



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

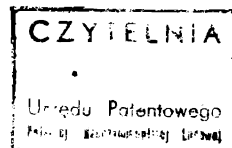
Zgłoszono: 01.12.78 (P. 211405)

Pierwszeństwo: 02.12.77 Stany Zjedno-  
czone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 27.08.79

Opis patentowy opublikowano: 10.02.1984

Int. Cl.<sup>8</sup> C01B 31/12



Twórca wynalazku: Hari N. Murty

Uprawniony z patentu: The Carborundum Company, Niagara Falls  
(Stany Zjednoczone Ameryki)

### Sposób wytwarzania granulowanego węgla aktywnego z węgla brunatnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania granulowanego węgla aktywnego z węgla brunatnego poddanego obróbce rozcieńczonym nieorganicznym kwasem oraz nowy, ulepszony granulowany węgiel aktywny otrzymywany tym sposobem, mający właściwości czyniące go użytecznym w obróbce wody i ścieków oraz w innych zastosowaniach.

Użyte w opisie terminy mają następujące znaczenia: liczba ścierania jest miarą odporności granulki węgla aktywnego na degradację wywołaną ścieraniem mechanicznym. Mierzy się ją przez kontaktowanie próbki ze stalowymi kulami w panwi na maszynie, wstrząsanie zawartości w określonym czasie i oznaczenie rozkładu wielkości cząstek produktu, a stąd przeciętnej średnicy cząstek. Liczba ścierania jest pomnożoną przez 100 wartością stosunku końcowej przeciętnej średnicy cząstek do początkowej przeciętnej średnicy cząstek (oznaczonych analizą sitową).

Węgiel aktywny jest węglem „aktywowanym” przez ogrzewanie w wysokiej temperaturze, korzystnie z parą wodną lub dwutlenkiem węgla, z wytworzeniem wewnątrznie porowatej struktury cząstki.

Aktywowanie oznacza ogrzewanie węgla w wysokiej temperaturze, rzędu od około 600 do około 1000°C, w obecności gazowego czynnika aktywującego, ogólnie stosowanego w tym celu.

Izoterma adsorpcji jest graficznym przedstawie-

2

niem pojemności adsorpcyjnej adsorbentu (np. granulowanego węgla aktywnego) w funkcji stężenia lub ciśnienia czynnika adsorbowanego (np. N<sub>2</sub>) w danej temperaturze. Definiuje się ją jako stałotemperaturową zależność między ilością zaadsorbowaną na jednostkę wagi adsorbentu a stężeniem równowagowym lub ciśnieniem cząstkowym.

Ciężar nasypowy jest wagą jednostki objętości jednorodnego, granulowanego węgla aktywnego. W celu zapewnienia jednorodnego upakowania granulki w czasie pomiaru, do napełniania urządzenia pomiarowego stosuje się rynną wibrującą.

Popiół jest głównym mineralnym składnikiem węgla i smoły. Zwykle podaje się go w procentach wagowych, a oznacza przez spalenie określonej ilości próbki.

Przeciętna (średnia) średnica cząstki jest średnią ważoną średnic próbek granulowanego węgla aktywnego. Przeprowadza się analizę sitową, a przeciętną średnicę cząstki oblicza przez pomnożenie wagi każdej z frakcji przez jej przeciętną średnicę, zsumowanie iloczynów i podzielenie sumy przez łączną wagę próbki. Za przeciętną średnicę każdej frakcji przyjmuje się średnią arytmetyczną otworu sita, przez które frakcja przechodzi i otworu sita, na którym frakcja się zatrzymuje.

Węgiel brunatny jest niskogatunkowym węglem typu lignitowego, ocenianym niżej niż węgiel sub-bitumiczny, tak samo jak, a zwykle nieco niżej niż lignit. Typowo, w stanie wilgotnym, po wydo-

byciu, zawiera wilgoć w ilości ponad 40% wagowych, a jego wartość opałowa w stanie mokrym wynosi mniej niż 4600 Kcal/kg. Zwykle jest nieskonsolidowany. Patrz norma ASTM D-388-66, gdzie pod względem kaloryczności „węgiel brunatny” objęty jest pojęciem „lignit A” lub „lignit B”, patrz również norma ASTM D-388-58, wcześniejsza, gdzie „węgiel brunatny” jest odróżniony od lignitu i szacowany niżej niż lignit, z powodu zwykle luźnej konsystencji.

Zwęglanie oznacza ogrzewanie węgla w niskiej temperaturze, rzędu od około 175 do około 275°C, w obecności tlenu.

Liczba koksowania jest zwykle wyrażoną w procentach ilością węgla pozostałego po odpędzeniu części lotnych lub pirolizie suchej próbki węgla lub smoły, w określonym czasie i w określonej temperaturze, przy ograniczonym dostępie tlenu. Liczba koksowania, wyrażona jako procent pozostałego węgla, jest miarą zdolności materiału do koksowania.

Odpędzenie części lotnych oznacza ogrzewanie węgla w przejściowej temperaturze, rzędu od około 400 do około 600°C, w atmosferze beztlenowej.

Granulowany węgiel aktywny jest „węglem aktywnym”, który ma wielkość cząstek, tj. „mesh” nie mniejszą niż około 40, korzystnie nie mniejszą niż około 60.

Liczba jodowa jest liczbą miligramów jodu absorbowanego przez 1 g granulowanego węgla aktywnego, przy równowagowym stężeniu jodu w przesączu 0,02 N. Oznacza się ją przez kontaktowanie próbki węgla z roztworem jodu i ekstrapolacją do 0,02 N z przyjętego nachylenia izotermy. Liczba ta może być skorelowana ze zdolnością granulowanego węgla aktywnego do absorbowania substancji o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Lignit jest niskogatunkowym węglem typu lignitowego, ocenianym niżej niż węgiel subbitumiczny, tak samo jak, a zwykle nieco wyżej niż węgiel brunatny. Typowo, w stanie wilgotnym, po wydobyciu, zawiera wilgoć w ilości ponad 20% wagowych, a jego wartość opałowa w stanie mokrym wynosi mniej niż 4600 Kcal/kg. Patrz norma ASTM-D 388-66, gdzie pod względem kaloryczności „lignit” w znaczeniu niniejszego opisu objęty jest pojęciem „lignit A” lub „lignit B”, lecz również wcześniejsza norma ASTM-D 388-58, gdzie „lignit” jest odróżniony od „węgla brunatnego”, z powodu zwykle zwartej konsystencji.

Mesh (lub wielkość mesh) jest wielkością cząstek granulek, oznaczoną za pomocą serii sit St. Zjedn. Ameryki lub serii Tylera. Zwykle termin ten odnosi się do wielkości dwóch sit w jednej z powyższych serii, między którymi zatrzymuje się główna objętość próbki. Przykładowo, „8/30 mesh” (lub „8 przez 30 mesh” lub „8 × 30 mesh”) oznacza, że 90% wagowych próbki przechodzi przez sito nr 8, a zatrzymuje się na sicie nr 30. Alternatywnie, termin ten dotyczy maksymalnej wielkości cząstek, jak w określaniu stopnia rozdrobnienia materiału proszkowego. Przykładowo, „65% wagowych proszku — 325 mesh” oznacza, że 65% wagowych danej próbki przechodzi przez sito nr 325.

Liczbę melasową oblicza się ze stosunku gęstości

optycznej przesączu roztworu melasy potraktowanego standardowym węglem aktywnym i węglem badanym. Pak jest czarnej lub ciemnej barwy lepka substancją, otrzymywaną jako pozostałość w destylacji materiałów organicznych, a zwłaszcza smół.

Proszek oznacza sproszkowany węgiel aktywny o wielkości cząstek, tj. „mesh” poniżej około 40, korzystnie poniżej 60. Im mniejsza wielkość, tym większa wartość mesh.

Powierzchnia jest powierzchnią jednostki wagowej granulowanego węgla aktywnego. Oznacza się ją z izotermy adsorpcji azotu, sposobem Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) i wyraża w m<sup>2</sup>/g.

Granulowany węgiel aktywny jest szczególnie użyteczny w obróbce wody i ścieków, nie tylko dlatego, że jest wysoce efektywny w oczyszczaniu dopływu i wycieku z układów komunalnych i przemysłowych, lecz również dlatego, że może być regenerowany dla powtórnego użycia. Jednakże dla

spełnienia tych zadań musi mieć pewne właściwości, mianowicie minimalną powierzchnię około 900 m<sup>2</sup>/g, dla odpowiedniej pojemności adsorpcyjnej, minimalną wartość liczby jodowej około 900, dla odpowiedniej adsorpcji substancji niskocząsteczkowych, minimalną wartość liczby melasowej około 200, dla odpowiedniego odbarwiania, maksymalną zawartość popiołu (wagowo) nie więcej niż około 12%, a korzystnie nie więcej niż około 8%, dla czystości, minimalną wartość liczby ścierania około 70, korzystnie nie mniej niż około 80, dla wystarczającej twardości w zachowywaniu spistości granulek w użyciu i regeneracji i minimalny ciężar nasypowy około 0,46, korzystnie około 0,48 g/cm<sup>3</sup>, dla uzyskania gęstych, ściśle upakowanych złóż i kolumn, wymaganych w obróbce wody i ścieków.

Właściwości te można uzyskać wytwarzając granulowany węgiel aktywny z węgla bitumicznych i subbitumicznych, lecz dotychczas nie był znany sposób uzyskiwania go przez obróbkę rozcieńczonym kwasem nieorganicznym węgla brunatnego, który jako materiał wyjściowy jest znacznie tańszy niż węgiel bitumiczny, a zwykle tańszy nawet od węgla subbitumicznego.

Ponadto, jak stwierdzono, przy stosowaniu węgla bitumicznego konieczne jest nie tylko domieszanie paku, lecz również zwęglanie granulowanej mieszanki przed operacjami odpędzenia składników lotnych i aktywowania. Inaczej, z powodu wysokiej tendencji do koksowania, wykazywanej przez korzystne węgle bitumiczne, w trakcie odpędzania części lotnych granulki stapiają się ze sobą i stają się nieużyteczne, ponieważ niemożliwa jest odpowiednia ich aktywacja i nadanie wyżej wzmiankowanych, pożądaných właściwości. Podobnie, pracując z różnymi węglami bitumicznymi stwierdzono, że operacja zwęglania jest konieczna, niezależnie od tego, czy granulki poddaje się czy nie poddaje obróbce rozcieńczonym wodnym roztworem nieorganicznego kwasu przed dodaniem paku i zwęglaniem. Wprawdzie, jak stwierdzono, taka obróbka kwasem ma korzystny i znaczny wpływ na: (1) co najmniej wyżej podane właściwości granulowanego węgla aktywnego wytwarzanego z niskogatunkowego węgla bitumicznego, i (2) ogólną

wydajność i właściwości granulowanego węgla aktywnego wytwarzanego z węgla subbitumicznego, jednakże ma jedynie nieznaczny wpływ lub w ogóle nie ma wpływu na wydajność granulowanego węgla aktywnego lub jego właściwości w przypadku użycia jako materiału wyjściowego wysoce koksującego, korzystnego węgla bitumicznego.

