



PATENT SCHRIFT 140 241

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	140 241	(44)	20.02.80	Int. Cl. ³ -3(51)	C 01 B 31/08
(21)	AP C 01 B / 209 476	(22)	01.12.78		
(31)	856 881	(32)	02.12.77	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Murty, Hari N., US
(73) The Carborundum Company, Niagara Falls, US
(74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von harter granularer Aktivkohle

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von harter granularer Aktivkohle für die Verwendung insbesondere bei der Wasser- und Abwasserbehandlung. Erfindungsgemäß wird die granuliert Aktivkohle aus Braunkohle hergestellt, und zwar in der Weise, daß aus Braunkohle hergestellte Körner mit einer verdünnten wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure behandelt werden, indem man die Körner mit der Säure vermischt, die Säure herauswäscht und die Körner mindestens teilweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt unter etwa 25 Gew.-% trocknet. Die behandelten Körner werden zu Pulver reduziert, das Pulver zu Formkörpern verformt, die Formkörper zu Körnchen zerkleinert und in sauerstofffreier Atmosphäre einer Verdampfungsbehandlung unterworfen. Die Temperatur liegt dabei höher als die Verkohlungstemperatur. Die so behandelten Körnchen werden anschließend bei einer Temperatur, die höher ist als die Verdampfungs-temperatur, in einer ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthaltenden Atmosphäre aktiviert.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von körniger bzw. granularer Aktivkohle. Sie betrifft weiterhin die neue und verbesserte, körnige Aktivkohle, die nach einem solchen Verfahren hergestellt ist und die Eigenschaften aufweist, die bedingen, daß sie für die Behandlung von Wasser und Abwasser und für andere Anwendungen geeignet ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zum leichteren Verständnis sollen verschiedene Ausdrücke, die auf diesem Gebiet verwendet werden, vorab näher erläutert werden.

Abriebszahl - Diese ist ein Maß für die Beständigkeit der Aktivkohlekörnchen, sich beim mechanischen Abreiben zu zersetzen. Sie wird bestimmt, indem man eine Probe mit Stahlkugeln in einer Pfanne auf einer Maschine behandelt und den Inhalt während einer gegebenen Zeit schüttelt und die verbleibende Teilchengrößenverteilung und somit den mittleren Teilchendurchmesser bestimmt. Die Abriebszahl ist das Verhältnis des durchschnittlichen (mittleren) Endteilchendurchmessers zu dem durchschnitt-

lichen (mittleren) Originalteilchendurchmesser (bestimmt durch Siebanalyse) mal 100.

Aktivkohle bzw. aktivierte Kohle (oder aktiver Kohlenstoff) - ist ein Kohlenstoff, der durch Erhitzen auf eine hohe Temperatur, bevorzugt mit Dampf oder Kohlendioxid als gasförmiges Aktivierungsmittel, zur Erzeugung einer inneren, porösen Teilchenstruktur "aktiviert" worden ist.

Aktivieren - bedeutet das Erhitzen der Kohle bei hohen Temperaturen in der Größenordnung von etwa 600 bis etwa 1000°C in Anwesenheit eines gasförmigen Aktivierungsmittels, wie es auf diesem Gebiet gut bekannt ist.

Adsorptionsisotherme - ist ein Maß für die Adsorptionskapazität eines Absorbens (z.B. körnige Aktivkohle) als Funktion der Konzentration oder des Drucks des Adsorbats (z.B. N₂) bei einer gegebenen Temperatur. Es wird definiert als die konstante Temperaturbeziehung zwischen der adsorbierten Menge pro Gewichtseinheit Adsorbens und der Gleichgewichtskonzentration oder dem Partialdruck.

Schüttgewicht - ist das Gewicht pro Einheitsvolumen an homogener, granularer Aktivkohle. Um ein einheitliches Packen der Körner während der Messung sicherzustellen, wird ein Vibrationstrog zum Füllen der Meßvorrichtung verwendet.

Asche - ist der Hauptmineralbestandteil der Kohle, des Kohlenstoffs und des Pechs. Sie wird normalerweise auf Gewichtsprozentgrundlage definiert, nachdem eine gegebene Menge der Probe zu Asche reduziert wurde.

Durchschnittlicher (mittlerer) Teilchendurchmesser - ist ein gewogener, durchschnittlicher Durchmesser einer granularen Aktivkohleprobe. Eine Siebanalyse wird durchgeführt, und der

durchschnittliche Teilchendurchmesser wird berechnet, indem man das Gewicht jeder Fraktion mit ihrem durchschnittlichen Durchmesser multipliziert, die Produkte addiert und durch das Gesamtgewicht der Probe dividiert. Der durchschnittliche Durchmesser jeder Fraktion wird als die Größe in der Wegmitte zwischen der Sieböffnung genommen, durch die die Fraktion hindurchgegangen ist, und der Sieböffnung, auf der die Fraktion zurückgehalten wurde.

Braunkohle - ist eine lignitische Kohle niedriger Qualität, die zwischen subbituminöser Kohle zusammen mit und normalerweise etwas unter Lignit eingeordnet wird. Typischerweise besitzt sie in feuchtem Zustand so, wie sie in dem Zustand beim Bergbau anfällt, einen Feuchtigkeitsgehalt von mehr als 40 Gew.% und im allgemeinen einen feuchten BTU/lb unter 8300 und normalerweise ist sie unkonsolidiert, vergl. ASTM Standard D-388-66, worin BTU-artige "Braunkohle", wie sie in der vorliegenden Anmeldung bezeichnet wird, von der Bezeichnung "Lignit A" oder "Lignit B" umfaßt würde, vergl. aber auch den früheren ASTM Standard D-388-58, worin "Braunkohle", wie sie hierin verwendet wird, sich von "Lignit" unterscheidet und darunter angeordnet wird wegen der üblichen unkonsolidierten Eigenschaften der Braunkohle.

Verkohlen - bedeutet Erhitzen der Kohle bei niedrigen Temperaturen in der Größenordnung von etwa 175 bis etwa 275°C in Anwesenheit von Sauerstoff.

Kokswert - wird normalerweise als Prozent Restkohlenstoff bezeichnet, den man erhält, wenn eine trockene Probe der Kohle, von Teer oder Pech während einer spezifischen Zeit bei einer spezifischen Temperatur, bei der die verfügbare Sauerstoffzufuhr beschränkt ist, verdampft oder pyrolysiert (ASTM Verfahren D-2416). Der Kokswert, ausgedrückt als Prozent Restkohlenstoff, zeigt die Koksbildungseigenschaften des Materials an.

Verdampfung bzw. Verdunstung (Devolatilizing) - bedeutet das Erhitzen der Kohle bei Zwischentemperaturen in der Größenordnung von etwa 400 bis etwa 600 °C in sauerstofffreier Atmosphäre.

Körnige Aktivkohle - ist "Aktivkohle" die eine Teilchengröße, d.h. "Mesh", aufweist, die nicht kleiner ist als etwa 40 und bevorzugt nicht kleiner als etwa 60. Diese Kohle wird auch als granulare oder granulierten Kohle bezeichnet.

Jodzahl - sind die Milligramm an Jod, die von 1 g granularer Aktivkohle bei einer Gleichgewichtsfiltratkonzentration von 0,02 N Jod aktiviert werden. Sie wird bestimmt, indem man eine einfache Probe des Kohlenstoffs mit einer Jodlösung behandelt und auf 0,02 N mit einer angenommenen isothermen Neigung extrapoliert. Diese Zahl kann mit der Fähigkeit der körnigen Aktivkohle korreliert werden, Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht zu adsorbieren.

Lignit - ist eine Kohle des lignitischen Typs mit niedriger Qualität, die unter subbituminöser Kohle zusammen mit und normalerweise etwa über Braunkohle eingeordnet wird. Typischerweise besitzt sie in der Feuchtigkeit, wie sie erhalten wird oder in dem Zustand, wie sie aus dem Bergbau kommt, einen Feuchtigkeitsgehalt von über 20 Gew.-% und im allgemeinen ein feuchtes BTU/lb von weniger als 8300 (4614,8 kcal/kg) und ist normalerweise konsolidiert; vergl. ASTM Standard D-388-66, worin BTU "Lignit", wie es in der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, von der Bezeichnung "Lignit A" oder "Lignit B" umfaßt wird, vergl. aber ebenfalls die frühere ASTM Standard D-388-58, worin "Lignit", wie hierin verwendet, sich von Braunkohle, wie sie in der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, unterscheidet und darüber eingeordnet wird wegen der normalerweise konsolidierten Eigenschaften des Lignits.

Mesh -(oder Meshgröße) ist die Teilchengröße von Körnern, bestimmt nach den U.S. Siebreihen oder des Tylerreihen. Normalerweise bezeichnet dieser Ausdruck die Größen von zwei Sieben in jeder der obigen Serien bzw. Reihen, zwischen die die Masse der Probe fällt. Beispielsweise bedeutet "8/30 Mesh" (oder "8 mal 30 Mesh" oder "8 x 30 Mesh"), daß 90 Gew.% der Probe durch ein Nr. 8 Sieb hindurchgehen, aber auf einem Nr. 30 Sieb zurückgehalten werden. Alternativ bedeutet dieser Ausdruck eine maximale Teilchengröße bei der Definition der Feinheit eines pulverförmigen Materials. Beispielsweise bedeutet "65 Gew.% -325 Mesh-Pulver", daß 65 Gew.% einer gegebenen Probe durch ein Nr. 325 Meshsieb hindurchgehen.

Der Zusammenhang zwischen Mesh und lichter Maschenweite ist wie folgt:

Mesh	entspricht einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von (in mm)
4	4,76
6	3,36
8	2,38
20	0,84
30	0,59
40	0,42
50	0,297
60	0,25
325	0,044

Melassezahl - sie wird aus dem Verhältnis der optischen Dichten des Filtrats einer Melasselösung, die mit Standardaktivkohle und der fraglichen Aktivkohle behandelt wurde, bestimmt.

Pech - ist eine schwarze oder dunkle, viskose Substanz, die als Rückstand bei der Destillation organischer Materialien und insbesondere von Teeren erhalten wird.

Pulver - bedeutet pulverförmige Aktivkohle, die eine Teilchengröße, d.h. "Mesh", besitzt, die kleiner ist als etwa 40 und bevorzugt kleiner ist als etwa 60. Je größer die Meshzahl ist, umso kleiner ist die Größe.

Oberfläche - ist die Menge an Oberfläche pro Einheitsgewicht an granularer Aktivkohle. Sie wird aus der Stickstoffadsorptionsisothermen nach dem Brunauer, Emmett und Teller(BET)-Verfahren bestimmt und in m^2/g ausgedrückt.

Körnige Aktivkohle ist besonders für die Behandlung von Wasser und Abwasser nützlich, nicht nur deshalb, weil sie sehr wirksam bei der Reinigung des ankommenden Wassers ist, wie auch für das Abwasser aus städtischen und industriellen Systemen, sondern sie kann auch für die wiederholte Verwendung regeneriert werden. Um diese Ziele zu erreichen, muß sie bestimmte Eigenschaften aufweisen, nämlich eine minimale Oberfläche von etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$ für eine passende Adsorptionskapazität, eine minimale Jodzahl von etwa 900 für eine passende Adsorption von Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht, eine minimale Melassezahl von etwa 200 für die entsprechende Entfärbung, einen maximalen Aschegehalt (ausgedrückt durch das Gewicht) von nicht mehr als etwa 12% und bevorzugt nicht mehr als etwa 8% für die Reinheit, eine minimale Abriebszahl von etwa 70 und bevorzugt nicht weniger als etwa 80 für die passende Härte bei der Erhaltung der körnigen Integrität beim Gebrauch und bei der Regeneration, und ein minimales Schüttgewicht von nicht weniger als etwa $0,46 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt etwa $0,48 \text{ g/cm}^3$, um dichte, enggepackte Betten und Säulen, die für die Wasser- und Abwasserbehandlung erforderlich sind, zu erhalten.

Diese Eigenschaften können erhalten werden, indem man granulare Aktivkohle aus bituminöser Kohle und subbituminöser Kohle herstellt, wie es in den schwebenden Patentanmeldungen

Ser.Nr. 818 700, eingereicht am 25. Juli 1977, und Ser.Nr. 818 699, eingereicht am 25. Juli 1977, wie auch in der US-PS 4 032 476 beschrieben wird. Bis jetzt ist es jedoch noch nicht bekannt, daß irgendjemand dies durch Behandlung von Braunkohle mit einer verdünnten anorganischen Säure erreicht hat. Braunkohle ist als Ausgangsmaterial wesentlich billiger als bituminöse Kohle und sogar noch billiger als subbituminöse Kohle.

