



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212777
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
C 01 B 31/03

(22) Přihlášeno 01 10 76
(21) [PV 6353-76]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 02 10 75
(40231/75) Velká Británie

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(72)
Autor vynálezu

ROBINSON MICHAEL, HEALING, MOBBS DAVID BARRY, GRIMSBY a
TALATI KIRIT, IMMINGHAM (Velká Británie)

(73)
Majitel patentu

LAPORTE INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN (Velká Británie)

(54) Způsob výroby aktivního uhlí

1

Vynález se týká způsobu výroby aktivního uhlí.

Aktivního uhlí se běžně používá jako adsorpčního činidla v plynných a kapalných soustavách. Alespoň pro některá použití je výhodné, má-li aktivní uhlí zrnitou podobu. Zrnité aktivní uhlí se hodí například pro použití v adsorpčních kolonách a podobných zařízeních, v nichž se má nechat plyn nebo kapalina procházet ložem aktivního uhlí. Je důležité, aby zrnité aktivní uhlí bylo schopno vydržet při různých způsobech dopravy materiálu, používaných v takovýchto zařízeních, a při regeneraci aktivního uhlí, prováděné po částečné nebo úplné ztrátě adsorpční schopnosti uhlí. Zrnité aktivní uhlí by rovněž mělo mít vysokou specifickou adsorpční kapacitu na jednotku objemu, aby výlohy na dopravu a pořizovací náklady na zařízení byly co nejnižší.

V patentovém spisu USA č. 3 483 134 se popisuje příprava aktivního uhlí, majícího uvedené vlastnosti. Při způsobu, popsaném v uvedeném patentovém spisu, se lesklé živice černé uhlí rozměluje nárazy v přítomnosti proudu vzduchu tak dlouho, až zrnění částic dosáhne tohoto složení: alespoň 60 hmotnostních % částic projde sítím o velikosti ok 74 μ m a alespoň 25 hmotnostních proc. částic projde sítím o velikosti ok

2

0,044 mm; k jemně práškovému uhlí se přidá 1 až 10 hmotnostních %, vztaženo na suché uhlí, obilniny, která se rozpadne při teplotě v rozmezí od 104 °C do teploty tepelného zpracování, obsah vlhkosti jemně práškového uhlí se upraví na hodnotu 2,5 až 11 hmotnostních %, vztaženo na suché uhlí, z jemně práškového uhlí se vylisují brikety v uzavřené formě pod tlakem za těchto podmínek: tam, kde obsah těkavých složek uhlí je vyšší než 38 hmotnostních %, se použije tlaku nad 34,47 MPa; kde obsah těkavých složek v uhlí je nižší než 38 hmotnostních %, použije se tlaku vyššího než 68,9 MPa. Takto slisované uhlí se pak tepelně zpracuje při teplotě v rozmezí od 121 °Celsia do 425 °C, která nepřevyšuje teplotu aglomerace uhlí, po dobu nejméně 4 hodin, přičemž během tepelného zpracování uhlí a obilnina exothermně reagují, načež se získané brikety rozmělní na granule a ty se pak aktivují.

Patent USA č. 3 483 134 uvádí, že některé význaky výše uvedeného způsobu jsou obzvláště důležité k dosažení požadovaného výsledku.

Jedním z těchto význaků je použití lesklého živice uhlí, které sestává převážně z vitritu a klaritu, a které má nízký obsah popelovin a „vysoký“ obsah těkavých podí-

lů. „Vysokým“ obsahem se zde rozumí obsah v rozmezí 28 až 46 hmotnostních %, zejména 39 až 42 hmotnostních %, vztaheno na hmotnostní množství sušiny. Dalším význakem je vpravení potenciální chemické energie do uhlí před tepelnou reakcí rozrušením makromolekul a vytvořením volných valencí. Aby se toho dosáhlo, nestačí uhlí rozemlít některou z běžných metod, kterou se získají jemně práškové částice. Místo toho je nutné rozrušit částice nárazem, a proto je podstatné, aby se použilo nárazového mlýnu.

Výhodným mlýnem je Raymondův mlýn, jímž cirkuluje vzduch. Tento vzduch částice ochlazuje přesto, že nárazem vzniká velké množství tepla, a unáší rozemletý produkt z mlýna. Přídavek obilniny vykonává velmi důležitou funkci urychlením tepelného zpracování, které by bez přísady obilniny vyžadovalo nejméně 9 hodin. Zpracovat uhlí teplem i mnohem méně účinným způsobem by bez této přísady vyžadovalo podstatně déle trvající tepelné zpracování, než je zapotřebí při provádění způsobu podle výše uvedeného patentu. Lisování se musí provádět v uzavřené lisovací komoře a výsledné tablety se s výhodou nejprve rozmělní k získání granulí pro výše popsané tepelné zpracování.

