykłady wynalazku, w których granulki ługuje się odpowiednio rozcieńczonymi roztworami wodnymi H_2SO_4 i H_3PO_4 , przemywa, częściowo osusza do odpowiedniej zawartości wilgotności, korzystnie do około 15% wagowych, a następnie sproszkowuje itd., bez dodawania paku, jak przedstawiono na rysunku.

Przykłady IV i V przedstawiają dwa różne i bardziej korzystne przykłady obróbki, w których granulki poddaje się ługowaniu odpowiednio rozcieńczonymi roztworami wodnymi H_2SO_4 i H_3PO_4 , następnie przemywa kwas i suszy oraz miesza z pakiem przed proszkowaniem itd., jak przedstawiono w środkowej części rysunku.

Przykład II. Wytwarzanie granulowanego aktywowanego węgla z zastosowaniem rozcieńczonego roztworu H_2SO_4 do przemywania granulek węgla sub-bitumicznego, bez stosowania paku.

Partię węgla sub-bitumicznego Wyoming o składzie przedstawionym w przykładzie I poddaje się rozdrabnianiu i przesiewa do otrzymania granulek o wymiarach 8×30 mesh. 300 g granulek wprowadza się do 4-litrowego kociołka i do granulek dodaje 150 cm³ 98% stężonego H_2SO_4 oraz 2850 cm³ wody (około 6,5% kwasu w stosunku wagowym lub 5% w stosunku objętościowym). Granulki i roztwór kwasu ogrzewa się do temperatury 80°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 5 godzin podczas ciągłego mieszania.

Podczas przeprowadzania eksperymentu stwierdzono, że objętość granulek, temperatura obróbki (która zazwyczaj wynosi poniżej 100°C, ponieważ stosuje się rozcieńczony roztwór wodny kwasu), czas obróbki, stężenie kwasu i stosunek rozcieńczonego roztworu wodnego kwasu do węgla mają ważny wpływ na dalsze właściwości węgla tworzącego granulowany, aktywowany węgiel.

Dlatego, specyficzne dane przedstawione w tym przykładzie są bardziej ilustracją i nie zawężają zakresu wynalazku. Na przykład zarówno gruboziarniste jak i drobnoziarniste granulki mogą być stosowane podczas obróbki z otrzymaniem odpowiednich wyników, przy czym czas ługowania jest dłuższy dla granulek gruboziarnistych, a krótszy dla cząstek drobniejszych.

Otrzymaną papkę poddaje się chłodzeniu, roztwór dekantuje się i granulki przemywa tak, że woda po przemywaniu granulek ma wartość $pH = 6-7$. Dla zakończenia obróbki, po ługowaniu granulki osusza się częściowo do wilgotności 15%, co jest korzystne dla otrzymywania tabletek i twardości oraz gęstości uformowanych z nich granulek bez stosowania lepiszcza zawierającego węgiel.

Otrzymane granulki o wilgotności 15% wagowych rozdrabnia się na drobnoziarnisty proszek tak, że ponad 65% wagowych przechodzi przez sito 325 meshowe, korzystnie 75-85% przechodzi przez sito 325 mesh co wyjaśniono poniżej w przykładzie IX. Proszek sprasowuje się w cylindryczne tabletki o średnicy około 1,25 cm i wysokości około 1,25 cm z zastosowaniem ciśnienia wynoszącego około 2800-5600 at (40000-80000 psi). Ciężar pozorny otrzymanych tabletek wynosi 1,1-1,2 g/cm³.

Tabletki te granuluje się z otrzymaniem granulek 6×20 mesh wykazujących ciężar pozorny 0,64-0,68 g/cm³.

Otrzymane powtórnie granulki wprowadza się do cylindrycznego pieca i odgazowuje sposobem opisanym w przykładzie I, przez ogrzewanie do temperatury 450°C, przy czym wzrost temperatury wynosi 300°C/godzinę w atmosferze odpowiednio wolnej od tlenu i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 1 godziny.

Podczas przeprowadzania eksperymentu stwierdzono, że etap spiekania opisany w przykładzie I nie był niezbędny do otrzymania żądanej twardości i absorpcji granulowanego, aktywowanego węgla.

Dwie partie identycznego materiału poddaje się działaniu rozcieńczonego, wodnego roztworu kwasu, sposobem opisanym powyżej, z tym, że jedną poddaje się spiekaniu a pozostałą nie. Wydajność poszczególnych etapów i aktywność granulowanego, aktywowanego węgla były takie same, co wskazuje, że etap spiekania może być dla tego materiału wyeliminowany. Wskazuje to, że właściwości te były wynikiem działania rozcieńczonego roztworu kwasu nieorganicznego.

Odgazowane granulki wykazujące ciężar pozorny 0,60 g/cm³ wprowadza się do cylindrycznego pieca i poddaje aktywowaniu przez ogrzewanie granulek do temperatury 800-900°C w atmosferze składającej się z N_2 i pary wodnej i utrzymywanie w tej temperaturze w ciągu 4-5 godzin. Ilość pary wodnej wprowadzonej do pieca określa się wcześniej tak, że wynosi 1-3 gramów pary/gram węgla/godzinę.

