

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212761
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 31/08



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 14 05 76
(21) [PV 3235-76]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 05 75
(578061) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(72)
Autor vynálezu MURTY HARY N., GRAND ISLAND (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu THE CARBORUNDUM COMPANY, NIAGARA FALLS (Sp. st. a.)

(54) Způsob přípravy granulovaného aktivního uhlí

1

Vynález se týká způsobu přípravy granulovaného aktivního uhlí, které je vhodné pro použití při zpracovávání odpadních vod a při jiných aplikacích, přičemž se při tomto způsobu vychází z položivického uhlí, které se vyluhuje zředěnou anorganickou kyselinou.

Granulovaného aktivního uhlí se používá při zpracovávání odpadních vod nejenom z toho důvodu, že je vysoce účinné při čištění odtékající znečištěné vody z městských a průmyslových zdrojů, ale i proto, že může být snadno regenerováno pro opětovné použití. Materiál, který má splňovat tyto podmínky, musí být určitým způsobem vhodný pro tyto účely, to znamená, že musí splňovat určité podmínky, a zvláště je třeba uvést, že minimální povrchová plocha musí být asi 900 m²/g, aby se dosáhlo odpovídající adsorpční kapacity, minimální jodové číslo musí být asi 900, aby bylo možno provést odpovídající adsorpci látek s nízkou molekulovou hmotností, maximální obsah popelovin nesmí být vyšší než 12 % hmotnostních, a s výhodou nesmí být vyšší než 8 % hmotnostních, aby se dosáhlo jisté čistoty, minimální abrazivní číslo musí být asi 70 a s výhodou nesmí být nižší než 80, aby se dosáhlo odpovídající tvrdosti, která je nutná k udržení granulické celistvosti při použití a

2

při regenerování, a minimální sypná hustota musí být vyšší než 0,46 g/cm³, s výhodou asi 0,48 g/cm³, aby se dosáhlo takové hustoty, která je nutná k vytvoření hustě naplněných loží a kolon, které se používají při zpracovávání odpadních vod.

Tyto vlastnosti mohou být dosaženy u výsledného produktu v případech, kdy se aktivní granulované uhlí připravuje ze živického uhlí, ovšem do současné doby není známa žádná metoda, při které by se dosahovalo tohoto produktu loužením položivického uhlí zředěným vodním roztokem anorganické kyseliny, přičemž tento materiál je jako výchozí materiál podstatně levnější.

Je všeobecně známo, že při používání živického uhlí jako výchozího materiálu je nezbytné nejenom přidávat dehet, ale rovněž provádět i separátní postup koksování granulované směsi před odstraňováním těkavých látek a aktivováním. Jinak řečeno, vzhledem k vysoké tendenci výhodných živických druhů uhlí ke koksování dochází k tomu, že se granule spékají dohromady během provádění odstraňování těkavých látek a tak se stává tento materiál nevhodným jednak k získání produktu s vhodnou aktivací a jednak k získání výše uvedených požadovaných vlastností. Kromě toho bylo při vyvíjení postupu podle vynálezu zjištěno, že

toto separátní koksování je nezbytné v obou případech, kdy bylo i nebylo provedeno loužení granulí zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny před přidavkem dehtu a separátním koksováním, a proto je možno uvést, že toto loužení má pouze malý, jestliže vůbec nějaký, kladný účinek na jednak celkový výtěžek výsledného granulovaného aktivního uhlí a jednak na výše uvedené požadované vlastnosti.

Kromě toho bylo v předchozích výzkumech, vedoucích k postupu podle vynálezu, zjištěno, že granulované aktivní uhlí, které by mělo výše uvedené požadované vlastnosti, nemůže být připraveno z položivického uhlí, jestliže se toto uhlí nepodrobí kyselinovému loužení nebo koksování i přesto, že je tento druh uhlí obvykle špatně koksovatelný. Dále bylo zjištěno, že je možno připravovat granulovatelné aktivní uhlí z položivického uhlí i postupem, při kterém se použije pouze separátní postup koksování bez kyselinového loužení, ovšem výtěžek je v tomto případě velmi nízký a vlastnosti jsou v nejlepším případě na rozhraní nebo pod minimální přijatou hranicí pro toto granulované aktivní uhlí, které by bylo vhodné pro použití při zpracovávání odpadních vod nebo při jiných aplikacích. Jako podstatný fakt bylo při vyvíjení postupu podle vynálezu zjištěno, že separátní koksování, obvykle považované jako nezbytné při zpracovávání položivického uhlí, může být eliminováno v případě, že se použije loužení se zředěným roztokem anorganické kyseliny, přičemž výsledky jsou podstatně lepší nejenom co se týče výtěžku, ale i co se týče požadovaných výsledných vlastností. Dále bylo zjištěno, že zatímco kombinace použití zředěného roztoku anorganické kyseliny k loužení a uhelného pojiva se projevuje v optimálním výtěžku a výsledných vlastnostech produktu, tak uhelné pojivo může být v počáteční fázi vypuštěno, přičemž se dosáhne produktu, jenž je získán s podstatně vyšším výtěžkem a jenž má přijatelné vlastnosti.

V dalším textu bude použito mnoho různých termínů, přičemž k usnadnění jasného pochopení podstaty vynálezu budou všechny tyto termíny přesně specifikovány.

Abrázni číslo: je měřítkem odolnosti aktivního uhlí ve formě granulí k degradování při mechanickém obrušování. Tato hodnota se zjišťuje tak, že se jednotlivé vzorky materiálu uvádějí do kontaktu s ocelovými koulemi v nádobě v měřicím přístroji, přičemž se obsah protřásává po stanovený časový interval a stanoví se výsledné rozdělení částic a tím i střední průměr částic. Abrázni číslo udává poměr výsledného středního průměru částic k původnímu střednímu průměru částic (tyto hodnoty se stanoví síťovou analýzou), zvětšenému stokrát.

Aktivní uhlí: je uhlí, které je „aktivováno“ zahříváním na vysokou teplotu, s výhodou v přítomnosti vodní páry nebo kyslíčiku uhlíčitého jako aktivačního činidla, za ú-

čelem dosažení vnitřní porézní struktury částic.

Adsorpční izoterma: je měřítkem adsorpční kapacity adsorbentu (viz granulované aktivní uhlí) jako funkce koncentrace nebo tlaku adsorbované látky (viz dusík) při dané teplotě. Je definována jako vztah mezi adsorbovaným množstvím na hmotnostní jednotku adsorbentu a rovnovážnou koncentrací nebo parciálním tlakem, za konstatní teploty.

Sypná hustota: je hmotnost homogenního granulovaného uhlí v aktivovaném stavu na jednotku objemu. Aby bylo zajištěno stejnoměrné rozdělení granulí během měření, používá se vibrační nádoby k naplnění měřicího přístroje.

Popeloviny: jsou hlavní minerální složkou uhlí, uhlíku a dehtu. Běžně je definován tento podíl jako hmotnostní procento vzorku, poté co bylo dané množství vzorku přeměněno na popel.

Střední průměr částic: je středním průměrem granulí vzorků aktivního uhlí, zjištěným z vážení. Po provedení síťové analýzy se střední průměr částic zjistí násobením hmotnosti každé frakce jejím středním průměrem, sečtením takto získaných hodnot a dělením výsledné hodnoty celkovou hmotností vzorku. Střední průměr každé frakce je střední hodnotou mezi otvorem síta, kterým frakce prochází, a otvorem síta, na kterém se frakce zachytí.

Koksovací hodnota (koksovatelnost): obvykle se vyjadřuje procentem zbytkového uhlíku, jenž se získá, jestliže se suchý vzorek uhlí, dehtu nebo smoly odpaří nebo pyrolyzuje po danou dobu a při dané teplotě, přičemž se zamezí přístupu kyslíku (ASTM metoda č. D-2416). Koksovatelnost, vyjádřená jako procento zbytkového uhlíku, naznačuje schopnost materiálu tvořit koks.

Granulované aktivní uhlí: je aktivní uhlí, které má velikost částic, vyjádřenou v hodnotách „mesh“, větší než asi 40.

Jodové číslo: je počet miligramů jodu adsorbovaného jedním gramem granulovaného aktivního uhlí při rovnovážné filtračové koncentraci jodu 0,02 N. Tato hodnota se zjišťuje uváděním do styku daného vzorku uhlíku s roztokem jodu a extrapolací hodnoty na koncentraci 0,02 N podle předpokládaného stoupání isotermy. Toto číslo může být považováno za schopnost granulovaného aktivního uhlí adsorbovat látky o nízké molekulové hmotnosti.

Mesh (nebo velikost mesh): je velikost jednotlivých granulí stanovená podle stanovených velikostních řad U. S. Sieve Series nebo Tyler Series. Obvykle se tento termín vztahuje k rozměrům ok dvou sít, v jedné nebo druhé uvedené řadě, mezi kterými daný objem vzorku propadá. Například údaj „8/30 mesh“ (nebo jinak „8 krát 30 mesh“, nebo taky „8 × 30 mesh“) znamená, že 90 procent hmotnostních daného vzorku pro-

jde sítím č. 8, ale zadržuje se na sítu č. 30. Podobně se tento termín vztahuje k maximálnímu rozměru částic, a tím definuje jemnost práškového materiálu. Například údaj „65 % hmot. — 325 mesh“, týkající se prášku, znamená, že 65 % hmotnostních daného vzorku projde sítím 325 mesh.

Dehet: je černé nebo tmavě zbarvená, viskózní látka, která se získá jako zbytek po destilaci organických materiálů a zvláště smoly.

Prášek: znamená materiál s velikostí částic, udanou v „mesh“, menší než asi 40. Větší číslo mesh znamená menší rozměr částic.

Položivičné uhlí: je přechodná fáze uhlí, která leží nad lignitem a hnědým uhlím, ale pod živičným uhlím. Za takto přijatých podmínek je analýza tohoto materiálu následující (uvedená procenta jsou hmotnostní):

1) složková analýza:

15 až 25 % vlhkost, 35 až 45 % těkavé složky, 2 až 5 % popeloviny a 25 až 45 % vázaný uhlík,

2. elementární analýza:

65 až 75 % uhlíku, 4 až 8 % vodíku, 0,5 až 2 % dusíku a 0,5 až 1,0 % síry.

Povrchová plocha: je vyjádřena jako povrchová plocha na jednotku hmotnostní granulovaného aktivního uhlí. Tato hodnota se stanoví z dusíkové adsorpční isotermy podle metody Brunauera, Emmeta a Tellera (BET), a udává se v m^2/g .

