



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206687

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 21 11 78

(21) (PV 7560-78)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 09 83

(51) Int. Cl.³

C 01 B 31/02

(75)

Autor vynálezu

NEČESANÝ FRANTIŠEK ing., MOST, KVAPIL ZDENĚK, SVOBODA KAREL ing., LITVÍNOV a FRANK JIŘÍ ing., PRAHA

(54) Způsob získávání pevného uhlíku z jeho vodných suspenzí

Vynález se týká získávání pevného uhlíku z jeho vodných suspenzí ve formě vhodné pro jeho další využití a to podle zvolených technologických podmínek ve stavu prachu, granulí, válečků a následným využitím jako katalyzátoru, nosiče katalyzátoru i sorbentu pro katalytické, sorpční a chemosorpční procesy, nebo ve formě sypké až práškové s využitím k filtraci, sorpci apod. např. při náplavové filtraci, nebo jako plnidla a přísad do plastických hmot, syntetického kaučuku, polymerátů bitumenu, barev k zlepšení jejich vlastností.

Uhlíkaté suspenze ve vodě, ve kterých je uhlík homogenně rozptýlen v celém jejím objemu, vznikají např. vypíráním plynu z reaktorů a generátorů při nedokonalém spalování surovin obsahujících uhlík, převážně při spalování nebo zplyňování uhlovodíkových frakcí od metanu až po nejtěžší kapalné uhlovodíkové frakce, např. při zplyňování mazutu k výrobě vodíku a kyslíčnicku uhelnatého. Zplyňování se provádí v reaktoru nedokonalým spalováním mazutu v kyslíko-parní směsi při teplotě 1000 až 3000 K a tlaku 0,1 až 7 MPa. Vzniklé částčky uhlíku jsou charakterizovány velikostí částic mikrometrových rozměrů s velkým povrchem a rovnoměrnou distribucí porů. Částčky jsou unášeny a od-

straňují se praním vodou, přičemž vzniká jejich vodná suspenze obvykle s hmotn. obsahem 0,1 až 3 %. Charakteristické pro takto vyrobený uhlík jsou nevysycené volné valence na jeho povrchu, v důsledku čehož se zvyšuje jeho sorpční, chemosorpční a katalytické vlastnosti.

Použití přímo vodných suspenzí uhlíku pro sorpční a chemosorpční pochody má výhody v jeho čerpatelnosti, dokonalém styku fází apod., je však omezeno na procesy vedené v kapalně-fázi. Další nevýhodou je, že suspenze obsahuje maximálně 3 % aktivní složky, zbytek je voda, která navíc ve většině případů obsahuje rozpuštěné látky jako např. H_2S , ionty NH_4^+ , CN^- apod.

Výše uvedené nevýhody nemá způsob získávání pevného uhlíku z jeho vodných suspenzí pomocí koagulačních kapalin podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se vodná suspenze uhlíku uvádí do intenzivního styku, charakterizovaného energií dodanou do systému 300 až 9000 kJ/m³ suspenze a bezrozměrným kritériem Re v hodnotě 10^3 až 10^6 , s koagulační kapalinou, která vykazuje vůči uhlíku menší styčné napětí než voda a mezipovrchové napětí vůči vodě vyšší než 5 mN/m, v obj. poměru suspenze ke koagulační kapalině 1 : 0,025 až 1, přičemž

se obsah vody v suspenzi, vytvořené koagulační kapalinou s uhlíkem, snižuje mechanickým nebo pneumatickým mícháním směsi v laminární, maximálně přechodné oblasti, charakterizované bezrozměrným kritériem Re v hodnotě 10^2 až $5 \cdot 10^4$, načež se suspenze suší a dále tvaruje, nebo se vzniklé granule ve formě velkých aglomerátů s nízkým obsahem vody dále tvarují v suchém nebo polosuchém stavu, který se vytváří kapalinou použitou k tvorbě granulí, nebo sekundárně přidávanými látkami, načež se z izolovaného uhlíku odstraní zbytky koagulační kapaliny sušením nebo/a stripováním nebo/a žíháním v závislosti na konečné požadované kvalitě uhlíku a případně se zkondenzované páry koagulační kapaliny vracejí zpět k izolaci uhlíku z jeho vodné suspenze.