Ponadto, jak stwierdzono, granulowanego węgla aktywnego o wyżej podanych właściwościach nie można uzyskać z węgla brunatnego, jeżeli nie podda się go obróbce rozcieńczonym kwasem lub zwęglaniu, niezależnie od faktu, że taki węgiel zwykle w ogóle nie koksuje. Choć stwierdzono, że węgiel brunatny może być zwęglany przy pominięciu obróbki kwasem, z wytworzeniem granulowanego węgla aktywnego, to jednakże wydajność jest bardzo niska, a właściwości w najlepszym przypadku są gorsze od minimalnie dopuszczalnych dla granulowanego węgla aktywnego odpowiedniego do użycia w obróbce ścieków i w innych zastosowaniach. W rzeczywistości stwierdzono, że etap zwęglania, który uważano za konieczny w obróbce węgla brunatnego, może być pominięty i jeżeli zastosuje się odpowiednią obróbkę rozcieńczonym kwasem nieorganicznym, to uzyskuje się nie tylko znaczny wzrost wydajności, lecz również polepszenie pożądaných właściwości. Ponadto, jak stwierdzono, wprawdzie połączenie obróbki rozcieńczonym kwasem z dodaniem węglowego czynnika wiążącego, jak paki, prowadzi do optymalnej właściwości, jednakże węglowy czynnik wiążący można pominąć całkowicie, mimo to uzyskując znaczny wzrost wydajności i dobre właściwości produktu.

Ponadto nieoczekiwanie stwierdzono, że taka obróbka kwasem nie daje odpowiedniego granulowanego węgla aktywnego z lignitu, a w każdym razie nie z lignitu badanego.

W przeszłości czyniono pewne próby, jak przedstawione w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 049 931, wytwarzania węgla aktywnego z węgla brunatnego lub lignitu, przez dodanie do nich stężonych kwasów, lecz według wskazań powyższego opisu patentowego nie można uzyskać twardego, granulowanego, węgla aktywnego, a jedynie węgiel aktywny w postaci proszku. Późniejsza próba wytwarzania odpowiedniego do zastosowań przemysłowych węgla aktywnego z węgla niskogatunkowego, jak węgle bitumiczne, subbitumiczne i lignitowe, przez obróbkę rozcieńczonym kwasem, jest przedstawiona w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4 014 817, jednakże celem tej obróbki jest zwiększenie właściwości sorpcyjnych produktu przez usunięcie soli magnezu i wapnia, a patentowany proces wymaga cieplnego utleniania węgla po obróbce kwasem. Ciepłe utlenianie wpływa ujemnie na wydajność, a badania wykazały, że granulowany produkt wytworzony według tego opisu patentowego, choć zwarty i sorbujący, nie ma twardości wymaganej dla zachowania spójności granulek przy użyciu i regeneracji. Tak więc patentowany produkt nie jest odpowiedni do stosowania w obróbce wody i ścieków.

Inne, późniejsze próby wytwarzania węgla aktywnego z australijskiego węgla brunatnego są

przedstawione w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr. 3 998 604 i 4 039 473.

W procesie przedstawionym w pierwszym z powyższych opisów jedynie stwarza się środowisko kwaśne przy wydzielaniu piasku i glin obecnych w węglu, w celu jego odmineralizowania (tj. usunięcia popiołu). Wprawdzie w powyższym opisie krótko wspomina się o dalszej obróbce w celu wytworzenia węgla aktywnego, jednakże nie podaje się, w jaki sposób ma to być czynione i nie wspomina o jakości i typie ostatecznie otrzymanego produktu.

W drugim z opisów celem jest wytwarzanie węgla aktywnego przez przeprowadzenie węgla w węgiel potasowy, zwęglanie go i następne wytrawienie kwasem, w celu usunięcia potasu i aktywację. Choć wspomina się, że aktywowany granulowany produkt ma dużą powierzchnię, lecz nie podaje się danych dotyczących jego twardości, ciężaru właściwego i zwartości.

Tak więc żaden z tych dwóch patentów nie dotyczy sposobu wytwarzania twardego i o wysokim ciężarze właściwym granulowanego węgla aktywnego, nadającego się do użycia w obróbce wody i ścieków.

Celem niniejszego wynalazku jest (1) nowy i ulepszony sposób wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego z taniego węgla brunatnego, zastępującego droższy węgiel bitumiczny, w którym pomija się operację zwęglania, konieczną przy przerobieniu węgla bitumicznego, przy zwiększeniu ogólnej wydajności granulowanego węgla aktywnego, przez odpowiednią obróbkę węgla brunatnego rozcieńczonym wodnym roztworem nieorganicznego kwasu, z dodaniem lub bez dodania węglowego czynnika wiążącego oraz (2) nowy i lepszy twarde granulowany węgiel aktywny, otrzymany w powyższym procesie i mający wyżej wspomniane, pożyteczne właściwości adsorpcyjne (wyrażone powierzchnią i liczbą jodową), odbarwiające (wyrażone liczbą melasową), czystość (wyrażoną zawartością popiołu), twardość (wyrażoną liczbą ścierania) i ciężar właściwy (wyrażony ciężarem nasypowym), które czynią go użytecznym w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach.

Wynalazek obejmuje (1) sposób wytwarzania twardego granulowanego węgla aktywnego, nadającego się do użycia w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach, obejmujący: formowanie granulek z węgla brunatnego; obróbkę granulek rozcieńczonym wodnym roztworem nieorganicznego kwasu, w celu zmniejszenia zawartości części lotnych i przez to zwiększenia zawartości koksu, obejmującą: mieszanie granulek z kwasem, wypłukanie kwasu i wysuszenie granulek, co najmniej częściowe, do zawartości wilgoci poniżej około 25% wagowych; sproszkowanie granulek; sprasowanie proszku w kształtki; rozdrobnienie kształtek do granulek; odpędzenie z reformowanych granulek części lotnych, bez zwęglania, przez bezpośrednio ogrzewanie w temperaturze wyższej od temperatury zwęglania, w beztlenowej atmosferze; oraz aktywację pozbawionych części lotnych granulek, przez ogrzewanie w temperaturze wyższej od temperatury procesu odpędzania części lotnych, w

atmosferze zawierającej gazowy czynnik aktywny; oraz (2) twardy, granulowany węgiel aktywny, wytworzony powyższym sposobem. Kształtki mogą być różne, jak pastylki, brykiety, cienkie arkusze o karbowanym przekroju itp., z tym, że muszą być większe od granulek.

Konkretnym, podstawowym przedmiotem jest (1), taki sposób, w którym węgiel ma zawartość koksu nie większą niż około 5% wagowych, w przeliczeniu na substancję suchą, a korzystnie poniżej około 5% wagowych, w przeliczeniu na substancję suchą; przed uformowaniem granulek węgiel jest poddawany obróbce wstępnej, polegającej na ekstrakcji związków żelaza, korzystnie z grubych cząstek, uformowanych przez rozdrobnienie węgla i dalszym rozdrobnieniu grubych cząstek po ekstrakcji, z wytworzeniem produktu drobnocząsteczkowego, który suszy się częściowo, do zawartości wilgoci około 10 do 25% wagowych, a następnie sprasowuje częściowo wysuszone, drobne cząstki, pod ciśnieniem nie niższym niż około 34323 kPa, korzystnie od około 34323 do około 67318 kPa w brykiety, z których formuje się granulki; co najmniej jedno spośród węgla i granulek ma zawartość wilgoci nie wyższą niż około 25% wagowych, korzystnie około 10 do około 25% wagowych przed obróbką granulek; kwas dobiera się z grupy obejmującej  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  i ich mieszaniny, kwasem korzystnym jest  $H_3PO_4$ , a stężenie kwasu wynosi od około 1 do około 10% wagowych; poddane obróbce granulki rozdrabnia się na proszek o co najmniej 65% wagowych składnika — 325, korzystnie około 75 do około 85% wagowych składnika — 325 mesh; proszek sprasowuje lub ściska w kształtki, pod ciśnieniem nie mniejszym niż około 275761 kPa; z reformowanych granulek odpędza części lotne, przez ogrzanie do od około 400 do około 600°C, z szybkością od około 50 do około 300°C na godzinę, w ciągu od około 0,5 do około 3 godzin; a pozbawione części lotnych granulki aktywuje przez ogrzanie do od około 600 do około 1000°C, w ciągu od około 1 do około 6 godzin; w celu uzyskania ogólnej wydajności granulowanego węgla aktywnego nie mniejszej niż około 20%, korzystnie nie mniejszej niż około 26% wagowych; oraz (2) granulowany węgiel aktywny wytworzony takim sposobem, mający powierzchnię nie mniejszą niż około 900 m<sup>2</sup>/g, korzystnie nie mniejszą niż około 1000 m<sup>2</sup>/g; liczbę jodową nie mniejszą niż około 900, korzystnie nie mniejszą niż około 950; zawartość popiołu nie większą niż około 12, korzystnie nie większą niż około 8% wagowych, a jeszcze korzystniej nie większą niż około 7% wagowych; liczbę ścierania nie mniejszą niż około 70, korzystnie nie mniejszą niż około 80; ciężar nasypowy nie mniejszy niż około 0,46 g/cm<sup>3</sup>, korzystnie nie mniejszy niż około 0,48 g/cm<sup>3</sup>; i liczbę melasową nie mniejszą niż około 200.

Innym podstawowym przedmiotem wynalazku jest (1) sposób, w którym granulki po przemyciu w celu usunięcia kwasu są częściowo suszone do zawartości wilgoci około 10 do około 25% wagowych, korzystnie około 15% wagowych, bez dodania węglowego czynnika wiążącego, jak pak; a ogólna wydajność jest nie mniejsza niż około 20% wa-

gowych, w odniesieniu do suchego węgla; (2) granulowany węgiel aktywny wytworzony takim sposobem, mający powierzchnię nie mniejszą niż około 900 m<sup>2</sup>/g, liczbę jodową nie mniejszą niż około 900, zawartość popiołu nie większą niż około 7% wagowych, liczbę ścierania nie mniejszą niż około 70 i ciężar nasypowy nie mniejszy niż około 0,46 g/cm<sup>3</sup>.

Jeszcze innym przedmiotem wynalazku jest (1) bezpakowy sposób, w którym jako kwas stosuje się  $H_3PO_4$ , a ogólna wydajność wynosi nie mniej niż około 25% wagowych, w odniesieniu do suchego węgla; oraz (2) granulowany węgiel aktywny wytworzony takim sposobem, mający ciężar nasypowy nie mniejszy niż około 0,46 g/cm<sup>3</sup>.