Vynález se týká způsobu výroby snadno tepelně zpracovatelných a aktivovatelných uhelných granulí z uhlí bez použití mnoha speciálních opatření, která jsou jinak nutná, aby se zlepšila schopnost granulí k tepelnému zpracování a k aktivování, kterážto opatření jsou význakem dosavadního stavu techniky.

Podstata způsobu výroby aktivního uhlí podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se alespoň mírně spékavé uhlí o obsahu alespoň 25 hmotnostních % těkavých podílů, vztaheno na základ bez popelovin, alespoň 50 hmotnostních % vázaného uhlíku a až 6 hmotnostních % popelovin mele, získané částice uhlí se spěchují za vzniku aglomerátů, které se granulují, získané granule se oxidují, zoxidované granule se karbonizují a pak aktivují, přičemž se mletí provádí vzájemnými nárazy částic uhlí na sebe vlivem vysoké rychlosti proudu přehřáté vodní páry o teploty v rozmezí od 423 K do 673 K.

Výhody, jichž se dosáhne způsobem podle vynálezu, jsou tyto:

1. Použije-li se středně až vysoce spékavého uhlí, není nutné použít pojiva, na rozdíl od dosavadního stavu techniky; umožňuje to vynechání jednoho stupně zpracování, tj. mísení s pojivem.

2. Částice získané mletím se mohou při teplotě v rozmezí 50 °C až 200 °C spěchovat tím, že pouze projdou mezi k sobě přitlačovanými válci, které mohou mít teplotu okolo 1. Není zapotřebí částice briketovat.

3. Způsobem podle vynálezu je možno vy-

robit aktivní uhlí i ze slabě spékavého uhlí, i když to může vyžadovat přídavek pojiva. Dosavadní způsoby používají výše až vysoce spékavého uhlí.

4. Při způsobu podle vynálezu není nutné použít některých nutných stupňů postupu, popsaného v patentovém spisu USA číslo 3 483 134, jako je například déletrvající tepelné zpracování briket v přítomnosti obilniny.

Jemně práškové uhlí může samovolně vzplanout při styku se vzduchem, právě tak jako z něho vyrobené granule, zejména jsou-li horké. Je proto třeba dodržovat běžná bezpečnostní opatření, obvyklá při manipulaci s hořlavými materiály, například zabránit styku se vzduchem tam, kde je toho třeba, během zpracovávání způsobem podle vynálezu.

I když se mletí podle vynálezu, využívající energie tekutiny, může provádět v přítomnosti jakékoliv neoxidující atmosféry schopné zabránit hoření, například v přítomnosti dusíku nebo inertního plynu, bylo zjištěno, že je obzvláště výhodné provádět mletí v atmosféře přehřáté vodní páry. Teplota přehřáté vodní páry je výhodně v rozmezí od 150 °C do 400 °C, zejména v rozmezí od 250 °C do 350 °C. Použitým mlýnem, využívajícím energie tekutiny, může být kterýkoliv z komerčně dostupných mlýnů tohoto typu. Příklady vhodných mlýnů jsou takové mlýny, které pracují pomocí obvodových trysek upravených na průměru mlecí komory, nebo mlýny, které využívají účinku dvou protilehlých paprsků tekutiny.

Chod mlýnu, využívajícího energie tekutiny, může být řízen tak, aby se dosáhlo požadovaného stupně jemnosti mletí. S výhodou je chod mlýnu seřízen tak, aby méně než 10 hmotnostních %, s výhodou méně než 1 hmotnostní % částic mělo průměr nižší než 1 μm . Obzvláště výhodně se uhlí mele tak, aby 90 až 99 hmotnostních % částic uhlí mělo průměr částice mezi 1 μm a 10 μm . Distribuce velikosti částic mletého uhlí může být sledována použitím sít, s výjimkou nejmenších částic, jejichž velikost může být sledována elektronickým zařízením.

Po rozemletí se částice uhlí pěchují k vytvoření aglomerátů. Je však obzvláště výhodné, vystříhat se použití pojiv a vyrobit aglomeráty za použití středně až vysoce spékavého uhlí, pouze působením tepla a tlaku. Toho je možno dosáhnout spěchováním částic, získaných mletím v mlýnu využívajícím energie tekutiny, pomocí tlačných válců. Tlačné válce jsou velmi vhodným prostředkem pro aplikaci tlaku. Jsou-li nevyhřívané, mají poměrně jednoduchou konstrukci a vyznačují se nízkými pořizovacími náklady. Takovéto válce mohou zahrnovat nejméně jeden pár válců upravených tak, že se otáčejí kolem svých os v opačných směrech, přičemž se jejich obvody sbližují, až se válce vzájemně dotknou v jedné povrchové přímce. Válce mohou být k sobě

tlačeny pomocí hydraulických pístů. Aby se zabránilo nerovnoměrnému tlaku, musí být válce velmi tuhé a proto sestávají z plných válců o průměru až 30 cm i více a o délce až několiknásobku průměru. Vyhřívání těchto válců rovnoměrně po celém jejich válcovacím povrchu je nesnadno proveditelné a vyžaduje značně složitou konstrukci.