Cílem vynálezu je navrhnout nový zlepšený způsob přípravy granulovaného aktivního uhlí z položivičného uhlí, jež je levné, místo živičného uhlí, při kterém by bylo eliminováno separátní koksování, jež je nezbytné při zpracovávání živičného uhlí, přičemž zpracovávání by se provádělo zředěným roztokem anorganické kyseliny bez přídavku uhelného pojiva. Cílem vynálezu je rovněž připravit granulované aktivní uhlí, které by vykazovalo požadované vlastnosti co se týče adsorpce, povrchové plochy a jodového čísla, a dále tvrdosti a synné hustoty, které by činily tento materiál vhodným pro použití při zpracovávání odpadních vod a při jiných aplikacích.

Postup přípravy granulovaného aktivního uhlí, vhodného pro použití při zpracovávání odpadních vod a při jiných aplikacích, při kterém se uhlí rozemílá na formu granulí, probíhá podle uvedeného vynálezu tak, že se tyto granule zpracují smícháváním s anorganickou kyselinou, potom se provede odstraňování těkavých látek z uvedených granulí zahříváním v atmosféře prosté kyslíku při teplotě vyšší, než je teplota používaná pro nízkoteplotní oxidační tepelné zpracovávání, přičemž potom následuje aktivování uvedených granulí, zbavených těkavých látek, zahříváním v atmosféře obsahující plynné aktivační činidlo, při teplotě vyšší, než je

teplota, při které se provádí odstraňování těkavých látek, přičemž se dosáhne snížení nákladů na použitém uhlí při současném získání granulovaného aktivního uhlí odpovídající tvrdosti k udržení granulické celistvosti při opakovaném použití a při regeneraci, vyjádřené minimálním abrazním číslem 70.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se použije položivičného uhlí, přičemž se granule zpracují loužením se zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny o koncentraci v rozmezí od 1 do 50 % hmotnostních s následným vymýváním kyselinového roztoku, sušením promytých granulí, přinejmenším částečným na maximální obsah vlhkosti 25 % hmotnostních, a s případným mísením usušených granulí s 5 až 15 % hmotnostními uhelného pojiva, přičemž takto zpracované granule se potom rozmělní na formu prášku, který se stlačuje a potom se opět rozmělní na reformované granule, které se potom zahřívají přímo na teplotu, při které se provádí odstraňování těkavých látek v atmosféře prosté kyslíku, bez předchozího nízkoteplotního oxidačního tepelného zpracovávání.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se použije položivičného uhlí o maximálním obsahu vlhkosti 25 % hmotnostních a o maximálním obsahu popeloviny 5 % hmotnostních.

Jako zředěného vodného roztoku anorganické kyseliny je výhodné použít kyseliny sírové, kyseliny fosforečné nebo kyseliny chlorovodíkové. Výhodný poměr vodného roztoku kyseliny k množství zpracováváného uhlí je minimálně 2 : 1.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se granule rozmělní na formu prášku s takovým disperzním stupněm, že podíl částic s rozměrem 0,044 mm je větší než 65 procent hmotnostních. Tento prášek se stlačuje výhodně na minimální tlak 276 MPa.

K získání granulovaného aktivního uhlí o zvětšené tvrdosti se granule výhodně zpracují tak, že se usušené granule smísí s uhelným pojivem v množství v rozmezí od 5 do 15 % hmotnostních.

K získání granulovaného aktivního uhlí o zvýšeném výtěžku se ve výhodném provedení postupu podle uvedeného použije kyseliny fosforečné o koncentraci v rozmezí od 1 do 20 % hmotnostních vodného roztoku, přičemž minimální hmotnostní poměr roztoku k uhlí je 4 : 1.

Za účelem eliminování případného mísení s pojivem se ve výhodném provedení postupu granule zpracují tak, že se suší částečně na obsah vlhkosti v rozmezí od 10 do 25 % hmotnostních, bez přídavku uhelného pojiva.

Rovněž je výhodné použít ve výhodném provedení postupu podle vynálezu kyseliny fosforečné o koncentraci v rozmezí od 1 do 20 % hmotnostních vodného roztoku, při-

čemž minimální hmotnostní poměr roztoku k uhlí je 4 : 1, přičemž se zvýší celkový výtěžek granulovaného aktivního uhlí.

Výhodou postupu podle vynálezu je to, že granulované aktivní uhlí se připravuje z položivického uhlí, jen je levné, místo ze živičného uhlí, které je podstatně dražší, přičemž je eliminováno separátní koksování a celkový výtěžek granulovaného aktivního uhlí se zvýší. Loužení se provádí pomocí zředěného roztoku anorganické kyseliny a dále se použije nebo nepoužije přísadka uhelného pojiva. Výsledný produkt, granulované aktivní uhlí, je vhodný pro čištění odpadních vod a pro jiné aplikace díky zlepšeným vlastnostem.

Obecně je možno uvést, že postup přípravy granulovaného aktivního uhlí zahrnuje následující stupně: přípravu granulí z položivického uhlí, zpracovávání granulí loužením zředěným roztokem anorganické kyseliny, vymývání kyseliny a sušení, rozmělnění zpracovávaných granulí na prášek, stlačování prášku na pelety, zpracovávání pelet na reformované granule, odstraňování těkavých látek z těchto reformovaných granulí, aktivování a odstraňování těkavých látek z těchto granulí.

V konkrétním provedení postupu podle vynálezu se zpracovává položivické uhlí s obsahem vlhkosti v rozmezí od 10 do 25 % hmotnostních, přičemž kyselina je vybrána ze skupiny zahrnující kyselinu sírovou, kyselinu fosforečnou, kyselinu chlorovodíkovou a jejich směsi, v koncentraci v rozmezí od 1 do 50 % hmotnostních, s výhodou v rozmezí od 1 do 20 % hmotnostních, a hmotnostní poměr vodného roztoku k množství uhlí je přinejmenším 2 : 1, zpracované granule se rozmělní na prášek s velikostí částic alespoň 65 % hmotnostních — 325 mesh, rozmělněné granule se zbaví těkavých látek zahříváním v atmosféře bez přítomnosti kyslíku a granule zbavené těkavých látek se aktivují zahříváním v atmosféře, která obsahuje aktivační činidlo.

V dalším konkrétním provedení se granule zpracovávají částečným sušením na obsah vlhkosti v rozmezí od 10 asi do 25 % hmotnostních bez přísadky uhelného pojiva.

Podle dalšího alternativního provedení se granule zpracovávají sušením, prováděným intenzivním způsobem, a potom se mísí s uhelným pojivem v množství v rozmezí od 5 do 15 % hmotnostních, s výhodou v rozmezí od 7 asi do 12 % hmotnostních, přičemž ve výhodném provedení je tímto uhelným pojivem dehtová smola.

Rovněž je možno podle vynálezu postupovat tak, že se granule z položivického uhlí, jež má obsah vlhkosti asi od 10 asi do 25 % hmotnostních, louží zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny o koncentraci v rozmezí od 1 do 10 % hmotnostních a hmotnostní poměr roztoku k uhlí je přinejmenším 4 : 1, přičemž rozmělněné granule

se zbaví těkavých látek zahříváním na teplotu 450 °C při rychlosti zvyšování teploty 300 °C/h, v atmosféře dusíku a uvolněných těkavých látek, a udržují se při této teplotě po dobu asi 1 hodiny. Granule, jež se zbaví těkavých látek, se aktivují zahříváním na teplotu v rozmezí od 800 do 900 °C v atmosféře dusíku a vodní páry, přičemž se na této teplotě udržují po dobu v rozmezí od 4 do 5 hodin, za účelem dosažení celkového výtěžku granulovaného aktivního uhlí v rozmezí od 25 do 33 % hmotnostních, vztaženo na sušinu. Podle tohoto provedení je možno získat granulované aktivní uhlí, které má povrchovou plochu v rozmezí asi od 900 do 1100 m²/g, jodové číslo v rozmezí asi od 1000 do 1100, obsah popelovin v rozmezí asi od 5 asi do 7 % hmotnostních, abrazní číslo v rozmezí od 70 do 80 a sypanou hustotu v rozmezí asi od 0,46 do 0,50 g/cm³.

Při provádění alternativního provedení postupu podle vynálezu, při kterém se granule zpracovávají částečným sušením na obsah vlhkosti asi 15 % hmotnostních, bez přísadky uhelného pojiva, přičemž celkový výtěžek se pohybuje v rozmezí od 25 do 30 % hmotnostních, vztaženo na sušinu, se získá granulované aktivní uhlí, které má povrchovou plochu v rozmezí asi od 900 do 1100 m² na gram, jodové číslo v rozmezí asi od 1000 do 1100, obsah popelovin v rozmezí od 5 do 7 % hmotnostních, abrazní číslo v rozmezí okolo 70 a sypanou hustotu v rozmezí od 0,46 do 0,50 g/cm³.

Podle dalšího provedení postupu podle vynálezu, při kterém se použije kyseliny fosforečné a celkový výtěžek se pohybuje v rozmezí od 26 asi do 30 % hmotnostních, vztaženo na sušinu, se získá granulované aktivní uhlí, které má povrchovou plochu v rozmezí od 900 asi do 1100 m²/g, jodové číslo asi 1000, obsah popelovin se pohybuje v rozmezí od 5 do 6 % hmotnostních, abrazní číslo asi 70 a sypanou hustotu v rozmezí od 0,48 do 0,50 g/cm³.

V dalším provedení postupu podle vynálezu, při kterém se granule zpracovávají řádným sušením a potom se mísí s uhelným pojivem, to znamená dehtem, v množství od 7 asi do 12 % hmotnostních, přičemž celkový výtěžek se pohybuje v rozmezí od 25 do 33 procent hmotnostních, vztaženo na sušinu, se získá granulované aktivní uhlí, které má povrchovou plochu v rozmezí od 900 asi do 1100 m²/g, jodové číslo v rozmezí asi od 1000 do 1100, obsah popelovin v rozmezí od 5 asi do 7 % hmotnostních, abrazní číslo asi 80 a sypanou hustotu v rozmezí od 0,48 do 0,50 gramů na cm³.

Rovněž je možno postupovat podle vynálezu tak, že se použije kyseliny fosforečné a celkový výtěžek se pohybuje v rozmezí asi od 30 do 33 % hmotnostních, vztaženo na sušinu, přičemž je možno připravit granulované aktivní uhlí, které má povrchovou plochu asi 1050, jodové číslo v rozmezí od 1000

do 1100, obsah popelovin asi 6 % hmotnostních, abrazní číslo asi 80 a sypnou hustotu v rozmezí od 0,48 do 0,50 g/cm³.

Další znaky a výhody postupu podle vynálezu budou zřejmé z následujícího detailního popisu příkladů provedení a z přiloženého obrázku, na kterém je znázorněn blokový diagram jednotlivých fází postupu a který znázorňuje schematicky jednotlivé kroky tvořící postup podle vynálezu.