Dalszym przedmiotem wynalazku jest (1) sposób, w którym granulki po przemyciu w celu usunięcia kwasu są suszone starannie (np. do zawartości wilgoci nie wyższej niż około 5% wagowych, korzystnie nie wyższej niż około 3% wagowych), a następnie mieszane z około 5 do około 15% wagowymi węglowym czynnikiem wiążącym, jak pak, a ogólna wydajność wynosi nie mniej niż około 25% wagowe, w odniesieniu do węgla suchego; oraz (2) granulowany węgiel aktywny wytworzony takim sposobem, mający powierzchnię nie mniejszą niż około 900 m<sup>2</sup>/g, liczbę jodową nie mniejszą niż około 900, korzystnie nie mniejszą niż około 950, zawartość popiołu nie większą niż około 6% wagowych, liczbę ścierania nie mniejszą niż około 70, korzystnie nie mniejszą niż około 80, ciężar nasypowy nie mniejszy niż około 0,48 g/cm<sup>3</sup>.

Dalszym przedmiotem wynalazku jest (1) sposób pakowy, w którym jako kwas stosuje się  $H_3PO_4$ , a ogólna wydajność jest nie mniejsza niż około 26% wagowych, w odniesieniu do mieszaniny suchego węgla i czynnika wiążącego; oraz (2) granulowany węgiel aktywny wytworzony takim sposobem, mający powierzchnię nie mniejszą niż około 1050 m<sup>2</sup>/g, liczbę jodową nie mniejszą niż około 1000, zawartość popiołu nie większą niż około 6% wagowych, liczbę ścierania nie mniejszą niż około 70, korzystnie nie mniejszą niż około 80, ciężar nasypowy nie mniejszy niż około 0,48 g/cm<sup>3</sup> i liczbę melasową nie mniejszą niż około 200.

Dalsze korzyści i zalety wynalazku wynikają z poniższego szczegółowego opisu i załączonego rysunku, przedstawiającego diagram blokowy (diagram przepływów) w sposobie według wynalazku, obejmujący poszczególne operacje i produkt końcowy.

W opisie szczegółowym przedstawiono 11 przykładów, z których przykłady I i VI—VIII dotyczą operacji związanych z wynalazkiem, a przykłady II—V i IX—XI samego wynalazku. Kolejność przykładów została dobrana tak, by przedstawić postęp eksperymentalny od przykładu I, który dotyczy próby zastosowania znanej techniki wytwarzania granulowanego węgla aktywnego z węgla bitumicznego w drodze zwęglania do węgla brunatnego; poprzez objętą wynalazkiem obróbkę kwasem z przykładów II—V; do przykładów VI i VII, porównujących wyniki otrzymane w próbach połączenia objętej wynalazkiem obróbki kwasem (przykład VII) ze znaną techniką zwęglania (przykład VI) dla wytwarzania granulowanego węgla aktywnego z

węgla bitumicznego; do przykładu VIII, który wykazuje, że obróbka rozcieńczonym kwasem, według wynalazku, nie daje dobrych wyników w przypadku lignitu i do ilustrujących sposób według wynalazku przykładów IX—XI, które wykazują znaczenie stopnia zmielenia w proszkowaniu (przykład IX), przydatność HCl (przykład X) łącznie z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (przykład IV) i H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (przykład V) oraz korzystny wpływ obróbki rozcieńczonym kwasem na zmniejszenie zawartości części lotnych i przez to zwiększenie zawartości koksu w węglu brunatnym (przykład XI).

Przykład I. Zwęglanie węgla brunatnego przy wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego

Przy wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego z węgla bitumicznego konieczne jest zwęglanie granulek przed aktywacją, jak to wynika z przykładów VI i VII. Technikę tę zastosowano do węgla brunatnego, w celu zbadania jakości otrzymanego produktu. Materiałem wyjściowym w tym przykładzie oraz w przykładach II-V, IX i X, była partia australijskiego węgla brunatnego, o następującym składzie:

Analiza techniczna	W stanie	
	wilgotnym	suchym
wilgość, %	66,0	—
części lotne, %	17,5	51,4
popiół, %	0,7	2,1
koks	15,8	46,5
wartość opałowa Kcal/kg		1669/O

Analiza elementarna	w stanie suchym
węgiel, %	67,4
wodór, %	4,7
azot, %	0,5
siarka, %	0,3
tlen, % (różnica)	27,1

Powyższe wartości, poza zawartością popiołu, są typowe dla węgla brunatnego.

Przed obróbką kwasem i jak przedstawiono na rysunku, węgiel brunatny w stanie wilgotnym, tj. w stanie, w jakim został otrzymany po wydobyciu, został poddany zgrubnemu rozdrobnieniu, przez rozkruszenie i przesianie do wielkości około 4 mesh, po czym został przepuszczony przez elektromagnes, w celu wydzielenia materiałów żelaznych. Grube cząstki dalej rozdrobniono w młynie bijakowym do cząstek wielkości około 20 mesh, a następnie wysuszono parą wodną do kontrolowanej zawartości wilgoci około 15% wagowych. Dopuszczalnym zakresem wilgoci jest od około 10 do około 25% wagowych. Częściowo wysuszone, rozdrobnione cząstki sprasowane pod ciśnieniem około 34323 do 67318 KPa w brykiety o wymiarach około 2,54×50,8 mm, które są ekonomiczne w transporcie z miejsca wydobycia do miejsca obróbki kwasem.

Takie brykiety stanowiły materiał wyjściowy w niniejszej pracy.

Należy rozumieć, że powyższe postępowanie jest procedurą korzystną, której etapem zasadniczym jest usunięcie materiału żelaznego, niezależnie od tego czy formuje się brykiety czy nie formuje się ich. Operacja ta ma na celu usunięcie możliwie jak największej ilości żelaza, tlenków żelaza lub innych związków żelaza, które nie są łatwo rozpuszczalne w stosowanym w obróbce kwasie, a nie usunięte pozostają w granulowanym węglu aktywnym jako popiół, zmniejszając jego czystość.

Ważna jest regulacja zawartości wilgoci. W stanie wydobycia zawartości wilgoci wynosi 66% wagowych, co utrudnia przerób węgla. Korzystne jest częściowe osuszenie parą wodną wyekstrahowanych drobnych cząstek do zawartości wilgoci 10 do 25%, korzystnie 15% wagowych, jak wyżej podano, co umożliwi formowanie zwartych brykietów. Formowanie brykietów nie jest absolutną koniecznością. Jak przedstawiono w lewej i prawej, górnej części rysunku, zawartość wilgoci może być regulowana, jeżeli to jest pożądane, przed lub po ekstrakcji, również w przypadku granulowania węgla bez brykietowania. Jednakże, jak przedstawiono poniżej, regulacja wilgoci w obu powyższych operacjach nie jest absolutną koniecznością.

Powracając do wariantu korzystnego, wstępnie obrobione brykiety węgla brunatnego kruszy się na bardzo rozdrobnione cząstki, tak, że więcej niż 65% wagowych materiału, korzystnie 75 do 85% wagowych, przechodzi przez sito — 325 mesh. Proszek sprasowuje się pod ciśnieniem 275761 kPa do 551523 kPa w cylindryczne pastylki o wysokości około 12,7 mm i średnicy około 12,7 mm. Ciężar nasypowy tych pastylek wynosi 1,1 do 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Pastylki granulują się do granulek wielkości 6/20 mesh i ciężarze nasypowym 0,64 do 0,68 g/cm<sup>3</sup>. W trakcie prób stwierdzono, co będzie również widoczne z przykładów II i III, że dla uzyskania twardych, zwartych granulek reformowanych (odpowiednich do dalszej obróbki prowadzącej do twardego, granulowanego węgla aktywnego) bez użycia węglowego czynnika wiążącego, jak pak smoły węglowej, ważna jest odpowiednia zawartość wilgoci brykietów węgla brunatnego i/lub uzyskanego z nich proszku. Przy zawartości wilgoci zbyt niskiej, np. poniżej około 10% wagowych lub zbyt wysokiej, np. powyżej około 25% wagowych, produkt jest mało zwarty, a więc granulki nie są twarde i mają małą gęstość.

Jak przedstawiono po prawej stronie rysunku, w przypadku wchłonięcia przez brykiety zbyt dużej ilości wilgoci, np. w wyniku opadów atmosferycznych, można je przed granulowaniem wysuszyć do odpowiedniej zawartości wilgoci, w celu ograniczenia zaklejania młyna. Jeżeli natomiast brykiety staną się za suche, to można je zwilżyć, w celu ograniczenia pylenia przy granulowaniu. Alternatywnie, granulki można wysuszyć lub zwilżyć do odpowiedniej zawartości wilgoci przed sproszkowaniem, dla ułatwienia proszkowania. Innym rozwiązaniem jest regulacja wilgoci proszku w wyżej podanym zakresie. Przy zbyt dużej lub zbyt niskiej zawartości wilgoci nie można wytworzyć twardych,

zwartych pastylek, ponieważ ulegają one rozdrobieniu przy regranulowaniu, z wytworzeniem głównie proszku, a nielicznie powstałe granulki nie są dostatecznie twarde i zwarte do tego, by mogły być dalej przetworzone w granulowany węgiel aktywny. W niniejszym przykładzie zawartość wilgoci we wstępnie obrobionych brykietach węgla brunatnego wyniosła 15% wagowych, mieszcząc się w przepisany zakres, a więc nie było konieczne ani suszenie ani nawilgacanie.

600 g reformowanych granuliek, otrzymanych wyżej opisanym sposobem, umieszcza się w cylindrycznych pojemnikach, sporządzonych z siatki o oczkach 50 mesh. Cylindryczny pojemnik montuje się na cylindrycznym wale, a całość wprowadza do cylindrycznego pieca, w którym pojemnik z granulkami powoli i jednorodnie (1 do 2 obrotów na minutę) obraca się wewnątrz pieca.

Następnie granulki poddaje się obróbce zwęglającej, przez ogrzewanie w atmosferze powietrza i azotu (zubożonej w tlen), do 200°C, z szybkością 100°C na godzinę i w ciągu godziny w tej temperaturze. W trakcie ogrzewania granulki powoli i równomiernie obraca się (1 do 8 obrotów na minutę), ekspozując je na utleniające działanie obecne O<sub>2</sub>. W trakcie eksperymentowania stwierdzono, że wyższa temperatura i/lub większa zawartość tlenu w atmosferze prowadzą do złej regulacji procesu i złej jakości produktu. Strata na wadze w etapie zwęglania wynosi 5 do 15% wagowych, w odniesieniu do węgla suchego.

Granulowany materiał poddaje się następnie procesowi odpędzenia części lotnych. Granulki wprowadza się do wyżej opisanego pieca i podgrzewa do 450°C, z szybkością 300°C na godzinę, w atmosferze pozbawionej tlenu (w tym przypadku w atmosferze złożonej z N<sub>2</sub> i lotnych składników odpędzonych z granuliek), utrzymuje w tej temperaturze w ciągu godziny, a następnie oziębia. W trakcie eksperymentowania stwierdzono, że etapy zwęglania i odpędzania części lotnych można prowadzić kolejno, bez oziębiania, z tym, że należy zmieniać skład atmosfery, tak, by w temperaturze powyżej 200°C była ona wolna od tlenu. Stwierdzono również, że obecność tlenu w wyższej temperaturze prowadzi do większych strat, mniejszej wydajności produktu i gorszej jakości produktu granulowanego.