Wenn man weiterhin so bituminöse Kohle verwendet, wurde gefunden, daß es erforderlich ist, nicht nur Pech beizumischen, sondern ebenfalls das granuliertes Gemisch vor den Deverdampfungs- und Aktivierungsstufen zu verkohlen. Sonst werden wegen der hohen Verkokungsneigung der bevorzugten, bituminösen Kohlen die Körnchen zusammen während der Deverdampfung schmelzen und sind ungeeignet, da man nicht die richtige Aktivierung und auch nicht die zuvor erwähnten, gewünschten Eigenschaften erhält. Arbeitet man auf ähnliche Weise mit verschiedenen bituminösen Kohlen, so wurde gefunden, daß diese Verkohlungsstufe erforderlich ist, unabhängig davon, ob die Körnchen mit einer verdünnten, wäßrigen Lösung der anorganischen Säure vor der Pechzugabe und der Verkohlung behandelt worden sind oder nicht. Obgleich gefunden wurde, daß eine solche Säurebehandlung eine wesentlich günstige Wirkung besitzt: (1) auf mindestens die zuvor erwähnten Eigenschaften der körnigen Aktivkohle, die aus bituminöser Kohle mit niedriger Qualität hergestellt wird, wie es in der zuvor erwähnten, schwebenden Patentanmeldung Ser.Nr. 818 699 beschrieben wird, und (2) sowohl auf die Gesamtausbeute als auch die Eigenschaften der körnigen Aktivkohle, die aus solcher subbituminöser Kohle erzeugt wird, hat eine solche Behandlung nur eine geringe, wenn überhaupt günstige Wirkung auf sowohl die Gesamtausbeute der entstehenden, granularen Aktivkohle als auch die gewünschten Eigenschaften, wenn man mit einer stark verkokenden, bevorzugt bituminösen Kohle arbeitet.

Es wurde weiterhin gefunden, daß körnige Aktivkohle mit den zuvor erwähnten Eigenschaften nicht aus Braunkohle hergestellt werden kann, wenn diese Kohle nicht der verdünnten Säurebehandlung oder Verkohlung unterworfen wird, trotz der Tatsache, daß solche Kohle im allgemeinen nicht verkocht. Obgleich anmeldungsgemäß gefunden wurde, daß Braunkohle verkohlt werden kann ohne Säurebehandlung unter Bildung von granularer Aktivkohle, so sind doch die Ausbeuten sehr niedrig und die Eigenschaften sind bestenfalls unter den minimalen, die für granulare Aktivkohle annehmbar sind, die für die Behandlung von Abwasser und für andere Anwendungen bestimmt ist. Es wurde gefunden, daß die Verkohlungsstufe, von der man ursprünglich dachte, daß sie für die Behandlung von Braunkohle erforderlich ist, eliminiert werden kann und daß, wenn eine geeignete Behandlung mit verdünnter anorganischer Säure verwendet wird, dies eine wesentliche Erhöhung nicht nur in der Ausbeute, sondern ebenfalls in den gewünschten Eigenschaften ergibt. Obgleich die Kombination der Behandlung mit verdünnter anorganischer Säure und die Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, optimale Ausbeuten und Eigenschaften ergibt, wurde gefunden, daß man auf das kohlenstoffhaltige Bindemittel vollständig verzichten kann und trotzdem eine wesentlich erhöhte Ausbeute wie auch annehmbare Eigenschaften erhält.

Weiterhin und überraschenderweise wurde gefunden, daß eine solche Säurebehandlung kein annehmbares, granulares Aktivkohleprodukt aus Lignit ergibt, mindestens mit der besonderen, behandelten Art.

In der Vergangenheit wurden verschiedene Versuche unternommen, wie in der US-PS 2 049 931 beschrieben, Aktivkohle aus Braunkohle oder Lignit durch Zugabe von konzentrierten Säuren herzustellen. Arbeitet man entsprechend den Lehren dieser Patentschrift, so kann man keine harte, körnige Aktivkohle herstellen, sondern man erhält nur pulverförmige Aktivkohle. In der US-PS 4 014 817 wird ein neuerer Versuch beschrieben,

technisch erfolgreich Aktivkohle aus Kohle niedriger Qualität, wie bituminösen, subbituminösen und lignitischen Kohlen, durch Behandlung mit verdünnter Säure herzustellen. Jedoch besteht der Zweck dieser Behandlung in der Erhöhung der Sorbans-eigenschaften des Produktes durch Entfernung von Magnesium- und Calciumsalzen, und gemäß dem patentierten Verfahren ist noch eine Wärmeoxydation der Kohle auf die Säurebehandlung folgend erforderlich. Durch diese Wärmeoxydation werden die Ausbeuten nachteilig beeinflusst, und Versuche haben gezeigt, daß das körnige Produkt der Patentschrift, obgleich es dicht und sorptionsfähig ist, nicht die Härte aufweist, die zur Beibehaltung seiner granularen Integrität beim Gebrauch und bei der Regenerierung erforderlich ist. Das patentierte Produkt ist für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung ungeeignet.

Neuere Versuche, Aktivkohle aus australischer Braunkohle herzustellen, werden in den US-PSen 3 998 604 und 4 039 473 beschrieben.

Gemäß dem in der ersteren Patentschrift tatsächlich beschriebenen Verfahren wird eine saure Umgebung erzeugt, die eine Trennung von Sand und Tonen, die in der Kohle vorhanden sind, nur für Demineralisierungszwecke (d.h. die Ascheentfernung) bewirkt. Obgleich in dieser Patentschrift die weitere Behandlung zur Herstellung der Aktivkohle kurz erwähnt wird, wird nicht angegeben, wie diese erfolgt, und die Eigenschaft und Art des schließlich erhaltenen Produktes werden nicht angegeben.

Das Verfahren der letzteren Druckschrift ist auf die Herstellung von Aktivkohle gerichtet, bei der die Kohle zuerst in Kaliumkohle überführt wird, diese carbonisiert wird und dann zur Entfernung des Kaliums eine Säureauslaugung erfolgt, auf die eine Aktivierung folgt. Obgleich von dem aktivierten,

granularen Produkt gesagt wird, daß es eine große Oberfläche besitzt, werden seine Härte, Dichte und Integrität nicht einmal erwähnt.

So wird in keiner dieser beiden Patentschriften ein betriebsfähiges Verfahren für die erfolgreiche Herstellung von harter und dichter, granularer Aktivkohle beschrieben, die für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung geeignet ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens von granularer Aktivkohle, insbesondere aus billiger Braunkohle.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, (1) ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von harter, granularer Aktivkohle aus billiger Braunkohle anstatt aus teurer, bituminöser Kohle zur Verfügung zu stellen, bei dem die Verkohlungsstufe, die bei der Behandlung bituminöser Kohle erforderlich ist, nicht durchgeführt werden muß, während die Gesamtausbeute an granularer Aktivkohle wesentlich durch geeignete Behandlung der Braunkohle erhöht wird, indem man diese mit einer verdünnten, wäßrigen Lösung aus einer anorganischen Säure behandelt, wobei man ein kohlenstoffhaltiges Bindemittel zugibt oder nicht; und (2) eine neue und verbesserte, harte, granulいた Aktivkohle zur Verfügung zu stellen, die nach einem solchen Verfahren hergestellt wurde und die zuvor erwähnten, gewünschten Eigenschaften hinsichtlich der Adsorption (bestimmt durch Oberfläche und Jodzahl), der Entfärbung (bestimmt durch die Melassezahl), der Reinheit (bestimmt durch den Aschegehalt), der Härte (bestimmt durch die

Abriebszahl.) und der Dichte (bestimmt durch das Schüttgewicht) aufweist, wobei diese Eigenschaften bewirken, daß sie für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und für andere Anwendungen geeignet ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granularer bzw. körniger Aktivkohle aus Briketts mit einer Größe von etwa 2,54 cm x 5,08 cm (1" x 2"), die aus Braunkohle hergestellt sind, aus der das Eisenmaterial extrahiert wurde und die einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 15 Gew.-% aufweist. Die vorbehandelten Kohlebriketts werden unter Bildung von 8/30 Mesh Körnern zerkleinert und gesiebt, die Körner werden mit einer verdünnten, wäßrigen Lösung aus anorganischer Säure (H_2SO_4 , H_3PO_4 oder HCl) bei einer Konzentration von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-% zur Verringerung des Gehalts an flüchtigen Materialien und zur Erhöhung des gebundenen bzw. fixierten Kohlenstoffgehalts behandelt, indem man die Körner mit der Säure vermischt, die Säure herauswäscht und die Körner mindestens teilweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt unter etwa 25 Gew.-% trocknet. In einem Fall werden die gewaschenen Körner partiell bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.-% ohne Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Kohleteerpech, getrocknet. Im anderen Fall werden die Körner gut getrocknet und mit etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% Kohleteerpech vermischt. Die so behandelten Körner werden unter Bildung eines feinen Pulvers von mehr als etwa 65 Gew.-% mit -325 Mesh, mehr bevorzugt von 75 bis 85 Gew.-% mit -325 Mesh, gemahlen, wobei das Pulver dann zu Formkörpern, wie Pellets, mit einem Durchmesser von 1,27 cm (0,5") und einer Länge von 1,27 cm (0,5") bei einem Druck von 2810 bis 5620 kg/cm^2 (40 000 - 80 000 psi) komprimiert werden und dann unter Bildung von 6/20 Mesh Körnern granuliert werden. Diese reformierten Körner werden ohne Verkohlung einer

Verdampfungs- bzw. Verflüchtigungsbehandlung unterworfen, indem man sie direkt auf eine und bei einer Temperatur, die höher ist als die Verkohlungstemperatur, in sauerstofffreier Atmosphäre erhitzt, und sie dann durch Erhitzen auf eine und bei einer Temperatur, die höher ist als die Verdampfungstemperatur bzw. Verflüchtigungstemperatur, in einer ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthaltenden Atmosphäre erhitzt. Die Gesamtausbeute an körniger bzw. granularer Aktivkohle liegt nicht unter etwa 22 Gew.-%, auf Trockenbasis, und die aktivierten Körnchen besitzen eine Oberfläche nicht unter etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Jodzahl nicht unter etwa 900, einen Aschegehalt von nicht mehr als etwa 7 Gew.-%, eine Abriebszahl von nicht weniger als etwa 70, ein Schüttgewicht von nicht weniger als etwa $0,46 \text{ g/cm}^3$ und eine Melassezahl von nicht weniger als etwa 200. Diese Eigenschaften bewirken, daß die Aktivkohle für die Verwendung der Wasser- und Abwasserbehandlung und für andere Anwendungen nützlich ist.

Insbesondere ist Gegenstand der Erfindung (1) ein Verfahren zur Herstellung harter, granulierter Aktivkohle, die für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und bei anderen An-

wendungen geeignet ist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Körnchen bzw. ein Granulat aus Braunkohle bildet; die Körnchen mit einer verdünnten, wäßrigen Lösung aus anorganischer Säure zur Verringerung des Gehalts an flüchtigem Material behandelt und dadurch die Ausbeute an gebundenem Kohlenstoff erhöht, indem man die Körnchen mit der Säure vermischt, die Säure herauswäscht und die Körnchen mindestens teilweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt unter etwa 25 Gew.% trocknet; die behandelten Körnchen unter Bildung eines feinen Pulvers reduziert;[†] das Pulver unter Bildung von Formkörpern komprimiert bzw. preßt; die Formkörper unter Reformierung von Körnchen reduziert; die reformierten Körnchen ohne Verkohlen einer Verdampfung^{*} indem man sie direkt auf eine und bei einer Temperatur, die höher ist als die Verkohlungs-temperatur, in sauerstofffreier Atmosphäre erhitzt; und die so behandelten Körnchen durch Erhitzen auf eine und bei einer Temperatur, die höher ist als die Verdampfungs-temperatur, in einer ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthaltenden Atmosphäre erhitzt; und (2) die nach einem solchen Verfahren hergestellte, harte, körnige Aktivkohle. Die Formkörper können verschiedene Konfigurationen aufweisen, die größer sind als die Körnchen, wie Pellets, Briketts, dünne Platten mit geripptem bzw. wellenförmigem Querschnitt usw.