Otrzymana ogólna wydajność granulowanego, aktywowanego węgla w odniesieniu do suchego węgla wynosi 25-28% wagowych, a dla przykładu I wynoszącą 20-22%. Granulki te mają powierzchnię właściwą 900-1100 m²/g (dla porównania granulki wytworzone w przykładzie I - 900-1000), liczbę jodową 1000, zawartość popiołu 5-6% wagowych (w przykładzie I - 7-10%), liczbę ścierania 70 (w przykładzie I - 60-70) oraz ciężar pozorny 0,46-0,48 g/cm³ (w przykładzie I - 0,45-0,48).

Otrzymane tym sposobem granulki są twarde, bardzo absorpcyjne, mają niską zawartość popiołu i otrzymany produkt jest korzystnie stosowany do oczyszczania ścieków i innych zastosowań.

Ponadto stwierdzono, że nie tylko odpowiednio granulowany, aktywowany węgiel może być otrzymany z sub-bitumicznego węgla bez stosowania lepiszcza zawierającego węgiel, takiego jak pak i bez spiekania, lecz także, że ługowanie rozcieńczonym roztworem wodnym kwasu znacznie redukuje zawartość popiołu, przy czym następuje wzrost wydajności i absorpcji w porównaniu z wynikami przedstawionymi w przykładzie I. Odnotowano również, że twardy granulowany, aktywowany węgiel otrzymano z sub-bitumicznego węgla (liczba ścierania 70) po raz pierwszy bez zastosowania lepiszcza zawierającego węgiel.

Przykład III. Wytwarzanie granulowanego, aktywowanego węgla z sub-bitumicznego węgla z zastosowaniem obróbki H_3PO_4 bez użycia paku.

Partię węgla sub-bitumicznego Wyoming o składzie podanym w przykładzie I rozdrabnia się

i przesiewa z otrzymaniem granulki wielkości 8×30 mesh, z których 300 g wprowadza się do 4-litrowego kociołka. Do granulki dodaje się wodny roztwór kwasu zawierający 150 cm³ 75% stężonego H₃PO₄ i 2850 cm³ wody (około 6,5% wagowych). Granulki i roztwór kwasu ogrzewa się do temperatury 80°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 5 godzin, przy czym granulki miesza się w sposób ciągły.

Następnie zawartość kociołka pozostawia się do ochłodzenia, roztwór dekantuje się, a granulki przemywa się wodą tak, że odprowadzana woda ma wartość pH 6–7. Po zakończeniu obróbki wymywania granulki suszy się do wilgotności około 15%, sposobem opisanym w przykładzie II.

Otrzymane granulki zawierające około 15% wilgotności rozdrabnia się na subtelnie rozdrobniony proszek tak, że powyżej 60% wagowych proszku przechodzi przez sito 325 meshowe (65% wagowych — 325 mesh), korzystnie 75–85% — 325 mesh.

Proszek sprasowuje się w cylindryczne tabletki o średnicy około 1,25 cm i wysokości około 1,25 cm z zastosowaniem ciśnienia około 2800–5600 at (40000–80000 psi). Ciężar pozorny tabletek wynosi 1,1–1,2 g/cm³.

Tabletki poddawano granulowaniu z otrzymaniem granulki o wymiarach 6×20 mesh i ciężarze pozornym 0,58–0,62 g/cm³.

Uformowane ponownie granulki wprowadza się do cylindrycznego pieca i odgazowuje sposobem opisanym w przykładzie I z tym, że przed odgazowywaniem nie jest wymagane spiekanie. Odgazowane granulki o ciężarze pozornym 0,58–0,60 g/cm³ aktywuje się sposobem opisanym również w przykładzie I.

Całkowita wydajność granulowanego, aktywowanego węgla w stosunku do bezwodnego węgla wynosi 26–30% wagowych (w przykładzie I — 20–22%, a w przykładzie II — 25–28%). Granulki te mają powierzchnię właściwą 900–1100 m²/g (w przykładzie I — 900–1000 m²/g), liczbę jodową 1000, zawartość popiołu 5–6% wagowych (w przykładzie I — 7–10%), liczbę ścierania 70 (w przykładzie I — 60–70), ciężar pozorny 0,48–0,50 g/cm³ (w przykładzie I — 0,45–0,48, a w przykładzie II — 0,46–0,48). Wydajność i ciężar pozorny były nieco wyższe w tym przykładzie od obserwowanych w przykładzie II (ługowanie H₂SO₄).

Otrzymane tym sposobem granulki były twarde, wykazywały bardzo dobrą absorpcję, niską zawartość popiołu i w odniesieniu do wymaganego stopnia granulowanego, aktywowanego węgla były odpowiednie do oczyszczania ścieków i podobnych zastosowań. Stwierdzono jeszcze, że odpowiedni produkt można otrzymać z sub-bitumicznego węgla bez stosowania lepiszcza zawierającego węgiel oraz bez spiekania i, że ługowanie rozcieńczonym roztworem kwasu znacznie redukuje zawartość popiołu, przy czym wzrasta wydajność i absorpcyjność w porównaniu z wynikami otrzymanymi w przykładzie I.

W odniesieniu do stosowania H₂SO₄ lub H₃PO₄ stwierdzono, że roztwór wodny H₃PO₄ jest bardziej efektywny podczas wytwarzania granulowanego, aktywowanego węgla z wyższą wydajnością. Jest

ewidentne, że jakość wynalezionego produktu i wydajność zależy od specyficznych warunków ługowania i innych warunków stosowania w sposobie według wynalazku.