Bylo zjištěno, že u horkých částic uhlí je možno použít nevyhříváných tlačných válců. Je proto dalším výhodným význakem vynálezu, získávat rozemleté částice z horkých plynů odcházejících z mlýnu, využívajícího energie tekutiny, a nechat je projít mezi nevyhřívány mi tlačnými válci. Výhodně je teplota částic při jejich průchodu mezi válci v rozmezí od 50 do 250 °C. S výhodou je provoz válců řízen tak, aby mezi sebou vyvozovaly přítlačnou sílu alespoň 5,68 kN, s výhodou 5,68 kN až 7,0 kN na 1 cm délky válce v úseku mezi válci. Je možno použít i vyšších sil, avšak bez znatelného zlepšení vlastností výsledného výrobku.

Aglomerované uhlí, ať již ve formě tablet z tabletovacího lisu nebo ve formě briket či vloček, se přemění v granule, tj. v částice, jejichž největší průměr je v rozmezí od 0,25 do 3,0 mm. Výhodným zařízením pro granulování je takové zařízení, jímž se získají křehké úlomky při minimální tvorbě prachu, jako jsou například vhodné řezací válce.

Tak jako u mnoha jiných způsobů pro výrobu aktivního uhlí, při nichž se jako suroviny používá uhlí, je výhodné, aby použité uhlí mělo nízký obsah popelovin, který může výhodně činit až 6 hmotnostních %, vztaženo na sušinu, a vysoký obsah vázaného uhlíku, který výhodně činí alespoň 50 hmotnostních %, popřípadě až 65 hmotnostních %, vztaženo na sušinu. Obzvláštním význakem vynálezu však je, že je možné použít pouze mírně nebo dokonce slabě spékavého uhlí, jak vyplývá z jeho bobtnání podle standardních testů, na rozdíl od vysoce spékavého uhlí, obvykle nutného pro takovéto potupy. Vysoce spékavých druhů uhlí je ovšem možno též použít. Avšak nemusí vždy být výhodné použít druhů uhlí majících vysokou bobtnavost, a to vzhledem k jejich vysokému obsahu těkavých podílů. Při tepelném zpracování se odstraní těkavé podíly, čímž se může získat uhlí nízké hustoty, mající nevhodně velké póry, které mohou být příčinou malé pevnosti granulí, jestliže obsah těkavých podílů v uhlí byl příliš vysoký. Může být proto výhodnější použít uhlí s obsahem těkavých podílů až 40 hmotnostních %, například od 25 do 40 hmotnostních proc., vztaženo na sušinu po odečtení popelovin. Níže uvedené druhy britského uhlí jsou typické pro řadu druhů uhlí, vhodných pro použití způsobem podle vynálezu:

Naleziště	WOOLLEY (BARNSELEY)	MARKHAM (DONCASTER)	WOLSTANTON (NEWCASTLE/ /UNDER/LYNE)	BERSHAM CLIPSTONE (WREXHAM)	(MANSFIELD)
voda	9,0	10	9,3	8,7	10,0
[hmot. %]					
bobtnavost (podle standardních testů)	6,5	2	7	7	6
těkavé podíly, [hmot. %], (vztaženo na sušinu bez popelovin)	34,9	36,0	34,7	37,0	37,3
vázaný uhlík, [hmot. %]	59,7	59,0	56,6	53,8	53,1
obsah popelovin, [hmot. %]	3,5	3,5	4,0	5,5	5,2
obsah síry, [hmot. %]	1,5	1,5	1,33	1,0	1,0

Bobtnavost je charakterizována hodnotou 1 až 9, kde 1 označuje nebobtnavé uhlí a 9 označuje značně bobtnající uhlí.

Granule, vyrobené způsobem podle vynálezu, se přemění v aktivní uhlí třístupňovým zpracováním, zahrnujícím oxidaci, karbonizaci spočívající v postupném zvyšování teploty oxidovaných granulí za účelem snížení jejich obsahu těkavých podílů, a aktivaci spočívající v zahřívání při zvýšené teplotě v přítomnosti aktivačního plynu. Oxidace se může provádět v rotační peci nebo v peci s vícenásobnou nístějí, avšak nejúčinněji se provádí ve fluidizovaném loži za použití vzduchu jakožto fluidizačního prostředí. Při použití fluidizovaného lože se oxidace granulí s výhodou provádí při teplotě v rozmezí 150 až 250 °C, například v rozmezí 180 až 220 °C, po dobu zejména 30 minut až 3 hodin. Tímto zpracováním se uhlí stává neobtnajícím a nespékavým a zabrání se jeho tavení během následného zpracování. Oxidace vysoce spékavého uhlí může být obtížná, avšak bylo zjištěno, že i vysoce spékavé druhy uhlí je možno oxidovat za teploty ve výše uvedeném rozmezí, je-li uhlí ve formě granulí vyrobených způsobem podle vynálezu. Pro ilustraci byl vzorek výše popsaného clipstonského uhlí rozemlet v mlýnu, využívajícím energie tekutiny, za použití přehřáté vodní páry podle vynálezu, rozemleté uhlí bylo spěchováno v nevyhřívaných tlačných válcích, načež bylo rozemněno na granule o průměru 1,0 mm a ty byly oxidovány ve fluidizovaném loži při teplotě 200 °C. Po jednohodinové oxidaci se uhlí stalo neobtnajícím a nespékavým.