Eine spezifische, primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, (1) ein solches Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die Kohle einen Aschegehalt nicht über etwa 5 Gew.%, Trockenbasis, und bevorzugt unter etwa 5 Gew.%, Trockenbasis, besitzt; vor der Bildung der Körnchen die Kohle durch Extraktion des Eisenmaterials, bevorzugt aus groben Teilchen, die durch Reduktion der Kohle gebildet werden, vorbehandelt wird, worauf eine weitere Zerkleinerung bzw. Reduktion der extrahierten, groben Teilchen unter Bildung von feinen Teilchen folgt, die partiell bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.% getrocknet werden, worauf ein Komprimieren der partiell getrockneten, feinen Teilchen unter

[†]bzw. zerkleinert

^{*}dampfungsbehandlung unterwirft,

einem Druck nicht unter etwa 352 kg/cm^2 (5000 psi), bevorzugt etwa 352 bis etwa 703 kg/cm^2 (5000-10 000 psi), unter Bildung von Briketts erfolgt, aus denen die Körnchen gebildet werden; mindestens einer der Stoffe, nämlich die Kohle und/oder die Körnchen, einen Feuchtigkeitsgehalt nicht über etwa 25 Gew.%, bevorzugt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.%, vor der Behandlung der Körnchen aufweist; die Säure ausgewählt wird unter H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl und ihren Gemischen, wobei die bevorzugte Säure H_3PO_4 ist, und die Säurekonzentration zwischen etwa 1 und etwa 10 Gew.% liegt; die behandelten Körnchen unter Bildung eines feinen Pulvers, von dem mehr als etwa 65 Gew.% -325 Mesh sind, bevorzugt etwa 75 bis etwa 85 Gew.% -325 Mesh sind, zerkleinert bzw. reduziert werden; das Pulver unter Bildung von Formkörpern unter einem Druck von nicht weniger als etwa 2810 kg/cm^2 (40 000 psi) komprimiert oder kompaktiert wird; die reformierten Körnchen durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 400 bis etwa 600°C in einer Rate von etwa 50° bis etwa 300°C/h während einer Zeit von etwa $1/2 \text{ h}$ bis etwa 3 h einer* werden; und die so behandelten Körnchen durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 600 bis etwa 1000°C während einer Zeit von etwa 1 h bis etwa 6 h aktiviert werden, um eine Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle nicht unter etwa 20 Gew.%, bevorzugt nicht unter etwa 26 Gew.%, zu erhalten; und (2) granulare Aktivkohle, die nach einem solchen Verfahren hergestellt wurde, zur Verfügung zu stellen, die eine Oberfläche nicht unter etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt nicht unter etwa $1000 \text{ m}^2/\text{g}$; eine Jodzahl nicht unter etwa 900, bevorzugt nicht unter etwa 950; einen Aschegehalt, ausgedrückt durch das Gewicht, nicht über etwa 12%, bevorzugt nicht über etwa 8% und mehr bevorzugt nicht über etwa 7%; eine Abriebszahl nicht unter etwa 70, bevorzugt nicht unter etwa 80; ein Schüttgewicht von nicht unter etwa $0,46 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt nicht unter etwa $0,48 \text{ g/cm}^3$; und eine Melassezahl nicht unter etwa 200 aufweist.

Ein weiteres, spezifisches, primäres Ziel besteht darin, (1) ein solches Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei
 * Verampfungsbehandlung unterworfen

dem die Körnchen, nachdem sie zur Entfernung der Säure gewaschen wurden, partiell bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.%, bevorzugt etwa 15 Gew.%, ohne Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, getrocknet werden; und die Gesamtausbeute nicht unter etwa 20 Gew.%, bezogen auf Trockenkohlebasis, liegt; und (2) solche körnige Aktivkohle zur Verfügung zu stellen, die nach einem solchen Verfahren hergestellt wurde und eine Oberfläche nicht unter etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Jodzahl nicht unter etwa 900, einen Aschegehalt nicht über etwa 7 Gew.%, eine Abriebszahl nicht unter etwa 70 und ein Schüttgewicht nicht unter etwa $0,46 \text{ g/cm}^3$ besitzt.

Weiterhin soll (1) ein solches pechfreies Verfahren zur Verfügung gestellt werden, bei dem die Säure H_3PO_4 ist und die Gesamtausbeute nicht unter etwa 25 Gew.%, auf Trockenkohlebasis, liegt, und (2) solche körnige Aktivkohle zur Verfügung gestellt wird, die nach einem solchen Verfahren hergestellt wurde und ein Schüttgewicht nicht unter etwa $0,46 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

Erfindungsgemäß soll (1) ein solches Verfahren zur Verfügung gestellt werden, bei dem die Körner nach dem Waschen zur Entfernung der Säure gut getrocknet werden (d.h. auf einen Feuchtigkeitsgehalt nicht über etwa 5 Gew.%, bevorzugt nicht über etwa 3 Gew.%) und anschließend mit etwa 5 bis etwa 15 Gew.% kohlestoffhaltigem Bindemittel, wie Pech, vermischt werden und die Gesamtausbeute nicht unter etwa 24 Gew.% liegt, auf Grundlage von trockenem Kohle-Bindemittel-Gemisch; und (2) soll solche körnige Aktivkohle zur Verfügung gestellt werden, die nach einem solchen Verfahren hergestellt wurde und eine Oberfläche nicht unter etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Jodzahl nicht unter etwa 900, bevorzugt nicht unter etwa 950, einen Aschegehalt nicht über etwa 6 Gew.%, eine Abriebszahl nicht unter etwa 70, bevorzugt nicht unter etwa 80, und ein Schüttgewicht nicht unter etwa $0,48 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

209476

- 16 -

Berlin, d. 28.5.1979

AP 001B/209 476

54 671 11

Erfindungsgemäß soll (1) ein solches Pechverfahren geschaffen werden, bei dem die Säure H_3PO_4 ist und die Gesamtausbeute nicht unter etwa 26 Gew.-% liegt, bezogen auf trockenes Kohle-Bindemittel-Gemisch; und (2) soll solche granulare Aktivkohle zur Verfügung gestellt werden, die nach einem solchen Verfahren hergestellt wurde und eine Oberfläche nicht unter etwa $1050 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Jodzahl nicht unter etwa 1000, einen Aschegehalt nicht über etwa 6 Gew.-%, eine Abriebszahl nicht unter etwa 70, bevorzugt nicht unter etwa 80, ein Schüttgewicht nicht unter etwa $0,48 \text{ g/cm}^3$ und eine Melassezahl nicht unter etwa 200 aufweist.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert. In der beigefügten Zeichnung ist ein Blockdiagramm oder Fließschema dargestellt, in dem die verschiedenen Stufen des Verfahrens wie auch das entstehende Produkt jeweils gemäß der Erfindung erläutert werden.

Die folgenden elf Beispiele erläutern die Erfindung. Die Beispiele 1 und 6 bis 8 betreffen den Hintergrund der vorliegenden Erfindung, während die Beispiele 2 bis 5 und 9 bis 11 die Erfindung per se erläutern. Die Reihenfolge der Beispiele wurde so gewählt, daß ein Fortschreiten bei der Versuchsdurchführung von Beispiel 1, das einen Versuch darstellt, bekannte Verkohlungsverfahren zur Herstellung von körniger Aktivkohle aus bituminöser Kohle bis Braunkohle zu verwenden, bis zu den erfindungsgemäßen Säurebehandlungsverfahren der Beispiele 2 bis 5 über die Beispiele 6 und 7, bei denen die Ergebnisse, die man erhält, indem man ein erfindungsgemäßes Säurebehandlungsverfahren (Beispiel 7) auf ein bekanntes Verkohlungsverfahren (Beispiel 6) für die Herstellung von kör-

209 476

- 17 -

Berlin, d. 28. 5. 1979

AP C01B/209 476

54 671 11

niger Aktivkohle aus bituminöser Kohle überträgt, verglichen werden, bis Beispiel 8, bei dem gezeigt wird, daß die erfindungsgemäße Behandlung mit verdünnter Säure bei Lignit nicht geht, und schließlich bis zu den erfindungsgemäßen Beispielen 9 bis 11, wo die Bedeutung der Feinheit beim Mahlen bei der Pulverisierung (Beispiel 9), die Verwendbarkeit von HCl (Bei-

spiel 10) zusammen mit H_2SO_4 (Beispiel 4) und H_3PO_4 (Beispiel 5) und die günstige Wirkung der Behandlung mit verdünnter Säure auf Braunkohle bei der Reduktion des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen und dadurch die Erhöhung des gebundenen Kohlenstoffgehalts (Beispiel 11) erläutert wird, gezeigt wird.

Beispiel 1

Verkohlen von Braunkohle bei der Herstellung von körniger Aktivkohle

Bei der Herstellung körniger Aktivkohle aus bituminöser Kohle wurde gefunden, daß es erforderlich ist, die Kohlekörner vor der Aktivierung zu verkohlen, was aus den folgenden Beispielen 6 und 7 hervorgeht. Dieses Verfahren wurde verwendet, um zu sehen, welche Art von Produkt aus Braunkohle hergestellt werden kann. Das Ausgangsmaterial für dieses und jedes der folgenden Beispiele 2 bis 5, 9 und 10 ist ein Ansatz aus australischer Braunkohle mit den folgenden Analysen, ausgedrückt durch das Gewicht in dem feuchten, wie erhalten, oder wie im abgebauten Zustand bzw. in trockenem Zustand.

Ungefähre Analyse

	<u>feucht</u>	<u>trocken</u>	<u>Endanalyse</u>	<u>trocken</u>
% Feuchtigkeit	66,0	-	% Kohlenstoff	67,4
% flüchtiges Material	17,5	51,4	% Wasserstoff	4,7
% Asche	0,7	2,1	% Stickstoff	0,5
% gebundener Kohlenstoff	15,8	46,5	% Schwefel	0,3
BTU/lb	-	3000	% Sauerstoff (Differenz)	27,1

Diese Analysen, mit Ausnahme eventuell des Aschegehalts, sind im allgemeinen für Braunkohle typisch.

Vor der Säurebehandlung, und wie in der Zeichnung gezeigt wird, wird die Braunkohle feucht, wie sie erhalten wird, oder in abgebautem Zustand einer groben Zerkleinerung durch Vermahlen und Sieben durch ein Sieb von grob 4 Mesh unterworfen, und anschließend wird sie unter einem Elektromagneten vorbeigeleitet, um Eisenmaterial zu extrahieren. Die so extrahierten, groben Teilchen werden weiter in einer Hammermühle unter Bildung von feinen Teilchen von etwa 20 Mesh zerkleinert und dann im Dampf bis zu einem kontrollierten Feuchtigkeitsgehalt von etwa 15 Gew.% getrocknet, obgleich ein Bereich von etwa 10 bis etwa 25% ebenfalls annehmbar ist. Danach werden die teilweise getrockneten, feinen Teilchen bei einem Druck von etwa 352 bis etwa 703 kg/cm² (5000-10 000 psi) unter Bildung von Briketts von etwa 2,54 cm x 5,08 cm (1" x 2") komprimiert. Diese Briketts sind für den Transport von der Abbau-stelle zu der Stelle, wo die Säurebehandlung erfolgt, besser geeignet. Solche Briketts sind somit das Ausgangsmaterial bei der vorliegenden Arbeit.

Obgleich das obige, bevorzugte Verfahren vorgezogen wird, ist die wesentliche Stufe die Extraktion des Eisenmaterials, unabhängig davon, ob Briketts gebildet werden oder nicht, um so viel wie möglich der Formen an Eisen, Eisenoxiden und anderen Eisenverbindungen, die in der Behandlungssäure nicht leicht löslich sind, zu entfernen, die sonst als Asche in der körnigen Aktivkohle verbleiben würden, wodurch deren Reinheit verschlechtert würde.

Was die Kontrolle der Feuchtigkeit anbetrifft, ist es wichtig, daß in abgebautem Zustand ein Feuchtigkeitsgehalt von 66 Gew.% bewirkt, daß die Kohle etwas schwieriger zu bearbeiten ist. Es ist daher bevorzugt, daß die extrahierten, feinen Teilchen partiell, wie oben angegeben, bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 bis 25 Gew.%, bevorzugt 15 Gew.%, dampfgetrocknet werden, um kompakte Briketts bilden zu können. Gleich-

zeitig ist die Brikettierung, obgleich sie zweckdienlich und bevorzugt ist, nicht eine absolute Notwendigkeit. Wie es oben links und rechts in der Zeichnung dargestellt ist, sollte die Feuchtigkeit gegebenenfalls vor oder nach der Extraktion kontrolliert werden, so, als ob die Kohle ohne Brikettierung granuliert wird. Wie jedoch aus dem Folgenden ersichtlich ist, ist eine solche Feuchtigkeitskontrolle bei beiden obigen Stufen nicht eine absolute Notwendigkeit.

Bei dem bevorzugten Verfahren werden die vorbehandelten Braunkohlebriketts zu einer sehr kleinen Größe, wie einer solchen, daß mehr als 65 Gew.% des Materials durch ein 325 Mesh Sieb hindurchgehen, bevorzugt etwa 75 bis 85 Gew.% durch ein -325 Mesh Sieb hindurchgehen, zerkleinert. Das Pulver wird bei einem Druck von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000-80 000 psi) in zylindrische Pellets etwa 1,27 cm (1/2") hoch und mit einem Durchmesser von 1,27 cm kompaktiert. Das Schüttgewicht dieser Pellets liegt im Bereich von 1,1 bis 1,2 g/cm³. Die Pellets werden dann unter Bildung von Körnern von 6 mal 20 Mesh mit einem Schüttgewicht von 0,64 bis 0,68 g/cm³ granuliert. Im Verlauf der Versuchsdurchführung, und wie es ebenfalls aus den Beispielen 2 und 3 hervorgeht, wurde gefunden, daß für die Erzeugung harter, kompakter, reformierter Körner (die für die weitere Behandlung für die Herstellung harter, körniger Aktivkohle geeignet sind) ohne die Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Kohleteerpech, der Feuchtigkeitsgehalt der Braunkohlebriketts und/oder der daraus gebildeten Körnchen und/oder des daraus gebildeten Pulvers wichtig ist. Ein zu niedriger Feuchtigkeitsgehalt, d.h. unter etwa 10 Gew.%, oder ein zu hoher Feuchtigkeitsgehalt, d. h. über etwa 35 Gew.%, führt zu einer schlechten Verdichtung und somit zu Körnern, die nicht hart und dicht sind.