Wydajność granuliek po odpędzeniu części lotnych wynosi około 60 do 60% wagowych, w odniesieniu do granuliek po operacji zwęglania, a ich ciężar nasypowy wynosi około 0,6 g/cm<sup>3</sup>.

Następnie pozbawione części lotnych granulki załadunkuje się do cylindrycznego pieca i poddaje aktywacji, przez podgrzanie ich do 800—900°C, w atmosferze złożonej z gazu nośnikowego — N<sub>2</sub> i pary wodnej i utrzymywanie granuliek w temperaturze aktywacji w ciągu 4 do 5 godzin. Parę wodną doprowadza się w ilości 1 do 3 g na g wsadu i godzinę.

Wydajność granulowanego węgla aktywnego w tym etapie wynosi 30 do 40% wagowych, w odniesieniu do węgla pozbawionego części lotnych. Granulowany produkt ma powierzchnię 600 do 900 m<sup>2</sup>/g, zawartość popiołu 6 do 8% wagowych, lic-

bę ścierania około 55 do 60 i ciężar nasypowy 0,40 do 0,44 g/cm<sup>3</sup>.

Ogólna wydajność, w odniesieniu do węgla suchego, wynosi 15 do 20% wagowych, a właściwości adsorpcyjne granuliek, zawartość popiołu, gęstość i twardość są gorsze od wymaganych dla granulowanego węgla aktywnego do stosowania w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach. W trakcie eksperymentowania stwierdzono, że jeżeli węgiel brunatny przerabia się jak wyżej, lecz z pominięciem etapu zwęglania, to otrzymany produkt jest miękki i ma mniejszą aktywność, co wskazuje na istotne znaczenie zwęglania węgla brunatnego (przy przerabianiu bez dodatków), mimo tego, że taki węgiel w ogóle nie koksuje.

Poniższe przykłady II-V przedstawiają korzystne wykonania sposobu według wynalazku, przedstawione schematycznie na rysunku. Tak więc z punktu widzenia metody, korzystne wykonanie sposobu według wynalazku obejmuje ogólnie etapy granulowania wstępnie obrobionych brykietów węgla brunatnego, które w stanie dostarczenia mają właściwą zawartość wilgoci, rzędu od około 10 do około 25% wagowych, korzystnie 15% wagowych lub są suszone lub nawilgacane, jak przedstawiono po prawej stronie w środkowej części rysunku, w celu regulacji zawartości wilgoci przed granulowaniem; obróbkę granuliek rozcieńczonym wodnym roztworem nieorganicznego kwasu, w celu zmniejszenia zawartości części lotnych i w ten sposób zwiększenia zawartości koksu, w skład której wchodzi: mieszanie granuliek z kwasem, wypłukanie kwasu i wysuszenie granuliek, co najmniej częściowe, do zawartości wilgoci poniżej około 25% wagowych; proszkowanie; sprasowywanie; regranulację; odpędzenie części lotnych, bez zwęglania i aktywacji; wszystko w celu wytworzenia pożądanego produktu według wynalazku — granulowanego węgla aktywnego odpowiedniego do stosowania w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach.

W zakres wynalazku wchodzi również następujące warianty sposobu. Węgiel brunatny po ekstrakcji żelaza może być bezpośrednio granulowany, z regulacją wilgoci lub bez regulacji przed i/lub po etapie ekstrakcji żelaza, jak przedstawiono w górnej prawej i lewej części rysunku. Alternatywnie, operacją regulacji wilgoci może następować po granulowaniu, jak przedstawiono w środkowej lewej części rysunku, jeżeli to jest pożądane. Taka operacja winna być przeprowadzona w przypadku, gdy granulki są zbyt mokre, dla uniknięcia użycia nadmiernej ilości rozcieńczonego wodnego roztworu kwasu dla właściwej obróbki kwasowej lecz oczywiście nie jest konieczna, gdy granulki są zbyt suche, ponieważ wprowadzenie rozcieńczonego roztworu kwasu automatycznie rozwiązuje problem. W każdym razie, choć suszenie parą wodną i brykietowanie są korzystne, w sposobie według wynalazku żadnego z powyższych wariantów, wprowadzanego oddzielnie lub łącznie z innymi, nie uważa się za konieczny lub pożądany.

Przykłady II i III przedstawiają korzystne wykonania takiej obróbki, gdzie granulki traktuje się rozcieńczonym wodnym roztworem odpowiednio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, przemywa i częściowo suszy, do

wyżej podanego jako odpowiedni zakresu wilgoci, korzystnie do około 15% wagowych  $H_2O$ , a następnie bezpośrednio proszkuje itd., bez dodawania paku, jak przedstawiono na rysunku. Przykłady IV i V przedstawiają dwa inne i korzystniejsze wykonania takiej obróbki, gdzie granulki są traktowane rozcieńczonym wodnym roztworem odpowiednio  $H_2SO_4$  i  $H_3PO_4$ , a następnie wypłukiwane z kwasu, dokładnie suszone (np. do zawartości wilgoci nie wyższej niż około 5% wagowych, korzystnie nie więcej niż około 3% wagowe) i mieszane z węglowym czynnikiem wiążącym, jak pak, przed proszkowaniem itd., jak przedstawiono w środkowej prawej części rysunku.

Przykład II. Traktowane rozcieńczonym  $H_2SO_4$  granulki węgla brunatnego (bez paku) w wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego.

Partię brykietów z australijskiego węgla brunatnego, opisanych w przykładzie I, kruszy się i przesiewa, otrzymując granulki o uziarnieniu 8/30 mesh. 300 g granulki załadowuje się do kotła o pojemności 4 litry i dodaje rozcieńczonego wodnego roztworu  $H_2SO_4$ , otrzymanego z 150 ml stężonego, 98%  $H_2SO_4$  i 2850 ml wody (około 6,5% kwas, wagowo lub 5%, objętościowo). Granulki w roztworze kwasu podgrzewa się do 80°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 5 godzin, przy ciągłym mieszaniu. W trakcie eksperymentowania stwierdzono, że wielkość granulki, temperatura obróbki (zwykle poniżej 100°C z powodu użycia rozcieńczonego wodnego roztworu kwasu), czas obróbki, stężenie kwasu i stosunek rozcieńczonego wodnego roztworu do węgla mają istotny wpływ na dalszą przetwarzalność węgla w granulowany węgiel aktywny. Tak więc dane liczbowe przedstawione w tym i dalszych przykładach są jedynie ilustratywne, a nie ograniczające.

Przykładowo, w obróbce można stosować granulki większe i mniejsze, z odpowiednimi wynikami, z tym, że czas obróbki jest dłuższy przy cząstkach większych, a krótszy przy cząstkach drobniejszych.

Jako wynik eksperymentowania stwierdzono, że korzystnym zakresem stężenia kwasu w rozcieńczonym roztworze wodnym jest od około 1 do około 10% wagowych.

Zawiesinę oziębia się, zdekantowuje roztwór, a granulki starannie płucze do pH wycieku 6 do 7. Obróbkę kończy się częściowym wysuszeniem granulki, do zawartości wilgoci około 15%, która to zawartość jest korzystna, przy dopuszczalnej od około 10 do około 25% wagowych. Przy takiej zawartości wilgoci produkt dobrze sprasowuje się w pastylki, z których otrzymuje się twarde, o wysokim ciężarze nasypowym granulki, bez użycia węglowego czynnika wiążącego.

Obrobione granulki, zawierające około 15% wagowych wilgoci, miele się na bardzo drobny proszek, składający się w ponad 65% wagowych z materiału przechodzącego przez sito 325 mesh, korzystnie 75 do 85% — 325 mesh, jak wyjaśniono w poniższym przykładzie IX. Proszek sprasowuje się w cylindryczne pastylki o średnicy 12,7 mm i wysokości 12,7 mm, pod ciśnieniem 275761 do 551523 kPa, mające ciężar nasypowy w zakresie 1,1 do 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

Pastylki regranuluje się w granulki 6/20 mesh o ciężarze nasypowym 0,62 do 0,66 g/cm<sup>3</sup>.

Reformowane granulki załadowuje się do cylindrycznego pieca i poddaje obróbce odpędzającej części lotne, jak opisano w przykładzie I, lecz z pominięciem etapu zwęglania. Odpędzenia części lotnych dokonuje się przez bezpośrednie ogrzewanie granulki do 450°C, podnosząc temperaturę z szybkością 300°C na godzinę, w atmosferze wolnej od tlenu i utrzymywanie w tej temperaturze w ciągu godziny. Etap odpędzania części lotnych można zmodyfikować, prowadząc podgrzewanie z szybkością od około 50 do około 300°C na godzinę, do końcowej temperatury od około 400 do około 600°C i utrzymując temperaturę końcową w ciągu od 0,5 do około 3 godzin, w obojętnej atmosferze.

W trakcie eksperymentowania stwierdzono, że operacja zwęglania opisana w przykładzie I nie jest konieczna dla uzyskania twardego i adsorbującego węgla aktywnego. Przerobiono dwie partie identycznego materiału, jedną ze zwęglaniem, a drugą bez. Wydajności poszczególnych etapów były różne, lecz ogólna wydajność produktu — granulowanego węgla aktywnego była w obu przypadkach taka sama, co wskazuje, że dla tego materiału etap zwęglania może być pominięty. Przepuszczalnie jest to wynikiem poddania węgla obróbce rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu.

Pozbawione części lotnych granulki o ciężarze nasypowym 0,58 g/cm<sup>3</sup> załadowuje się do cylindrycznego pieca i poddaje aktywacji, przez podgrzanie do 800—900°C w atmosferze złożonej z  $N_2$  i pary wodnej i utrzymywanie w tej temperaturze w ciągu 4 do 5 godzin. Dopływ pary wodnej do pieca nastawia się tak, by na 1 gram wsadu i godzinę dochodziła w ilości 1 do 3 g. Etap aktywacji można modyfikować, stosując szybkość podgrzewania w zakresie od około 100 do około 1000°C na godzinę, podgrzewanie do od około 600 do około 1000°C, w czasie od około godziny do około 6 godzin i atmosferę zawierającą jeden lub więcej gazowych czynników aktywiających, jak  $CO_2$ , powietrze i para wodna.

Ogólna wydajność granulowanego węgla aktywnego, w odniesieniu do węgla suchego, wynosi 20 do 25% wagowych, w porównaniu z 15 do 20% w przypadku przykładu I. Granulki mają powierzchnię około 1000 m<sup>2</sup>/g, w porównaniu z 600 do 900 w przykładzie I, liczbę jodową 950 do 1000, zawartość popiołu 4 do 6% wagowych, w porównaniu z 6 do 8% w przykładzie I, liczbę ścierania 70, w porównaniu z 55 do 60 w przykładzie I i ciężar nasypowy 0,46 do 0,48 g/cm<sup>3</sup>, w porównaniu z 0,40 do 0,44 w przykładzie I.