Při hmotnostním poměru koagulační kapaliny k uhlíku 1,3 až 4,06 se získá uhlík ve formě prachu, při poměru 2,6 až 12,5 ve formě granulí a při poměru 8,8 až 64 ve formě suspenze v koagulační kapalině. Velké aglomeráty uhlíku s nízkým obsahem vody se s výhodou připraví v zařízení, které tvoří granulátor systému statického a rotačního válce, který je výhodně opatřen páskou šroubovitou, otáčející se proti směru postupu třířázové soustavy uhlík, voda, koagulant mezi oběma válci.

Výhodou vynálezu je, že se směs vodné suspenze uhlíku uvádí do styku s kapalinou vykazující dokonalejší smáčivost a nižší styčné napětí vůči uhlíku než je hodnota mezipovrchového napětí kapalina—voda, např. s uhlovodíky nebo chlorovanými uhlovodíky, výhodně s bodem varu do 220°C . Směs se uvádí do intenzivního styku fází vyjádřeného Re bezrozměrným kritériem výhodně v oblasti od 10^5 do $5 \cdot 10^6$.

Experimentálně bylo zjištěno, že při použití kapalin vytvářejících vůči uhlíku menší styčné napětí než voda, to je s vyšší smáčivostí, kterými jsou např. uhlovodíky, nebo uhlovodíky se substituovanými vodíky v molekule, výhodně s bodem varu do 220°C jejich hodnota mezipovrchového napětí voda—koagulační kapalina je vyšší jak 5 mN/m , lze za dále uvedených technologických podmínek získat uhlík v pevném stavu např. ve formě prachu vhodného jako plnidla do umělých hmot, kaučuku, barev, kompostování apod., dále mikrogranulí o průměru do $0,2 \text{ mm}$ vhodných pro filtraci spojenou se sorpcí, průtokové reaktory s kontinuálním dávkováním aktivních složek, granulí o průměru $0,2$ — 3 mm , které jsou vhodné pro filtraci, sorpci, jako katalyzátor, nosič katalyzátoru apod., makrogranulí o průměru do 8 mm s maximálním objemem mikro- a makropórů vhodných pro sorpční a chemisorpční procesy v reaktorech s pevným ložem a objemových filtrech. S výhodou jich lze použít jako katalyzátoru i nosiče katalyzátorů a konečné výtlaků — válečků, nudlí — plných ne-

bo dutých libovolných průměrů a tvarů podle typu použitých matic formovacího stroje. Vhodným tvarováním se dosahuje zpevnění struktury aktivního uhlí. Využití těchto tvarů je universální pro dříve uvedené procesy a nejvýhodnější formou pro přepravu a velmi snadno, bez příliš velkých nároků na energii a strojní řízení je lze např. mletím, drcením apod. upravovat na požadovaný tvar a velikost.

Bylo zjištěno, že další zvyšování pevnosti částic uhlíku lze provádět známými procesy přidavkem pomocných látek. Např. použitím olygomerátu etylenu ve hmotn. množství 1% , vztaženo na uhlík, se po následném tepelném zpracování zvýší pevnost jednotlivých částic v průměru 2,5 krát.

Experimentálně bylo prokázáno, že v průběhu intenzivního styku, tj. při koagulaci uhlíku s přidanou kapalinou, je výhodné přidávat flokulační látky, které příznivě ovlivňují flokulaci jemného zbytkového uhlíku ve vodě a látky způsobující vytvrzení aktivního uhlíku po oddělení kapaliny použité ke koagulaci. Dále bylo prokázáno, že tvar a velikost aglomerátů lze ovlivnit do velikosti průměru 3 mm v oblasti uvedené turbulence volbou poměrů mezi suspenzí a koagulantem. Příklady vhodných poměrů a kvalit koagulačních kapalin je nutno pro každý typ kapaliny experimentálně stanovit.