Wie rechts aus der Zeichnung hervorgeht, können die Briketts, sollten sie zu viel Feuchtigkeit aufnehmen, wie als

Folge eines Regensturms, beispielsweise auf den geeigneten Feuchtigkeitsgehalt vor der Granulierung getrocknet werden, z.B. um eine Gummi- bzw. Schlamm Bildung in der Mühle minimal zu halten. Wenn andererseits solche Briketts zu trocken werden, können sie befeuchtet werden, um das Stauben beim Granulieren minimal zu halten. Alternativ können die Körner auf den geeigneten Feuchtigkeitsgehalt zur Erleichterung der Pulverisierung vor dem Pulverisieren getrocknet oder benetzt werden. Weiterhin ist es möglich, die Feuchtigkeit des Pulvers innerhalb des oben angegebenen Bereichs zu kontrollieren, da harte, kompakte Pellets entweder mit zu viel oder zu wenig Feuchtigkeit nicht gebildet werden, da sie bei der erneuten Granulierung von hauptsächlich Pulver desintegrieren, wobei nur einige wenige Körner zurückbleiben, die weder hart noch kompakt genug sind für die weitere Verarbeitung in körnige Aktivkohle. In diesem Beispiel liegt jedoch der 15 Gew.% Feuchtigkeitsgehalt der vorbehandelten Braunkohlebriketts innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen, und daher ist weder ein Trocknen noch eine Befeuchtung in diesem Fall erforderlich.

600 g der gemäß dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen, reformierten Körner werden in einen zylindrischen Behälter gegeben, der aus einem 50 Mesh Sieb hergestellt ist. Der Behälter wird auf einer zylindrischen Welle montiert, und die Vorrichtung wird in einen zylindrischen Ofen gegeben, so daß der Behälter und die darin enthaltenen Körnchen langsam und einheitlich (1 bis 2 U/min) rotiert werden.

Die Körner werden dann einer Verkohlungsbehandlung unterworfen, wobei die Körner in einer Atmosphäre aus Luft und Stickstoff (sauerstoffarm) auf 200°C mit einer Geschwindigkeit von 100°C/h erhitzt werden und bei dieser Temperatur 1 h gehalten werden. Während dieses Verfahrens werden die Körner langsam und einheitlich rotiert (1 bis 8 U/min), so daß sie der Oxydationswirkung des vorhandenen O₂ ausgesetzt werden.

Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, daß höhere Temperaturen und/oder höhere Sauerstoffgehalte in der Atmosphäre zu einer schlechten Verfahrenskontrolle und gegebenenfalls zu einem schlechten Produkt führen. Der Gewichtsverlust bei der Verkohlungsstufe liegt im Bereich von 5 bis 15 Gew.%, bezogen auf die trockene Kohle.

Das körnige Material wird dann einem Verdampfungsverfahren unterworfen. Die Körner werden in den oben beschriebenen Ofen gegeben und auf 450°C in einer Rate von 300°C/h in sauerstofffreier Atmosphäre (im vorliegenden Fall in einer Atmosphäre, die N_2 und die flüchtigen Materialien, die von den Körnern abgegeben werden, enthält) erhitzt und bei der Verdampfungstemperatur 1 h gehalten und dann abgekühlt. Während der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, daß das Verkohlen und die Verdampfungsstufe nacheinander ohne zwischenzeitliches Abkühlen durchgeführt werden können, vorausgesetzt, daß die Atmosphäre so geändert wird, daß sie während des Erhitzens über 200°C im wesentlichen sauerstofffrei ist. Es wurde weiterhin festgestellt, daß die Anwesenheit von Sauerstoff bei diesen höheren Temperaturen zu höheren Verlusten, schlechterer Produktausbeute und im allgemeinen zu einem schlechteren, körnigen Produkt führt.

Die Ausbeute an Körnern nach der Verdampfung beträgt etwa 50 bis 60 Gew.%, bezogen auf die verkohlten Körner, und ihr Schüttgewicht beträgt etwa $0,6 \text{ g/cm}^3$.

Danach werden die so behandelten Körner in einen zylindrischen Ofen gegeben und einer Aktivierung durch Erhitzen der Körner auf 800 bis 900°C in einer Atmosphäre, die ein Trägergas aus N_2 und Dampf enthält, unterworfen, wobei man die Körner 4 bis 5 h bei der Aktivierungstemperatur hält. Die Menge an Dampf, die eingeleitet wird, wird auf solche Weise vorbestimmt, daß sie 1 bis 3 g Dampf/g Charge/h beträgt.

Die Ausbeute an körniger Aktivkohle aus dieser Stufe liegt im Bereich von 30 bis 40 Gew.%, bezogen auf das verdampfte Material. Das körnige Produkt besitzt eine Oberfläche von 600 bis 900 m²/g, einen Aschegehalt im Bereich von 6 bis 8 Gew.%, eine Abriebszahl von etwa 55 bis 60 und ein Schüttgewicht von 0,40 bis 0,44 g/cm³.

Die Gesamtausbeute, bezogen auf trockene Kohle, beträgt 15 bis 20 Gew.%, und die Körner besitzen Adsorptionseigenschaften, Asche, Dichte und eine Härte, die unter denen liegen, die für granulare Aktivkohle erforderlich sind, die bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und bei anderen Anwendungen verwendet wird. Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, daß, wenn Braunkohle, wie oben beschrieben, behandelt wurde, aber ohne die Verkohlungsstufe, das entstehende Produkt weich ist und eine geringe Aktivität aufweist, was die Bedeutung des Verkohlens der Braunkohle anzeigt (wenn sie selbst verarbeitet wird), obgleich eine solche Kohle überhaupt nicht verkocht.

Die folgenden Beispiele 2 bis 5 erläutern bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsformen, die schematisch in der Zeichnung dargestellt werden. Vom Verfahrensstandpunkt aus umfaßt eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens im allgemeinen die Stufen der Granulierung der vorbehandelten Braunkohlebriketts, die in dem erhaltenen Zustand den geeigneten Feuchtigkeitsbereich von etwa 10 bis etwa 25 Gew.%, bevorzugt 15 Gew.%, aufweisen, oder die getrocknet sind oder, wie in der Mitte rechts der Zeichnung gezeigt wird, befeuchtet werden. so daß dieser Feuchtigkeitsgehalt vor dem Granulieren kontrolliert wird. Darauf folgen die Stufen, bei denen die Körner mit verdünnter wäßriger Lösung einer anorganischen Säure zur Verringerung des Gehalts an flüchtigen Stoffen und somit zur Erhöhung des Gehalts an gebundenem Kohlenstoff behandelt werden, indem man die Körner

mit der Säure vermischt, die Säure herauswäscht und die Körner mindestens teilweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt unter etwa 25 Gew.% trocknet, pulverisiert, komprimiert, erneut granuliert, deverdampft ohne Verkohlen und aktiviert, alles in der Reihenfolge unter Bildung des gewünschten erfindungsgemäßen Produkts aus körniger Aktivkohle; die für die Verwendung bei Wasser- und Abwasserbehandlungen und anderen Anwendungen geeignet ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt weiterhin die folgenden Variationen. Die Braunkohle kann auf die Eisenmaterial-Extraktion folgend direkt mit oder ohne Feuchtigkeitskontrolle, vor und/oder nach der Eisenextraktionsstufe granuliert werden, wie es oben rechts und links in der Zeichnung dargestellt wird. Alternativ kann ein Verfahren zur Feuchtigkeitskontrolle gegebenenfalls nach der Granulierung durchgeführt werden, wie es in der Mitte links der Zeichnung dargestellt wird. Dies ist sinnvoll, wenn die Körner zu naß sind, um zu vermeiden, daß eine überschüssige Menge an verdünnter, wäßriger Lösung für die geeignete Säurebehandlung erforderlich ist, aber dies ist offensichtlich nicht erforderlich, wenn die Körner zu trocken sind, da durch die verdünnte, wäßrige Lösung diese Schwierigkeit automatisch beseitigt wird. In jedem Fall umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren irgendeine oder mehrere der oben angegebenen Variationen, die je nach Bedarf durchgeführt werden können, obgleich die Dampftrocknung und die Brikettierungsvorbehandlung bevorzugt sind.

Die Beispiele 2 und 3 betreffen zwei bevorzugte Ausführungsformen dieser Behandlung, bei denen das Granulat mit verdünnten, wäßrigen Lösungen aus H_2SO_4 bzw. H_3PO_4 vorbehandelt, gewaschen und teilweise zu dem oben angegebenen, geeigneten Feuchtigkeitsgehaltsbereich und bevorzugt auf etwa 15 Gew.% getrocknet wird, worauf direkt eine Pulverisierung usw. ohne Zugabe von Pech erfolgt, wie in der Zeichnung dargestellt ist.

Die Beispiele 4 und 5 betreffen zwei unterschiedliche und mehr bevorzugte Ausführungsformen einer solchen Behandlung, bei denen das Granulat mit verdünnten, wäßrigen Lösungen aus H_2SO_4 bzw. H_3PO_4 behandelt wird, anschließend die Säure herausgewaschen wird und gut getrocknet wird (d.h. auf einen Feuchtigkeitsgehalt nicht über etwa 5 Gew.%, bevorzugt nicht über etwa 3 Gew.%). Anschließend wird mit einem kohlenstoffhaltigen Bindemittel, wie Pech, vor der Pulverisierung usw. vermischt, wie es in der Mitte, rechte Seite, der Zeichnung dargestellt wird.

B e i s p i e l 2

Herstellung von körniger Aktivkohle durch Behandlung mit verdünnter H_2SO_4 von Braunkohlekörnchen (ohne Pech)

Ein Ansatz aus australischen Braunkohlebriketts, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird zerkleinert und unter Herstellung von 8 x 30 Mesh Körnern gesiebt. 300 g der Körnchen werden in einen 4 l Kessel gegeben, und eine verdünnte, wäßrige Säurelösung, die 150 cm³ 98%ige konz. H_2SO_4 und 2850 cm³ Wasser enthält, wird zu den Körnchen zugegeben (etwa 6,5 Gew.% Säure oder 5 Vol-% Säure). Die Körnchen und die Säurelösung werden auf 80°C erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten, während die Körnchen kontinuierlich gerührt werden. Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, daß die Größe der Körnchen, die Temperatur bei der Behandlung (die normalerweise unter 100°C liegt, da eine verdünnte, wäßrige Säurelösung verwendet wird), die Behandlungszeit, die Konzentration an Säure und das Verhältnis von verdünnter, wäßriger Lösung zu Kohle alle wichtige Einflüsse auf die weitere Verarbeitbarkeit der Kohle bei der Erzeugung körniger Aktivkohle ausüben. Daher sind die spezifischen Zahlen, die in diesem und in den folgenden erfindungsgemäßen Beispielen aufgeführt werden, nur zur Erläuterung aufgeführt. Beispielsweise können sowohl gröber als auch feinere Körner während der Behandlung verwendet werden

mit entsprechenden Ergebnissen, wobei die Behandlungszeit für größere Teilchen länger und für feinere Teilchen kürzer ist.

Als Ergebnis der Versuchsdurchführung wurde gefunden, daß ein bevorzugter Säurekonzentrationsbereich in der verdünnten, wäßrigen Lösung etwa 1 bis etwa 10 Gew.% beträgt.

Die Aufschlammung kann dann abkühlen, die Lösung wird abdekantiert und die Körnchen werden gut mit Wasser gespült, so daß das Waschwasser der Körnchen einen pH-Wert von 6 bis 7 zeigte. Zur Vervollständigung der Behandlung werden die ausgelaugten Körnchen partiell bis zu einem ungefähren Feuchtigkeitsgehalt von 15%, der für eine gute Verdichtung bei der Herstellung der Pellets und harter, dichter Körnchen daraus ohne Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels bevorzugt ist, obgleich etwa 10 bis etwa 25 Gew.% möglich sind.

Die behandelten Körnchen, die grob 15 Gew.% Feuchtigkeit enthalten, werden zu einem sehr feinen Pulver vermahlen, so daß mehr als 65 Gew.% des Materials durch ein 325 Mesh Sieb hindurchgehen, bevorzugt 75 bis 85% -325 Mesh sind, wie es im folgenden Beispiel 9 erläutert wird. Das Pulver wird zu zylindrischen Pellets mit einem Durchmesser von 1,24 cm (1/2") und einer Höhe von 1,27 cm (1/2") unter Verwendung von einem Druck von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000-80 000 psi) komprimiert, wobei das Schüttgewicht der Pellets im Bereich von 1,1 bis 1,2 g/cm³ liegt. Diese Pellets werden erneut unter Bildung von 6 x 20 Mesh Körnern mit einem Schüttgewicht von 0,62 bis 0,66 g/cm³ granuliert. Die reformierten Körner werden in einen zylindrischen Ofen gegeben und, wie in Beispiel 1 beschrieben, deverdampft, aber ohne Verkohlungsstufe, wobei die Deverdampfung darin besteht, daß man die Körner direkt auf 450°C bei 300°/h in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhitzt und die Temperatur 1 h hält. Diese Verdampfungsstufe kann

variiert werden, indem man eine Erwärmungsrate von etwa 50 bis etwa $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ bis zu einer Endtemperatur von etwa 400 bis etwa 600°C verwendet, wobei die Zeit bei diesem Temperaturbereich etwa $1/2$ bis etwa 3 h beträgt und man in inerter Atmosphäre arbeitet.

Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, daß die in Beispiel 1 beschriebene Verkohlungsstufe zur Herstellung von harter und adsorptionsfähiger, granularer Aktivkohle nicht erforderlich ist. Zwei Ansätze aus identischem Material, die mit einer verdünnten, wäßrigen Säurelösung, wie oben beschrieben, behandelt wurden, werden aufgearbeitet, einer mit einer Verkohlungsstufe und der andere ohne diese Stufe. Während die Ausbeuten bei den spezifischen Verfahrensstufen variierten, sind die Gesamtausbeuten und die Aktivität des granularen Aktivkohleprodukts gleich, was anzeigt, daß man auf die Verkohlungsstufe bei diesem Material verzichten kann. Dies ist offensichtlich ein Ergebnis davon, daß die Kohle einer Behandlung mit verdünnter, wäßriger Säurelösung unterworfen wurde.

Die der Verdampfung unterworfenen Körner, die ein Schüttgewicht von etwa $0,58 \text{ g}/\text{cm}^3$ besitzen, werden dann in einen zylindrischen Ofen gegeben und durch Erhitzen der Körner auf 800 bis 900°C in einer N_2 und Dampf enthaltenden Atmosphäre aktiviert, und dann werden die Körner 4 bis 5 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Menge an in den Ofen eingeleitetem Dampf wird auf solche Weise vorgeeicht, daß sie 1 bis 3 g Dampf/g Charge/h beträgt. Diese Aktivierungsstufe kann so variiert werden, daß man eine Heizrate von etwa 100 bis etwa $1000^{\circ}\text{C}/\text{h}$ bis zu einer Temperatur von etwa 600 bis etwa 1000°C verwendet, wobei die Zeit im Bereich von etwa 1 bis etwa 6 h liegt und man in einer Atmosphäre arbeitet, die ein oder mehrere gasförmige Aktivierungsmittel, wie CO_2 , Luft oder Dampf, enthält.

Die erhaltene Gesamtausbeute an granularer Aktivkohle, bezogen auf Trockenkohle, liegt im Bereich von 20 bis 25 Gew.%, gegenüber 15 bis 20% für Beispiel 1. Die Körner besitzen eine Oberfläche von etwa $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, verglichen mit 600 bis 900 für Beispiel 1, eine Jodzahl von 950 bis 1000, einen Aschegehalt von 4 bis 6 Gew.%, verglichen mit 6 bis 8% für Beispiel 1, eine Abriebszahl von 70, verglichen mit 55 bis 60 für Beispiel 1, und ein Schüttgewicht von 0,46 bis 0,48 g/cm^3 , verglichen mit 0,40 bis 0,44 für Beispiel 1.

Die Körner sind somit sehr hart, sehr adsorptionsfähig, zeigen einen niedrigen Aschegehalt und sind in jeder Hinsicht mit den Qualitäten von Kohle vergleichbar, die für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und bei anderen Anwendungen geeignet ist. Es kann nicht nur ein annehmbares, körniges Aktivkohleprodukt aus Braunkohle ohne Verwendung irgendwelcher kohlenstoffhaltiger Bindemittel, wie Kohleteerpech, und ohne Verkohlung hergestellt werden, sondern durch die Behandlung mit einer verdünnten, wäßrigen Säurelösung wird die Ausbeute und die Adsorption wesentlich erhöht, während gleichzeitig der Aschegehalt verringert wird, was aus Beispiel 1 hervorgeht. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß eine harte, granulいた Aktivkohle aus Braunkohle (mit einer Abriebszahl von 70) zum ersten Mal ohne Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels erzeugt worden ist.

Beispiel 3

Verwendung von mit verdünnter H_3PO_4 behandelter Braunkohlekörnchen (ohne Pech) zur Herstellung körniger Aktivkohle

Ein Ansatz von australischen Braunkohlebriketts, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird zerkleinert und unter Bildung von 8 x 30 Mesh Körnern gesiebt. 300 g werden in einen 4 l Kessel gegeben. Eine verdünnte, wäßrige Säurelösung, die 150 cm^3 75%ige konz. H_3PO_4 und 2850 cm^3 Wasser enthält, wird zu den Körnchen (etwa 6,5 Gew.%) gegeben. Die Körnchen und die Säure-

lösung werden auf 80°C erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten, während die Körnchen kontinuierlich gerührt werden. Der Inhalt kann abkühlen, die Lösung wird abdekantiert und die Körnchen werden gut gespült, so daß das Waschwasser der Körnchen einen pH-Wert von 6 bis 7 zeigt. Zur Beendigung der Behandlung werden die gewaschenen Körnchen partiell bis zu einem ungefähren Feuchtigkeitsgehalt von 15%, wie in Beispiel 2, getrocknet.

Die behandelten Körnchen enthalten grob 15 Gew.% Feuchtigkeit und werden zu einem sehr feinen Pulver vermahlen, so daß mehr als 65 Gew.% des Materials durch ein 325 Mesh Sieb (65 Gew.% -325 Mesh), bevorzugt 75 bis 85% -325 Mesh, hindurchgehen.

Das Pulver wird zu zylindrischen Pellets mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2") und einer Länge von 1,27 cm unter Verwendung eines Drucks von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000 bis 80 000 psi) verpreßt. Das Schüttgewicht der Pellets liegt im Bereich von 1,1 bis 1,2 g/cm³. Die Pellets werden unter Bildung von 6 x 20 Mesh Körnern, die ein Schüttgewicht von 0,62 bis 0,66 g/cm³ aufweisen, erneut granuliert.

Die reformierten Körner werden in einen zylindrischen Ofen gegeben und, wie in Beispiel 2 beschrieben, einer * , wobei jedoch vor einer solchen Verdampfung keine Verkohlungsbehandlung notwendig war. Die so behandelten Körner, die ein Schüttgewicht von 0,56 bis 0,60 g/cm³ besitzen, werden auf die in Beispiel 2 beschriebene Weise aktiviert.

Die Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle, bezogen auf die trockene Kohle, liegt im Bereich von 25 bis 30 Gew.%, gegenüber 15 bis 20% für Beispiel 1 und 20 bis 25% für Beispiel 2. Die Körner besitzen eine Oberfläche von 1000 m²/g, gegenüber 600 bis 900 für Beispiel 1, eine Jodzahl von 950 bis *Verdampfungsbehandlung unterworfen,

1000, einen Aschegehalt von 4 bis 7 Gew.%, verglichen mit 6 bis 8% für Beispiel 1, eine Abriebszahl von 70, verglichen mit 55 bis 60 für Beispiel 1, und ein Schüttgewicht von 0,46 bis 0,48 g/cm³, verglichen mit 0,40 bis 0,44 für Beispiel 1. Die Ausbeute ist höher als in Beispiel 2 (H₂SO₄).

Die entstehenden Körnchen sind hart, sehr adsorptionsfähig, besitzen einen niedrigen Aschegehalt und sind in ihren meisten Eigenschaften vergleichbar mit den Qualitäten von körniger Aktivkohle, die bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und bei anderen Anwendungen bevorzugt ist. Erneut kann bemerkt werden, daß ein annehmbares Produkt aus Braunkohle ohne kohlenstoffhaltiges Bindemittel und ohne Verkohlung hergestellt werden kann, und daß durch eine solche Behandlung mit verdünnter, wäßriger Säurelösung die Ausbeute und die Adsorption wesentlich erhöht werden, während der Aschegehalt erniedrigt wird, wie aus einem Vergleich mit Beispiel 1 hervorgeht. Hinsichtlich der Verwendung von H₂SO₄ oder H₃PO₄ als Säure in der wäßrigen Lösung nimmt man an, daß H₃PO₄ wirksamer ist bei der Herstellung eines granularen Aktivkohleproduktes mit höherer Ausbeute. Es ist offensichtlich, daß die genaue Menge bei der Verbesserung hinsichtlich der Ausbeute von den spezifischen Behandlungsbedingungen und anderen verwendeten Verfahrensbedingungen abhängt.

Beispiel 4

Verwendung von mit verdünnter H₂SO₄ behandelten Braunkohlkörnchen (mit Pech) bei der Herstellung granularer Aktivkohle

Das Verfahren von Beispiel 2 wird wiederholt bis zur Trocknungsstufe, statt aber bis zu etwa 15%iger Feuchtigkeit partiell zu trocknen, werden die Körnchen gut getrocknet (d.h. bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von nicht mehr als etwa 1 oder 2 Gew.%), und dann wird, wie auf der rechten Seite der Zeichnung dargestellt, die Behandlung vervollständigt, indem man die Körnchen einheitlich mit einem Nr. 125 Kohleteerpech

der folgenden Eigenschaften vermischt:

Erweichungspunkt	129,2°C
in Benzol unlösliche Stoffe	33,2 Gew.%
in Chinolin unlösliche Stoffe	13,1 Gew.%
Verkokungswert (Conradson)	61,1 Gew.%
Asche	0,17 Gew.%

Die gut getrockneten Körnchen und das Pech werden in einem Verhältnis von 90 g Kohle und 10 g Pech (d.h. 10 Teile Pech/100 Teile Kohle-Pech-Mischung, ausgedrückt durch das Gewicht) vermischt, und dieses Gemisch wird so gemahlen, daß mehr als 65 Gew.% -325 Mesh Pulver sind, bevorzugt 75 bis 85% -325 Mesh sind; das Pulver wird dann zu Pellets mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2") und einer Höhe von 1,27 cm unter Verwendung eines Drucks von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000-80 000 psi) verpreßt. Die Schüttdichte der Pellets liegt im Bereich von 1,1 bis 1,2 g/cm³, und sie werden unter Bildung von 6/20 Mesh Körnchen mit einem Schüttgewicht von 0,66 g/cm³ granuliert.

600 g der Körnchen werden in einen zylindrischen Behälter gegeben und entsprechend dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren ohne Verkokungsstufe einer*... Die so behandelten Körnchen besitzen ein Schüttgewicht von 0,64 g/cm³, und man erhält eine Ausbeute von 50 bis 55 Gew.%, bezogen auf das trockene Kohle-Pech-Gemisch.

Die deverdampften Körnchen werden in einen zylindrischen Ofen gegeben und, wie in Beispiel 2 beschrieben, aktiviert.

Die Gesamtausbeute an granularer Aktivkohle beträgt bei dieser bevorzugteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bezogen auf das trockene Kohle-Pech-Gemisch, 24 bis 28 Gew.%, verglichen mit 15 bis 20% in Beispiel 1 und 20 bis 25% in Beispiel 2. Die Körnchen besitzen eine Oberfläche von

*Verdampfungsbehandlung unterworfen.

1050 m²/g, verglichen mit 600 bis 900 in Beispiel 1 und 1000 in Beispiel 2, und eine Jodzahl von 1000 bis 1050, verglichen mit 950 bis 1000 in den Beispielen 2 und 3, einen Aschegehalt von 4 bis 6 Gew.%, verglichen mit 6 bis 8% in Beispiel 1, eine Abriebszahl von 70 bis 80, verglichen mit 55 bis 60 in Beispiel 1 und 70 in den Beispielen 2 und 3, und ein Schüttgewicht von 0,48 bis 0,50 g/cm³, verglichen mit 0,40 bis 0,44 in Beispiel 1 und 0,46 bis 0,48 in den Beispielen 2 und 3.

Die entstehenden Körnchen sind hart, sehr adsorptionsfähig, besitzen einen niedrigen Aschegehalt und sind in jeder Hinsichtlich vergleichbar mit den Qualitäten einer körnigen Aktivkohle, die bevorzugt für die Wasser- und Abwasserbehandlung und für andere Anwendungen verwendet wird. Es ist besonders bemerkenswert, daß, verglichen mit Beispiel 1, in dem keine Säure und keine Verkohlung verwendet wurde, die Gesamtausbeute wesentlich verbessert wird, wenn die Kohle mit verdünnter, wäßriger Säurelösung und anschließend mit Pech vermischt wird, und zwar ohne Verkohlen, wobei man gleichzeitig ein Produkt erhält, das hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften, der Dichte und der Abriebsbeständigkeit überlegen ist. Verglichen mit dem H₂SO₄-Säureverfahren von Beispiel 2, bei dem kein Pech verwendet wird, erhält man eine geringe Zunahme in der niedrig-molekularen Adsorption (Jodzahl) und eine wesentliche Zunahme in der Adsorptionskapazität (Oberfläche), der Abriebsbeständigkeit und dem Schüttgewicht. Verglichen mit dem H₃PO₄-Säureverfahren von Beispiel 3, bei dem kein Pech verwendet wird, erhält man eine geringe Erhöhung in der Adsorption (Oberfläche und Jodzahl) und im Schüttgewicht und eine wesentliche Erhöhung in der Abriebsbeständigkeit.