Karbonizace uhlí se s výhodou provádí postupným zvyšováním teploty oxidovaných granulí na nejméně 800 °C, s výhodou na 950 °C, vhodně v peci s vícenásobnou nístějí nebo v rotační peci. Teplota se při této karbonizaci podle vynálezu výhodně zvyšuje poměrně pomalu, to jest s výhodou rychlostí, nepřevyšující 150 °C za 1 minutu, zejména pak rychlostí, nepřevyšující 100 °C za minutu. Rychlost zahřívání nemá dolní mez, ačkoliv použití velmi pomalé rychlosti nepříznivě ovlivňuje hospodárnost postupu. Bylo zjištěno, že obzvláště výhodnou rychlostí zahřívání je 50 °C za minutu. Toto umožňuje rovnoměrné uvolňování těkavých podílů, takže se v granulích vytvoří rovnoměrná struktura pórů. S výhodou se teplota oxidovaných granulí zvýší ze 400 °C na 950 °Celsia rychlostí, nepřevyšující 100 °C za minutu.

Aktivace zahrnuje zahřívání za zvýšené teploty v přítomnosti aktivačního plynu, jímž mohou být vodní pára nebo kyslíčník uhličitý nebo směs vodní páry a kyslíčníku uhličitého. Vhodný aktivační plyn se může získat stechiometrickým spálením topného oleje nebo plynu. Je-li to žádoucí, je možno spolu s aktivačním plynem použít dusíku. Aktivace se může provádět buď v pevném nebo ve fluidizovaném loži, přičemž posledně uvedený způsob je výhodný, poněvadž zahrnuje kratší dobu zadržení. Aktivace se může provádět při teplotě v rozmezí 600 až

1000 °C, s výhodou v rozmezí 850 až 950 °C. Teploty nad 1000 °C vedou ke zvýšené grafizaci a k postupnému zmenšování objemu mikropórů. Provádí-li se aktivace ve fluidizovaném loži, je možno aktivačního plynu použít jako fluidizačního prostředí. Poměr aktivačního/fluidizačního plynu k hmotnostnímu množství uhlí v loži je důležitým parametrem a může být optimalizován tak, aby vyhovoval jak příslušné době setrvání, tak aby do jisté míry ovládal distribuci velikosti pórů ve výsledném produktu. Na 1 kg uhelné suroviny a na 1 hodinu aktivace se výhodně použije 0,2 až 2,0 kg aktivačního plynu. Uhelnou surovinou se rozumí hmotové množství mletého uhlí. Je obzvláště výhodným význakem vynálezu, mlít uhlí využitím energie tekutiny v atmosféře vodní páry s tím, že vodní pára, odcházející ze mlýnu, využívajícího energie tekutiny, se může použít v aktivačním stupni, jestliže se její teplota zvýší na vhodnou úroveň. Doba trvání aktivačního zpracování činí s výhodou 1 až 3 hodiny, použije-li se fluidizovaného lože. Jestliže se použije pevného lože, trvá aktivační stupeň od 2 do 6 hodin.

Způsobem podle vynálezu je možno vyrobit granule, které se obzvláště snadno tepelně zpracovávají a aktivují a z nichž se získá aktivní uhlí o značné hustotě, které odolává rozpadu mechanickými účinky, vyznačuje se vysokým stupněm aktivity jako adsorpční činidlo a obsahuje málo nebo žádné makropóry nad 1 μm , přičemž si udržuje vysoký podíl pórovitosti v rozmezí 0 až 2 μm .

Zdánlivá sypná hustota vzorku materiálu, měřená po každém stupni zpracování způsobem podle vynálezu, je tato:

po spěchování	1,35 g/cm ³
po oxidaci	1,35 g/cm ³
po karbonizaci	0,90 g/cm ³
po aktivaci	0,66 g/cm ³

Postup, jímž se měří zdánlivá sypná hustota uhlí, je tento:

Odvážené množství uhlí (w_s) se vnese do kalibrovaného pyknometru (obj. V_p) při konstantní teplotě a přidá se rtuť (o hustotě d_R) až po značku. Pak se určí hmotnost (w_F) pyknometru s obsahem. Je třeba dbát toho, aby částice uhlí byly obklopeny rtutí a aby s sebou nestrchovaly přílišné množství vzduchu. Zdánlivá hustota se určí ze vztahu

$$\frac{d_R w_s}{V_p d_R + w_p + w_s - w_F},$$

S přihlédnutím k přiloženým výkresům je v dalším popsána výroba včetně zařízení, kterého je možno použít při výrobě granulí způsobem podle vynálezu.