5 Przykład IV. Wytwarzanie granulowanego, aktywowanego węgla z zastosowaniem sub-bitumicznego węgla oraz obróbki rozcieńczonym H₂SO₄ z zastosowaniem paku.

10 Procedurę z przykładu II powtarza się do etapu suszenia lecz zamiast osuszania do około 15% wilgotności granulki suszy się szybko, jak wskazano na prawej stronie rysunku, po czym miesza się z pakiem węglowym nr 125 o niżej podanych właściwościach.

15 Temperatura mięknięcia	129,2°C
Nierozpuszczalne substancje benzenowe	33,2% wagowych
Nierozpuszczalne substancje cholinowe	13,1% wagowych
20 Wartość koksująca (Conradson'a)	61,1% wagowych
Popiół	0,17% wagowych

25 Dokładnie osuszone granulki oraz pak miesza się w proporcji 90 g węgla oraz 10 g paku (to jest 10 części paku na 100 części węgla, wagowo) i mieszaninę rozdrabnia się tak, że ponad 65% wagowych proszku ma wymiar 325 mesh, korzystnie 75–85% — 325 mesh. Proszek ten sprasowuje się w tabletki o średnicy około 1,25 cm oraz wysokości 1,25 cm z zastosowaniem ciśnienia około 2800–5600 at (40000–80000 psi). Ciężar tabletek wynosił 1,1–1,2 g/cm³. Po granulowaniu wytworzono granulki 6/20 mesh o ciężarze pozornym 0,68 g/cm³.

35 600 g granulki wprowadza się do cylindrycznego zbiornika i odgazowuje sposobem opisanym w przykładzie II bez etapu spiekania. Odgazowane granulki wykazują ciężar pozorny 0,62 g/cm³ oraz wydajność 60% wagowych w stosunku do osuszonej mieszaniny węglowo-pakowej.

40 Odgazowane granulki wprowadza się do cylindrycznego pieca i aktywuje sposobem opisanym w przykładzie II.

45 Całkowita wydajność granulowanego, aktywowanego węgla w tym bardziej korzystnym przykładzie wynalazku wynosi w odniesieniu do osuszonej mieszaniny węglowo-pakowej 20–30% wagowych, natomiast w przykładzie I wynosi 20–22%. Granulki mają powierzchnię właściwą 1050 m²/g (w przykładzie I — 900–1000 m²/g), liczbę jodową 1000–1100 (w przykładzie II i III 1000), zawartość popiołu 6% wagowych (w przykładzie I — 7–10% wagowych), liczbę ścierania 80 (w przykładzie I — 60–70, a w przykładach II i III — 70) i ciężar pozorny 0,48–0,50 g/cm³ (w przykładzie I — 0,45–0,48 g/cm³, a w przykładzie II — 0,46–0,48 g/cm³).

55 Otrzymane tym sposobem granulki były twarde, wykazywały bardzo dobrą absorpcję, niską zawartość popiołu, a we wszystkich aspektach twarde granulowany, aktywowany węgiel był odpowiedni do oczyszczania ścieków i podobnych zastosowań. Jest szczególnie ważne, że w porównaniu do przykładu, w którym stosowano spiekanie, a nie stosowano kwasu otrzymano znaczne ulepszenie, gdy węgiel poddawano ługowaniu wodnym roztworem

kwasu, a następnie mieszano z pakiem bez spiekania tak, że otrzymano doskonałe właściwości absorpcji, ciężaru i odporności na ścieranie.

W odniesieniu do przykładu II, w którym stosowano ługowanie H_2SO_4 , a nie stosowano paku otrzymano mały wzrost absorpcji (liczba jodowa) oraz znaczny wzrost odporności na ścieranie i ciężaru pozornego. W odniesieniu do przykładu III, w którym stosowano H_3PO_4 bez stosowania paku stwierdzono mały wzrost absorpcji (liczba jodowa) oraz znaczny wzrost odporności na ścieranie.

Przykład V. Wytwarzanie granulowanego, aktywowanego węgla z węgla sub-bitumicznego z zastosowaniem rozcieńczonego H_3PO_4 i paku.

Procedurę z przykładu IV powtarza się z wyjątkiem tego, że 75% stężony H_3PO_4 był stosowany zamiast H_2SO_4 (około 6,5% wagowych kwasu do granulek). Ciężar pozorny uformowanych granulek wynosił 0,65 g/cm³ zamiast 0,68 g/cm³, natomiast odgazowane granulki miały ciężar pozorny 0,59 — 0,61 g/cm³ zamiast 0,62 oraz wydajność 60—65% wagowych w odniesieniu do osuszonej mieszaniny węgiel — pak, zamiast 60%.

Całkowita wydajność granulowanego, aktywowanego węgla otrzymanego w tym najbardziej korzystnym przykładzie w odniesieniu do osuszonej mieszaniny węgiel — pak wynosiła 30—33% wagowych, w przykładzie I — 20—22%, w przykładzie II — 25—28%, w przykładzie III — 26—30%, a w przykładzie IV — 25—30%. Granulki miały powierzchnię właściwą 1050 m²/g, w przykładzie I — 900—1000, liczbę jodową 1000—1100, w przykładach II i III — do 1000, zawartość popiołu 6% wagowych, w przykładzie I — 7—10% wagowych, liczbę ścierania 80, w przykładzie I — 60—70, a w przykładach II i III — 70 i ciężar pozorny 0,48—0,50 g/cm³ (w przykładzie I — 0,45—0,48 g/cm³, a w przykładzie II — 0,46—0,48 g/cm³).