Podle schématu na přiloženém obrázku se vychází z položivického uhlí, které se nejprve granuluje, přičemž se současně sleduje obsah vlhkosti. Toto výchozí položivické uhlí buďto má požadovaný obsah vlhkosti, to znamená maximálně 25 % hmotnostních, nebo se suší. Potom následuje zpracovávání granulí loužením se zředěným roztokem anorganické kyseliny, dále vymývání kyseliny a sušení. V této fázi se buďto přidává nebo nepřidává dehet jako uhelné pojivo, jak to bude ještě podrobně rozvedeno v následujících příkladech provedení, podle obsahu vlhkosti v těchto granulích. V dalším se provádí rozmělnění granulí na prášek, peletizování tohoto prášku, opětná granulace, zde označovaná jako regranulace, potom se odstraňují těkavé složky a takto získaný produkt se aktivuje. Výsledkem je granulované aktivní uhlí, které je vhodné pro čištění odpadních vod a pro jiné aplikace. Podrobně budou podmínky v jednotlivých fázích postupu podle vynálezu rozvedeny v následujících příkladech provedení, ve kterých bude rovněž ozřejmena významnost provádění jednotlivých fází postupu.

V dalším bude uvedeno deset příkladů praktického provádění postupu podle vynálezu, přičemž příklady 1 a 6—8 se vztahují k provedením, které předcházely postupu podle vynálezu, zatímco příklady 2—5, 9 a 10 popisují vlastní postup podle vynálezu. Kromě toho pořadí příkladů bylo zvoleno tak, aby byl ukázán vyšší účinek podle vynálezu, počínaje příkladem 1, který představuje snahu o aplikaci známého koksovacího postupu na přípravu granulovaného aktivního uhlí ze živičného uhlí na položivické uhlí, přes příklady 2—5, jež používají kyselinového loužení, k příkladům 6 a 7, které srovnávají výsledky získané při použití progresivního kyselinového loužení (příklad 7) společně se známým separátním koksováním (příklad 6) při přípravě granulovaného aktivního uhlí ze živičného uhlí se stejnými metodami aplikovanými na položivické uhlí, a k příkladu 8, jenž ukazuje, že se progresivní kyselinové loužení nedá použít se stejným úspěchem na lignit, až konečně k příkladům 9 a 10, které ilustrují důležitost jemného rozemílání na prášek (příklad 9) a možnost použití kyseliny chlorovodíkové (příklad 10) stejně jako kyseliny sírové (příklad 4) a kyseliny fosforečné (příklad 5).

Příklad 1

Příprava granulovaného aktivního uhlí koksováním položivického uhlí

Při přípravě granulovaného aktivního uhlí ze živičného uhlí bylo zjištěno, že je nutné granule z tohoto uhlí před aktivací podrobit separátnímu zpracování koksováním, jak bude ještě uvedeno v následujících příkladech 6 a 7. Z tohoto důvodu byl tento krok použit i v tomto případě, aby bylo ukázáno, jaký produkt je možno získat z položivického uhlí. Jako výchozího materiálu bylo v tomto příkladu použito, stejně jako v následujících příkladech 2—5, 9 a 10, položivického uhlí z Wyomingu, které mělo následující složení, kde všechna procenta jsou hmotnostní:

Složková analýza

vlhkost	17 %
těkavé složky	44 %
popeloviny	2,05 %
vázaný uhlík	35 %

Elementární analýza

uhlík	69,8 %
vodík	5,4 %
dušík	0,9 %
síra	0,55 %

Toto uvedené složení je typické pro položivické uhlí. Podle tohoto příkladu se postupovalo tak, že se toto uhlí drtilo na velmi jemné částičky, přičemž více než 65 % hmotnostních materiálu prošlo sítím 325 mesh, s výhodou 75 až 85 % hmotnostních prošlo sítím 325 mesh. Získaný prášek byl potom stlačován tlakem v rozmezí od 281,2 MPa do 562,4 MPa, na válcovité pelety, které měly průměr asi 1,27 cm a výšku asi 1,27 centimetru. Sypná hustota takto připravených pelet se pohybovala v rozmezí od 1,1 do 1,2 g/cm³. Tyto pelety byly potom granulovány na granule o velikosti 6 X 20 mesh, přičemž sypná hustota těchto granulí se pohybovala v rozmezí od 0,64 do 0,68 g na cm³. V průběhu provádění pokusů, jak to bude ještě ukázáno v příkladech 2 a 3, bylo zjištěno, že jestliže cílem postupu je příprava kompaktních granulí (jež jsou vhodné pro přípravu tvrdého granulovaného aktivního uhlí), při kterém se nepoužívá uhelného pojiva, jako je například uhelná dehtová smola, potom je velmi důležité dodržet jistý obsah vlhkosti položivického uhlí a ve zpracováváných granulích. Příliš nízký obsah vlhkosti, to znamená asi pod 10 % hmotnostních, nebo naopak příliš vysoký obsah vlhkosti, to znamená asi nad 25 % hmotnostních, vede ke špatnému zhutnění částic, a takto se granule stávají měkkými a málo hutnými. Podobně je možno uvést, že jestli-

že je obsah vlhkosti v uhlí příliš vysoký, například jako výsledek působení deště, potom musí být tento materiál ještě před granulováním sušen na požadované rozmezí obsahu vlhkosti. V opačném případě je provedení drcení materiálu a prosévání příliš obtížné. V tomto příkladu bylo použito uhlí s obsahem vlhkosti 17 % hmotnostních, přičemž tato hodnota leží uvnitř předepsaného rozsahu a proto nebylo nutné v první fázi tento materiál zvlášť sušit.

V dalším postupu bylo 600 gramů granulí, připravených výše uvedeným postupem, vloženo do válcové nádoby, zhotovené ze síta o rozměru ok 5 mesh. Nádoba byla potom umístěna na válcový hřídel a celek byl vložen do válcové pece, přičemž nádobou s granulami bylo pomalu otáčeno.

Získané granule byly potom podrobeny zpracováním separátním koksováním, což je nízkoteplotní oxidační zahřívání, při kterém byly granule zahřívány v atmosféře vzduchu a dusíku (za nedostatku vzduchu), na teplotu 200 °C, při rychlosti zvyšování teploty 100 °C/h, přičemž potom byly granule při této teplotě udržovány ještě hodinu. Během tohoto postupu granule pomalu a rovnoměrně rotovaly uvnitř pece (rychlost v rozmezí od 1 do 8 ot/min), přičemž byly vystaveny působení přítomnosti kyslíku. Během provádění pokusných prací bylo zjištěno, že vyšší teploty a/nebo vyšší obsah kyslíku v atmosféře vede ke špatné kontrole procesu a eventuálně ke špatné kvalitě výsledného produktu. Ztráta hmotnosti se při tomto koksování pohybovala od 5 do 10 procent hmotnostních, vztaženo na suché uhlí.

Granulovaný materiál byl potom podroben zpracovávání, při kterém se odstranily těkavé látky. Tyto granule byly potom umístěny do výše uvedené pece, která byla zahřáta na teplotu 450 °C, při rychlosti zvyšování teploty 300 °C/h, v atmosféře prosté kyslíku (v daném případě v atmosféře složené z dusíku a těkavých látek, které se uvolnily z granulí), přičemž tato teplota, při které se odstraňovaly těkavé látky, byla udržována ještě 1 hodinu a potom byl materiál ochlazen. Během provádění pokusů bylo zjištěno, že kroky separátního koksování a odstraňování těkavých látek mohou být provedeny současně tak, že následují, přičemž není nutné ochlazovat materiál a atmosféra se pouze mění tak, aby byla téměř prostá kyslíku, během zvyšování teploty nad 200 °C. Při těchto pokusech bylo rovněž zjištěno, že přítomnost kyslíku při těchto vyšších teplotách vede k vyšším ztrátám, horšímu výtěžku produktu a granulované aktivní uhlí je pouze podřadné kvality.

Výtěžek granulí po provedení odstraňování těkavých látek byl asi 60 % hmotnostních, vztaženo na zkoksované granule, a jejich sypaná hustota byla asi 0,6 g/cm³.

Potom byly získané granule, které byly zbaveny těkavých látek, vloženy do válcové

pece a podrobeny aktivování tak, že se tyto granule zahřály na teplotu pohybující se v rozmezí od 800 do 900 °C v atmosféře složené z nosného plynu, kterým byl dusík, a vodní páry, přičemž tato teplota aktivování byla udržována po dobu 4 až 5 hodin. Množství přiváděné vodní páry bylo předběžně stanoveno tak, že se pohybovalo v rozmezí od 1 do 3 gramů vodní páry na gram vsázky za hodinu.

Výtěžek granulovaného aktivního uhlí, odváděného z tohoto kroku, se pohyboval v rozmezí od 30 do 45 % hmotnostních, vztaženo na materiál zbavený těkavých látek. Získaný granulovaný produkt měl povrchovou plochu v rozmezí od 900 do 1000 m²/g, obsah popelovin v rozmezí od 7 do 10 % hmotnostních, abrazní číslo se pohybovalo v rozmezí od 60 do 70 a sypaná hustota ležela v rozmezí od 0,45 do 0,48 g/cm³.

Celkový výtěžek, vztažený na suché uhlí, se pohyboval v rozmezí od 20 do 22 % hmotnostních, přičemž získané granule měly adsorpční vlastnosti, obsah popelovin, sypanou hustotu a tvrdost, která ležela pod hranicí nebo na hranici přijatelných hodnot, jež jsou stanoveny pro granulované aktivní uhlí, které se používá při zpracovávání odpadních vod a při jiných aplikacích.

Během provádění pokusných prací bylo zjištěno, že v případě, kdy se položivické uhlí zpracovává výše uvedeným postupem, ovšem bez provedení separátního koksování, potom výsledný produkt je měkký a má pouze malou aktivitu, což ukazuje, že koksování živického uhlí (při jeho zpracovávání) je velmi důležité, i když není tento druh uhlí moc dobře koksovatelný.