Obr. 1 představuje schéma části výroby až po oxidační stupeň včetně.

Na obr. 2 je schéma zbývajících částí výroby.

Výrobní zahrnuje běžný mlýn **6** na uhlí s drticími plochami ze zakalené oceli, v němž je možno mlít uhlí na částice o průměru nanejvýš 2 mm. Do mlýnu **6** se uhlí dopravuje dopravníkem **1** z obyčejné oceli přes pryžový pásový dopravník **2**, do dvou výsypkových zásobníků **3** a z nich pryžovým pásovým dopravníkem **4** a kapsovým dopravníkem **5**. Za mlýnem **6** na uhlí je upraven mlýn **7**, využívající energie tekutiny, do něhož přicházejí částice uhlí z mlýnu **6**. V mlýnu **7** se k mletí používá přehřáté vodní páry z kotle **8** na odpadní teplo.

Částice uhlí, unášené v proudu odcházejícím z mlýnu **7**, se od proudu oddělí v cyklónu **9** a z něj přicházejí přímo mezi nevyhřívané tlačné válce **10**. Tlačné válce jsou vyrobeny z měkké oceli s malým obsahem uhlíku. Rotační řezné válce **11**, upravené tak, že mezi ně přicházejí vločky vycházející z tlačných válců, mají břity z kalené oceli a jsou schopny rozřezat vločky v granulě. Jemné podíly, vznikající při činnosti rotačních řezných válců, se mohou oddělit na sítu **12** a vracet do mlýnu **7**, využívajícího energie tekutiny, a granulě pokračují přes sběrnou násypku **13** a pneumatický výtah **14** do zásobníku **15**, kde se skladují až do oxidace.

Zařízení pro oxidaci granulí, kterýmžto zpracováním se stanou nespékavými, zahrnuje vsázkový reaktor **16** s fluidizovaným ložem, vyložený uhlíkovou ocelí a uvnitř opatřený vodními sprchami pro regulování teploty. V oxidačním reaktoru se jako fluidizační plyn používá vzduchu, přiváděného vstupem **17**; produkt se odvádí výstupem **18**. Granule se do oxidačního reaktoru přivádějí šnekovým podavačem **19**. Oxidované granule se mohou odvádět vodou chlazeným šnekovým dopravníkem **20** přes násypku **21** a pneumatický výtah **22** do násypky **23**, kde zůstanou až do karbonizace. Fluidizační plyn, odcházející z oxidačního reaktoru, se zbaví stržených jemných podílů v cyklónu **24**, odkud se tyto podíly vrací do tlačných válců. Od tohoto místa až za ochlazení karbonizovaných granulí je výrobní zařízení vzduchotěsně uzavřeno, aby se zabránilo vnikání vzduchu, který by mohl způsobit samovolné vznícení. Plyny, vycházející z cyklónu **24**, se vypouštějí do vzduchu.

Karbonizace se provádí v rotační peci **25**, v níž koncentrace kyslíku nepřevyšuje 2 objemová %, aby se zabránilo vznícení. Granule přicházejí do rotační pece přes pryžový pásový dopravník **26**, s něhož padají do šnekového podavače **27**. Těkalé podíly z rotační pece se odvádějí a používají k vytápění kotle **8** na odpadní teplo; karbonizované granule přicházejí do chladiče **28**, kde se ochlazují, aby se zabránilo jejich vznícení, a odtud jdou do zásobní násypky **29**, kde se skladují před aktivací.

Aktivační zařízení zahrnuje nádobu **30** s fluidizovaným ložem, upravenou pro vsáz-

kový provoz. Fluidizovaný plyn je směsí vodní páry získané z mlýnu, využívajícího energie tekutiny, pomocí cyklónu **9**, a spalných plynů z olejového hořáku **31**, pracujícího bez přebytku vzduchu. Karbonizované granule se přivádějí do aktivátoru pneumatickým výtahem **32** přes násypku **33** a šnekový podavač **34**. Aktivované granule jdou do chladiče **35** a odtud na síto **36**, kam jsou dopravovány šnekovým podavačem **37** a pneumatickým dopravníkem **38**. Na sítu **36** se vytrídí frakce příslušných velikostí, jak je třeba. Odpadní plyny z aktivátoru jdou do cyklónu **39**, odkud jsou vedeny do kotle **8** na odpadní teplo; jemné podíly, získané z cyklónu **39**, se zachycují.