Otrzymane granulki są twarde, wysoce adsorpcyjne, zawierają mało popiołu i większością właściwości są porównywalne z węglem korzystnym w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach. Ponadto należy zauważyć, że obróbka rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu nie tylko umożliwia utrzymywanie odpowiedniego granulowanego węgla aktywnego z węgla brunatnego bez użycia węglowego czynnika wiążącego, jak pak smoły węglowej i z pominięciem operacji zwęglania, lecz również znacznie zwiększa wydajność i właściwości

adsorpcyjne, przy równoczesnym zmniejszeniu zawartości popiołu, w porównaniu z produktem z przykładu I. Godne odnotowania jest również to, że twarde (liczba ścierania 70) granulki aktywowanego węgla z węgla brunatnego po raz pierwszy otrzymano bez użycia węglowego czynnika wiążącego.

Przykład III. Traktowane rozcieńczonym  $H_3PO_4$  granulki węgla brunatnego (bez paku) w wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego.

Partię brykietów z australijskiego węgla brunatnego, opisanych w przykładzie I, kruszy się i przesiewa, otrzymując granulki o uziarnieniu 8/30 mesh. 300 g granulek załadowuje się do kotła o pojemności 4 litry i dodaje rozcieńczonego roztworu  $H_3PO_4$ , otrzymanego z 75%  $H_3PO_4$  i 2850 ml wody (stężenie kwasu około 6,5% wagowych). Granulki w roztworze kwasu podgrzewa się do 80°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 5 godzin, przy ciągłym mieszanii. Zawartość oziębia się, zdekantowuje roztwór, a granulki dokładnie przemywa, do uzyskania pH wody płucznej 6 do 7. Obróbkę kończy się częściowym wysuszeniem przemytych granulek do zawartości wilgoci około 15% wagowych, jak w przykładzie II.

Obrabione granulki, zawierające około 15% wagowych wilgoci, miele się na bardzo drobny proszek, składający się w ponad 65% wagowych z materiału przechodzącego przez sito 325 mesh, korzystnie 75 do 85% — 325 mesh. Proszek sprasowuje się w cylindryczne pastylki o średnicy 12,7 mm i wysokości 12,7 mm, pod ciśnieniem 275761 do 551523 kPa, mające ciężar nasypowy w zakresie 1,1 do 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Pastylki regranuluje się w granulki 6/20 mesh o ciężarze nasypowym 0,62 do 0,66 g/cm<sup>3</sup>. Reformowane granulki załadowuje się do cylindrycznego pieca i poddaje obróbce odpędzającej części lotne, jak opisano w przykładzie II. Przeprowadzanie zwęglania przed tą obróbką nie jest konieczne. Pozbawione części lotnych granulki aktywuje się w sposób opisany w przykładzie II.

Ogólna wydajność granulowanego węgla aktywnego, w odniesieniu do węgla suchego, wynosi 25 do 30% wagowych, w porównaniu z 15 do 20% w przykładzie I i 25 do 30% w przykładzie II. Granulki mają powierzchnię 1000 m<sup>2</sup>/g, wobec 600 do 900 w przypadku produktu z przykładu I, liczbę jodową 950 do 1000, zawartość popiołu 4 do 7% wagowych, w porównaniu z 6 do 8% w przykładzie I, liczbę ścierania 70, w porównaniu z 55 do 60 w przykładzie I i ciężar nasypowy 0,46 do 0,48 g/cm<sup>3</sup>, w porównaniu z 0,40 do 0,44 w przykładzie I. Wydajność jest wyższa niż w przykładzie II ( $H_2SO_4$ ).

Otrzymane granulki są twarde, wysoce adsorpcyjne, zawierają mało popiołu i większością właściwości są porównywalne z gatunkami węgla aktywnego korzystnymi w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach. Ponownie należy zauważyć, że można otrzymać odpowiedni produkt z węgla brunatnego bez użycia węglowego czynnika wiążącego i z pominięciem etapu zwęglania i że obróbka rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu znacznie zwiększa wydajność i właściwości adsorpcyjne produktu, równocześnie zmniejszając zawartość popiołu, w porównaniu z przykładem I.

$H_3PO_4$  okazuje się efektywniejszy niż  $H_2SO_4$  jako składnik wodnego roztworu kwasu w wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego. Jak wynika z dalszych danych, ilościowy wzrost wydajności zależy od warunków obróbki i innych warunków procesowych.

Przykład IV. Traktowane rozcieńczonym  $H_2SO_4$  granulki węgla brunatnego (z pakiem) w wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego.

Postępuje się jak w przykładzie II aż do etapu suszenia. Suszenie prowadzi się nie częściowo, do około 15% wilgoci, lecz do zawartości wilgoci nie więcej niż około 1 do 2% wagowych. Obróbkę kończy się, jak przedstawiono po prawej stronie rysunku, jednorodnym zmieszaniem granulek z pakiem smoły węglowej nr 125, mającym następujące właściwości: temperaturę mięknięcia 129,2°C, części nierozpuszczalne w benzenie 33,2% wagowych, części nierozpuszczalne w chinolinie 13,1% wagowych, liczba koksowania (Conradson) 61,1% wagowych, zawartość popiołu 0,17% wagowych.

Dokładnie wysuszone granulki miesza się z pakiem w stosunku 90 g węgla na 10 g paku (tj. 10 części paku na 100 części mieszaniny węgla z pakiem, wagowo). Mieszaninę miele się na proszek o ponad 65, korzystnie 65 do 85% wagowych zawartości składnika — 325 mesh, a proszek sprasowuje w tabletki o średnicy 12,7 mm i wysokości 12,7 mm, pod ciśnieniem 275761 do 551523 kPa. Ciężar nasypowy pastylek wynosi 1,1 do 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Po zgranulowaniu otrzymuje się z nich granulki 6/20 mesh o ciężarze nasypowym 0,66 g/cm<sup>3</sup>.

600 g granulek załadowuje się do cylindrycznego pojemnika i poddaje odpędzeniu części lotnych, sposobem opisanym w przykładzie II, z pominięciem etapu zwęglania. Pozbawione części lotnych granulki mają ciężar nasypowy 0,64 g/cm<sup>3</sup>. Otrzymuje się je z wydajnością 50 do 55% wagowych, w odniesieniu do suchej mieszaniny węgla z pakiem.

Pozbawione części lotnych granulki załadowuje się do cylindrycznego pieca i poddaje aktywacji sposobem według przykładu II.

Ogólna wydajność granulowanego węgla aktywnego w tym korzystniejszym wykonaniu sposobu według wynalazku wynosi, w odniesieniu do suchej mieszaniny węgla z pakiem, 24 do 28% wagowych, wobec 15 do 20% w przykładzie I i 20 do 25% w przykładzie II. Granulki mają powierzchnię 1050 m<sup>2</sup>/g, wobec 600 do 900 w przykładzie I i 1000 w przykładzie II, liczbę jodową 1000 do 1050, wobec 950 do 100 w przykładach II i III, zawartość popiołu 4 do 6% wagowych, wobec 6 do 8% w przykładzie I, liczbę ścierania 70 do 80, wobec 55 do 60 w przykładzie I i 70 w przykładach II i III, ciężar nasypowy 0,48 do 0,50 g/cm<sup>3</sup>, wobec 0,40 do 0,44 w przykładzie I i 0,46 do 0,48 w przykładach II i III.

Otrzymane granulki są twarde, wysoce adsorpcyjne, zawierają mało popiołu i są pod każdym względem porównywalne do tych gatunków granulowanego węgla aktywnego, które są korzystne w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach. Szczególnie godne podkreślenia jest to, że w porównaniu z obróbką według przykładu I,

gdzie nie stosowano kwasu i zwęglania, obróbka rozcieńczonym roztworem wodnym kwasu z następnym zmieszaniem z pakiem, z pominięciem zwęglania, znacznie zwiększa ogólną wydajność, dając produkt o lepszych właściwościach adsorpcyjnych, większym ciężarze nasywowym i większej odporności na ścieranie. W porównaniu z produktem otrzymanym w przykładzie II, gdzie zastosowano obróbkę  $H_2SO_4$ , bez dodatku paku, notuje się niewielki wzrost absorpcji związków niskocząsteczkowych (liczby jodowej) i znaczny wzrost pojemności adsorpcyjnej (powierzchni), odporności na ścieranie i ciężaru nasywowego. W odniesieniu do procedury z przykładu III, gdzie zastosowano  $H_3PO_4$  i nie dodano paku, notuje się nieznaczny wzrost adsorpcji (powierzchni i liczby jodowej) i ciężaru nasywowego oraz znaczny wzrost odporności na ścieranie.

Przykład V. Traktowane rozcieńczonym  $H_3PO_4$  granulki węgla brunatnego (z pakiem) w wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego.

Postępuje się jak w przykładzie IV, z tym, że zamiast  $H_2SO_4$  stosuje się 75%  $H_3PO_4$  (stężenie kwasu około 6,5% wagowych). Ciężar nasypowy reformowanych sprasowanych granulek wynosi 0,62 g/cm<sup>3</sup>, zamiast 0,64, a wydajność 60 do 65% wagowych, w odniesieniu do suchej mieszaniny węgla z pakiem, zamiast 50 do 55%.

W tym najkorzystniejszym wykonaniu sposobu według wynalazku ogólna wydajność granulowanego węgla aktywnego, w odniesieniu do suchej mieszaniny węgla z pakiem, wynosi 26 do 32% wagowe, wobec 15 do 20 w przykładzie I, 20 do 25% w przykładzie II, 25 do 30% w przykładzie III i 24 do 28% w przykładzie IV. Granulki mają powierzchnię 1050 m<sup>2</sup>/g, wobec 600 do 900 w przykładzie I, 1000 w przykładzie II i III, liczbę jodową 1000 do 1050, wobec 950 do 1000 w przykładach II i III, liczbę melasową około 225, zawartość popiołu 4 do 6% wagowych, wobec 6 do 8% w przykładzie I, liczbę ścierania 70 do 80, wobec 55 do 60 w przykładzie I i 70 w przykładach II i III i ciężar nasypowy 0,43 do 0,50 g/cm<sup>3</sup>, wobec 0,40 do 0,44 w przykładzie I, 0,46 do 0,48 w przykładzie II i III.

Otrzymane granulki są twarde, wysoce adsorpcyjne, zawierają mało popiołu i pod każdym względem są porównywalne z gatunkami węgla korzystnymi do stosowania w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach. Szczególnie godne odnotowania jest znaczne zwiększenie ogólnej wydajności, nie tylko w stosunku do przykładu I, lecz również w stosunku do przykładów II, III i IV oraz znaczny wzrost adsorpcji, czystości, odporności na ścieranie i ciężaru nasywowego w stosunku do uzyskanych w przykładzie I. Notuje się również znaczny wzrost odporności na ścieranie w stosunku do uzyskanej w przykładach II i III oraz znaczny wzrost ciężaru nasywowego i adsorpcji w stosunku do uzyskanych w przykładzie II.

Zwiększenie wydajności twardego, o wysokim ciężarze nasywowym, adsorpcyjnego, granulowanego węgla aktywnego przez potraktowanie węgla brunatnego rozcieńczonego wodnym roztworem  $H_3PO_4$  jest wynikiem nieoczekiwanym wobec stanu techniki. Zwiększona wydajność jest porównywalna do

uzyskiwanej z kosztowniejszym węglem bitumicznym, surowcem tradycyjnie korzystnym. Co ważniejsze, taki nieoczekiwany wynik uzyskuje się eliminując etap zwęglania, który jest uważany za konieczny przy stosowaniu węgla bitumicznego.