Následující příklady 2—5 představují provedení postupu podle vynálezu, která jsou schematicky znázorněna na připojeném obrázku. Z hlediska provádění postupu zahrnuje tento progresivní postup následující kroky: granulování položivického uhlí, které buďto má stanovený obsah vlhkosti, za předem stanovených podmínek, jenž se pohybuje v rozmezí od 10 do 25 % hmotnostních nebo je ho nutno sušit, jak je to znázorněno na přiloženém obrázku na pravé straně schématu, přičemž se kontroluje obsah vlhkosti před granulováním, následuje zpracovávání granulí loužením zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny, vymývání kyseliny a sušení, tvorba prášku, pelletizování, regranulování, odstraňování těkavých látek, aktivování, přičemž cílem těchto kroků je připravit granulované aktivní uhlí, které by mělo požadované vlastnosti a které by bylo vhodné pro použití při zpracovávání odpadních vod a rovněž i při jiných aplikacích. Následující příklady 2 a 3 představují dvě z možných provedení postupu podle vynálezu, při kterých jsou zpracované granule louženy zředěným vodným roztokem kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, získaný produkt se promyje a suší na

požadovaný výhodný obsah vlhkosti, jenž je výše uveden, s výhodou na obsah vlhkosti 15 % hmotnostních, přičemž potom následuje tvoření prášku a další kroky, přičemž tento postup se provádí bez přidavku dehtu, jak je to znázorněno i na obrázku v alternativním provedení. Příklady 4 a 5 představují dvě rozdílná a výhodnější provedení postupu podle vynálezu, při kterém se granule louží zředěným vodným roztokem kyseliny sírové a kyseliny fosforečné, přičemž následuje vymývání kyseliny, řádné sušení a ještě před tvořením prášku se provádí mísení s dehtem, jako uhelným pojivem, jak je to znázorněno na připojeném obrázku na pravé straně.

Příklad 2

Příprava granulovaného aktivního uhlí, při které se používá loužení položivického uhlí zředěným vodným roztokem kyseliny sírové (bez přidávání dehtu)

Podle tohoto příkladu byla vsázka položivického uhlí z Wyomingu, jehož analýza byla již uvedena v příkladu 1, drcena a potom prosévána za účelem získání granulí o rozměru 8 × 30 mesh. Potom bylo 300 gramů těchto granulí vloženo do 4litrové nádoby, do které bylo rovněž přidáno celkové množství zředěného vodného roztoku kyseliny, přičemž tento roztok byl tvořen 150 cm³ kyseliny sírové o koncentraci 98 % hmotnostních a 2,85 litru vody (koncentrace kyseliny byla asi 6,5 % hmotnostních neboli 5 % objemových). Celkový obsah, který se skládal z granulí a roztoku kyseliny, byl zahříván na teplotu 80 °C a při této teplotě byl celkový obsah udržován po dobu 5 hodin, přičemž granulemi bylo kontinuálně mícháno. Během provádění těchto pokusů bylo zjištěno, že velikost granulí, teplota loužení (která obvykle leží pod hodnotou 100 °C, neboť se používá zředěného vodného roztoku kyseliny), doba provádění loužení, koncentrace kyseliny a poměr zředěného vodného roztoku kyseliny k množství uhlí mají všechny velký význam a vliv na další zpracovávání uhlí na granulované aktivní uhlí. Z tohoto důvodu mají specifické hodnoty uváděné nejen v tomto, ale i v následujících příkladech pouze ilustrativní charakter, přičemž nijak neomezují rozsah vynálezu. Například je možno poznamenat, že použití hrubších a jemnějších granulí během loužení zředěným vodným roztokem kyseliny vede k odpovídajícím výsledkům, jestliže se použije v případě hrubších granulí delší doby loužení, než je tomu u jemnějších granulí.

Obsah nádoby byl potom ponechán k ochlazení a roztok byl dekantován, přičemž granule byly řádně opláchnuty takovým množstvím vody, aby promývací voda odcházela z tohoto promývání vykazovala hodnotu pH v rozmezí 6 až 7. K ukončení tohoto kroku zpracovávání byly loužené granule

částečně sušeny na přibližný obsah vlhkosti 15 % hmotnostních, což je výhodné pro dobré zhuštění při vytváření pelet a pro dosažení předepsané tvrdosti a sypné hustoty, aniž se použije uhelného pojiva.

Takto zpracované granule, které obsahovaly přibližně 15 % hmotnostních vlhkosti, byly rozemílány na velmi jemné částice, přičemž více než 65 % hmotnostních tohoto materiálu prošlo sítím o rozměru 325 mesh, s výhodou 75 až 85 % tohoto materiálu prošlo sítím 325 mesh, jak je toto ještě podrobně rozvedeno v příkladu 9, který je uveden dále. Získaný prášek byl stlačován na válcové pelety o průměru 1,27 cm a výšce 1,27 centimetru, přičemž bylo použito tlaku pohybujícího se v rozmezí od 281,2 MPa do 562,4 MPa, a sypná hustota takto vzniklých pelet se pohybovala v rozmezí od 1,1 do 1,2 gramů na cm³. Tyto pelety byly potom regenerovány na granule o velikosti 6 × 20 mesh, jejich sypná hustota se pohybovala v rozmezí od 0,64 do 0,68 g/cm³. Tyto reformované granule byly vloženy do válcovité pece a dále z nich byly odstraňovány těkavé látky, jak je to popsáno v příkladu 1, což bylo provedeno zahříváním granulí na teplotu 450 °C, při rychlosti zvyšování teploty 300 °C/h, v atmosféře relativně prosté kyslíku, přičemž tato teplota byla ještě dále udržována po dobu 1 hodiny.

Během provádění pokusů bylo zjištěno, že separátní stupeň koksování, který je popisován v příkladu 1, není nutný při přípravě tvrdého granulovaného aktivního uhlí s dobrými adsorpčními vlastnostmi. V tomto bodě je nutno uvést, že byly zpracovávány dvě vsázky stejného výchozího materiálu, zpracováváného loužením zředěným vodným roztokem kyseliny, jak je to popsáno výše, přičemž jedna vsázka byla podrobena separátnímu zpracování koksováním a jedna nikoliv. Zatímco výtěžky se v obou konkrétních postupech měnily, celkový výtěžek a aktivita výsledného granulovaného aktivního uhlí byly v obou případech stejné, což znamená, že separátní stupeň koksování může být zcela eliminován při použití tohoto materiálu. Toto je pravděpodobně výsledkem zpracovávání uhlí, při kterém bylo použito loužení zředěným vodným roztokem kyseliny.

Granule, ze kterých byly odstraněny těkavé látky a které měly sypnou hustotu 0,60 g na cm³, byly vloženy do válcové pece a potom podrobny aktivování zahřátím granulí na teplotu pohybující se v rozmezí od 800 do 900 °C v atmosféře složené z dusíku a vodní páry, přičemž granule byly udržovány při této teplotě po dobu 4 až 5 hodin. Množství vodní páry zaváděné do pece bylo předem nastaveno na hodnotu pohybující se v rozmezí od 1 do 3 gramů vodní páry na gram vsázky za hodinu.

Získaný celkový výtěžek granulovaného aktivního uhlí, vztažený na suché uhlí, se

pohyboval v rozmezí od 25 do 28 % hmotnostních, na rozdíl od příkladu 1, kde tento výtěžek činil 20 až 22 % hmotnostních. Výsledné granule měly povrchovou plochu v rozmezí od 900 do 1100 m²/g, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota činila 900 až 1000 m²/g, jodové číslo 1000, obsah popelovin v rozmezí od 5 do 6 % hmotnostních, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota činila 7 až 10 % hmotnostních, dále abrazní číslo 70, ve srovnání s příkladem 1, kde se tato hodnota pohybovala v rozmezí od 60 do 70, sypaná hustota v rozmezí od 0,46 do 0,48 g/cm³, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota byla v rozmezí od 0,45 do 0,48 gramu na cm³.

Postupem podle tohoto příkladu byly připraveny granule, které byly tvrdé, měly velkou adsorpční schopnost, nízký obsah popelovin a ve většině parametrech byly srovnatelné s kvalitou uhlíku, jenž je výhodný pro použití při zpracovávání odpadních vod a při jiných aplikacích. Dále je třeba poznamenat, že tímto postupem je možno nejenom připravit z položivičného uhlí přijatelný granulovaný produkt, aktivní uhlí, aniž je bylo nutné použít uhelného pojiva, jako je například uhelná dehtová smola, a aniž je potřebné provést separátní koksování, ale kromě toho ještě loužení za pomoci zředěného vodného roztoku anorganické kyseliny podstatně přispívá ke snížení obsahu popelovin, zatímco výtěžek se zvýší při zvýšené schopnosti adsorpce, vše ve srovnání s příkladem 1. V tomto případě je rovněž pozoruhodné, že tímto postupem je možno připravit granulované aktivní uhlí, které je tvrdé (jehož abrazní číslo je 70), aniž je nutné přidávat uhelné pojivo.

Příklad 3

Příprava granulovaného aktivního uhlí loužením granulí položivičného uhlí zředěným vodným roztokem kyseliny fosforečné (bez přísadky dehtu)

Podle tohoto příkladu byla vsázka položivičného uhlí z Wyomingu, jehož analýza byla uvedena v příkladu 1, rozemílána a prosévána za účelem získání granulí o rozměru 8 × 30 mesh, a 300 gramů těchto granulí bylo vloženo do 4litrového kotlíku. K této vsázce byl přidán zředěný vodný roztok kyseliny, který obsahoval 150 cm³ koncentrované kyseliny fosforečné o koncentraci 75 % hmotnostních a 2,85 litru vody (což znamená asi koncentraci 6,5 % hmotnostního). Granule a roztok kyseliny byly zahřáty na teplotu 80 °C a tato teplota byla potom dále udržována po dobu 5 hodin, přičemž obsah kotlíku byl kontinuálně promícháván. Získaný produkt byl ponechán ochladit, roztok byl dekantován a granule byly řádně opláchnuty takovým množstvím vody, že odcházející promývací voda měla hodnotu pH pohybující se v rozmezí od 6 do

7. Tento krok byl dokončen tak, že loužené a promyté granule byly částečně sušeny na přibližný obsah vlhkosti 15 % hmotnostních, stejně jako v příkladu 2.

Tyto zpracované granule, které obsahovaly přibližně 15 % hmotnostních vlhkosti, byly rozemílány na prášek takové zrnitosti, že 65 % hmotnostních materiálu prošlo sítím o rozměru 325 mesh (65 % hmotnostních — 325 mesh), s výhodou 75 až 85 % materiálu prošlo sítím o rozměru 325 mesh.

Získaný prášek byl stlačován na válcovité pelety o průměru 1,27 cm a výšce 1,27 centimetru, přičemž bylo použito tlaku pohybujícího se v rozmezí od 281,2 MPa do 562,4 MPa, a sypaná hustota těchto pelet se pohybovala v rozmezí od 1,1 do 1,2 g/cm³. Tyto pelety byly regranulovány za účelem získání granulí o rozměru 6 × 20 mesh, které měly sypanou hustotu v rozmezí od 0,58 do 0,62 g/cm³.