Otrzymane tym sposobem granulki były twarde, miały bardzo dobrą absorpcję, niską zawartość popiołu i we wszystkich aspektach były odpowiednie do oczyszczania ścieków i podobnych zastosowań. Zanotowano, że wydajność była znacznie zwiększona nie tylko w porównaniu z przykładem I lecz również w każdym z przykładów II, III i IV z zasadniczym wzrostem absorpcji, czystości, odporności na ścieranie oraz ciężaru niż w przykładzie I.

Podobnie stwierdzono znaczny wzrost odporności na ścieranie w porównaniu z przykładem II i III oraz znaczny wzrost ciężaru w porównaniu z przykładem II.

Polepszenie wydajności, twardości, ciężaru, absorpcyjności granulowanego, aktywowanego węgla otrzymane przez działanie rozcieńczonego roztworem wodnym H_3PO_4 daje nieoczekiwane wyniki. Ponadto, takie ulepszenie wydajności odpowiada wynikom, które otrzymuje się z węgla bitumicznego o wyższej wartości, tradycyjnego, preferowanego substratu. Bardzo ważne jest to, że te nieoczekiwane wyniki osiąga się przy wyeliminowaniu etapu spiekania niezbędnego podczas stosowania węgla bitumicznego.

Następne dwa przykłady ilustrują obróbkę węgla bitumicznego, sposobem według wynalazku, naj-

pierw bez ługowania rozcieńczonym kwasem (przykład VI), a następnie z ługowaniem rozcieńczonym kwasem (przykład VII).

Przykład VI. Wytwarzanie granulowanego, aktywowanego węgla z zastosowaniem węgla bitumicznego i paku.

Jako substancję wyjściową stosowano partie wschodniego węgla bitumicznego o następującym składzie wagowym.

Analiza wagowa			Analiza elementarna		
	Przed osuszeniem	Po osuszeniu		Przed osuszeniem	Po osuszeniu
% wilgotności	2,04	—	% wilgotności	2,04	—
% Popiołu	1,20	1,26	% Węgla	82,30	84,00
% Substancji lotnych	33,10	33,80	% H	5,20	5,29
% Związku węgla	63,90	64,90	% H ₂	1,30	1,33
kgcal/kg	0,0068	14,874	% S	0,34	0,35
			% Popiołu	1,23	1,26

Wyniki te są zasadniczo typowe dla wschodniego węgla bitumicznego. Węgle te mają również wysoką wartość koksowania oraz niską zawartość popiołu. Osuszony węgiel rozdrabnia się do otrzymania granulek 8×30 mesh, które to granulki miesza się z pakiem węglowym nr 125 typu opisanego w przykładach IV i V w ilości 90 g granulek węglowych i 10 g paku (10 części wagowych na 100 części wagowych).

Mieszaninę rozdrabnia się na bardzo subtelny proszek tak, że 65% proszku przechodzi przez sito 325 mesh. Rozdrobniony proszek prasuje się na tabletki o średnicy około 1,25 cm i wysokości około 1,25 cm pod ciśnieniem około 2800—5600 at (40000—80000 psi). Tabletki mają ciężar 1—18 g/cm³, a po granulowaniu otrzymuje się z nich granulki 6×20 mesh o ciężarze pozornym 0,65 g/cm³.

600 g granulek wprowadza się do cylindrycznego pieca dla przeprowadzenia procesu spiekania w sposób zasadniczo opisany w przykładzie I. Jednakże w tym przypadku temperatura wzrasta od pokojowej do 250°C, przy czym przyrost temperatury wynosi 100°C/godzinę, i temperaturę tą utrzymuje się w ciągu 2 godzin. Ciśnienie przy wzroście około 15 cm³/godz. (0,5 stopy³/godz.) wynosi 1 atmosferę i w temperaturze pokojowej (SCFH) wprowadza się do pieca N₂ oraz 0,5 SCFH powietrze, przy czym cylindryczny zbiornik obraca się z szybkością 1—4 obrotów na minutę.

W czasie przeprowadzania eksperymentu stwierdzono, że dozowanie ciepła, atmosfera (zwłaszcza ilość obecnego tlenu), temperatura i czas w tej temperaturze były krytycznymi wartościami, które miały ważny wpływ na granulki odpowiednie do dalszego wytwarzania twardego, granulowanego, aktywowanego węgla. Na przykład za mały czas,

to jest mniejszy od 1/2 godziny w tej temperaturze lub zbyt niska temperatura, to jest poniżej 200°C, powodowała trudności w dalszej obróbce granulek. Dlatego bez odpowiedniego spiekania, podczas etapu odgazowywania, granulki stapiają się razem i są nieodpowiednie dla właściwego aktywowania i dla otrzymania granulowanego, aktywowanego węgla o żądanych właściwościach.

Jeżeli proces spiekania jest właściwie przeprowadzany, wydajność granulek wynosi 69% wagowych w stosunku do osuszonej mieszaniny węgla — pak i mają one ciężar pozorny 0,62 g/cm³.