Beispiel 5

Verwendung von mit verdünnter H₃PO₄ behandelter Braunkohle (mit Pech) bei der Herstellung granularer Aktivkohle

Das gleiche Verfahren, wie es in Beispiel 4 beschrieben wurde, wird verwendet, mit der Ausnahme, daß 75%ige konz. H_3PO_4 anstelle von H_2SO_4 verwendet wird (wobei die Säure etwa 6,5 Gew.% der Körnchen ausmacht). Das Schüttgewicht der reformierten, verdichteten Körnchen beträgt $0,64 \text{ g/cm}^3$ anstelle von $0,66$, während die deverdampften Körnchen ein Schüttgewicht von $0,62$ bis $0,62 \text{ g/cm}^3$ anstelle von $0,64$ aufweisen, und man erhält eine Ausbeute von 60 bis 65 Gew.%, bezogen auf das trockene Kohle-Pech-Gemisch, anstelle von 50 bis 55%.

Die Gesamtausbeute an granularer Aktivkohle in dieser am meisten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt, bezogen auf das trockene Kohle-Pech-Gemisch, im Bereich von 26 bis 32 Gew.%, verglichen mit 15 bis 20% in Beispiel 1, 20 bis 25% in Beispiel 2, 25 bis 30% in Beispiel 3 und 24 bis 28% in Beispiel 4. Die Körner besitzen eine Oberfläche von $1050 \text{ m}^2/\text{g}$, verglichen mit 600 bis 900 in Beispiel 1 und 1000 in den Beispielen 2 und 3, eine Jodzahl von 1000 bis 1050, verglichen mit 950 bis 1000 in den Beispielen 2 und 3, eine Melassezahl von etwa 225, einen Aschegehalt von 4 bis 6 Gew.%, verglichen mit 6 bis 8% in Beispiel 1, eine Abriebszahl von 70 bis 80, verglichen mit 55 bis 60 in Beispiel 1 und 70 in den Beispielen 2 und 3, und ein Schüttgewicht von $0,48$ bis $0,50 \text{ g/cm}^3$, verglichen mit $0,40$ bis $0,44$ in Beispiel 1 und $0,46$ bis $0,48$ in den Beispielen 2 und 3.

Die entstehenden Körner sind hart, sehr adsorptionsfähig, besitzen einen niedrigen Aschegehalt und sind in jeder Hinsicht vergleichbar mit den Qualitäten von Kohle, die für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und bei anderen Anwendungen bevorzugt ist. Es ist besonders bemerkenswert, daß die Gesamtausbeute wesentlich verbessert wird, nicht nur im Hinblick auf Beispiel 1, sondern ebenfalls auf die Beispiele 2, 3 und 4, mit einer wesentlichen Erhöhung in der Adsorption, der Reinheit, der Abriebsbeständigkeit und der Dich-

te, verglichen mit Beispiel 1. Ähnlich beobachtet man eine wesentliche Erhöhung in der Abriebsbeständigkeit, verglichen mit den Beispielen 2 und 3, und eine wesentliche Erhöhung in der Dichte und der Adsorption, verglichen mit Beispiel 2.

Diese verbesserte Ausbeute an harter, dichter, adsorptionsfähiger, granularer Aktivkohle, die man erhält, indem man Braunkohle mit einer verdünnten, wäßrigen Lösung aus H_3PO_4 behandelt, ist vollkommen unerwartet. Man nimmt an, daß diese verbesserte Ausbeute vergleichbar mit der ist, die man aus höherwertiger, bituminöser Kohle, dem traditionell verwendeten Rohmaterial, erhält. Besonders wichtig ist, daß ein solches unerwartetes Ergebnis trotz des Verzichts auf die Verkohlungsstufe erhalten wird, von der man angenommen hat, daß sie bei der Verwendung bituminöser Kohle erforderlich ist.

In den nächsten beiden Beispielen wird ein Versuch erläutert, der durchgeführt wurde, um festzustellen, was geschieht, wenn bituminöse Kohle nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erstens ohne Behandlung mit verdünnter Säure (Beispiel 6) und zweitens mit verdünnter Säure-Behandlung (Beispiel 7) behandelt wird.

Beispiel 6

Verwendung bituminöser Kohle und Pech zur Herstellung körniger Aktivkohle

Das Ausgangsmaterial ist ein Ansatz aus bituminöser Kohle aus dem Osten mit der folgenden Analyse, ausgedrückt durch das Gewicht:

Ungefähre Analyse			Endanalyse		
	wie erhal- ten	trocken		wie erhal- ten	trocken
% Feuchtigkeit	2,04	-	% Feuch- tigkeit	2,04	-
% Asche	1,20	1,26	% Kohlen- stoff	82,30	84,00
% flüchtiges Material	33,10	33,80	% H	5,20	5,29
% gebundener Kohlenstoff	63,60	64,90	% N ₂	1,30	1,33
BTU/lb.	14 571	14 874	% S	0,34	0,35
			% Asche	1,23	1,26

Diese Analysen sind im allgemeinen für bituminöse Kohlen aus dem Osten typisch. Diese Kohlen zeigen ebenfalls eine hohe Verkokung und einen niedrigen Aschegehalt. Die getrocknete Kohle wird unter Bildung von 8 x 30 Mesh Körnern zerkleinert, die mit Nr. 125 Kohleteerpech des in den Beispielen 4 und 5 beschriebenen Typs vermischt werden, und zwar in einem Verhältnis von 90 g Kohlekörner und 10 g Pech (10 Gew.Teile/100 Gew.Teile).

Das Gemisch wird zu einem sehr feinen Pulver so vermahlen, daß 65% des Pulvers durch ein 325 Mesh Sieb hindurchgehen. Das gemahlene Pulver wird zu Pellets mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2") und einer Höhe von 1,27 cm unter einem Druck von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000-80 000 psi) komprimiert. Die Pellets besitzen eine Schüttdichte von 1,18 g/cm³ und sie werden unter Bildung von 6 x 20 Mesh Körnern mit einem Schüttgewicht von 0,65 g/cm³ granuliert.

600 g der Körner werden in einen zylindrischen Ofen gegeben und dem Verkohlungsverfahren, wie es im wesentlichen in Beispiel 1 beschrieben wurde, unterworfen. In diesem Fall besteht die Verkokung jedoch darin, daß man die Körnchen von Zimmertemperatur auf 250° bei 100°C/h erhitzt und 2 h bei dieser Temperatur hält. Eine Atmosphäre aus 0,5 standard

cubic feet/h bei 1 at und Zimmertemperatur (SCFH) von N_2 und 0,5 SCFH Luft wird in den Ofen geleitet, während der zylindrische Behälter mit 1 bis 4 U/min rotiert wird.

Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, daß die Erwärmungsrate, Atmosphäre (insbesondere die Menge an vorhandenem Sauerstoff), die Temperatur und die Zeit bei der Temperatur kritische Variable sind, die einen wichtigen Einfluß darauf besitzen, ob die Körnchen für die weitere Behandlung zur Herstellung harter, granulierter Aktivkohle geeignet sind. Beispielsweise führt eine zu kurze Zeit (weniger als 1/2 h) bei der Temperatur oder eine zu niedrige Temperatur (unter $200^{\circ}C$) im allgemeinen zu Schwierigkeiten bei der weiteren Verarbeitung der Körner. Ohne vorherige Verkohlung während der Verdampfungsstufe schmelzen die Körnchen zusammen und sind für die weitere Aktivierung ungeeignet, und man erhält bei der granulierten Aktivkohle auch nicht die gewünschten Eigenschaften.

Wird, wie oben beschrieben, auf geeignete Weise verkohlt, so beträgt die Ausbeute der Körnchen 69 Gew.%, bezogen auf das trockene Kohle-Pech-Gemisch, und diese besitzen ein Schüttgewicht von $0,62 \text{ g/cm}^3$.

Die verkohlten Körnchen werden dann auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, deverdampft und aktiviert.

Gegen Ende des Verfahrens wird harte, körnige Aktivkohle mit einer Gesamtausbeute von 34,0 Gew.%, bezogen auf das trockene Kohle-Pech-Gemisch, erhalten. Die Körnchen besitzen ein Schüttgewicht von $0,50 \text{ g/cm}^3$, eine Jodzahl von 1080, eine Oberfläche von 1040, einen Aschegehalt von 2,2 Gew.% und eine Abriebszahl von 80.

Die entstehenden Körnchen sind hart, stark adsorbierend, weisen einen niedrigen Aschegehalt auf und sind in jeder Hinsicht gut vergleichbar mit den Qualitäten von Kohlenstoff, der für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und bei anderen Verwendungen bevorzugt ist. Es ist besonders bemerkenswert, daß die harte, körnige Aktivkohle nicht aus dieser bituminösen Kohle hergestellt werden kann, ohne daß die Körnchen vor der Verdampfungsstufe und Aktivierung einer Verkohlungsstufe, wie oben beschrieben, unterworfen werden. Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurden die Körnchen ohne Verkohlungsstufe deverdampft, und man erhielt eine geschmolzene Masse (anstelle von Körnchen), die für die Aktivierung ungeeignet ist, was anzeigt, daß die Verkohlungsstufe wichtig und erforderlich ist.

Beispiel 7

Verwendung von mit verdünnter H_3PO_4 behandelter, bituminöser Kohle und Pech zur Herstellung körniger Aktivkohle

Das gleiche Verfahren, wie in Beispiel 6 beschrieben, wird bis zur ersten Granulierstufe durchgeführt. An dieser Stelle werden 300 g der Kohlekörnchen in einen 4 l Kessel gegeben. Eine verdünnte, wäßrige Säurelösung, die 150 g 75%ige konz. H_3PO_4 und 2850 g Wasser enthält, wird zu den Körnchen (etwa 6,5 Gew.%) gegeben. Das Gemisch wird auf $80^\circ C$ erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten, während die Körnchen kontinuierlich gerührt werden. Der Inhalt wird abgekühlt, die Säurelösung wird abdekantiert und die Kohle wird gut so gewaschen, daß das Waschwasser der Körnchen einen pH-Wert von 6 bis 7 aufweist.

Die ausgelaugte Kohle wird gut getrocknet und dann einheitlich mit dem Kohleteerpech von Beispiel 4 in den gleichen Verhältnissen von 90 b Kohle und 10 g Pech vermischt. Das Gemisch wird so vermahlen, daß 65 Gew.% -325 Mesh Pulver sind, und in Pellets mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2") und

einer Höhe von 1,27 cm unter Verwendung eines Drucks von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000-80 000) komprimiert. Die Schüttdichte der Pellets liegt im Bereich von 1,1 bis 1,2 g/cm³, und sie werden erneut granuliert unter Bildung von 6 x 20 Mesh Körnchen mit einem Schüttgewicht zu diesem Zeitpunkt von 0,64 g/cm³.

Die reformierten Körnchen werden in einen zylindrischen Ofen gegeben und der in Beispiel 6 beschriebenen Verkohlungsstufe unterworfen, wobei man eine Ausbeute von 71 Gew.% und ein Schüttgewicht von 0,63 g/cm³ erhält. Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, daß selbst bei der mit Säure behandelten, bituminösen Kohle die Verkohlungsstufe als Vorbehandlungsstufe erforderlich ist, um geeignete, körnige Aktivkohle zu erhalten.

Die verkohlten Körnchen werden auf gleiche Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, einer Verdampfungsbehandlung unterworfen und aktiviert.

Gegen Ende der Aktivierungsstufe wird harte, körnige Aktivkohle erhalten mit einer Gesamtausbeute von 35 Gew.%, bezogen auf das Gemisch aus trockener Kohle und Pech. Die Körner besitzen ein Schüttgewicht von 0,50 g/cm³, eine Oberfläche von 1000 m²/g, eine Jodzahl von 1050, einen Aschegehalt von 2,4 Gew.% und eine Abriebszahl von 82.

Die Körner sind somit hart, sehr adsorptionsfähig, weisen einen niedrigen Aschegehalt auf und sind in jeder Hinsicht vergleichbar mit den Qualitäten von Kohlenstoff, der für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und bei anderen Anwendungen geeignet ist. Gleichzeitig ist es besonders bemerkenswert, daß harte, granuliert Aktivkohle nicht aus dieser bituminösen Kohle hergestellt werden konnte, ohne daß man die Körnchen der oben beschriebenen Verkohlungsstufe unterwirft, selbst wenn die Kohle mit verdünnter Säure behandelt

wurde. In dieser Hinsicht ist das Ergebnis sehr unähnlich dem von Braunkohle, wo die Säurebehandlung die Eliminierung der Verkohlungsstufe ermöglicht, während man trotzdem ein annehmbares Produkt erhält.

Ein weiteres, wichtiges und bemerkenswertes Merkmal ist das, daß die Säurebehandlung der bituminösen Kohle mit verdünnter H_3PO_4 die Ausbeute nicht wesentlich ändert (von 34 bis 35%). Im Gegenteil ist dieses Ergebnis sehr unähnlich dem für die Braunkohle der Beispiele 2 bis 5, wo die Behandlung der Kohle mit verdünnter anorganischer Säure zu einer im wesentlichen verbesserten Ausbeute von 15 bis 20% in Beispiel 1, insbesondere zu 26 bis 32% in Beispiel 5 (H_3PO_4), führt, eine Ausbeute, die sich den Ausbeuten von 34 bis 35% dieser letzten zwei Beispiele nähert. Diese beiden Ergebnisse sind in der Tat einzigartig und unerwartet bei der Handhabung der Braunkohle.

Das nächste Beispiel stellt einen Versuch dar, das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren mit verdünnter Säure auf Lignit anzuwenden, der in seiner Qualität unter subbituminöser Kohle liegt, aber der zwischen und normalerweise etwas über Braunkohle eingeordnet wird.