Tyto znovu vytvořené granule byly potom vloženy do válcové pece a podrobeny odstraňování těkavých látek, jak je to popisováno v příkladu 1, ovšem v tomto případě nebylo provedeno separátní koksování granulí před odstraňováním těkavých látek. Granule zbavené těkavých látek, které měly sypanou hustotu v rozmezí od 0,58 do 0,60 g na cm³, byly potom aktivovány stejným způsobem jako v příkladu 1.

Celkový výtěžek granulovaného aktivního uhlí, vztaženo na suché uhlí, se pohyboval v rozmezí od 26 do 30 % hmotnostních, ve srovnání s příkladem 1, kde se tato hodnota pohybovala v rozmezí od 20 do 22 % hmotnostních, a s příkladem 2, kde tato hodnota byla v rozmezí od 25 do 28 % hmotnostních. Získané granule měly povrchovou plochu v rozmezí od 900 do 1100 m²/g, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota činila 900 až 1000, jodové číslo bylo 1000, obsah popelovin se pohyboval v rozmezí od 5 do 6 % hmotnostních, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota činila 7 až 10 % hmotnostních, abrazní číslo bylo 70, ve srovnání s příkladem 1, kde se tato hodnota pohybovala v rozmezí od 60 do 70, sypaná hustota byla v rozmezí od 0,48 do 0,50 g/cm³, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota byla v rozmezí od 0,45 do 0,48, a s příkladem 2, kde tato hodnota byla v rozmezí od 0,46 do 0,48 g/cm³. Výtěžek a sypaná hustota byly poněkud vyšší než stejné hodnoty v příkladu 2 (loužení zředěným vodným roztokem kyseliny sírové).

Podle výše uvedeného postupu byly získány granule aktivního uhlí, které byly tvrdé, měly dobrou adsorpční schopnost, nízký obsah popelovin a ve většině parametrů byly srovnatelné s kvalitou granulovaného aktivního uhlí, jež se s výhodou používá pro zpracovávání odpadních vod a při jiných aplikacích. V tomto bodě je nutno znovu poznamenat, že tento produkt je možno připravit z položivičného uhlí a není potřeba bě-

hem postupu přidávat uhelné pojivo a rovněž není nutné provádět separátní postup koksování, přičemž loužení za pomoci zředěného roztoku anorganické kyseliny významně redukuje obsah popelovin, zatímco výtěžek a adsorpční schopnost vzrůstají, ve srovnání s provedením podle příkladu 1. Co se týče použití kyseliny sírové nebo kyseliny fosforečné jako anorganické kyseliny ve vodném roztoku, je třeba uvést, že se kyselina fosforečná považuje za účinnější kyselinu při přípravě granulovaného aktivního uhlí s vysokým výtěžkem. Jak je zřejmé z výše uvedeného textu a příkladů, míra zvýšení výtěžku závisí na specifických podmínkách loužení a ostatních použitých podmínkách.

Příklad 4

Příprava granulovaného aktivního uhlí loužením granulí položivního uhlí zředěným roztokem kyseliny sírové (s přidavkem dehtu)

V tomto případě byl opakován postup podle příkladu 2 až po sušení, neboť v tomto případě nebylo prováděno částečné sušení na obsah vlhkosti 15 % hmotnostních, ale granule byly vysušeny řádně, a potom, jak je to znázorněno uprostřed na pravé straně diagramu výroby na připojeném obrázku, bylo zpracovávání dokončeno smícháním granulí s uhelnou dehtovou smolou č. 125, která měla následující vlastnosti:

Bod měknutí	129,2 °C
látky nerozpustné v benzenu	33,2 % hmot.
látky nerozpustné v chinolinu	13,1 % hmot.
koksovatelnost (podle Conradsona)	61,1 % hmot.
popeloviny	0,17 % hmot.

Takto získané řádně usušené granule a výše uvedený dehet byly smíseny v poměru 90 g uhlí na 10 g dehtu (to znamená 10 hmotnostních dílů dehtu na 100 hmotnostních dílů uhlí), a tato směs byla rozemílána na velikost částec, z nichž alespoň 65 procent hmotnostních prošlo sítem o rozměru 325 mesh, a potom byl takto získaný prášek stlačován na pelety o průměru 1,27 centimetru a výšce 1,27 cm, přičemž bylo použito tlaku v rozmezí od 231,2 MPa do 562,4 MPa. Sypná hustota těchto pelet se pohybovala v rozmezí od 1,1 do 1,2 g/cm³, přičemž tyto granule byly podrobeny regranulování za účelem získání granulí o rozměru 6/20 mesh, které měly sypnou hustotu 0,68 g/cm³.

V dalším postupu bylo 600 g takto připravených granulí vloženo do válcové nádoby a potom byly zbaveny těkavých látek, přičemž tento krok byl proveden stejným způsobem jako v příkladu 2, aniž bylo provedeno separátní koksování granulí. Gra-

nule zbavené těkavých látek měly sypnou hustotu 0,62 g/cm³ a výtěžek činil 60 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost suché směsi dehtu a uhlí.

Granulace a odstraňování těkavých látek poskytlo produkt, který byl potom vložen do válcovité pece a podroben aktivaci stejným způsobem, jako je to uvedeno v příkladu 2.

Celkový výtěžek granulovaného aktivního uhlí byl v tomto výhodném provedení postupu podle vynálezu v rozmezí od 25 do 30 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost suché směsi uhlí a dehtu, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota činila 20 až 22 % hmotnostních. Získané granule měly povrchovou plochu 1050 m²/g, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota činila 900 až 1000 m²/g, jodové číslo se pohybovalo v rozmezí od 1000 do 1100, ve srovnání s příklady 2 a 3, kde tato hodnota činila 1000, dále obsah popelovin byl 6 % hmotnostních, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota byla v rozmezí od 7 do 10 % hmotnostních, abrazní číslo bylo 80 ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota byla v rozmezí od 60 do 70, a s příkladem 2 a 3, kde tato hodnota byla 70, a sypná hustota se pohybovala v rozmezí od 0,48 do 0,50 g/cm³, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota činila 0,45 až 0,48 g/cm³, a s příkladem 2, kde tato hodnota byla v rozmezí od 0,46 do 0,48 g/cm³.

Výše uvedeným postupem byly připraveny granule, které byly dostatečně tvrdé, měly dobrou adsorpční schopnost, nízký obsah popelovin a ve všech parametrech byly srovnatelné s kvalitou aktivního granulovaného uhlí, jehož se s výhodou používá při zpracovávání odpadních vod a při jiných aplikacích. V tomto případě je třeba poznamenat, že je pozoruhodné a naprosto neočekávatelné, že ve srovnání s postupem podle příkladu 1, při kterém byl aplikován separátní stupeň koksování a který byl proveden bez loužení pomocí zředěného roztoku anorganické kyseliny, se v tomto případě celkový výtěžek značně zvýšil, což je možno přičíst loužení uhlí zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny a následujícímu promíchávání s uhelným pojivem, v tomto případě s dehtem, přičemž se současným zvýšením výtěžku měl produkt značenou adsorpční schopnost, sypnou hustotu a odolnost k obroušování. Ve srovnání s postupem podle příkladu 2, kde se provádělo loužení zředěným vodným roztokem kyseliny sírové, přičemž nebyl přidáván dehet, nastal v tomto případě mírný vzrůst adsorpční schopnosti (vyjádřené hodnotou jodového čísla) a podstatný vzrůst odolnosti k obroušování a dále hodnoty sypné hustoty. Ve srovnání s postupem podle příkladu 3, ve kterém se loužení provádělo s kyselinou fosforečnou a nepoužilo se přidavku dehtu, nastal v tomto případě mírný vzrůst adsorpční schopnosti (vyjádřené hodnotou jodové

ho čísla) a k podstatnému vzrůstu odolnosti k obrušování.

Příklad 5

Příprava granulovaného aktivního uhlí loužením položivického uhlí zředěným roztokem kyseliny fosforečné (s přísadkou dehtu)

V tomto případě byl prováděn stejný postup, jako je uveden v příkladu 4, s tím rozdílem, že zde bylo použito místo kyseliny sírové koncentrované kyseliny fosforečné o koncentraci 75 % hmotnostních (v roztoku o koncentraci 6,5 % hmotnostních, vzhledem ke zpracovávaným granulím). Sypná hustota přeměněných granulí byla 0,65 g na cm³, místo hodnoty 0,68 získané v příkladu 4, přičemž granule, které byly zbaveny těžkých látek, vykazovaly sypnou hustotu v rozmezí od 0,59 do 0,61 g/cm³, ve srovnání s hodnotou 0,62 dosaženou v předchozím příkladu, a výtěžek se pohyboval v rozmezí od 60 do 65 % hmotnostních, vztaheno na suchou směs uhlí a dehtu, ve srovnání s hodnotou 60 % hmotnostních dosaženou v předchozím příkladu.

Celkový výtěžek granulovaného aktivního uhlí se pohyboval v tomto výhodném provedení postupu podle vynálezu v rozmezí od 30 do 33 % hmotnostních, vztaheno na hmotnost suché směsi uhlí a dehtu, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota činila 20 až 22 % hmotnostních, a s příkladem 2, kde tato hodnota byla v rozmezí od 25 do 28 % hmotnostních, a s příkladem 3, kde se tato hodnota pohybovala v rozmezí od 26 do 30 procent hmotnostních, a s příkladem 4, kde tato hodnota činila 25 až 30 % hmotnostních. Výsledné granule měly povrchovou plochu 1050 m²/g, ve srovnání s příkladem 1, kde se tato hodnota pohybovala v rozmezí od 900 do 1000 m²/g, jodové číslo mělo hodnotu v rozmezí od 1000 do 1100, ve srovnání s příklady 2 a 3, kde tato hodnota činila 1000, obsah popelovin byl 6 % hmotnostních, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota byla v rozmezí od 7 do 10 % hmotnostních, hodnota abrazního čísla byla 80, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota byla v rozmezí od 60 do 70, a s příklady 2 a 3, ve kterých byla tato hodnota 70, a sypná hustota se v tomto příkladu pohybovala v rozmezí od 0,48 do 0,50 g/cm³, ve srovnání s příkladem 1, kde tato hodnota ležela v

rozmezí od 0,45 do 0,48 g/cm³, a s příkladem 2, kde tato hodnota byla v rozmezí od 0,46 do 0,48 g/cm³.