Při přípravě uhlíku velmi jemného zrnění se vodná suspenze uhlíku uvádí do míchací nádoby, nebo směšovače, s přebytkem koagulační kapaliny, ve které dojde k intenzivnímu styku třířázové soustavy voda—uhlík—koagulační kapalina, charakterizovanému bezrozměrným Re kritériem v oblasti 10^3 až 10^6 , kdy dojde k přesmyku suspenze uhlíku ze systému voda—uhlík do formy uhlík koagulační kapalina. Vzniklá suspenze vytváří samostatnou fázi, pro kterou je charakteristické, že hodnota mezipovrchového napětí vzniklé suspenze a vody je vyšší než její styčné napětí vůči uhlíku. Obě fáze se snadno dělí. V závislosti na množství použité koagulační kapaliny se získává suspenze o vyšší nebo nižší viskozitě. Při hmot. poměru koagulační kapaliny k uhlíku v $1:0,11$ až $0,15$ je získána suspenze kašovitého charakteru a uhlík je v ní homogenně rozptýlen.

Hmotnostní obsah vody v získané suspenzi se pohybuje od 5 do 50% v závislosti na volbě poměru množství koagulační kapaliny k obsahu uhlíku. Experimentálně bylo zjištěno, že obsah vody v suspenzi lze snížit pneumatickým nebo mechanickým mícháním směsi v laminární, maximálně v přechodné oblasti, charakterizované bezrozměrným kritériem Re v hodnotě 10^2 až $5 \cdot 10^4$. Laminárním pohybem směsi dojde k rozrušení cel kapiček vody uzavřených v suspenzi, k jejich spojení a oddělení.

Příklady ověřených poměrů a typů koagulačních kapalin jsou uvedeny v tab. 1

Tabulka 1

Přípra- vený uhlík	Použitá koag. kapalina	Množství koag. kapaliny (kg) na 100 g uhlíku		Intenzita styku fází
		min.	max.	
Pra- chový	CCl ₄ chlorova- ný ethylen Bin. fr. 60—80 80—110	0,19	0,375	10 ⁶
		0,22	0,406	10 ⁶
		0,13	0,26	10 ⁶
		0,14	0,31	10 ⁶
Granu- lovaný	CCl ₄ chlorova- ný ethylen Bin. fr. 60—80 80—110	0,375	1,19	2.10 ⁵
		0,406	1,23	2.10 ⁵
		0,26	0,88	2.10 ⁵
		0,31	1,00	2.10 ⁵
Velmi jemné zrnění	CCl ₄ chlorova- ný ethylen Bin. fr. 60—80 80—110	1,19	6,0	10 ⁴
		1,25	6,25	10 ⁴
		0,88	6,4	10 ⁴
		1,0	5,0	10 ⁴

Bin. fr. = Benzinová frakce s destilačním rozmezím
teplot uvedených ve °C.

V tabulce 1 je uveden vliv intenzity styku třífázové soustavy koagulant—voda—uhlík a poměrového množství různých typů koagulantu používaného k izolaci uhlíku, na velikost aglomerovaných základních jeho částic a tvaru. Obecně lze konstatovat, že při nízkém poměru koagulantu k izolovanému uhlíku dochází sice k izolaci uhlíku z vodných suspenzí, ale v důsledku jeho nízké koncentrace dochází k tvorbě malých aglomerátů, které nejsou schopny ani při vysoké intenzitě styku dané soustavy se dále shlukovat ve větší celky. Toto nastává až při vyšším poměru koagulant—uhlík. Při překročení limitujícího poměru koagulantu na suspenzi uhlíku, nedojde k přesmyku uhlíku do tvaru aglomerátu, ale k přesmyku ze suspenze voda—uhlík do suspenze voda—koagulant po jeho odstranění (např. ve fluidní sušárně) se získává uhlík ve velikosti částic, které se blíží velikosti základních částic uhlíku v původní vodné suspenzi. Pro tento způsob izolace uhlíku postačí i podstatně nižší intenzita styku třífázové soustavy uhlík—voda—koagulant.