Następne dwa przykłady przedstawiają próby traktowania według wynalazku węgla bitumicznego; bez obróbki rozcieńczonym kwasem (przykład VI) i z obróbką rozcieńczonym kwasem (przykład VII).

Przykład VI. Zastosowanie węgla bitumicznego i paku do wytwarzania granulowanego węgla aktywnego.

Jako materiał wyjściowy zastosowano partię wschodniego węgla bitumicznego o następującym składzie: (w % wagowych)

Analiza techniczna	w stanie dostarczenia	suchy
wilgość	2,04	—
popiół	1,20	1,26
części lotne	33,10	33,80
koks	63,60	64,90
wartość opałowa, Kcal/kg	8105	8214

Analiza elementarna	w stanie dostarczenia	suchy
węgiel	82,30	84,00
wilgość	2,04	—
H	5,20	5,29
N <sub>2</sub>	1,30	1,33
S	0,34	0,35
popiół	1,23	1,26

Powyższy skład jest typowy dla wschodniego węgla bitumicznego. Węgłe te są wysokokoksujące i niskopopiołowe. Wyszuszony węgiel kruszy się do granulek 8/30 mesh, które miesza się z pakiem smoły węglowej nr 125, typu opisanego w przykładach IV i V, w stosunku 90 g granulek węgla na 10 g paku (10 części na 100, wagowo).

Mieszaninę miele się na bardzo drobny proszek, w 65% przechodzący przez sito 325 mesh. Zmielony proszek sprasowuje się w pastylki o średnicy 12,7 mm i wysokości 12,7 mm, pod ciśnieniem 34323 do 551523 kPa. Pastylki, o ciężarze nasywowym 1,18 g/cm<sup>3</sup> granulują się do granulek 6/20 mesh, o ciężarze nasywowym 0,65 g/cm<sup>3</sup>.

600 g granulek załadowuje się do cylindrycznego pieca i poddaje obróbce zwęglającej, zasadniczo jak opisano w przykładzie I. Jednakże w tym przypadku zwęglanie polega na ogrzewaniu granulek od temperatury pokojowej do 250°C i szybkością 100°C na godzinę i utrzymywaniu w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Do pieca doprowadza się mieszaninę gazów, w objętości 0,014 m<sup>3</sup> na godzinę pod ciśnieniem atmosferycznym w tem-

per. pokojowej  $N_2$  i  $0,014 \text{ m}^3$  na godzinę, w tych samych warunkach powietrza, obracając cylindryczny pojemnik z szybkością 1 do 4 obroty na minutę.

W trakcie eksperymentowania stwierdzono, że szybkość ogrzewania, skład atmosfery (zwłaszcza zawartość tlenu), temperatura i czas utrzymywania w temperaturze są krytycznymi zmiennymi, mającymi istotny wpływ na to, w jakim stopniu granulki będą się nadawać do dalszego przerobu w wytwarzaniu twardych granuliek węgla aktywnego. Przykładowo, czas zbyt krótki (poniżej 0,5 godziny) lub zbyt niska temperatura (poniżej  $200^\circ\text{C}$ ) ogólnie prowadzą do trudności w dalszym przerobieniu granuliek. Tak więc bez odpowiedniego zwęglania w etapie odpędzania części lotnych granulki stapiają się ze sobą i stają się nieodpowiednie do dalszej aktywacji i zyskiwania pożądanych właściwości granulowanego węgla aktywnego.

W przypadku odpowiedniego zwęglania, jak wyżej opisano, wydajność granuliek wynosi  $69\%$  wagowych, w odniesieniu do węgla suchego zmieszanego z pakiem, a ich ciężar nasypowy wynosi  $0,62 \text{ g/cm}^3$ .

Zwęglone granulki poddaje się zabiegom odpędzenia części lotnych i aktywacji, w sposób opisany w przykładzie I.

Po zakończeniu obróbki otrzymuje się twardy, granulowany węgiel aktywny z ogólną wydajnością  $34,0\%$  wagowych, w odniesieniu do suchej mieszaniny węgla z pakiem. Granulki mają ciężar nasypowy  $0,50 \text{ g/cm}^3$ , liczbę jodową 1080, powierzchnię 1040, zawartość popiołu  $2,2\%$  wagowych i liczbę ścierania 80.

Tak więc otrzymane granulki są twarde, wysoce adsorbcyjne, zawierają mało popiołu i pod każdym względem są porównywalne z gatunkami węgla korzystnymi do stosowania w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach. Jednakże szczególnie godne odnotowania jest to, że twardych granuliek węgla aktywnego nie można otrzymać bez poddania granuliek węgla bitumicznego wyżej opisanej obróbce zwęglającej przed odpędzeniem części lotnych i aktywacją. W trakcie eksperymentowania odpędzono z granuliek części lotne z pominięciem etapu zwęglania, otrzymując stopioną masę (zamiast granuliek), nie nadającą się do aktywowania. Świadczy to o potrzebie i istotnym znaczeniu etapu zwęglania.

**Przykład VII.** Węgiel bitumiczny traktowany  $H_3PO_4$  i pak w wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego

Etap granulowania prowadzi się jak w przykładzie VI.  $300 \text{ g}$  granuliek węgla załaduje się do kotła o pojemności 4 litry, po czym dodaje rozcieńczony wodny roztwór kwasu, otrzymany z  $150 \text{ g}$   $75\%$   $H_3PO_4$  i  $2850 \text{ g}$  wody (stężenie kwasu około  $6,5\%$  wagowych). Mieszaninę podgrzewa się do  $80^\circ\text{C}$  i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 5 godzin, przy mieszaniu. Zawartość oziebia się, zdekantowuje kwaśny roztwór, a węgiel dokładnie przemywa, do pH wycieku 6 do 7.

Wyplukany węgiel dokładnie suszy się, a następnie jednorodnie miesza z pakiem smoły węglowej z przykładu IV, w takim samym stosunku,  $90 \text{ g}$

węgla na  $10 \text{ g}$  paku. Mieszaninę miele się na proszek o  $65\%$  wagowo, zawartości składnika — 325 mesh, po czym sprasowuje w pastylki o średnicy  $12,7 \text{ mm}$  i wysokości  $12,7 \text{ mm}$ , pod ciśnieniem 275761 do 551523 kPa. Ciężar nasypowy pastylek wynosi 1,1 do  $1,2 \text{ g/cm}^3$ . Pastylki regranuluje się do granuliek 6/20 mesh, o ciężarze nasypowym w tym etapie  $0,64 \text{ g/cm}^3$ .

Reformowane granulki załaduje się do cylindrycznego pieca i poddaje obróbce zwęglającej opisanej w przykładzie VI, uzyskując wydajność  $71\%$  wagowych i ciężar nasypowy  $0,63 \text{ g/cm}^3$ . W trakcie eksperymentowania stwierdzono, że nawet w przypadku traktowanego kwasem bitumicznego etapu zwęglania jest konieczny jako etap obróbki wstępnej dla uzyskania odpowiedniego granulowanego węgla aktywnego.

Ze zwęglonych granuliek odpędza się części lotne i aktywuje je w sposób opisany w przykładzie I.

Po zakończeniu aktywowania otrzymuje się twardy, granulowany węgiel aktywny, z ogólną wydajnością  $35\%$  wagowych, w odniesieniu do suchej mieszaniny węgla z pakiem. Granulki mają ciężar nasypowy  $0,50 \text{ g/cm}^3$ , powierzchnię  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , liczbę jodową 1050, zawartość popiołu  $2,4\%$  wagowych i liczbę ścierania 82.

Tak więc granulki są twarde, wysoce adsorbcyjne, zawierają mało popiołu i pod każdym względem są porównywalne z gatunkami węgla korzystnymi do stosowania w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach. Szczególnie godne odnotowania jest jednakże to, że twardego, granulowanego węgla aktywnego nie można otrzymać z powyższego węgla bitumicznego, bez poddania granuliek wyżej opisanej obróbce zwęglającej, nawet w przypadku poddania węgla obróbce rozcieńczonym kwasem. W tym względzie wyniki znacznie różnią się od uzyskiwanych z węglem brunatnym, gdzie obróbka kwasem umożliwia pominięcie etapu zwęglania, przy uzyskiwaniu nadal odpowiedniej jakości produktu.

Inną ważną i godną odnotowania właściwością jest to, że kwasowa obróbka węgla bitumicznego rozcieńczonym  $H_3PO_4$  nie zmienia w istotny sposób wydajności (z 34 do  $35\%$ ). Ten wynik znacznie różni się od uzyskiwanego z węglem brunatnym w przykładach II-V, gdzie obróbka węgla rozcieńczonym kwasem nieorganicznym prowadzi do znacznego zwiększenia wydajności, z 15 do  $20\%$  w przykładzie I i z 26 do  $32\%$  w przykładzie V ( $H_3PO_4$ ), co sięga wydajności 34 do  $35\%$  z dwóch ostatnich przykładów. Te dwa wyniki są niezwykle i nieoczekiwane przy przetwarzaniu węgla brunatnego.

Następny przykład przedstawia próbę zastosowania obróbki rozcieńczonym kwasem do lignitu, który jest oceniany niżej niż węgiel subbitumiczny, tak samo, jak, a zwykle nieco wyżej niż węgiel brunatny.

**Przykład VIII.** Traktowany rozcieńczonym  $H_3PO_4$  węgiel lignitowy (z pakiem) w wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego.

Materiałem wyjściowym w tym przykładzie jest partia węgla lignitowego o następującym składzie (w  $\%$  wagowych)

Analiza techniczna	w stanie dostarczenia	suchy
wilgoć	30,3	—
popiół	9,9	14,2
części lotne	50,0	71,7
koks	9,8	14,0

Analiza elementarna	w stanie dostarczenia	suchy
węgiel	41,50	59,5
wilgoć	30,30	—
H	3,15	4,5
N <sub>2</sub>	3,50	5,0
S	0,73	1,4
popiół	9,90	14,2

Skład ten jest typowy dla węgla lignitowych, które mają zawartość popiołu zbliżoną do zawartości popiołu innych węgla. Węgiel w stanie dostarczenia kruszy się na granulki 8/30 mesh. 300 g granulki załadowuje się do kotła o pojemności 4 litry, po czym dodaje 150 ml stężonego H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (75%) i 2850 ml wody (stężenie kwasu 6,5% wagowych). Granulki w roztworze kwasu podgrzewa się do 80°C i w tej temperaturze utrzymuje w ciągu 5 godzin, przy ciągłym mieszaniu. Po oziębieniu roztwór zdekantowuje się, a granulki starannie płucze wodą, do pH wody płuczonej 6 do 7. Następnie granulki dokładnie suszy się i miesza z 10 częściami na 100 paku smoły węglowej, typu opisanego w przykładach III i IV.