Spiekane granulki poddaje się odgazowywaniu i aktywowaniu w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I.

Pod koniec procesu otrzymuje się twardy, granulowany aktywowany węgiel z ogólną wydajnością 34,0% wagowych w stosunku do osuszonej mieszaniny węgla — pak. Granulki miały ciężar pozorny 0,50 g/cm³, liczbę jodową 1080, powierzchnię właściwą 1040, zawartość popiołu 2,2% wagowych i liczbę ścierania 80.

Otrzymane w ten sposób granulki były twarde, bardzo absorbcyjne, o niskiej zawartości popiołu i w każdym aspekcie były bardzo odpowiednie do obróbki wody ściekowej i innych zastosowań.

Jednakże, szczególnie ważnym do odnotowania jest to, że twardy, granulowany, aktywowany węgiel nie mógł być otrzymany z węgla bitumicznego bez poddania, przed odgazowaniem i aktywowaniem granulek, procesowi spiekania opisanego powyżej. Podczas eksperymentu granulki były odgazowywane bez etapu spiekania i wówczas otrzymywano stopnią masę nieodpowiednią do aktywowania, co wskazuje na konieczność i wagę procesu spiekania.

Przykład VII. Wytwarzanie granulowanego, aktywowanego węgla z węgla bitumicznego oraz paku i obróbka rozcieńczonym H₃PO₄.

Procedurę opisaną w przykładzie VI powtarza się aż do etapu granulowania. W tym miejscu 300 g granulek węglowych wprowadza się do 4-litrowego kociołka. Do granulek dodaje się wodny roztwór kwasu zawierający 150 g 75% stężonego H₃PO₄ i 2850 g wody (około 6,5% wagowych). Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 80°C i utrzymuje się w tej temperaturze w ciągu 5 godzin, przy czym granulki miesza w sposób ciągły. Zawartość pozostawia się do ochłodzenia, kwaśny roztwór dekantuje się, a węgiel przemycza się wodą tak, że odbierana woda ma wartość pH 6—7.

Po ługowaniu węgiel suszy się dokładnie i następnie miesza z pakiem węglowym opisanym w przykładzie IV w tych samych proporcjach — 90 g węgla i 10 g paku. Mieszaninę rozdrabnia się na proszek, z którego 65% wagowych przechodzi przez sito 325 meshowe, prasuje w tabletki o średnicy około 1,25 cm oraz wysokości około 1,25 cm pod ciśnieniem około 2800—5600 at (40000—80000 psi). Ciężar objętościowy tabletek wynosi 1,1—1,2 g/cm³. Tabletki granulowano powtórnie do otrzymania granulek 6×20 mesh, ciężar pozorny w tym etapie wynosi 0,64 g/cm³.

Utworzone powtórnie granulki wprowadza się do cylindrycznego pieca i poddaje spiekaniu spo-

sobem opisanym w przykładzie VI, otrzymując 71% wagowych wydajności, a produkt ma ciężar pozorny 0,63 g/cm³. W czasie eksperymentu stwierdzono, że ługowany kwasem węgiel bitumiczny w celu otrzymania odpowiedniego, granulowanego aktywowanego węgla musi być najpierw spiekany.

Po spiekaniu granulki odgazowuje się i aktywuje, przy czym całkowita wydajność wynosi 35% wagowych w odniesieniu do osuszonej mieszaniny węgla — pak. Granulki mają ciężar pozorny 0,50 g/cm³ powierzchnię właściwą 1000 m²/g, liczbę jodową 1050, zawartość popiołu 2,4% wagowych i liczbę ścierania 82.

Otrzymane tym sposobem granulki były twarde, bardzo absorbcyjne, miały niską zawartość popiołu i były pod każdym względem bardzo odpowiednie do obróbki wody ściekowej i innych zastosowań. W tym samym czasie zauważono, że twardy, granulowany węgiel nie można otrzymać z węgla bitumicznego bez poddania procesowi spiekania chociaż węgiel ten ługowano rozcieńczonym kwasem. W tym aspekcie wyniki te są bardzo różne od otrzymanych dla węgla sub-bitumicznego dla którego ługowanie dawało możliwość eliminowania procesu spiekania z otrzymaniem odpowiedniego produktu.

Innym ważnym stwierdzeniem jest to, że ługowanie węgla bitumicznego rozcieńczonym H₃PO₄ nie ma wpływu na późniejszą wydajność (od 34 do 35%). W przeciwieństwie do tego wyniku otrzymuje się bardzo różny wynik dla węgla sub-bitumicznego z przykładu V, w którym do ługowania stosowano rozcieńczony H₃PO₄, który poprawiał wydajność, która wynosiła 20—22% dla przykładu I, 30—33% dla przykładu V, która zawierała się w zakresie około 34—35% dla dwóch ostatnich przykładów. Te dwa ostatnie wyniki są właściwie unikalne i nieoczekiwane w porównaniu z węglem sub-bitumicznym.

Niżej podany przykład dotyczy stosowania obróbki rozcieńczonym kwasem na lignit, którego wartość jest mniejsza od węgla sub-bitumicznego.

Przykład VIII. Wytwarzanie granulowanego, aktywowanego węgla z węgla lignitowego i paku węglowego z zastosowaniem obróbki rozcieńczonym H₃PO₄.

Substancją wyjściową w tym przykładzie jest partia węgla lignitowego o niżej podanym składzie.