Beispiel 8

Verwendung von mit verdünnter H_3PO_4 behandelter Lignitkohle (mit Pech) zur Herstellung granularer Aktivkohle

Das in diesem Beispiel verwendete Ausgangsmaterial ist ein Ansatz aus Lignitkohle mit den folgenden Analysen, ausgedrückt durch das Gewicht.

<u>Ungefähre Analyse</u>			<u>Endanalyse</u>		
	<u>wie erhal-</u> <u>ten</u>	<u>trocken</u>		<u>wie erhal-</u> <u>ten</u>	<u>trocken</u>
% Feuchtigkeit	30,3	-	% Feuch-	30,30	-
			tigkeit		
% Asche	9,9	14,2	% Kohlenst.	41,50	59,5
% flüchtiges Ma-	50,0	71,7	% H	3,15	4,5
terial			% N ₂	3,50	5,0
% gebundener	9,8	14,0	% S	0,73	2,4
Kohlenstoff			% Asche	9,90	14,2

Diese Analysen sind allgemein typisch für Kohlen des Li-gnitytyps, und diese Kohlen besitzen im allgemeinen einen hohen Aschegehalt, verglichen mit anderen Kohlen. Die Kohle wird so, wie sie erhalten wird, zu 8 x 30 Mesh Körnchen zerkleinert, und 300 g dieser Körnchen werden in einen 4 l Kessel gegeben, und 150 cm³ konz. H₃PO₄ (75%ig) und 2850 cm³ Wasser werden zugesetzt (6,5 Gew.% Säure). Die Körner und die Säurelösung werden auf 80°C erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten, während die Körner kontinuierlich gerührt werden. Der Inhalt kann abkühlen, die Lösung wird abdekantiert und die Körner werden gut gespült, so daß das Waschwasser der Körner einen pH-Wert von 6 bis 7 aufweist. Die Körner werden gut getrocknet und in einem Verhältnis von 10 Teile/100 Kohleteerpech des in den Beispielen 3 und 4 beschriebenen Typs vermischt.

Dieses Gemisch wird gut gemahlen, so daß mehr als 65% des Pulvermaterials durch ein 325 Mesh Sieb hindurchgehen, bevorzugt 75 bis 85% -325 Mesh sind. Das Pulver wird zu zylindrischen Pellets mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2") und einer Höhe von 1,27 cm unter Verwendung eines Drucks von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000-80 000 psi) verpreßt. Das Schüttgewicht der Pellets liegt im Bereich von 1,1 bis 1,2 g/cm³. Die Pellets werden unter Bildung von 6 x 20 Mesh Körnern mit einem Schüttgewicht von 0,64 bis 0,66 g/cm³ granuliert. Die Körnchen werden in einen zylindrischen Ofen gegeben und, wie

in Beispiel 1 beschrieben, einer Verdampfungsbehandlung unterworfen. Zwei Ansätze der Körner mit identischer Vorbehandlung werden einer Verdampfungsbehandlung unterworfen, einer mit einer Verkohlungsstufe, wie in Beispiel 1 beschrieben, der andere ohne Verkohlungsstufe, wie in den Beispielen 2 bis 5 beschrieben. Die beiden Ansätze sind hinsichtlich der Gesamtausbeuten und der Aktivität ähnlich, was anzeigt, daß die Verkohlungsstufe keine notwendige Forderung für diese Art von Kohle ist.

Die der Verdampfungsbehandlung unterworfenen Körner werden dann wie in den Beispielen 1 bis 5 beschrieben, aktiviert. Die Körner besitzen ein sehr niedriges Schüttgewicht von $0,30 \text{ g/cm}^3$, eine Oberfläche von 850, eine Jodzahl von 700 bis 900, einen Aschegehalt von 11,5 Gew.% und eine Abriebszahl von 30. Wiederholte Versuche für die Optimierung der Eigenschaften ergaben, daß sie eine gewisse Verbesserung zeigten, nicht die gewünschte, erforderliche Dichte von $0,48 \text{ g/cm}^3$ oder mehr und die Abriebszahl von 70 oder mehr. Eine annehmbare, körnige Aktivkohle, die hart und für die Verwendung in Wasser- und Abwasserbehandlungen und bei anderen Anwendungen geeignet ist, konnte bei den zuvor erwähnten Bedingungen nicht aus Lignitkohle hergestellt werden.

Somit ist aus diesem und den vorhergehenden Beispielen ersichtlich, daß

(A) die Behandlung einer bituminösen Kohle mit einer verdünnten, wäßrigen Säurelösung die Verarbeitbarkeit der Kohle in harten, körnigen Kohlenstoff oder die gegebene Ausbeute an dem Kohlenstoff aus der Kohle nicht materiell beeinflußt und daß die Behandlungsstufe mit verdünnter Säure die Notwendigkeit einer Verkohlungsstufe nicht eliminiert;

(B) die Behandlung einer Lignitkohle in verdünnter, wäßriger Säurelösung ergibt keine annehmbare, körnige Aktivkohle, da der Kohlenstoff aus Lignit zu leicht und zu weich ist;

(C) Überraschend konnte gezeigt werden, daß bei den bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsformen harte, körnige Aktivkohle, die für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und bei anderen Anwendungen geeignet ist, aus Braunkohle zum ersten Mal hergestellt werden kann, vorausgesetzt, daß die Kohle einer Behandlung mit verdünnter, wäßriger Säurelösung unterworfen wird (da sehr harte, granuliert Aktivkohle nicht aus nichtbehandelter Braunkohle hergestellt werden kann) und daß diese Behandlung zu einem unerwarteten und somit sehr erfinderischen Ergebnis führt, nämlich einem hohen Prozentgehalt bei der Ausbeute an granularer Aktivkohle aus Braunkohle, wobei die Ausbeute gut vergleichbar ist mit der aus bituminöser Kohle, insbesondere wenn man das Beispiel 5 mit den Beispielen 6 und 7 vergleicht;

(D) ein weiteres, vollständig unerwartetes Ergebnis bei der Behandlung der Braunkohle mit verdünnter, wäßriger Säurelösung ist das, daß gefunden wurde, daß die Verkohlungsstufe für die behandelte und nichtbehandelte bituminöse Kohle und für die nichtbehandelte subbituminöse oder Braunkohle eliminiert werden kann bei der Herstellung harter, dichter, adsorptionsfähiger, granularer Aktivkohlen aus so behandelter Braunkohle;

(E) zusätzlich und am überraschendsten ist das unerwartete Ergebnis bei der erfindungsgemäßen Säurebehandlung der Braunkohle, daß die Behandlung auf eine Art abläuft, die vergleichbar ist mit der für subbituminöse Kohle, wie es in der schwebenden Patentanmeldung Ser.Nr. 818 700 beschrieben wird, jedoch nicht mit der für Lignitkohle dieses Beispiels. Logischerweise würde der Fachmann eine Stufe-für-Stufe-Anwendbarkeit dieser Säurebehandlung von subbituminöser Kohle abwärts erwarten. Dies wurde jedoch aus den Versuchen bis heute noch nicht bewiesen. Somit ist die Natur der Ausgangskohle wichtig und offensichtlich ein kritischer Faktor bei der Bestimmung der Anwendbarkeit oder Nichtanwendbarkeit einer besonderen Art der Behandlung, wie die nach dem erfin-

dungsgemäßen Verfahren, und die Ergebnisse solcher Behandlungen sind auf logischer Grundlage nicht vorhersehbar.

Das nächste Beispiel ist ähnlich wie Beispiel 5, es wird jedoch die Wichtigkeit der Feinheit beim Mahlen unter Pulverisierung der behandelten Körnchen vor dem Komprimieren erläutert.

Beispiel 9

Feinheit des Pulvers bei der Verwendung von mit verdünnter H_3PO_4 behandelter Braunkohle (mit Pech) bei der Herstellung körniger Aktivkohle

Das gleiche Verfahren, wie es in Beispiel 5 beschrieben wurde und wie es unten rechts in der Zeichnung dargestellt wird, wird durchgeführt. Die behandelten Körnchen werden mit Waschwasser gewaschen, bis dieses einen pH- Wert von 6 bis 7 zeigt, und gut getrocknet, bevor sie mit 10 Gew. Teilen/100 eines Nr. 125 Kohleteerpechs vermischt werden. Dann wird das Gemisch in zwei gleiche Teile geteilt.

Der erste Teil wird zu einem feinen Pulver vermahlen, das etwa 60 bis 65% -325 Mesh ist. Das Pulver wird zu Pellets mit einer Höhe von 1,27 cm ($1/2''$) und einem Durchmesser von 1,27 cm unter einem Druck von 2810 bis 5620 kg/cm^2 (40 000 bis 80 000 psi) verdichtet, und das Schüttgewicht der Pellets liegt im Bereich von 1,1 bis 1,2 g/cm^3 . Die Pellets werden zu 6 x 20 Mesh granuliert, und die Dichte der Körner beträgt 1,0 bis 1,1 g/cm^3 . Die Körnchen werden, wie in Beispiel 5 beschrieben, deverdampft, und die Dichte der Körnchen beträgt 0,62 bis 0,64 g/cm^3 . Diese Körnchen werden, wie in den früheren Beispielen 1 und 5 beschrieben, aktiviert, und diese aktivierten Körnchen besitzen eine Dichte von 0,46 bis 0,50 g/cm^3 , eine Jodzahl von 1000 bis 1050, eine Oberfläche von 1050 m^2/g , einen Aschegehalt von 5 bis 6% und eine Abriebszahl von 60 bis 70. Diese Körnchen sind wesentlich weicher und somit nicht so

gut für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und anderen Anwendungen geeignet wegen des möglichen, übermäßigen Verlusts an Material beim Gebrauch und der Regenerierung, wenn die Körnchen nicht sehr hart sind.

Der zweite Teil wird zu einem sehr feinen Pulver so vermahlen, daß seine Teilchengröße über 65 Gew.% -325 Mesh ist, d.h. 75 bis 85% -325 Mesh sind. Das Pulver wird, wie oben beschrieben, bis zu einer Pelletdichte von 1,1 bis 1,2 g/cm³ verdichtet; die Pellets werden granuliert und besitzen eine Dichte von 0,64 bis 0,66 g/cm³. Die Körnchen werden, wie in Beispiel 5 beschrieben, einer Verdampfungsbehandlung unterworfen und beträgt 0,64 bis 0,66 g/cm³. Die Körnchen werden, wie oben beschrieben, aktiviert, und das Schüttgewicht der aktivierten Körnchen beträgt 0,48 bis 0,50 g/cm³. Die Körnchen besitzen eine Jodzahl von 1000 bis 1050, die Oberfläche beträgt 1050 m²/g, der Aschegehalt 5 bis 6% und die Abriebszahl 70 bis 80.

Da die Körnchen sonst identischen Behandlungsbedingungen in Teil 1 und Teil 2 unterworfen worden sind, nimmt man an, daß das feinere Vermahlen der behandelten Braunkohlekörnchen (75 bis 85% -325 Mesh) kompakte Körnchen und somit ein hartes, granulares Produkt ergibt. Im Gegensatz ergibt, wie in den Beispielen 6 und 7 beschrieben, das Vermahlen der bituminösen Kohle auf 65% -325 Mesh ein hartes, körniges Produkt.

Die Feinheit des Mahlguts vor der Verdichtung stellt somit eine bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform dar.

Im nächsten Beispiel wird die Verwendbarkeit von HCl als verdünnte, wäßrige Säure bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erläutert.

* die Dichte der Körner

Beispiel 10

Verwendung von mit verdünnter HCl behandelter Braunkohle
(mit und ohne Pech) zur Herstellung körniger Aktivkohle

Ein Ansatz von australischen Braunkohlebriketts, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird zerkleinert und unter Herstellung von 8 x 30 Mesh Körnern gesiebt. 300 g der Körner werden in einen 4 l Kessel gegeben, und eine verdünnte, wäßrige Säurelösung aus 300 cm³ 37,5%iger konz. HCl und 2700 cm³ Wasser wird zu den Körnern gegeben (etwa 5 Vol-% und 6,5 Gew.%) Die Körner und die Säurelösung werden auf 80°C erhitzt und 5 h bei dieser Temperatur gehalten, während die Körner kontinuierlich gerührt werden.

Der Inhalt des Kessels kann abkühlen, die Lösung wird abdekantiert und die Körner werden gut gespült, so daß das Abwasser der Körner einen pH-Wert von 6 bis 7 aufweist. Die Körner werden getrocknet, entweder (A) bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 15%, wobei sie weiter ohne ein kohlenstoffhaltiges Bindemittel, wie in den Beispielen 2 und 3, zu einem granularen Aktivkohleprodukt verarbeitet werden, oder (B) vollständig 10 Teile/100 an Pech zugegeben werden und dann, wie in den Beispielen 4 und 5 beschrieben, weitergearbeitet wird.