Výhodně lze použít i kombinace obou dříve uvedených postupů, kdy v první fázi se připraví granule, ze kterých se po odvodnění připraví suspenze jejich rozpuštěním v přídatku koagulační kapaliny tak, aby vznikla vhodná směs pro další zpracování suspenze. Izolace uhlíku z vodné suspenze jeho převedením do suspenze s koagulační kapalinou má výhodu v tom, že se získá směs, kterou lze čerpat a dopravovat potrubím a která je ideální formou pro sušení v rozprašovací sušárně. Takto získaný uhlík má částice mikro-

nových rozměrů, tj. velikosti, kterou lze jinými postupy jen obtížně připravit.

Poměr vyjádřený g koagulační kapaliny na g uhlíku se pohybuje v rozmezí od 1,3 do 64. K přípravě uhlíku lze použít míchané nádoby, ve které intenzita styku fází je charakterizována Re kritériem hodnoty 10³ až 10⁶ a energií danou do systému v hodnotě 300 až 9000 kJ/m³ suspenze. Při přípravě granulí průměru nad 3 mm v prosté míchané nádobě se neúměrně zvyšuje zádrž povrchové vody v aglomerátech. Takto připravené aglomeráty jsou měkké a houbovitě. Pro snížení obsahu vody je vhodné použít mísení v úzké vrstvě s vratnou protiproudou cirkulací. Výhodně lze použít systému statického a rotačního válce se šroubovitou páskou, otáčející se proti postupujícímu proudu kapaliny a aglomerátů. Vlivem hydrodynamických protichůdných pohybů v mezikruží se zlepšuje tvorba aglomerátů, zvětšuje se jejich velikost, spěchovávají se a snižuje se i obsah vody v aglomerátech.

Izolovaný uhlík se dále zpracovává na požadovanou formu tvarováním, nebo se přímo suší, případně stripuje parou. Hmotn. obsah vody zadržovaný povrchem aglomerátů je závislý na jejich velikosti a pohybuje se od 16 % při přípravě prachu do 5 % u makrogranulí. Dále bylo zjištěno, že obsah vody u malých tvarů lze snížit stykem s nosnou plochou např. šnekového nebo válcového dopravníku při jejich transportu třaslavými síty apod. Tohoto poznatku lze výhodně využít, jestliže se aktivní uhlí dále tvarově neupravuje, ale v dalším stupni přímo suší, případně stripuje. Aktivní uhlí lze tvarovat do jiného tvaru než který je produktem dynamického směšovače v mokřem nebo suchém stavu.

S výhodou se tvarování aktivního uhlí provádí v plastickém stavu, který způsobuje přítomnost koagulační kapaliny, na tvarovacích strojích. K tvarování lze použít uzavřeného šneku, protlačovacího lisu apod. Pro konečné kvalitativní ukazatele je rozhodující tlak při protlačování, plastičnost aglomerátů a přítomnost sekundárně přidávaných látek. Experimentálně bylo prokázáno, že při stlačování aglomerátů dochází k jejich deformaci a uvolňuje se povrchově vázaná voda. Po jejím odstranění a vytvarování aglomerátů obsahují získané výtlačky méně jak 5 % vody. Dále bylo zjištěno, že pevnost výtlačků po vysušení je závislá na tlaku při protlačování. Základní částice uhlíku, v důsledku působení tlaku při tvarování, jsou schopny vytvářet pevnější konstrukční skelet, což se projeví zvláště výrazně ve vyšší britové pevnosti částic, tj. při působení tlaku hranou na příčnou osu tvarované částice. Vliv pevnosti v tlaku na plochu tvarované částice je prokazatelný, nikoli tak výrazný. Britová pevnost částic vykazuje určité maximum oproti tlakové pevnosti, která v měřeném rozsahu vykazuje stále vzestupnou tendenci.