Analiza wagowa			Analiza elementarna		
Przed suszeniem		Po suszeniu	Przed suszeniem		Po suszeniu
% Wilgotności	30,3	—	% Wilgotności	30,30	—
% Popiołu	9,9	14,2	% Węgla	41,50	59,5
% Składników lotnych	50,0	71,7	% H	3,15	4,5
% Związane węgla	9,8	14,0	% H ₂	3,50	5,0
			% S	0,73	1,4
			% Popiołu	9,90	14,2

Dane te są typowe dla tego rodzaju węgla lignitowych o wysokiej zawartości popiołu w porównaniu z innymi gatunkami węgla.

Otrzymany węgiel rozdrabnia się na granulki 8×30 mesh i 300 g tych granuliek wprowadza się do 4-litrowego kociołka, do którego dodaje się 150 cm³ stężonego H₃PO₄ (75%) i 2850 cm³ wody (6,5% wagowych kwasu). Granulki i roztwór kwasu ogrzewa się do temperatury 80°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 5 godzin, przy czym granulki poddaje się ciągłemu mieszaniu. Zawartość pozostawia się do ochłodzenia, roztwór dekantuje się, a granulki przemywa się wodą, aż woda po przemyciu ma wartość pH 6–7. Granulki suszy się dokładnie i miesza, stosując 10 części paku węglowego opisanego w przykładach III i IV na 100 części węgla.

Mieszaninę rozdrabnia się dokładnie tak, że więcej niż 65% sproszkowanego materiału przechodzi przez sito 325 mesh, korzystnie 75–85% — 325 mesh. Proszek sprasowuje się na cylindryczne tabletki o średnicy 1,25 cm i wysokości 1,25 cm, pod ciśnieniem około 2800–5600 at (40000–80000 psi), przy czym ciężar pozorny wynosi 1,1–1,2 g/cm³.

Tabletki poddaje się granulowaniu z otrzymaniem granuliek 6×20 mesh o ciężarze pozornym 0,64–0,66 g/cm³. Granulki wprowadza się do cylindrycznego pieca i poddaje odgazowywaniu sposobem opisanym w przykładzie I. Z dwóch partii granuliek po odgazowaniu jedną poddaje się spiekaniu sposobem opisanym w przykładzie I, a z drugą bez spiekania postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładach II–V. Dwie próbki dawały podobną wydajność całkowitą i aktywność, co wskazuje, że proces spiekania nie jest niezbędny dla obróbki tego gatunku węgla.

Odgazowany produkt aktywuje się sposobem opisanym w przykładach I–V. Otrzymane granulki mają bardzo niski ciężar pozorny wynoszący 0,30 g/cm³, powierzchnię właściwą 850, liczbę jodową 900, zawartość popiołu 11,5% wagowych, liczbę ścierania 30. Po powtórzeniu eksperymentów w celu otrzymania optymalnych właściwości stwierdzono, że nie otrzymuje się żadanego ciężaru 0,48 g/cm³ lub wyższego i liczby ścierania 70 lub wyższej.

Nie można otrzymać granulowanego, aktywowanego węgla o odpowiedniej twardości i właściwościach odpowiednich do oczyszczania ścieków sposobem według wynalazku węgla lignitowego.

Na podstawie powyższych uzyskanych wyników należy stwierdzić, że:

A. Obróbka węgla bitumicznego rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu nie ma efektywnego wpływu na otrzymanie twardego, granulowanego węgla lub na wydajność i obróbka rozcieńczonym roztworem kwasu nie eliminuje niezbędnego procesu spiekania.

B. Obróbka węgla lignitowego rozcieńczonym roztworem nie ma efektywnego wpływu na otrzymanie odpowiedniego granulowanego węgla aktywowanego, przy czym węgiel z lignitu jest za lekki i zbyt miękki.

C. Dla kontrastu wykazano jasno w przykładach

ilustrujących przedmiot wynalazku, że twarde, granulowany węgiel odpowiedni do obróbki wody ściekowej i innych zastosowań można otrzymać po raz pierwszy z węgla sub-bitumicznego z tym, że wymieniony węgiel musi być poddany obróbce rozcieńczonym, wodnym roztworem kwasu (ponieważ bardzo twarde, granulowany węgiel aktywowany nie może być wytworzony z węgla sub-bitumicznego nie poddanego tej obróbce) i taka obróbka daje nieoczekiwane wyniki i polepszone wyniki w zwiększonej, procentowej wydajności granulowanego, aktywowanego węgla z węgla sub-bitumicznego, która to wydajność może być porównywalna z wydajnością otrzymaną przy stosowaniu węgla bitumicznego, co w szczególności wykazano przez porównanie przykładu V z przykładami VI i VII.

D. Innym nieoczekiwanym rezultatem ługowania węgla sub-bitumicznego rozcieńczonym roztworem wodnym jest to, że proces spiekania niezbędny przy obróbce węgla bitumicznego poddanego działaniu kwasu i nie poddanego działaniu kwasu oraz węgla sub-bitumicznego może być wyeliminowany z uzyskaniem twardego, ciężkiego, o odpowiedniej absorpcji granulowanego węgla aktywowanego z węgla sub-bitumicznego, poddanego działaniu kwasu.