Mieszaninę dokładnie miele się, do uzyskania sproszkowanego materiału o ponad 65% zawartości składnika przechodzącego przez sito 325 mesh, korzystnie do zawartości 75 do 85% składnika — 325 mesh. Proszek sprasowuje się w cylindryczne pastylki o średnicy 12,7 mm i wysokości 12,7 mm, pod ciśnieniem 275761 do 551523 kPa. Ciężar nasypowy uzyskanych pastylek wynosi 1,1 do 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Pastylki granulkuje się do granulki 6/20 mesh, o ciężarze nasypowym 0,64 do 0,66 g/cm<sup>3</sup>. Granulki załadowuje się do cylindrycznego pieca i odpędza z nich części lotne, jak opisano w przykładach II—V. Zabiegowi odpędzenia części lotnych poddano dwie partie granulki, jedną z etapem zwęglania, jak opisano w przykładzie I, a drugą bez etapu zwęglania, jak opisano w przykładach II—V. W obu przypadkach uzyskano podobną wydajność i aktywność, co wskazuje, że obróbka zwęglająca nie jest w przypadku węgla tego typu konieczna.

Granulki pozbawione części lotnych aktywuje się jak w przykładach I—V. Granulki mają bardzo niski ciężar nasypowy — 0,30 g/cm<sup>3</sup>, liczbę jodową 700 do 900, zawartość popiołu 11,5% wagowych i liczbę ścierania 30. W powtarzanych próbach mających na celu poprawienie właściwości nie uzyskano wymaganego ciężaru nasypowego 0,48 g/cm<sup>3</sup> lub więcej i liczby ścierania 70 lub większej. Tak więc w wyżej podanych warunkach nie udaje się

wytworzyć granulowanego węgla aktywnego nadającego się do użycia w obróbce wody i ścieków lub w innych zastosowaniach, stosując jako materiał wyjściowy węgiel lignitowy.

5 Z niniejszego i poprzednich przykładów wynika, że:

a) Traktowanie węgla bitumicznego rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu nie wpływa w sposób istotny na jego przetwarzalność w twardy węgiel granulowany ani na wydajność tego produktu, a obróbka kwasem nie eliminuje konieczności przeprowadzenia obróbki zwęglającej.

10 b) Traktowanie węgla lignitowego rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu nie daje odpowiedniej jakości granulowanego węgla aktywnego, który jest zbyt lekki i zbyt miękki.

c) W przeciwieństwie do powyższego i nieoczekiwanie, w sposób oczywisty wykazano w korzystnych wykonaniach sposobu według wynalazku, że po raz pierwszy można wytworzyć twardy, granulowany węgiel aktywny, nadający się do użycia w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach, z węgla brunatnego, jeżeli taki węgiel podda się obróbce rozcieńczonym wodnym roztworem 15 kwasu (ponieważ z nie poddanego obróbce węgla brunatnego nie można wytworzyć bardzo twardego, granulowanego węgla aktywnego) i że taka obróbka powoduje nieoczekiwany, a więc mający cechy wynalazku wysoki wzrost wydajności granulowanego węgla aktywnego z węgla brunatnego, która to wydajność staje się porównywalną z wydajnością przerobu węgla bitumicznego, co wynika 20 zwłaszcza z porównania przykładu V z przykładami VI i VII.

d) Innym nieoczekiwanym wynikiem obróbki węgla brunatnego rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu jest to, że można pominąć etap zwęglania, uważany za konieczny w przypadku poddanego 25 i nie poddanego obróbce węgla bitumicznego i nie poddanego obróbce węgla subbitumicznego i brunatnego, otrzymując twardy, adsorbujący, granulowany węgiel aktywny.

e) Dodatkowym i najbardziej zaskakującym wynikiem obróbki kwasowej według wynalazku węgla brunatnego jest fakt, że działa ona w sposób 30 porównywalny do oddziaływania na węgiel subbitumiczny, lecz nie działa na węgiel lignitowy, użyty w tym przykładzie. Logicznie należałoby oczekiwać stosowności, etap po etapie, takiej obróbki 35 kwasem w dół od węgla subbitumicznego, okazuje się jednak, z danych doświadczalnych, że nie ma to miejsca. Tak więc ważna jest natura wyjściowego węgla która jest krytycznym czynnikiem 40 określającym przydatność lub nieprzydatność danego sposobu obróbki, jak stanowiąca przedmiot wynalazku. Wyników takiej obróbki logicznie przewi- 45 dzieć się nie da.

Następny przykład jest podobny do przykładu V, 50 lecz podkreśla znaczenie stopnia rozdrobnienia przy proskowaniu obrobionych granulki przed sprasowaniem.

Przykład IX. Stopień rozdrobnienia proszku 55 w stosowaniu rozcieńczonego H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> do obróbki węgla brunatnego i wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego (z pakim).

Postępuje się jak opisano w przykładzie V i przedstawiono w dolnej prawej części rysunku. Obrobione granulki przemywa się wodą do pH wycieku 6 do 7 i dokładnie suszy, a następnie miesza za 10 na 100 częściami wagowymi paku smoły węglowej nr 125. Mieszaninę dzieli się na dwie równe części.

Pierwszą część miele się na drobny proszek, o 60—65% udziale składnika — 325 mesh. Proszek sprasowuje się w pastylki o wysokości około 12,7 mm i średnicy około 12,7 mm, pod ciśnieniem 275761 kPa do 551523 kPa. Ciężar nasypowy pastylek wynosi 1,1 do 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Pastylki granulują się do 6/20 mesh, otrzymując granulki o ciężarze nasypowym 1,0 do 1,1 g/cm<sup>3</sup>. Po odpędzeniu części lotnych, jak w przykładzie V, ciężar nasypowy granulek wynosi 0,62 do 0,64 g/cm<sup>3</sup>. Granulki aktywuje się jak opisano w przykładach I i V. Granulki aktywowane mają ciężar nasypowy 0,46 do 0,50 g/cm<sup>3</sup>, liczbę jodową 1000 do 1050, powierzchnię 1050 m<sup>2</sup>/g, zawartość popiołu 5 do 6% i liczbę ścierania 60 do 70. Tak więc te granulki są znacznie miększe i dlatego niezbyt nadają się do użycia w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach. Granulki o zbyt małej twardości ulegają nadmiernemu ścieraniu w użyciu i regeneracji.

Drugą partię miele się na bardzo drobny proszek, zawierający ponad 65% wagowych materiału — 325 mesh, np. 75 do 85% wagowych — 325 mesh. Proszek sprasowuje się, jak wyżej, w pastylki o gęstości 1,1 do 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Pastylki przetwarzają się w granulki o gęstości 0,64 do 0,66 g/cm<sup>3</sup>. Po odpędzeniu części lotnych, jak w przykładzie V, ciężar nasypowy granulek wynosi 0,64 do 0,66 g/cm<sup>3</sup>. Po aktywacji przeprowadzonej jak wyżej ciężar nasypowy granulek wynosi 0,48 do 0,50 g/cm<sup>3</sup>. Granulki mają liczbę jodową 1000 do 1050, powierzchnię 1050 m<sup>2</sup>/g, zawartość popiołu 5 do 6% i liczbę ścierania 70 do 80.

Ponieważ obróbka obu partii granulek, poza mieleniem, była identyczna, należy przyjąć, że drobniejsze zmielenie traktowanych granulek węgla brunatnego (75 do 85% — 325 mesh) daje granulki bardziej zwarte i twardego produktu granulowanego. W przeciwnieństwie do powyższego, jak opisano w przykładach VI i VII, zmielenie węgla bitumicznego do 65% — 325 mesh prowadzi do twardego produktu granulowanego.

Tak więc stopień rozdrobnienia przed sprasowaniem stanowi cechę korzystnego wykonania sposobu według wynalazku.

Następny przykład przedstawia stosowalność HCl jako rozcieńczonego wodnego kwasu w sposobie według wynalazku.

Przykład X. Węgiel brunatny traktowany rozcieńczonym HCl (bez paku i z pakiem) w wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego.

Partię australijskiego węgla brunatnego w postaci brykietów, jak opisane w przykładzie I, kruszy się i przesiewa, otrzymując granulki 8/30 mesh. 300 g granulek załadunku się do kotła o pojemności 4 litry, po czym dodaje rozcieńczonego wodnego roztworu kwasu, otrzymanego z 300 ml stężonego, 37,5% HCl i 2700 ml wody (stężenie kwasu około 5% objętościowych i 6,5% wagowych). Gra-

nulki w roztworze kwasu podgrzewa się do 80°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 5 godzin, przy ciągłym mieszaniu.

Zawartość kotła oziębia się, roztwór zdekantowuje, a granulki dokładnie płucze do pH wycieku 6 do 7. Granulki suszy się do zawartości wilgoci: (A) 15%, przerabiając je dalej bez węglowego czynnika wiążącego, jak w przykładach II i III, w granulowany węgiel aktywny lub (B) dokładnie, po czym dodaje paku w ilości 10 części na 100 i przerabia jak w przykładach IV i V.

Częściowo wysuszone granulki węgla i dokładnie wysuszoną mieszaninę węgla z pakiem miele się na proszek składający się w ponad 64%, korzystnie 75 do 85%, z materiału przechodzącego przez sito 325 mesh. Proszek sprasowuje się w cylindryczne pastylki o średnicy 12,7 mm i wysokości 12,7 mm, pod ciśnieniem 275761 do 551523 kPa. Ciężar nasypowy pastylek wynosi 1,1 do 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Pastylki regranuluje się w granulki 6/20 mesh, o ciężarze nasypowym 0,60 do 0,65 g/cm<sup>3</sup>, a z granulek odpędza części lotne, bez zwęglania i aktywuje je, jak w przykładach II do V.

(A) Ogólna wydajność granulowanego węgla aktywnego, w odniesieniu do suchego węgla (bez paku) wynosi 22 do 26% wagowych. Granulki mają powierzchnię 900 do 1000 m<sup>2</sup>/g, liczbę jodową 900 do 950, zawartość popiołu 4 do 6% wagowych, liczbę ścierania 70 i ciężar nasypowy 0,46 do 0,50 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z przykładem I, wydajność, adsorpcja i odporność na ścieranie znacznie wzrastają. Wydajność jest porównywalna z uzyskaną w przykładzie II (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i nieco niższa niż w przykładzie III (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), a pozostałe właściwości są porównywalne z uzyskanymi w przykładach II i III.

(B) Ogólna wydajność granulowanego węgla aktywnego, w odniesieniu do suchej mieszaniny węgla z pakiem, wynosi 24 do 27% wagowych. Granulki mają powierzchnię 900 do 1000 m<sup>2</sup>/g, liczbę jodową 900 do 950, zawartość popiołu 4 do 6% wagowych, liczbę ścierania 70 do 80 i ciężar nasypowy 0,48 do 0,50 g/cm<sup>3</sup>. W porównaniu z przykładem I, wydajność, powierzchnia, liczba ścierania i ciężar nasypowy znacznie wzrastają, a zawartość popiołu znacznie się zmniejsza.