Tvrdost granulovaného aktivního uhlí, vyrobeného způsobem podle vynálezu, se může měřit dále uvedenou metodou. Základní metoda je popsána v příručce „Encyclopaedia of Industrial Chemical Analysis“ (Encyklopedie chemických analýz v průmyslu), nakladatelství Snell a Etre 1969, sv. 8, str. 139 a další; při této metodě se vzorek uhlí na misce se síťovým dnem rozměluje po 20 minut v třepačce za použití ocelových koulí různého průměru. Hodnota tvrdosti se získá stanovením hmotnosti jednotlivých frakcí jak původního, tak zkoumaného vzorku, výpočtem hmotnosti částice o středním průměru u každého ze vzorků, a procentovým vyjádřením poměru těchto hodnot. Tento test je modifikován k získání výsledku, v němž se frakce zkoumaného materiálu, větší než 105 μm vyjádří jakožto procento hmotnosti celkového vzorku.

Distribuci velikosti pórů vyrobeného aktivního uhlí je možno stanovit penetrační rtuť; zjistí se tím množství pórů o průměru větším nebo rovnajícím se 40 μm . Ke stanovení distribuce pórů menších velikostí je možno použít vhodného zařízení, pracujícího na bázi adsorpce plynu, typu používaného při měření BET adsorpčních isotherm.

Účinnost aktivního uhlí jakožto adsorpčního činidla je možno posoudit z jeho vodivého čísla a z čísla, získaného adsorpcí methylenové modři.

Jódové číslo adsorpčního uhlí je možno stanovit takto: Připraví se standardní 0,1 N roztoky jódu a thiosíranu sodného. Do baňky se zátkou se vnese 1 g uhlí, rozemletého na částice, které projdou sítím o velikosti ok 0,044 mm. Do baňky se pak přidá 10 ml 5% kyseliny chlorovodíkové, obsah baňky se kroužením promíchá, načež se 1 minutu povaří a pak ochladí na teplotu místnosti. Poté se přidá 100 ml roztoku jódu, baňka se zazátkuje, obsah se 30 sekund třepe, načež se zfiltruje přes Whatmanův filtrační papír č. 12, přičemž se prvá část filtrátu vylije do odpadu. Z filtrátu se pak odpipetuje vzorek 50 ml, který se titruje roztokem thiosíranu sodného za použití škrobu jakožto indikátoru. Titr má být v rozmezí od 4 do 16 ml. Je-li vně těchto mezí, je třeba hmot-

nostní množství vzorku příslušně upravil.
Normalita filtrátu je dána vztahem

$$\frac{\text{titr (ml)} \times 0,1 \text{ N}}{50}$$

Podle normality filtrátu se zvolí faktor takto:

Normalita	Faktor
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

Hodnota jodového čísla je $F \times$ (počet mg J₂ na počátku minus počet mg J₂ určený titrací).

Číslo, získané adsorpcí methylenové modři na adsorpčním uhlí, se může stanovit takto:

Do baňky se vnese 1 g uhlí rozemletého na částice, které projdou sítím o velikosti ok 0,044 mm. Z byrety se přidá postupně vždy 7 ml vodného 0,1% roztoku methylenové modři a po každém přidavku se směs 1 minutu míchá. Ke konci každého 1minutového intervalu se pozoruje výsledné zbarvení suspenze uhlí vytvořením skvrny na destičce nebo filtračním papíru. Zůstane-li trvale modrá barva, bylo dosaženo konečného bodu. Výsledky se vyjádří jako počet miligramů methylenové modři, adsorbovaných 1 g aktivního uhlí.

Vynález je blíže objasněn dále uvedeným příkladem 1, v němž se granule, vyrobené podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu, zpracují v laboratorním měřítku na zrnité aktivní uhlí, jehož vlastnosti se zkouší výše popsanými testy. Příklady 2 a 3 popisují pro srovnání způsob výroby, který není prováděn podle vynálezu. Příklad 4 opět popisuje způsob výroby aktivního uhlí podle vynálezu.

Příklad 1

Použije se výše popsaného Woolleyského uhlí, které se nejprve vysuší a rozdrtí na velikost částic pod 1 mm, načež se vsype do mlýnu, využívajícího energie tekutiny, který pracuje za těchto podmínek:

průměr mlýnu 5,0 cm (6 trysek o průměru 0,5 mm)
rychlost plnění 3 kg/h
počáteční velikost pod 1 mm částic uhlí

tlak v prstenci 0,175 MPa
tlak v tryskách 1,05 MPa
teplota páry 300 °C
teplota produktu 190 °C
nad 38 μm včetně: 0 %
výsledná velikost menší než 38 μm ale
částic větší než 10 μm: 1 %
3 až 10 μm: 91 %
pod 3 μm: 8 %