Poniższy przykład IX jest podobny do przykładu V lecz wskazuje na ważność dokładnego rozdrabniania grudek przy wytwarzaniu proszku w procesie wytwarzania granuliek poddanych działaniu kwasu przed tabletkowaniem.

Przykład IX. Wytwarzanie granulowanego, aktywowanego węgla z węgla sub-bitumicznego i paku subtelnie rozdrobnionych z zastosowaniem rozcieńzonego H₃PO₄.

Procedurę opisaną w przykładzie V powtarza się i jak przedstawiono na środkowej, prawej stronie rysunku.

Poddane obróbce granulki przemywa się wodą, aż do uzyskania w przemywanej wodzie wartości pH 6–7, a następnie dokładnie suszy, po czym miesza, stosując 10 części wagowych paku węglowego nr 125 na 100 części węgla. Następnie mieszaninę rozdziela się na dwie różne części.

Jedną z dwóch części rozdrabnia się na subtelny proszek, z którego 60–65% przechodzi przez sito 325 mesh.

Proszek sprasowuje się na tabletki o średnicy około 1,25 cm i wysokości około 1,25 cm pod ciśnieniem około 2800–5600 at (40000–80000 psi), przy czym ciężar pozorny tabletek wynosi 1,1–1,2 g/cm³.

Tabletki poddaje się granulowaniu z otrzymaniem granuliek 6×20 mesh o ciężarze 0,64–0,66 g/cm³. Granulki te poddaje się odgazowywaniu sposobem opisanym w przykładzie V i ciężar granuliek wynosi 0,57–0,59 g/cm³. Granulki aktywuje się sposobem opisanym w przykładach I i V. Aktywowane granulki mają ciężar 0,44–0,47 g/cm³, liczbę jodową 1000–1100, powierzchnię właściwą 900–1050 m²/g, zawartość popiołu 5–6% i liczbę ścierania 55–65.

Otrzymane granulki są bardziej miękkie i dlatego nie są odpowiednie do obróbki wody ściekowej, ponieważ następują duże straty materiału

podczas stosowania i regeneracji wówczas, gdy granulki są niedostatecznie twarde.

Drugą część materiału rozdrabnia się na bardzo subtelny proszek tak, że 75–85% proszku przechodzi przez sito 325 mesh. Proszek sprasowuje się jak opisano powyżej na tabletki o ciężarze 1,1–1,2 g/cm³. Granulki odgazowuje się sposobem opisanym w przykładzie V, po czym granulki mają ciężar 0,60–0,62 g/cm³. Granulki aktywuje się i ciężar pozorny otrzymanych granulek wynosi 0,48–0,50 g/cm³. Granulki mają liczbę jodową 1000–1100, powierzchnię właściwą 900–1050 m²/g, zawartość popiołu 5–6%, liczbę ścierania 80.

Ponieważ granulki poddaje się identycznej obróbce tak części I jak i II oprócz rozdrabniania stwierdzono, że bardziej subtelne rozdrobnienie granulek (75–85% — 325 mesh), ma wpływ na ścisłość granulek i tym samym na twardość granulowanego produktu. W przeciwieństwie, jak stwierdzono w przykładach VI i VII rozdrobnienie bitumicznego węgla do 65% — 325 mesh wpływa na twardy granulowany produkt.

Dlatego dokładność kruszenia przed sprasowywaniem żądana dla węgla sub-bitumicznego jest nieporównywalna z węglem bitumicznym i jest niezbędnym warunkiem, który nie mógł wynikać ze stanu techniki i dlatego wchodzi w zakres wynalazku.

Następny, ostatni przykład przedstawia zastosowanie HCl w postaci rozcieńczonego roztworu wodnego w sposobie według wynalazku.

Przykład X. Wytwarzanie granulowanego, aktywowanego węgla z węgla sub-bitumicznego i paku z zastosowaniem rozcieńczonego HCl.

Partię węgla sub-bitumicznego Wyoming o typowym składzie podanym w przykładzie I rozdrabnia się i przesiewa z otrzymaniem granulek 8×30 mesh. 300 g tych granulek wprowadza się do 4-litrowego kociołka i dodaje rozcieńczony roztwór wodny zawierający 300 cm³ 37,5% stężonego HCl i 2700 cm³ wody (około 5% objętościowych i 6,5% wagowych).

Granulki i kwaśny roztwór ogrzewa się do temperatury 80°C i utrzymuje w tej temperaturze, podczas ciągłego mieszania w ciągu 5 godzin.

Zawartość kocioła pozostawia się do ochłodzenia, roztwór dekantuje się i granulki przemywa się dokładnie wodą, aż analiza wykazuje pH 6–7. Granulki suszy się (a) do wilgotności 15%, następnie postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładach II i III bez dodawania lepiszcza zawierającego węgiel, otrzymując granulowany, aktywowany węgiel (b) do kompletnego osuszenia, po czym dodaje się na 100 części 10 części paku i postępuje w sposób opisany w przykładach IV i V.

Mieszaninę węgla lub węgla i paku rozdrabnia się do bardzo subtelnych cząstek tak, że 65%, a korzystnie 75–85% materiału przechodzi przez sito 325 mesh. Proszek sprasowuje się na cylindryczne tabletki o średnicy około 1,25 cm i wysokości około 1,25 cm pod ciśnieniem około 2800 — 5600 at (40000–80000 psi). Ciężar pozorny otrzymanych tabletek wynosi 1,1–1,2 g/cm³.