Výše uvedeným postupem byly získány granule, které byly velmi tvrdé, měly dobrou adsorpční schopnost, nízký obsah popelovin, přičemž ve všech parametrech byly tyto granule srovnatelné s kvalitou uhlíku, který se jako granulované aktivní uhlí používá k čištění odpadních vod a pro jiné aplikace. V tomto bodě je nutno poznamenat, že je pozoruhodné a naprosto neočekávatelné, že se celkový výtěžek značně zvýšil nejenom vzhledem k příkladům 2, 3 a 4, ale samozřejmě i k příkladu 1, a současně nastalo vzhledem k uvedeným příkladům zvýšení adsorpční schopnosti, čistoty výsledného produktu, abrazní odolnosti a hustoty. Podobně je možno uvést, že v tomto případě nastalo podstatné zvýšení odolnosti k obrušování vzhledem k příkladům 2 a 3 a k podstatnému zvýšení hustoty vzhledem k příkladu 2.

Postupem podle vynálezu se zlepšila také vlastnosti granulovaného aktivního uhlí, jako je tvrdost, hustota, adsorpční schopnost, což je možno přičíst zpracovávání položivického uhlí zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny, konkrétně kyseliny fosforečné v tomto případě, což je naprosto neočekávatelné vzhledem k dosavadním používaným postupům. Dále je možno uvést, že tyto zlepšené vlastnosti je možno považovat za srovnatelné s vlastnostmi, kterých se dosáhne s hodnotnějším živickým uhlím, jako s tradičně používaným surovým materiálem. A což je důležitější, tohoto naprosto neočekávatelného výsledku se dosáhne eliminací separátního stupně koksování, který je považován za nutný při zpracovávání živického uhlí.

Následující dva příklady provedení ukazují, k jakému výsledku vede použití postupu podle vynálezu na živické uhlí, v prvním případě bez loužení zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny (příklad 6) a v druhém případě s použitím tohoto loužení.

Příklad 6

Příprava granulovaného aktivního uhlí ze živického uhlí a s přísadkou dehtu

V tomto případě byla výchozím materiálem vsázka východního živického uhlí, které vykazovalo následující analýzy (v procentech hmotnostních):

Složková analýza:

	Daný materiál	Sušený materiál
% vlhkosti	2,04	—
% popelovin	1,20	1,26
% těžkého materiálu	33,10	33,80
% vázaného uhlíku	63,60	64,90

Elementární analýza:

	Daný materiál	Sušený materiál
% vlhkosti	2,04	—
% uhlíku	83,30	84,00
% vodíku	5,20	5,29
% dusíku	1,30	1,33
% síry	0,34	0,35
% popelovin	1,23	1,26

Hodnota výhřevnosti činila u daného materiálu 33,9 MJ/kg a u sušeného materiálu 34,6 MJ/kg.

Hodnoty z těchto analýz jsou typické pro východní živičné uhlí. Tyto druhy uhlí jsou rovněž dobře koksovatelné a obsahují málo popelovin. Toto sušené uhlí bylo rozemíláno na granule o velikosti částec 8 × 30 mesh, které byly potom míseny s uhelnou dehtovou smolou č. 125, která byla popsána v příkladech 4 a 5, v poměru 90 gramů uhelných granulí na 10 gramů dehtové smoly (což znamená 10 dílů na 100 dílů hmotnostních).

Takto získaná směs byla rozemílána na velmi jemný prášek o takové velikosti částec, že 65 % hmotnostních prášku prošlo sítím o rozměru 325 mesh. Rozemletý prášek byl stlačován na pelety o rozměru 1,27 centimetru v průměru a 1,27 cm, pokud se týče výšky pelet, přičemž bylo použito tlaku pohyblivého se v rozmezí od 281,2 MPa do 562,4 MPa. Tyto pelety měly sypanou hustotu 1,18 g/cm³ a byly dále granulovány na granule o rozměru 6 × 20 mesh, které měly sypanou hustotu 0,65 g/cm³.

Tyto granule byly v množství 600 g vloženy do válcové pece a zde byly podrobeny separátnímu zpracování koksováním, stejným způsobem, jako tomu bylo v příkladu 1. V tomto případě se provedlo toto separátní koksování tím způsobem, že se granule zahřály z teploty okolí na teplotu 250 °C při rychlosti zvyšování teploty 100 °C/h a potom byly udržovány při této teplotě po dobu 2 hodin. Do pece byl potom přiváděn proud plynu, který sestával z dusíku v množství 1,4158 · 10⁻² m³/h při tlaku 0,1 MPa a teplotě okolí, a ze vzduchu v množství 1,4158 · 10⁻² m³/h při tlaku 0,1 MPa a teplotě okolí, přičemž válcovitá nádoba rotovala v peci rychlostí v rozmezí od 1 do 4 ot/min.

V průběhu provádění experimentální části bylo zjištěno, že rychlost zvyšování teploty, složení plynu (zvláště množství kyslíku přítomného v tomto plynu), teplota a čas, po který se tato teplota udržuje, jsou kritickými hodnotami, jejichž změny mají podstatný vliv na kvalitu granulí, pokud se týče jejich použitelnosti pro další zpracování na tvrdé granulované aktivní uhlí. Například jestliže se použije příliš krátkého časového intervalu, při němž se udržují granule na výše uvedené koksovací teplotě (menšího než 0,5 hodiny) nebo příliš nízké teploty (nižší než 200 °C), potom nastanou

obtíže při dalším zpracovávání těchto granulí. V případě, že se použije postupu bez vhodného koksování, granule se během odstraňování těkavých látek spékají a jsou nevhodné pro další aktivování a není možno dosáhnout požadovaných vlastností, které jsou kladeny na granulované aktivní uhlí.

Ve výše uvedeném postupu, při kterém se provedlo separátní koksování, byl výtěžek granulí 69 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost směsi uhlí a dehtu, přičemž tyto granule měly sypanou hustotu 0,62 g/cm³.

Takto připravené zkoksované granule byly potom zbavovány těkavých látek a dále aktivovány, přičemž tyto postupy byly provedeny stejným způsobem, jako tomu bylo v příkladu 1.

Po skončení tohoto postupu byly získány granule aktivního uhlí s celkovým výtěžkem 34 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost suché směsi uhlí a dehtu. Tyto granule měly sypanou hustotu 0,50 g/cm³, jodové číslo 1080, povrchovou plochu 1040, obsah popelovin 2,2 % hmotnostních a abrazní číslo 80.

Získané granule byly velmi tvrdé, měly dobrou adsorpční schopnost, nízký obsah popelovin a ve všech parametrech byly srovnatelné s kvalitou aktivního uhlí, které se s výhodou používá při zpracování odpadní vody a při jiných aplikacích. V tomto případě je třeba poznamenat, že tvrdé granulované aktivní uhlí nemůže být získáno ze živičného uhlí postupem, při kterém by nebyly granule podrobeny separátnímu zpracování koksováním a aktivací. Během provádění pokusů byly granule zbavovány těkavých látek, aniž byly podrobeny separátnímu koksování, přičemž byla získána spečená hmota (místo granulí), která byla nevhodná k aktivování, což naznačuje nezbytnost a důležitost provedení separátního koksování v případě tohoto druhu uhlí.

Příklad 7

Příprava granulovaného aktivního uhlí loužením živičného uhlí kyselinou fosforečnou, při kterém se používá přísadku dehtu

V tomto příkladu byl opakován postup, jenž je uveden v příkladu 6, včetně počátečního granulování. Potom bylo 300 gramů zís-

kaných granulí uhlí vloženo do 4litrové nádoby. K těmto granulím byl přidán zředěný vodný roztok kyseliny, který obsahoval 150 gramů koncentrované kyseliny fosforečné o koncentraci 75 % hmotnostních a 2,86 kg vody (což odpovídá koncentraci 6,5 % hmotnostních). Tato směs byla potom zahřáta na teplotu 80 °C a při této teplotě byla potom ponechána po dobu 5 hodin, přičemž obsahem nádoby bylo prováděno kontinuální míchání. Vzniklý obsah byl ponechán k ochlazení, kyselý roztok byl dekantován a uhlí bylo řádně promyto vodou v takovém množství, že analyzovaný odcházející proud promývací vody vykazoval pH v rozmezí od 6 do 7.

Vyloužené uhlí bylo řádně sušeno a potom smíšeno stejnoměrně s uhelnou dehtovou smolou, jejíž analýza byla uvedena v příkladu 4, ve stejném množství, to znamená 90 g uhlí na 10 g uhelné smoly. Tato směs byla potom rozemílána na prášek o velikosti částic 65 % hmotnostních — 325 mesh, a tento prášek byl potom stlačován na pelety o průměru 1,27 cm a výšce 1,27 cm, přičemž bylo použito tlaku pohybujícího se v rozmezí od 281,2 MPa do 562,4 MPa. Sypná hustota takto vytvořených pelet se pohybovala v rozmezí od 1,1 do 1,2 g/cm³ a tyto granule byly potom podrobeny regranulování na granule o velikosti 6 X 20 mesh, které měly sypnou hustotu v této fázi 0,64 g na cm³.

Takto připravené granule byly potom vloženy do válcovité pece, ve které se podrobily separátnímu zpracovávání koksováním, jež je popsáno v příkladu 6, přičemž výtěžek granulí po tomto kroku činil 71 % hmotnostních a sypná hustota činila 0,63 g/cm³. V průběhu provádění pokusů bylo zjištěno, že i v případě, že se použije loužení živličného uhlí zředěným roztokem anorganické kyseliny, je provedení separátního koksování jako předběžného kroku nutné za účelem získání vhodného granulovaného aktivního uhlí.

Získané zkoksované granule byly zbaveny těkavých látek a potom aktivovány, přičemž oba kroky byly provedeny stejným způsobem, jako je popsán v příkladu 1.

Po skončení aktivace byl získán tvrdý produkt, granulované aktivní uhlí, s celkovým výtěžkem 35 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost suché směsi uhlí a dehtu. Granule měly sypnou hustotu 0,50 g/cm³, povrchovou plochu 1000 m²/g, jodové číslo 1050, obsah popelovin 2,4 % hmotnostních a abrazní číslo 82.

Tímto postupem byly získány tvrdé granule, které měly dobrou adsorpční schopnost, nízký obsah popelovin a ve všech parametrech byly srovnatelné s kvalitou aktivního uhlí, které se s výhodou používá při zpracovávání odpadních vod a při jiných aplikacích. Současně je třeba poznamenat, že je pozoruhodné, že není možno připravit tvrdý granulovaný aktivní produkt ze živličného uhlí, aniž by se granule podrobily separátnímu koksování, jež je uvedeno výše, i když je toto uhlí louženo zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny. V tomto hledisku je výsledek velmi rozdílný od postupu přípravy granulovaného aktivního uhlí z položivličného uhlí, kde loužení zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny umožnilo eliminovat separátní koksování, přičemž byl připraven produkt s přijatelnými vlastnostmi.