Rovněž při nižší zádrži kapaliny v aglomerátech, tj. nižší plastičnosti, vykazují získané

výtlačky aktivního uhlí vyšší pevnost. Obsah kapalných složek v aglomerátech lze pro dosažení jejich lepších konečných pevnostních parametrů snižovat pouze do určité hodnoty. Po překročení této hodnoty je obsah kapalných složek tak nízký, že není schopen zplastičnit tvarovanou směs při průchodu maticí, dochází k narušení výtlačků a vzniku mikrotrhlinek. Výtlačky se částečně rozpadají.

Tvarování v suchém stavu se provádí na běžně známých tabletovacích strojích, přičemž platí shodné zákonitosti jako při tabletování sypkých hmot.

Mechanickými postupy lze zpevňování uhlí provádět pouze do hodnoty 150 KPa na částici. Při požadavku vyšší pevnosti se používá látek schopných spoluvytvářet pevnou strukturu. S výhodou lze použít škrobu, cukru, monolygomerů, olygomerů, kopolymerů, polymerů apod., dále látky rozpustné v kapalině používané k aglomeraci uhlíku, které po vysušení zůstávají v její hmotě a zvyšují její pevnostní parametry, nebo látky, u kterých dojde v průběhu tepelného zpracování k jejich vytvrzení.

Uhlík lze sušit v různých typech sušáren. Bylo prokázáno, že konstrukční řešení sušárny nemá vliv na konečnou kvalitu aktivního uhlí. Rozhodující pro volbu sušárny je požadavek, aby nedocházelo k mechanickému narušení tvarů aktivního uhlí. Vhodné je spojení sušení se stripováním uhlíku suchou parou, kdy dochází k dokonalejší a rychlejší desorpci zbytků kapaliny. Pro sušení prachu a mikrogranulí lze použít výhodně fluidní sušárny, pro sušení větších tvarů tunelové, trubkové válcové sušárny apod.

Zařízení na získávání pevného uhlíku z jeho vodných suspenzí tvoří výhodně uzavřenou jednotku, ve které jednotlivé aparáty pracují v různých tlakových podmínkách, umožněných instalací regulátorů tlaku mezi granulátorem a sušárnou nebo tvarovacím strojem ve formě škrticího ventilu nebo čerpadla.

Na připojených výkresech

- obrázek 1 zobrazuje vliv tlaku při tvarování částic na jejich břitovou a tlakovou pevnost;
- obrázek 2 zobrazuje distribuci pórů uhlíkového produktu, získaného způsobem podle vynálezu a
- obrázek 3 zobrazuje distribuci pórů jiného uhlíkového produktu, získaného rovněž způsobem podle vynálezu.

Pevnost výtlačků po vysušení je závislá na tlaku při protlačování. Tato závislost je graficky znázorněna na obrázku 1, ze kterého vyplývá, že základní částice uhlíku v důsledku působení tlaku při tvarování vytvářejí pevnější konstrukční skelet, což se projeví zvláště výrazně ve vyšší břitové pevnosti částic, tj. při působení tlaku hranou na příčnou osu tvarované částice. Vliv pevnosti v tlaku na plochu tvarované částice je prokazatelný, nikoliv však tak výrazný. Na ose

x je vynesena působící tlak na zkoušenou částici a na ose y je vynesena břitová, popřípadě tlaková pevnost. Břitová pevnost částic vykazuje určité maximum oproti tlakové pevnosti.

V grafu obrázku 2 je vynesena distribuční křivka pórů uhlíku, připraveného podle dále uvedeného příkladu 1, kde na ose x je vynesena průměr pórů a na ose y četnost pórů, vyjádřená jejich objemovým zastoupením jako $1/v \cdot dv/d \log r$. Z hodnocení distribuční křivky vyplývá, že izolovaný uhlík vykazuje maximum v oblasti mikroporézní struktury a poměrně rovnoměrné rozložení pórů v tzv. mezipórni struktuře. Graf z obrázku 3 představuje distribuční křivku pórů uhlíku, připraveného podle dále uvedeného příkladu 2.