W porównaniu z przykładami II i III i (A) powyżej (bez paku), znacznie wzrasta odporność na ścieranie, a wydajność i ciężar nasypowy są nieco wyższe niż w przykładzie II i (A) powyżej. W porównaniu z przykładami IV i V, wydajność jest nieco niższa niż w przykładzie IV (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z pakiem) i znacznie niższa niż w przykładzie V (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> z pakiem).

Jednakże zarówno w (A) jak i w (B), traktowanie węgla brunatnego rozcieńczonym wodnym roztworem HCl zwiększa, w porównaniu z przykładem I, wydajność, adsorpcję, odporność na ścieranie i czystość, czyniąc taki produkt według wynalazku odpowiednim do użycia w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach i eliminując konieczność obróbki zwęglającej.

Przykład następny i ostatni przedstawia korzystny wpływ obróbki rozcieńczonym kwasem na przeprowadzenie lotnego materiału węglowego w węgiel brunatnym w materiał nielotny lub usieciowany.

Przykład XI. Korzystny wpływ obróbki rozcieńczonym kwasem na węgiel brunatny przy wytwarzaniu granulowanego węgla aktywnego.

Analizuje się granulki węgla brunatnego przed i po obróbce kwasowej, zasadniczo według przykładu V, w celu porównania ich z niżej opisaną partią granulek australijskiego węgla brunatnego, podobnych do wyjściowych granulek węgla stosowanych w takim przykładzie.

Jedynym znaczącym odstępstwem od procedury według przykładu jest to, że stosunek roztworu do węgla wynosi około 4/1 zamiast około 10/1, a ogrzewanie prowadzi się w 80–90°C w ciągu godziny, zamiast w 80°C w ciągu 5 godzin. Granulki analizuje się w każdym przypadku przed i po obróbce rozcieńczonym kwasem, w tym drugim przypadku po etapach wypłukania kwasu i suszenia. Suszenie prowadzi się do zawartości wilgoci pokazanej w poniższej tabelicy w kolumnie „w stanie dostarczenia”. Liczby w kolumnie „suchy” zostały obliczone z liczb „w stanie dostarczenia”, w celu uzyskania jednorodnej, pozbawionej wilgoci podstawy do porównań.

Tablica  
Skład granulek w % wagowych

W stanie dostarczenia	Węgiel wyjściowy	Po obróbce $H_3PO_4$
wilgość	10,68	5,65
części lotne	45,42	43,15
popiół	0,94	2,16
koks	42,96	49,09
suchy		
części lotne	50,85	45,73
popiół	1,05	2,29
koks	48,09	51,97

Powyższa tablica wykazuje, że nawet przy traktowaniu jako podstawy „w stanie dostarczenia”, obróbka kwasem daje znaczny wzrost zawartości koksu, a w odniesieniu do stanu „suchego”, który jest jedyną jednorodną podstawą porównań, taka obróbka kwasem daje nie tylko znaczny wzrost zawartości koksu lecz również znaczną przemianę lotnych składników węglowych w nielotny koks. Tablica wykazuje również, że obróbka rozcieńczonym kwasem nie daje znaczącego zmniejszenia zawartości koksu, a nawet powoduje niewielki wzrost tej zawartości, co może być wynikiem zmienności materiałów i metod badawczych.

W sumie, taka obróbka kwasem ma zasadnicze znaczenie dla „zestarczenia” węgla brunatnego w drodze reakcji chemicznej, przemieniającej składniki żywicowe i inne składniki zawierające węgiel (np. smoły węglowe) ze stanu lotnego w stan nielotny, co również nazywa się sieciowaniem. W wyniku takiej przemiany, w trakcie odpędzania części lotnych powstaje usieciowana pozostałość węgla, dobrze nadająca się do wytwarzania węgla aktywnego i uzyskuje się nieoczekiwaną korzyść zwiększenia wydajności i aktywności. Jest to wi-

doczne z wyżej przedstawionego porównania wyników uzyskanych w przykładach II–V i X, ilustrujących wynalazek z wynikami przykładu I (bez obróbki kwasem). Z powyższej tablicy wynika również, że obróbka rozcieńczonym kwasem według wynalazku nie daje zmniejszenia zawartości popiołu.

Jak wynika z powyższego opisu, wynalazek spełnia swe zadania. Wyżej przedstawione, korzystne wykonania ilustrują wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania granulowanego węgla aktywnego o liczbie ścierania nie mniejszej niż 70, z węgla brunatnego, odpowiedniego do stosowania w obróbce wody i ścieków i w innych zastosowaniach, **znamienny tym**, że formuje się granulki z węgla brunatnego, z którego magnetycznie usunięto żelazo, granulki traktuje rozcieńczonym wodnym roztworem nieorganicznego kwasu, przy czym zmniejsza się zawartość części lotnych i zwiększa zawartość koksu, przy czym czas, temperaturę, stężenie kwasu oraz stosunek ilości roztworu do ilości węgla dobiera się tak, aby wyeliminować późniejsze zwęglanie; wypłukanie kwasu i wysuszenie granulek, co, najmniej częściowe, do zawartości wilgoci poniżej około 25% wagowych; potraktowane kwasem granulki rozdrabnia na proszek; proszek sprasowuje w kształtki; kształtki rozdrabnia do reformowanych granulek; z reformowanych granulek odpędza części lotne, bez zwęglania, przez bezpośrednie ogrzewanie do i w temperaturze przewyższającej temperaturę zwęglania, w atmosferze beztlenowej; oraz aktywuje pozbawione części lotnych granulki, przez ogrzewanie do i w temperaturze przewyższającej temperaturę odpędzania części lotnych, w atmosferze zawierającej gazowy czynnik aktywujący.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się węgiel z którego usunięto żelazo zawierający popiół w ilości nie większej niż około 5% wagowych, w przeliczeniu na substancję suchą.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się węgiel z którego usunięto żelazo zawierający popiół w ilości mniejszej niż 5% wagowych, w przeliczeniu na substancję suchą.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed uformowaniem granulek z węgla, węgiel ten poddaje się obróbce wstępnej, polegającej na magnetycznym usunięciu z niego żelaza.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed uformowaniem granulek z węgla, węgiel ten poddaje się obróbce wstępnej, polegającej na rozdrobnieniu do grubych cząstek, z których magnetycznie usuwa się żelazo, grube cząstki, z których usunięto żelazo dalej rozdrabnia, a rozdrobnione cząstki częściowo suszy, do zawartości wilgoci około 10 do 25% wagowych, po czym sprasowuje pod ciśnieniem nie mniejszej niż około 34323 kPa w brykiety, z których formowane są granulki.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że co najmniej jeden spośród składników zawierających węgiel z którego usunięto żelazo oraz granul-

ki, ma zawartość wilgoci nie wyższą niż około 25% wagowych, przed obróbką granulek.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że co najmniej jeden spośród składników zawierających węgiel, z którego usunięto żelazo oraz granulki, ma zawartość wilgoci około 10 do około 25% wagowych, przed obróbką granulek.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas stosuje się  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$  lub ich mieszaniny, a ogólna wydajność granulowanego węgla aktywnego wynosi nie mniej niż około 20% wagowych, w przeliczeniu na substancję suchą.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas stosuje się  $H_3PO_4$ , a ogólna wydajność wynosi nie mniej niż około 25% wagowych, w przeliczeniu na substancję suchą.

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

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się proszek, który zawiera ponad około 65% składnika — 325 mesh.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proszek sprasowuje się w kształtki pod ciśnieniem nie mniejszym niż około 275761 kPa.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w trakcie odpędzania części lotnych szybkość podgrzewania wynosi około 50 do około 300°C na godzinę, temperatura około 400 do około 600°C, a czas około 0,5 do około 3 godzin.

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

w trakcie aktywacji szybkość podgrzewania wynosi około 100 do około 1000°C na godzinę, temperatura od około 600 do około 1000°C a czas od około 1 do 6 godzin.

5 15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po wypłukaniu w celu usunięcia kwasu i dokładnym wysuszeniu, granulki miesza się z około 5 do około 15% wagowymi węglowego czynnika wiążącego.

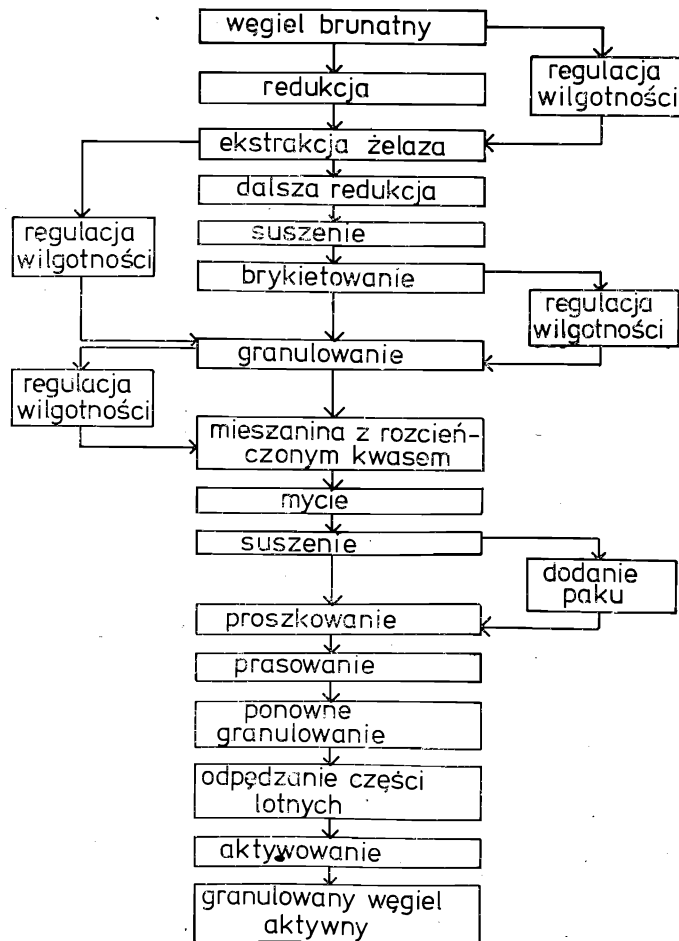
10 16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że jako kwas stosuje się  $H_3PO_4$ , a ogólna wydajność granulowanego węgla aktywnego wynosi nie mniej niż około 26% wagowych, w odniesieniu do suchej mieszaniny węgla z czynnikiem wiążącym.

15 17. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że stosuje się proszek który zawiera ponad około 65% składnika — 325 mesh sprasowywany w kształtki pod ciśnieniem nie mniejszym niż około 275761 kPa.

20 18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po przemyciu w celu usunięcia kwasu granulki częściowo suszy się, do zawartości wilgoci około 10 do 25% wagowych, nie dodając węglowego czynnika wiążącego.

25 19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że jako kwas stosuje się  $H_3PO_4$ , a ogólna wydajność granulowanego węgla aktywnego wynosi nie mniej niż około 25% wagowych, w przeliczeniu na węgiel suchy.

30 20. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że proszek zawierający ponad 65% składnika — 325 mesh sprasowuje się w kształtki pod ciśnieniem nie mniejszym niż około 275761 kPa.



Schemat