Získaný produkt se ihned vede mezi nevyhříváné válce s hladkým povrchem o průměru 12,5 cm, otáčející se rychlostí 2 ot/min. Válce jsou přitlačovány k sobě silou 6,23 . 10³ N/1 cm délky válce. Produkt se získá v podobě vloček, přičemž se popřípadě nespojené uhlí vrací zpět do mlýna, využívajícího energie tekutiny. Pak se vločky rozmělní, čímž se získají granule o velikosti v rozmezí 0,3 až 3,0 mm. Tepelným zpracováním, zahrnujícím oxidaci na vzduchu za použití reaktoru o průměru 10 cm s fluidizovaným ložem, se granule stanou nespékavými. Oxidace v reaktoru o průměru 10 cm probíhá po jednu hodinu při teplotě 200 °C, přičemž se použije dvojnásobného množství přehřátého vzduchu, než jakého je třeba k pouhé fluidizaci částic. Karbonizace oxidovaných granulí se dosáhne jejich zahříváním v rotační peci rychlostí 50 °C/min v rozsahu 400 až 900 °C, čímž se uhlí zbaví těkavých podílů a zvýší se tvrdost produktu. Karbonizované granule se aktivují v reaktoru s fluidizovaným ložem za použití proudu vodní páry v množství 0,8 kg páry na 1 kg původního uhlí a 1 hodinu aktivace, jakožto fluidizačního plynu, jehož rychlost je dvojnásobná, než jaké je třeba k pouhé fluidizaci částic. Po dvou hodinách zahřívání při teplotě 950 °C se získá aktivované uhlí o vhodné distribuci velikosti pórů. Výsledná tvrdost produktu je 83 % a nelze zjistit žádné makropóry o průměru nad 3 μm. Adsorpční vlastnosti získaného produktu jsou tyto:

Jodové číslo: 1300 mg J₂/g uhlí
Číslo získané adsorpcí 351 mg methylenové modři:
methylenové modři: vé modři/g uhlí

Distribuce velikosti pórů produktu je tato (v celkové pórovitosti):

nad 3 μm:	žádné
3 μm až 2 μm:	1,5 %
2 μm až 1 μm:	9 %
1 μm až 200 nm:	22 %
200 μm až 100 nm:	5 %
100 nm až 40 nm:	10 %
40 nm až 0:	52,5 %

Pro porovnání jsou dále uvedeny vlastnosti komerčních aktivovaných uhlí:

	Tvrdost v %	Jodové číslo	Číslo získané adsorpcí methylenové modří
Chemivron			
Filtrisorb 200	65	1000	169
Westvaco WV-W	70	850	261

Příklady 2 až 4

Markhamské uhlí, jehož vlastnosti jsou uvedeny v tabulce na straně 9 popisu, se rozmělní v nárazovém mlýnu a prosejí na sítu o velikosti ok 45 μm . Podle analýzy velikosti částic sestává materiál prošlý sítím z

65 % částic o velikosti pod 38 μm ,
10 % částic o velikosti pod 10 μm .

Tento materiál se za studena peletizuje v nevyhříváném pístovém lisu bez pojiv tlakem 68 MPa. Výsledné pelety se rozřeží na částice o velikosti 1 až 4 mm a oxidují vzduchem ve fluidizovaném loži při teplotě 200° Celsia po 1 hodinu. Oxidované uhlí se karbonizuje a aktivuje, jak popsáno v příkladu

1, a výsledné aktivní uhlí se vyznačuje vlast-
uvedenými v následné tabulce ve sloupci
označeném „příklad 2“, Postup, popsáný v
tomto příkladu, se opakuje s jedinou změ-
nou, že pístový lis pracuje při teplotě 200°
Celsia. Vlastnosti výsledného aktivního uhlí
jsou popsány v dále uvedené tabulce ve
sloupci, označeném jako „příklad 3“.

Totéž uhlí se rozemele v mlýnu, využíva-
jícím energie tekutiny, jak je to popsáno
v příkladu 1, čímž se získá produkt, u něhož
mají všechny částice průměr menší než 38
 μm a u něhož má více než 90 hmotnostních
procent částic průměr v rozmezí 3 až 10 μm .
Rozemleté uhlí se pak zpracuje jako v pří-
kladu 2 a vlastnosti získaného aktivního
uhlí jsou popsány v následující tabulce ve
sloupci označeném jako „příklad 3“.