Dalším důležitým a významným faktem je to, že loužení živličného uhlí za pomoci zředěného vodného roztoku kyseliny fosforečné neznamenal podstatnou změnu ve výtěžku (ze 34 % hmotnostních na 35 % hmotnostních). Tento výsledek je velmi rozdílný od postupu využívajícího jako výchozího materiálu položivličného uhlí, jenž je uveden v příkladu 5, při kterém loužení položivličného uhlí zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny fosforečné podstatně změnilo výtěžek oproti příkladu 1, kde se tato hodnota pohybovala v rozmezí od 20 do 22 % hmotnostních, až na hodnotu pohybující se v rozmezí od 30 do 33 % hmotnostních v příkladu 5, což se velmi těsně blíží hodnotám výtěžku v rozmezí od 34 do 35 % hmotnostních uváděných v posledních dvou příkladech. Tyto výsledky jsou vskutku jedinečné a neočekávatelné, pokud se týče položivličného uhlí.

Následující příklad představuje snahu o aplikaci techniky loužení zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny podle vynálezu na lignit, který leží níže než položivličné uhlí.

Příklad 8

Příprava granulovaného aktivního uhlí loužením lignitového uhlí zředěným vodným roztokem kyseliny fosforečné (s přídavkem dehtu).

Jako výchozího materiálu bylo použito v tomto příkladu vsázky lignitového uhlí, které bylo analyzováno následujícím způsobem (procenta jsou hmotnostní):

Složková analýza:

	Daný materiál	Sušený materiál
% vlhkosti	30,3	—
% popelovin	9,9	14,2
% těkavých látek	50,0	71,7
% vázaného uhlíku	9,8	14,0

Elementární analýza:

	Daný materiál	Sušený materiál
% vlhkosti	30,30	—
% uhlíku	41,50	59,5
% vodíku	3,15	4,5
% dusíku	3,50	5,0
% síry	0,73	1,4
% popelovin	9,90	14,2

Toto složení je obecně typické pro tento druh uhlí, přičemž tyto druhy mají všeobecně vysoký obsah popelovin, ve srovnání s ostatními druhy uhlí. Toto uhlí bylo rozemíláno na granule o velikosti 8 X 30 mesh a 300 g těchto granulí bylo vloženo do 4litrové nádoby a potom bylo k těmto granulím přidáno 150 cm³ koncentrované kyseliny fosforečné (koncentrace 75 % hmotnostních) a 2,85 l vody (což odpovídá koncentraci kyseliny 6,5 % hmotnostního). Granule a zředěný vodný roztok kyseliny byly potom zahřáty na teplotu 80 °C a tato teplota byla udržována po dobu 5 hodin, přičemž obsah byl kontinuálně promícháván. Vzniklý produkt byl ponechán ochladit, roztok byl dekantován a granule byly řádně opláchnuty vodou v takovém množství, že hodnota pH této odcházející analyzované vody se pohybovala v rozmezí od 6 do 7. Získané granule byly řádně sušeny a smíchány s uhlíkem dehtovou smolou v poměru 10 hmotnostních dílů dehtu na 100 hmotnostních dílů uhlí, přičemž byl použit stejný dehet jako v příkladu 3 a 4.

Vzniklá směs byla řádně rozmělněna na prášek, přičemž 65 % hmotnostních tohoto prášku prošlo sítím o rozměru 325 mesh, s výhodou 75 až 85 % hmotnostních prášku prošlo sítím 325 mesh. Prášek byl potom stlačován na válcovité pelety o průměru 1,27 centimetru a výšce 1,27 cm, přičemž bylo použito tlaku v rozmezí od 281,2 MPa do 562,4 MPa, a sypná hustota těchto pelet se pohybovala v rozmezí od 1,1 do 1,2 g/cm³. Tyto pelety byly podrobeny regranulování na granule o velikosti 6 X 20 mesh, které měly sypnou hustotu v rozmezí od 0,64 do 0,66 g/cm³. Tyto granule byly vloženy do válcovité pece, kde byly zbaveny těkavých látek, jak je to popsáno v příkladu 1. V tomto příkladu byly použity dvě vsázky, které byly zbaveny těkavých látek stejným způsobem, přičemž jedna vsázka byla podrobena separátnímu koksování, jak je to popsáno v příkladu 1, a druhá vsázka nebyla podro-

bena separátnímu koksování, stejně jako tomu bylo v příkladech 2 až 5. Tyto dvě vsázky byly podobné, pokud se týče celkového výtěžku a aktivity, což znamená, že separátní koksování není pro tento druh uhlí nutné.

Granule zbavené těkavých látek byly aktivovány stejným způsobem, jako je to popsáno v příkladech 1 až 5. Granule měly velmi nízkou sypnou hustotu, 0,30 g/cm³, povrchová plocha byla 850 m²/g, jodové číslo 900, obsah popelovin 11,5 % hmotnostních, a abrazní číslo 30. Tyto pokusy byly opakovány za účelem zlepšení vlastností konečného produktu, přičemž, i když nastalo jisté zlepšení, nebylo dosaženo výhodné požadované sypné hustoty alespoň 0,48 g/cm³ a abrazního čísla alespoň 70, nebo vyšších hodnot. Z výše uvedeného důvodu je možno konstatovat, že z lignitového uhlí není možno připravit přijatelné aktivní uhlí, které by bylo dostatečně tvrdé a vhodné pro zpracovávání odpadních vod, za výše uvedených podmínek.

Z tohoto a výše uvedených příkladů pro vedení je zřejmé, že:

A) Loužení živličného uhlí za pomoci zředěného vodného roztoku anorganické kyseliny nepřináší zvláštní efekt při zpracovávání tohoto druhu uhlí na tvrdé granulované aktivní uhlí a nemá zvláštní účinek na celkový výtěžek postupu, přičemž provedení loužení zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny neeliminuje nutnost provedení separátního koksování.

B) Loužení lignitového uhlí za pomoci zředěného roztoku anorganické kyseliny nemá vliv na přijatelnost získaného granulovaného aktivního uhlí z lignitu, neboť tento druh uhlí je příliš lehký a příliš měkký.

C) Naopak bylo zcela jasně prokázáno, při demonstrování výhodného provedení podle vynálezu, že tvrdé granulované aktivní uhlí, vhodné pro zpracovávání odpadních vod a pro jiné aplikace, může být připrave-

no z položivličného uhlí, pričomž toto upravené uhlí se podrobí loužením zředěným vodným roztokem kyseliny (neboť velmi tvrdé granulované aktivní uhlí není možno připravit z neupraveného uhlí), a právě toto zpracování se projevuje v kvalitě výsledného produktu zcela neočekávaným a tudíž progresivním způsobem a rovněž tak i v celkovém výtěžku granulovaného aktivního uhlí z položivličného uhlí, pričomž tento výtěžek je téměř srovnatelný s výtěžkem získaným při zpracovávání živličného uhlí, což plyne srovnáním příkladu 5 s příklady 6 a 7.

D) Dalším zcela neočekávatelným výsledkem při zpracovávání položivličného uhlí loužením zředěným vodným roztokem je to, že separátní koksování, považované za nutné při zpracovávání upraveného i neupraveného živličného uhlí a neupraveného položivličného uhlí, může být zcela eliminováno při přípravě tvrdého, hutného, granulovaného aktivního uhlí s dobrou adsorpční schopností z upraveného položivličného uhlí.

Provedení podle dalšího příkladu je obdobné provedení podle příkladu 5, ovšem zde je zdůrazněna nutnost a důležitost jemného rozemílání upravených granulí před peletizováním.

Příklad 9

Příprava granulovaného aktivního uhlí loužením položivličného uhlí zředěným roztokem kyseliny fosforečné s provedením jemného mletí granulí na prášek

V tomto příkladu byl proveden postup stejný, jako je popsán v příkladu 5 a který je znázorněn na obrázku s variantou vpravo. Loužené granule byly promyty vodou v takovém množství, že analyzovaná odcházející voda z tohoto promývání vykazovala hodnotu pH v rozmezí od 6 do 7, dále byly granule řádně sušeny a potom byly smíšeny s uhelnou dehtovou smolou v množství 10 hmotnostních dílů dehtu č. 125 na 100 dílů hmotnostních uhlí. Potom byla směs rozdělena na dva ekvivalentní podíly.

První podíl byl rozemlet na jemný prášek o velikosti částic takové, že 60 až 65 % hmotnostních tohoto prášku prošlo sítím o velikosti 325 mesh. Z tohoto prášku byly připraveny pelety o průměru 1,27 cm a o výšce 1,27 cm, pričomž bylo použito tlaku pohybujícího se v rozmezí od 281,2 MPa do 562,4 MPa, a sypná hustota těchto pelet byla v rozmezí od 1,1 do 1,2 g/cm³. Tyto pelety byly regranulovány na granule o velikosti částic 6 X 20 mesh a o sypné hustotě v rozmezí od 0,64 do 0,66 g/cm³. Tyto granule byly zbaveny těkavých látek stejným způsobem, jako tomu bylo v příkladu 5, a hustota granulí byla v rozmezí od 0,57 do 0,59 g/cm³. Tyto granule byly aktivovány stejným způsobem, jako tomu bylo v příkladech 1 a 5, pričomž tyto aktivované granule měly sypnou hustotu v rozmezí od 0,44 do 0,47 g/cm³, jodové

číslo v rozmezí od 1000 do 1100, povrchová plocha se pohybovala v rozmezí od 900 do 1050 m²/g, obsah popelovin byl v rozmezí od 5 do 6 % hmotnostních, abrazní číslo se pohybovalo v rozmezí od 55 do 65. Získané granule byly podstatně měkčí a proto nebyly vhodné pro použití při zpracovávání odpadních vod, neboť při tomto použití a při regenerování docházelo k velkým ztrátám na materiálu, protože tyto granule nebyly dostatečně tvrdé.

Druhý podíl byl rozemlet na velmi jemný prášek o takové velikosti částic, že 75 až 85 % hmotnostních částic prošlo sítím o velikosti 325 mesh. Získaný prášek byl zhutněn výše uvedeným postupem na pelety o hustotě pohybující se v rozmezí od 1,1 do 1,2 g/cm³, tyto pelety byly regranulovány na granule o hustotě 0,65 až 0,68 g/cm³. Takto získané granule byly zbaveny těkavých látek postupem stejným, jako je uveden v příkladu 5, pričomž hustota granulí byla v rozmezí od 0,60 do 0,62 g/cm³. Nakonec byly granule podrobeny aktivování stejným způsobem, jako je uvedeno výše, a sypná hustota těchto granulí v aktivovaném stavu se pohybovala v rozmezí od 0,48 do 0,50 g/cm³. Takto připravené granule měly jodové číslo v rozmezí od 1000 do 1100, povrchovou plochu v rozmezí od 900 do 1050 m²/g, obsah popelovin v rozmezí od 5 do 6 % hmotnostních a abrazní číslo 80.