Výrobu uhlíku lze provádět diskontinuálně i kontinuálně na zařízení, kde jednotlivé aparáty vytváří samostatné celky nebo technologickou linku. Výhodné je řešení celého souboru v uzavřené návaznosti, která umožňuje provoz i za zvýšeného tlaku nebo vakua. To je výhodné při zpracování horkých suspenzí s koagulačními látkami o nízkém bodu varu, kde se využívá tepelné energie k částečnému sušení uhlíku po vytvarování. Směs plynů a par ze sušící a stripovací zóny sušárny se ochladí a kapalně podíly se vrací k uhlíkaté suspenzi do vstupu míchané nádoby k přípravě aglomerátů. Tím je utvořen uzavřený okruh koagulační kapaliny s minimálními ztrátami.

Vodná suspenze uhlíku s koagulační kapalinou se přivádí do mísícího zařízení, kde v důsledku intenzivního styku třífázového systému, tj. voda, uhlík a koagulační kapalina, dojde k přesmyku uhlíku z vodné fáze do fáze koagulační kapaliny. Nově vzniklá suspenze je podle charakteru použité kapaliny těžší nebo lehčí jak voda a vzájemně se oddělí v děliči. Podle požadavku na obsah vody v této suspenzi se provádí koagulace mikrocel vody uzavřených v suspenzi mícháním, nebo probubláváním plynem. Uhlík ze suspenze se získá sušením, přičemž hloubku sušení lze řídit podle požadavku jeho další úpravy a tvarování vyžaduje-li se transportovatelnost v polosuchém stavu nebo dokonalá desorpce kapalných částí, je sušení spojeno se stripováním suchou vodní parou. Páry ze sušící a stripovací zóny se ochladí, z kondenzují a uvádí se na vstup do mísícího zařízení.

Vodná suspenze s koagulační kapalinou se přivádí při výrobě uhlíku v práškové formě do koagulačního zařízení, kde v důsledku intenzivního styku třífázového systému, tj. vody, uhlíku a koagulantu dojde vytvoření aglomerátu uhlíku s koagulační kapalinou. Podle typu a množství koagulační kapaliny jsou vzniklé aglomeráty těžší nebo lehčí jak voda. Směs aglomerátů se přivádí do odvodňovacího zařízení, kde dochází k oddělení vody. Používá se třáslavých sít, rotujících dopravníků a pod. Podle požadavku na konečný tvar a fyzikální vlastnosti uhlíku se aglomeráty tvarují protlačovacím nebo tvarova-

cím zařízením. Vyhovuje-li tvar aglomerátu připravený v koagulačním zařízení požadované konečné formě, aglomeráty nejsou podrobeny tvarování a vedou se přímo do sušárny, kde dojde k odpaření kapalně části aglomerátu a uhlík zůstává v pevném stavu. Požaduje-li se dokonalá desorpce kapaliny z uhlíku, podrobuje se uhlík v konečné fázi ještě stripování vodní parou.

Tímto pracovním postupem se získá uhlík mikrometrových rozměrů částic principem přesmyku uhlíku z vodní suspenze do suspenze s koagulační kapalinou.

Výhodou způsobu izolace uhlíku podle vynálezu z jeho vodných suspenzí spočívá v tom, že zjištěným poměrem koagulantu k uhlíku, intenzitou styku a energie dodanou do třífázové soustavy, které jsou předmětem vynálezu, se získá uhlík v požadované formě, tvaru a s požadovanými fyzikálněchemickými vlastnostmi. Volbou typu koagulantu, zvláště s ohledem na jeho hodnotu mezopovrchového napětí v systému voda, koagulant, uhlík, dále pak na jeho fyzikální vlastnosti, jako jsou např. výparné teplo, destilační rozmezí a podobně, lze získat uhlík buď s původními, nebo upravenými fyzikálněchemickými vlastnostmi. Koagulanty se odstraní z izolovaného uhlíku např. stripováním vodní parou, tepelným sušením nebo jejich kombinací.