TABULKA 3

	2	Příklad 3	4
Jodové číslo	735	405	960
Číslo stanovené adsorpcí methylenové hmoty	125	—	169
Tvrdost %	46	—	48
Distribuce velikosti pórů, %			
> 4 μm	2	—	0
> 2 μm — 4 μm	7	—	1
200 nm — 2 μm	27	—	22,5
100 nm — < 200 nm	4	—	3
40 nm — < 100 nm	4	—	1,5
< 40 nm	27	—	44
z celkové pórovitosti %	71	—	72

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby aktivního uhlí, při němž se alespoň mírně spékavé uhlí o obsahu alespoň 25 hmotnostních % těkavých podílů, vztaženo na základ bez popelovin, alespoň 50 hmotnostních % vázaného uhlíku a až 6 hmotnostních % popelovin, mele, získané částice uhlí se spěchují za vzniku aglomerátů, které se granulují, získané granule se oxidují, zoxidované granule se karbonizují a pak aktivují, vyznačující se tím, že se mletí provádí vzájemnými nárazy částic uhlí na sebe vlivem vysoké rychlosti proudu pře-

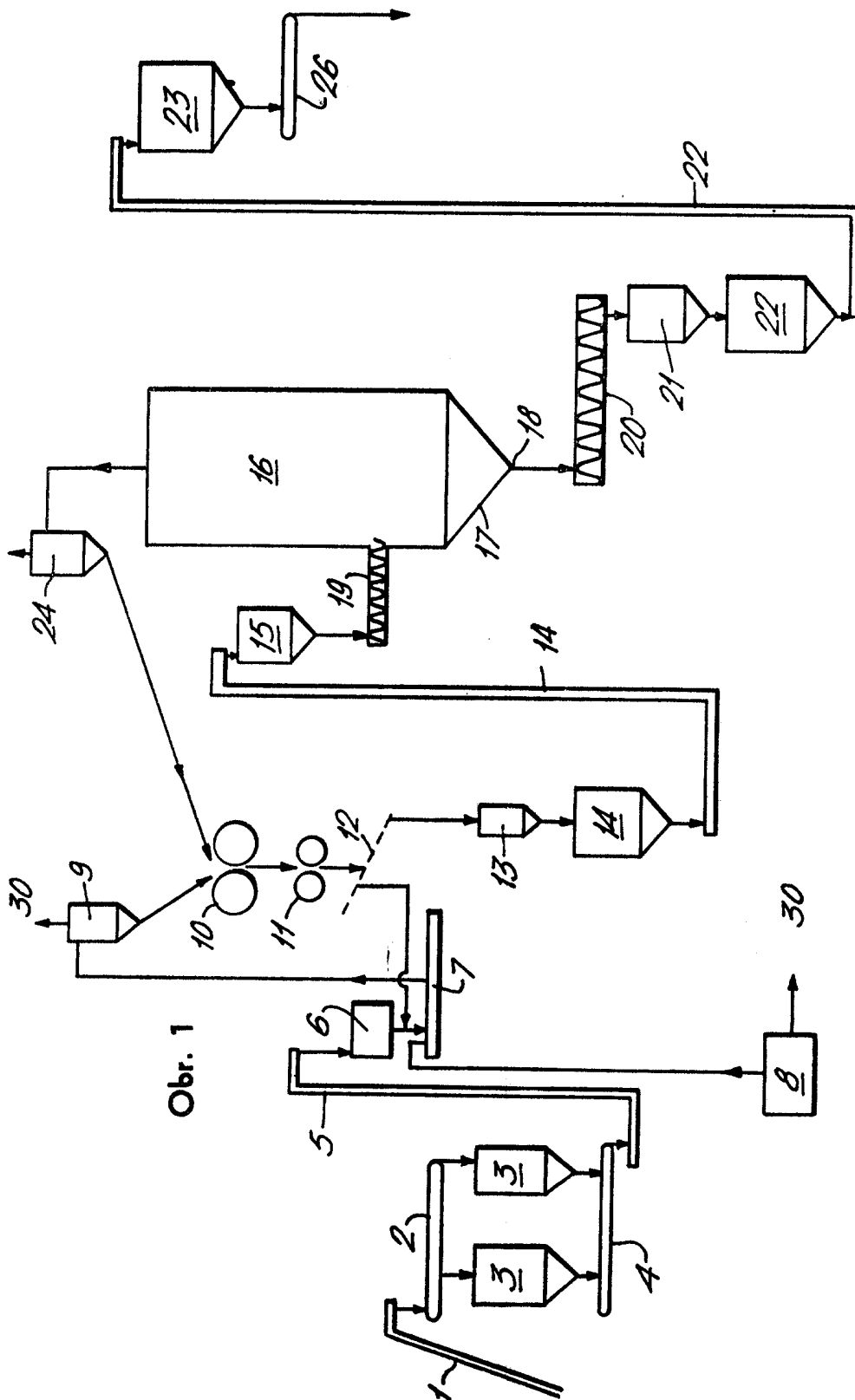
hřáté vodní páry o teplotě v rozmezí od 150 do 400 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se uhlí mele tak dlouho, že méně než 10 hmotnostních % vzniklých částic má průměr pod 1 μm .

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se uhlí mele tak dlouho, že 90 až 99 hmotnostních % vzniklých částic má průměr v rozmezí od 1 μm do 10 μm .

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že částice vzniklé mletím se spěchují do aglomerátů bez přísady pojiva.

2 listy výkresů



Obr. 2