I když byly granule podrobeny v případě prvního podílu a v případě druhého podílu jinak stejným podmínkám zpracovávání, je třeba uvést, že jemnější mletí granulí upraveného položivličného uhlí (75 až 85 % hmotnostních — 325 mesh) se projevilo v tom, že byly získány hutnější granule a tím i tvrdý granulovaný produkt. Pro srovnání je možno uvést postupy podle příkladů 6 a 7, ve kterých bylo rozemíláno živličné uhlí na velikost částíček 65 % hmotnostních — 325 mesh, což se projevilo v tom, že výsledný granulovaný produkt byl tvrdý.

Je tedy možno uvést, že jemnost mletí granulí před zhutňováním, jež je nezbytná pro položivličné uhlí, ve srovnání se živličným uhlím, je zcela neočekávatelnou podmínkou, která nemohla být odvozena z dosavadního stavu techniky a tvoří proto výhodný znak postupu podle vynálezu.

Následující a poslední příklad provedení představuje použití kyseliny chlorovodíkové jako zředěného vodného roztoku anorganické kyseliny, v progresivním postupu podle vynálezu.

Příklad 10

Příprava granulovaného aktivního uhlí loužením položivličného uhlí zředěným roztokem kyseliny chlorovodíkové (s přidáváním dehtu)

Vsázka položivličného uhlí z Wyomingu,

které mělo složení stejné, jako je uvedeno v příkladu 1, byla rozemílána a prosévána za účelem získání granulí o velikosti 8×30 mesh. Tyto granule byly v množství 300 g vsazeny do 4litrové nádoby a k této granulím byl přidán zředěný vodný roztok kyseliny, který obsahoval 300 cm^3 koncentrované kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 37,5 % a 2700 cm^3 vody (což představuje koncentraci 5 % objemových nebo 6,5 % hmotnostních). Potom byly granule a roztok kyseliny zahřáty na teplotu 80°C a udržovány na této teplotě po dobu 5 hodin, přičemž celkový obsah nádoby byl neustále promícháván.

Obsah nádoby byl potom ponechán k ochlazení, roztok byl dekantován a granule byly řádně opláchnuty takovým množstvím vody, že analýza odcházející promývací vody vykazovala pH v rozmezí od 6 do 7. Granule byly potom sušeny dvojnásobným způsobem:

a) na obsah vlhkosti 15 % hmotnostních, přičemž další zpracovávání se provádělo bez přídavku uhelného pojiva, jako tomu bylo v případě postupů podle příkladů 2 a 3, na výsledné granule aktivního uhlí, nebo:

b) bylo provedeno úplné sušení, přičemž v tomto postupu bylo přidáváno uhelné pojivo, konkrétně dehet, v množství 10 hmotnostních dílů dehtu na 100 hmotnostních dílů uhlí, a postup byl prováděn stejným způsobem jako v příkladech 5 a 4.

Směs uhlí a dehtu nebo jenom uhlí byla rozemílána na jemné částice, přičemž alespoň 65 % hmotnostních částíček prošlo sítím 325 mesh, s výhodou 75 až 85 % hmotnostních částíček prošlo sítím 325 mesh. Takto připravený prášek byl stlačován na formu pelet, jejichž průměr byl 1,27 cm a výška 1,27 cm, přičemž bylo použito tlaku pohybujícího se v rozmezí od 281,2 MPa do 562,4 MPa, sypná hustota těchto pelet se pohybovala v rozmezí od 1,1 do $1,2 \text{ g/cm}^3$. Tyto pelety byly regranulovány na granule o velikosti 6×20 mesh, jejichž sypná hustota se pohybovala v rozmezí od 0,60 do 0,65 gramů na cm^3 , přičemž v dalším byly tyto granule zbavovány těkavých látek, bez provedení koksování, a nakonec aktivovány, stejným způsobem jako v příkladech 2 až 5.

A) Výsledný celkový výtěžek granulovaného aktivního uhlí, vztažený na suché uhlí bez dehtu, se pohyboval v rozmezí od 25 do 28 % hmotnostních. Získané granule vykazovaly povrchovou plochu v rozmezí od 900 do $1100 \text{ m}^2/\text{g}$, jodové číslo bylo v rozmezí od 1000 do 1100, obsah popelovin se pohybo-

val v rozmezí od 5 do 7 % hmotnostních, abrazní číslo mělo hodnotu 70 a hodnota sypné hustoty byla $0,46 \text{ g/cm}^3$. Ve srovnání s příkladem 1 se výtěžek, adsorpční schopnost a odolnost k obrušování podstatně zvýšily, přičemž obsah popelovin se podstatně snížil. Ve srovnání s příklady 2 a 3 je možno uvést, že výtěžek a ostatní vlastnosti jsou srovnatelné s výsledky získanými postupem podle příkl. 2 (loužení zředěným roztokem kyseliny sírové), zatímco ve srovnání s příkladem 3 (loužení zředěným roztokem kyseliny fosforečné) jsou výtěžek a sypná hustota poněkud menší.

B) Získaný celkový výtěžek granulovaného aktivního uhlí, vztažený na suchou směs dehtu a uhlí, se pohyboval v rozmezí od 25 do 30 % hmotnostních, a granule měly povrchovou plochu v rozmezí od 900 do $1100 \text{ m}^2/\text{g}$, jodové číslo v rozmezí od 1000 do 1100, obsah popelovin v rozmezí od 5 do 7 procent hmotnostních, abrazní číslo 80 a sypnou hustotu $0,48 \text{ g/cm}^3$. Ve srovnání s postupem podle příkladu 1 se výtěžek, abrazní číslo a sypná hustota podstatně zvýšily. Ve srovnání s postupy podle příkladů 2 a 3 s výše uvedeným postupem a), prováděným bez přídavku dehtu, je možno uvést, že vzhledem k příkladu 2 a k výše uvedenému postupu a) se odolnost k obrušování podstatně zvýšila a výtěžek a sypná hustota se zvýšily mírně. V porovnání s příklady 4 a 5 se výtěžek mírně zmenšil vzhledem k příkladu 4 (loužení zředěným roztokem kyseliny sírové a přidávání dehtu) a podstatně se zmenšil vzhledem k postupu podle příkladu 5 (loužení zředěným roztokem kyseliny fosforečné a přidávání dehtu).

Při zpracovávání položivního uhlí zředěným vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové nastalo v obou případech, to znamená v postupech a) a b) uvedených výše, zvýšení výtěžku, zvýšení adsorpční schopnosti, zvýšení odolnosti k obrušování a ke zvýšení čistoty produktu, čímž vznikl uhlík, který je vhodný pro použití při zpracovávání odpadních vod a pro jiné použití, přičemž se při tomto postupu eliminovala nutnost použití separátního koksování.

Z předchozích příkladů je zřejmé, jakým způsobem je dosaženo různých cílů vynálezu. Podobně je možno uvést, že vynález byl popsán a ilustrován příklady provedení pouze vzhledem k určitým výhodným provedením, které mají pouze ilustrativní charakter a nijak neomezuji rozsah vynálezu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy granulovaného aktivního uhlí, vhodného pro použití při zpracovávání odpadních vod a při jiných aplikacích, při kterém se uhlí rozemílá na formu granulí, tyto granule se zpracují smícháváním s anorganickou kyselinou, potom se provede odstranění těkavých látek z uvede-

ných granulí zahříváním v atmosféře prosté kyslíku při teplotě vyšší, než je teplota používaná pro nízkoteplotní oxidační tepelné zpracovávání, přičemž potom následuje aktivování uvedených granulí zbavených těkavých látek, zahříváním v atmosféře obsa-

hující plynné aktivační činidlo, při teplotě vyšší, než je teplota, při které se provádí odstraňování těkavých látek, přičemž se dosáhne snížení nákladů na použitém uhlí při současném získání granulovaného aktivního uhlí odpovídající tvrdosti k udržení granulické celistvosti při opakovaném použití a při regeneraci, vyjádřené minimálním abrazním číslem 70, vyznačující se tím, že se jako výchozího materiálu použije položivického uhlí, přičemž se granule zpracují loužením se zředěným vodným roztokem anorganické kyseliny o koncentraci v rozmezí od 1 do 50 % hmotnostních, s následným vymýváním kyselinového roztoku, sušením promytých granulí, přinejmenším částečným, na maximální obsah vlhkosti 25 % hmotnostních, a s případným mísením usušených granulí s 5 až 15 % hmotnostními uhelného pojiva, přičemž takto zpracované granule se potom rozmělní na formu prášku, který se stlačuje a potom se opět rozmělní na reformované granule, které se potom zahřívají přímo na teplotu, při které se provádí odstraňování těkavých látek v atmosféře prosté kyslíku, bez předchozího nízkoteplotního oxidačního tepelného zpracovávání.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije položivického uhlí o maximálním obsahu vlhkosti 25 % hmotnostních a o maximálním obsahu popelovin 5 % hmotnostních.

3. Způsob podle některého z předchozích bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se použije vodného roztoku kyseliny sírové nebo fosforečné nebo chlorovodíkové nebo směsí těchto kyselin.

4. Způsob podle některého z předchozích bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se použí-

je vodného roztoku kyseliny při hmotnostním poměru tohoto roztoku k uhlí minimálně 2 : 1.

5. Způsob podle některého z předchozích bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se zpracované granule rozmělní na formu prášku s takovým disperzním stupněm, že podíl částic s rozměrem 0,044 mm je větší než 65 % hmotnostních.

6. Způsob podle některého z předcházejících bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se prášek stlačuje při minimálním tlaku 276 MPa.

7. Způsob podle některého z předchozích bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že při získávání granulovaného aktivního uhlí o zvětšené tvrdosti se granule zpracují tak, že se usušené granule smísí s uhelným pojivem v množství v rozmezí od 5 do 15 % hmotnostních.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se použije kyseliny fosforečné o koncentraci v rozmezí od 1 do 20 % hmotnostních vodného roztoku, přičemž minimální hmotnostní poměr roztoku k uhlí je 4 : 1 za zvýšení celkového výtěžku granulovaného aktivního uhlí.

9. Způsob podle některého z předchozích bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se granule zpracují sušením na částečný obsah vlhkosti v rozmezí od 10 do 25 % hmotnostních, bez přídavku uhelného pojiva, čímž se eliminuje případné mísení s pojivem.

10. Způsob podle bodu 9, vyznačující se tím, že se použije kyseliny fosforečné o koncentraci v rozmezí od 1 do 20 % hmotnostních vodného roztoku, přičemž minimální hmotnostní poměr roztoku k uhlí je 4 : 1, přičemž se zvýší celkový výtěžek granulovaného aktivního uhlí.