Die partiell getrockneten Kohlekörnchen und das gut getrocknete Kohle-Pech-Gemisch werden zu einer sehr feinen Größe vermahlen, so daß mehr als 65% des Materials durch ein 325 Mesh Sieb hindurchgehen, bevorzugt 75 bis 85% des Materials durch ein 325 Mesh Sieb hindurchgehen. Das Pulver wird zu zylindrischen Pellets mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2") und einer Höhe von 1,27 cm unter Verwendung eines Drucks von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000-80 000 psi) komprimiert. Das Schüttgewicht der Pellets liegt im Bereich von 1,1 bis 1,2 g/cm³. Diese Pellets werden erneut auf 6 x 20 Mesh granuliert und besitzen ein Schüttgewicht von

0,60 bis 0,65 g/cm³. Diese Körnchen werden ohne Verkohlung einer Verdampfungsbehandlung unterworfen und wie in den Beispielen 2 bis 5 aktiviert.

(A) Die entstehende Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle, bezogen auf trockene Kohle (pechfrei), beträgt 22 bis 26 Gew.%. Die Körnchen besitzen eine Oberfläche von 900 bis 1000 m²/g, eine Jodzahl von 900 bis 950, einen Aschegehalt von 4 bis 6 Gew.%, eine Abriebszahl von 70 und ein Schüttgewicht von 0,46 bis 0,50 g/cm³. Verglichen mit Beispiel 1 sind die Ausbeute, die Adsorption und die Abriebsbeständigkeit wesentlich erhöht. Verglichen mit den Beispielen 2 und 3 ist die Ausbeute vergleichbar mit Beispiel 2 (H₂SO₄), aber etwas geringer als bei Beispiel 3 (H₃PO₄), während die anderen Eigenschaften im allgemeinen vergleichbar sind.

(B) Die entstehende Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle, bezogen auf das Gemisch aus trockener Kohle und Pech, beträgt 24 bis 27 Gew.%. Die Körnchen besitzen eine Oberfläche von 900 bis 1000 m²/g, eine Jodzahl von 900 bis 950, einen Aschegehalt von 4 bis 6 Gew.%, eine Abriebszahl von 70 bis 8 und ein Schüttgewicht von 0,48 bis 0,50 g/cm³. Verglichen mit Beispiel 1 sind die Ausbeute, die Oberfläche, die Abriebszahl und das Schüttgewicht wesentlich erhöht und der Aschegehalt wesentlich vermindert. Verglichen mit den Beispielen 2 und 3 und dem obigen Abschnitt (A) (pechfrei) ist die Abriebsbeständigkeit wesentlich erhöht, und die Ausbeute und das Schüttgewicht sind geringfügig erhöht im Vergleich zu Beispiel 2 und (A) oben. Verglichen mit den Beispielen 4 und 5 liegt die Ausbeute etwas niedriger als bei Beispiel 4 (H₂SO₄ mit Pech) und beachtlich niedriger als bei Beispiel 5 (H₃PO₄ mit Pech).

Jedoch ergibt in beiden Fällen (A) und (B) oben, verglichen mit Beispiel 1, die Behandlung der Braunkohle mit einer verdünnten, wäßrigen Lösung aus HCl eine höhere Ausbeute

und eine verbesserte Adsorption, eine höhere Abriebsbeständigkeit und eine höhere Reinheit, was bewirkt, daß dieses erfindungsgemäße Produkt für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und bei anderen Anwendungen geeignet ist, während gleichzeitig die Notwendigkeit der Verkohlungsstufe eliminiert wird.

In dem nächsten und letzten Beispiel wird der günstige Einfluß der Behandlung mit verdünnter Säure bei der Umwandlung von flüchtigem, Kohlenstoff enthaltendem Material in Braunkohle zu einem nichtflüchtigen oder vernetzten Zustand erläutert.

Beispiel 11

Günstiger Einfluß der Behandlung mit verdünnter Säure auf Braunkohle bei der Herstellung granularer Aktivkohle

Vor und nach der Säurebehandlung werden im wesentlichen entsprechend Beispiel 5 ungefähre Analysen der Braunkohlekörner erhalten, um die ungefähre Analyse des im folgenden beschriebenen Ansatzes aus australischen Braunkohlekörnern mit der in diesem Beispiel verwendeten Ausgangskohlekörner zu vergleichen. Der einzige, wesentliche Unterschied von dem Verfahren des Beispiels ist der, daß das Verhältnis der Lösung zu Kohle etwa 4/1 anstelle von etwa 10/1 beträgt, wobei das Erhitzen zwischen 80 und 90°C während etwa 1 h anstelle eines 5stündigen Erhitzens bei 80°C erfolgt. In jedem Fall werden die ungefähren, folgenden Analyse vor bzw. nach der Behandlung mit verdünnter Säure erhalten, wobei die letzteren Analysen nach dem Auswaschen der Säure und den Trocknungsstufen durchgeführt wurden, wobei das Trocknen bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt erfolgte, der in der Tabelle unter den Spalten "wie erhalten" aufgeführt wird. Die "trocken"-Werte werden aus den "wie erhalten"-Werten berechnet, um eine einheitliche, feuchtigkeitsfreie Grundlage für den Vergleich zu erhalten.

Tabelle der ungefähren Analysen in Gew.%

<u>wie erhalten</u>	<u>Ausgangskohle</u>	<u>H₃PO₄-Säurebehandlung</u>
Feuchtigkeit	10,68	5,65
flüchtiges Material	45,42	43,15
Asche	0,94	2,16
gebundener Kohlenstoff	42,96	49,09
<u>trocken</u>		
flüchtiges Material	50,85	45,73
Asche	1,05	2,29
gebundener Kohlenstoff	48,09	51,97

Aus der obigen Tabelle folgt, daß selbst auf einer Grundlage "wie erhalten" die Säurebehandlung eine wesentliche Erhöhung im gebundenen Kohlenstoffgehalt ermöglicht, und daß auf feuchtigkeitsfreier oder "trocken"-Basis, die die einzige einheitliche Basis für einen Vergleich ist, eine solche Säurebehandlung nicht nur eine wesentliche Erhöhung im gebundenen Kohlenstoffgehalt, sondern auch eine wesentliche Abnahme in dem Gehalt an flüchtigem Material ergibt, was anzeigt, daß eine wesentliche Umwandlung der flüchtigen, Kohlenstoff enthaltenden Komponenten in einen nichtflüchtigen, gebundenen Kohlenstoffzustand erfolgte. Aus der obigen Tabelle folgt weiterhin, daß auf solcher "trocken"-Basis keine wesentliche Verringerung im Aschegehalt wegen der Behandlung mit verdünnter Säure auftritt, und daß eine solche Behandlung tatsächlich eine geringe Erhöhung im Aschegehalt ergibt, was die Folge der Variabilität der Materialien und der Testverfahren sein könnte.

Zusammenfassend ist eine solche Säurebehandlung wesentlich, um das "Alter" der Braunkohle durch eine chemische Reaktion zu erhöhen, die die harzförmigen und andere kohlenstoffhaltige Komponenten (z.B. Kohleteere) aus einem flüchtigen in einen nichtflüchtigen Zustand überführt, was auch als Ver-

netzen bezeichnet wird. Aus Gründen dieser Umwandlung während der Verdampfung wird ein vernetzter Kohlenstoffrest gebildet, der für die Herstellung von Aktivkohle gut geeignet ist, und dies ergibt den doppelt unerwarteten Vorteil einer höheren Ausbeute und Aktivität. Dies ist aus den zuvor angegebenen Vergleichen der Ergebnisse offensichtlich, die man bei den erfindungsgemäßen Beispielen 2 bis 5 und 10 erhält, mit den Ergebnissen des Beispiels 1 (keine Säurebehandlung). Aus der Tabelle ist weiterhin offensichtlich, daß die erfindungsgemäße Behandlung mit verdünnter Säure keine Verringerung im Aschegehalt mit sich bringt.

Ende der Beschreibung.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von harter, granularer Aktivkohle, die für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und für andere Anwendungen geeignet ist, gekennzeichnet dadurch, daß man Körner aus Braunkohle herstellt; die Körner mit einer verdünnten, wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure zur Verringerung des Gehaltes an flüchtigem Material und zur Erhöhung des gebundenen Kohlenstoffgehalts behandelt, indem man die Körner mit der Säure vermischt, die Säure herauswäscht und die Körner mindestens teilweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt unter etwa 25 Gew.-% trocknet; die behandelten Körner unter Bildung eines feinen Pulvers reduziert; das Pulver unter Bildung von Formkörpern verformt; die Formkörper zur Reformierung von Körnchen verkleinert bzw. reduziert; die reformierten Körnchen ohne Verkohlen durch direktes Erhitzen auf eine und bei einer Temperatur, die höher ist als die Verkohlungs-temperatur in sauerstofffreier Atmosphäre einer Verdampfungsbehandlung unterwirft und die so behandelten Körnchen durch Erhitzen auf eine und bei einer Temperatur, die höher ist als die Verdampfungs-temperatur, in einer ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthaltenden Atmosphäre aktiviert.

2. Harte, granulare Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren von Punkt 1 erhalten worden ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohle einen Aschegehalt nicht über etwa 5 Gew.-%, auf Trockenbasis, aufweist.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohle einen Aschegehalt unter etwa 5 Gew.-%, auf Trockenbasis, aufweist.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Herstellung der Körnchen die Kohle durch Extraktion des Eisenmaterials vorbehandelt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß vor der Herstellung der Körnchen die Kohle durch Reduktion der Kohle unter Bildung gröberer Teilchen vorbehandelt wird, aus denen das Eisenmaterials extrahiert wird, gefolgt von einer weiteren Verkleinerung der extrahierten, groben Teilchen unter Bildung feiner Teilchen, die teilweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.-% getrocknet werden, gefolgt von Komprimieren der teilweise getrockneten, feinen Teilchen unter einem Druck von nicht unter etwa 352 kg/cm^2 (5000 psi) unter Bildung von Briketts, aus denen die Körnchen gebildet werden.

7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens einer der Stoffe, die Kohle oder die Körnchen, einen Feuchtigkeitsgehalt nicht über etwa 25 Gew.% vor der Behandlung der Körnchen aufweist.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens einer der Stoffe, die Kohle oder die Körnchen, einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.% vor der Behandlung der Körnchen aufweist.
9. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Säure H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl oder Gemische davon verwendet, und daß die Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle nicht unter etwa 20 Gew.%, auf Trockenbasis, liegt.
10. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Säure H_3PO_4 verwendet, und daß die Gesamtausbeute nicht unter etwa 25 Gew.%, auf Trockenbasis, liegt.
11. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Säurekonzentration zwischen etwa 1 und etwa 10 Gew.% liegt.
12. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in dem Pulver mehr als etwa 65 % - 325 mesh sind (325 mesh = Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm).
13. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver unter Bildung von Formkörpern bei einem Druck nicht unter etwa 2810 kg/cm^2 (40 000 psi) verpreßt wird.

14. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß während der Verdampfungsbehandlung die Erwärmungsrate etwa 50 bis etwa 300 °/h beträgt, die Temperatur bei etwa 400 bis etwa 600 °C liegt und die Zeit etwa 1/2 h bis etwa 3 h beträgt.
15. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß während der Aktivierung die Erwärmungsrate etwa 100 bis etwa 1000 °C/h beträgt, die Temperatur bei etwa 600 bis etwa 1000 °C liegt und die Zeit etwa 1 bis etwa 6 h beträgt.
16. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Körnchen nach dem Waschen zur Entfernung der Säure gut getrocknet und anschließend mit etwa 5 bis etwa 15 Gew.% eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, vermischt werden.
17. Harte, granulare Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren von Punkt 16 hergestellt worden ist und eine Abriebszahl nicht unter etwa 70 aufweist.
18. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß man als Säure H_3PO_4 verwendet, und daß die Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle nicht unter etwa 26 Gew.%, bezogen auf das trockene Kohlebindemittel, liegt.
19. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß mehr als etwa 65 % des Pulvers - 325 mesh (Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm) sind, und daß es unter Bildung von Formkörpern unter einem Druck von

nicht unter etwa 2810 kg/cm^2 (40 000 psi) komprimiert wird, unter Bildung von harter, körniger Aktivkohle mit einer Abriebszahl nicht unter etwa 70.

20. Harte, granulare Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren von Punkt 19 hergestellt worden ist und eine Abriebszahl nicht unter etwa 70 aufweist.
21. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Körner nach dem Waschen zur Entfernung der Säure teilweise auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.% ohne die Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, getrocknet werden.
22. Harte, granulare Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren von Punkt 21 erhalten worden ist und eine Abriebszahl nicht unter etwa 70 aufweist.
23. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß man als Säure H_3PO_4 verwendet, und daß die Gesamtausbeute an granularer Aktivkohle nicht unter etwa 25 Gew.%, bezogen auf Trockenkohlebasis, liegt.

24. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß mehr als etwa 65 % des Pulvers - 325 mesh (Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm) sind und unter Bildung von Formkörpern bei einem Druck nicht unter etwa 2810 kg/cm^2 (40 000 psi) komprimiert werden, wobei man harte, granulare Aktivkohle mit einer Abriebszahl nicht unter etwa 70 erhält.
25. Harte, granulare Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren von Punkt 24 hergestellt worden ist und eine Abriebszahl nicht unter etwa 70 aufweist.

Hierzu / Seite Zeichnung