Tabletki te poddaje się granulowaniu do 6×20

mesh i granulki mają ciężar pozorny 0,60–0,65 g/cm³. Granulki te poddaje się odgazowaniu bez spiekania i aktywuje sposobem opisanym w przykładach II i V.

(A) Otrzymana całkowita wydajność granulowanego, aktywowanego węgla w odniesieniu do osuszonego węgla (nie zawierającego paku) wynosiła 25–28% wagowych. Granulki miały powierzchnię właściwą 900–1100 m²/g liczbę jodową 1000–1100, zawartość popiołu 5–7% wagowych, liczbę ścierania 70 i ciężar pozorny 0,46 g/cm³. W porównaniu do przykładu I wydajność, absorpcja i odporność na ścieranie były znacznie wyższe, natomiast zawartość popiołu znacznie mniejsza. W porównaniu do przykładów II i III wydajność oraz inne właściwości były zbliżone do przykładu II (H₂SO₄), natomiast wydajność i ciężar pozorny nieco mniejszy niż dla przykładu III (H₃PO₄).

(B) Uzyskiwana całkowita wydajność granulowanego, aktywowanego węgla w odniesieniu do osuszonej mieszaniny węgla — pak wynosiła 25–30% wagowych, a granulki miały powierzchnię właściwą 900–1100 m²/g, liczbę jodową 1000–1100, zawartość azotu 5–7% wagowych, liczbę ścierania 80 i ciężar pozorny 0,48 g/cm³. W porównaniu z przykładem I wydajność, liczba ścierania i ciężar pozorny były znacznie większe. W porównaniu do przykładów II i III oraz (A) (bez stosowania paku) odporność na ścieranie była znacznie większa, a wydajność i ciężar pozorny nieco większa niż w przykładach II i (A). W porównaniu do przykładów IV i V wydajność była nieco niższa niż w przykładzie IV (H₂SO₄ oraz pak) i znacznie niższa niż w przykładzie V (pak i H₃PO₄).

Jednakże w każdym z przykładów (A) i (B) w porównaniu do przykładu I, węgiel sub-bitumiczny poddany działaniu rozcieńczonego roztworu HCl dawał wyższą wydajność oraz ulepszoną absorpcyjność, większą odporność na ścieranie i wyższą czystość tak, że otrzymany produkt był odpowiedni do oczyszczania ścieków i podobnych zastosowań, przy czym nie stosowano procesu spiekania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania granulowanego, aktywowanego węgla polegający na rozdrabnianiu węgla z wytworzeniem proszku, sprasowywaniu proszku z wytworzeniem kształtek, redukowaniu kształtek z wytworzeniem granulek, odgazowywaniu granulek w atmosferze pozbawionej tlenu, i aktywowaniu odgazowanych granulek, **znamienny tym**, że w celu otrzymania z węgla sub-bitumicznego twardego, granulowanego węgla aktywowanego o liczbie ścierania nie mniejszej niż około 70, przed etapem wytwarzania proszku węgiel sub-bitumiczny rozdrabnia się na granulki, które poddaje się działaniu rozcieńczonego, wodnego roztworu kwasu nieorganicznego, następnie wymywa kwas, suszy do co najmniej częściowego obniżenia wilgotności poniżej 25% wagowych i miesza z około 0–15% wagowymi lepiszcza zawierającego węgiel, a następnie rozdrabnia kształtki do powtórne otrzymania granulek, odgazowuje powtórnie wytworzone granulki, bez spiekania, przez bezpośrednie ogrzewanie w temperaturze wyższej niż tem-

peratura spiekania w atmosferze wolnej od tlenu i aktywuje odgazowane granulki przez ogrzewanie w temperaturze wyższej od temperatury odgazowywania w atmosferze zawierającej gazowy środek aktywujący.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się węgiel sub-bitumiczny o zawartości wilgoci około 10—25% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się węgiel sub-bitumiczny o zawartości popiołu poniżej około 5% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kwas fosforowy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kwas o stężeniu około 1—50% wagowych.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kwas o stężeniu około 1—20% wagowych.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kwas o stężeniu około 1—10% wagowych.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że węgiel rozdrabnia się na proszek, którego więcej niż około 65% wagowych ma rozmiar 0,044 mm (325 mesh),

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

proszek sprasowuje się pod ciśnieniem nie mniejszym niż około 2800 at (40.000 psi).

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powtórnie wytworzone granulki odgazowuje się przez ogrzewanie bezpośrednie do temperatury około 450°C przy wzroście temperatury około 300°C/godzinę i przez utrzymywanie temperatury odgazowywania w czasie około 1 godziny.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odgazowane granulki aktywuje się przez ogrzewanie w temperaturze około 800—900°C i utrzymywanie temperatury aktywowania w czasie około 4—5 godzin.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania twardego granulowanego, aktywowanego węgla o liczbie ścierania nie mniejszej od około 80 osuszone granulki miesza się z około 5—15% wagowymi lepiszcza zawierającego węgiel, takiego jak pak węglowy.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że stosuje się kwas fosforowy.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przemyte granulki suszy się częściowo do zawartości wilgoci około 10—25% wagowych z 5% dodatkem lepiszcza zawierającego węgiel.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się kwas fosforowy.