Při použití koagulantu s nízkým výparným teplem, středním bodem varu a úzkým destilačním rozmezím, za použití kombinace stripování a sušení k jeho desorpci, má vylisovaný uhlík co do povrchu, hydrofobnosti apod. shodné fyzikálněchemické vlastnosti v porovnání s jeho původním stavem. Použije-li se při odstranění koagulantu pouze stripování vodní parou, získá se uhlík s vysokou zbytkovou vlhkostí, což se příznivě projeví při jeho používání v sorpčních procesech prováděných v kapalně vodní fázi, např. při odstranění ropných látek z vody.

Je-li požadavek snížit aktivní povrch uhlíku, použije se koagulant, který obsahuje látky, např. uhlovodíky, o vysokém bodu varu, které zůstávají trvale sorbovány na povrchu i za podmínek sušení, čímž blokuje část aktivního povrchu. Tohoto poznatku se využívá při úpravě uhlíku ve formě sazí pro gumárenský průmysl.

Mechanické vlastnosti lze dále upravovat tvarováním v elastickém nebo suchém stavu běžně známými postupy podle požadavku na další jeho použití.

Vynález je objasněn následujícími příklady.

Příklad 1

Vodná suspenze uhlíku z vypírání plynu získaného nedokonalým spalováním mazutu v kyslíkoparní směsi při teplotě 2 000 K a tlaku 1,8 MPa s obsahem uhlíku 1,6 % se přivádí při teplotě 320 K do koagulačního zařízení, tvořeného průtočnou míchanou nádobou s turbinovým míchadlem otáčejícím

se rychlostí 780 otáček za minutu, při průměrné době zdržení 5 min a turbulentenci vyjádřené Re kritériem o hodnotě $2 \cdot 10^5$ za použití chlorovaného etylénu v objemovém poměru 0,032 až 0,09 objemu perchloru na 1 objem vodní suspenze; získají se aglomeráty o velikosti 0,1 do 3 mm, které se dále suší v diskontinuální protiproudé sušárně přímou parou o teplotě 150 °C. Získá se aktivní uhlí, jehož parametry a podmínky jsou uvedeny v tab. 2; distribuce pórů je znázorněna grafem na obr. 2.

Tabulka 2

množství přiváděné vodní suspenze	(l/h)	200	200	200
množství chlorovaného ethylenu	(l/h)	6,4	12,0	18,0
poměr vod. suspenze ke koagul. kapalině	(l/l)	31,25	16,67	11,1
velikost: uhlíkatých částic	(mm)		1,2	2
granulí min.	(mm)		0,2	1,0
max.	(mm)	0,2	2,0	3,0
hmotn. množství podsítného	(%)		8,0	5,0
hmotn. množství nadsítného	(%)	10,0	4,0	3,0
specifický povrch uhlíku	(m ² /g)	920	880	861
skutečná hustota	(g/cm ³)	1,9	2,0	2,03
zdánlivá hustota	(g/cm ³)	0,12	0,18	0,21
objem pórů	(cm ³ /g)	5,3	4,8	4,27
pórozita	(%)			89,66

V tabulce 2 je objasněn vliv poměru vodné suspenze ku koagulantu na velikost konečných uhlíkových částic (aglomerátu), a jeho fyzikální vlastnosti. Z porovnání fyzikálních vlastností jednotlivých typů aglomerátů uhlíku uvedených ve sloupci 1, 2, 3, vyplývá zjištěná závislost mezi velikostí aglomerátu, jeho specifickým povrchem, zdánlivou hustotou a objemem pórů. Vyšším poměrem koagulantu se ve vodné suspenzi dosahuje většího objemového zhmotnění částic uhlíku, v jehož důsledku dochází ke snížení velikosti sekundárních pórů (pórů, které jsou vytvářeny shlukováním základních částic), což se projeví v nižším spec. povrchu a celkového objemu pórů a vyšší zdánlivé hmotnosti.

V grafu obr. 2 je vynesena distribuční křivka pórů izolovaného uhlíku, kde na ose x je vynesena průměr póru v 10^{-10} m a na ose y četnost pórů vyjádřená jejich objemovým zastoupením. Z hodnocení distribuční křivky vyplývá, že izolovaný uhlík vykazuje ma-

ximu v oblasti mikroporézní struktury a poměrně rovnoměrné rozložení pórů v tzv. mezopórní struktuře.

Aglomerát se oddělí od vody na pasovém transportéru s porézní plachetkou. V průběhu transportu se výhodně aglomerát prohrabává, čímž se sníží zádrže volné vody. Směs par ze sušárny se ochladí, zkondenzuje a dávkuje na vstup do míchané nádoby za dodržení objemového poměru suspenze k perchloru, vztaženo na její původní objem.

Příklad 2

Vodná suspenze uhlíku z vypírání plynu, získaného nedokonalým spalováním při teplotě 2 200 K, tlaku 1,8 MPa s hmotn. obsahem uhlíku 1,6 %, se přivádí do koagulačního zařízení tvořeného systémem statického a rotačního válce se spirálovou páskou, otáčejícího se proti postupu vzniklých aglomerátů s turbulentní charakterizovanou hodnotou Re kritériem $6 \cdot 10^5$, o rychlosti otáčení středního válce 940 m/min s průměrnou dobou zdržení 5 min, za použití benzinové frakce s destilačním rozmezím 80 až 90 °C v objemovém poměru 0,08 litrů/litr suspenze. Získané aglomeráty ve formě granulí se suší v protiproudě sušárně přehřátou parou na 150 °C. Směs par po kondenzaci se rozdělí na uhlovodíkovou a vodní frakci a vrací se do koagulačního zařízení. Zařízení pracuje kontinuálně s kapacitou 280 l/h uhlíkaté suspenze.

Charakteristika získaného uhlí:

Velikost:	
granulí (mm)	7
min.	3
max.	8
specifický povrch	852 m ² /g
skutečná hustota	1,94 g/cm ³
zdánlivá hustota	0,28 g/cm ³
objem pórů	3,06 cm ³ /g
porozita	85,57 %

Distribuce pórů je graficky znázorněna na obr. 5.

Z porovnání distribučních křivek porozity pokusu vyplývá, že došlo v oblasti mezopórní struktury k posunutí velikosti pórů k nižším hodnotám.

Příklad 3

Získané aglomeráty ve formě granulí z koagulačního zařízení se tvarují do tvaru výtlačků v protlačovacím stroji tvořeném posuvným pístem a ve válci ukončeném maticí požadovaného tvaru výtlačků. Protlačování se provádí tlakem 0,2 až 4,5 MPa. Výtlačky se suší na shodném zařízení jako v příkladě 2.

Hodnoty získaného uhlíku jsou shrnuty v tab. 3, z čehož vyplývá, že dodatečné tvarování uhlíku podstatně neovlivňuje základní jeho fyzikální vlastnosti.

Tabulka 3

Sazba	Tvar. tlak	specifický povrch	skutečná hustota	zdánlivá hustota	objem pórů	porozita	objem makropórů
	(MPa)	(m ² /g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(cm ³ /g)	(%)	(cm ³ /g)
1	0,2	813	1,84	0,27	3,16	85	2,8
2	0,5	920	1,86	0,28	3,03	84	2,14
3	2,0	780	1,96	0,31	3,03	84	2,12
4	4,6	818	1,84	0,28	3,19	85	2,70
5	6,0	840	1,86	0,29	3,16	85	1,99

Příklad 4

Aglomeráty získané postupem uvedeným v příkladě 1 se tvarují do válcovitých výtlačků o průměru 2, 5, 7 mm na šnekovém kontinuálně pracujícím tvarovacím zařízení. Suší se shodným postupem na zařízení uvedeném v příkladu 3. Hodnoty a mechanické vlastnosti získaného uhlíku i technologické podmínky jejich přípravy jsou uvedeny v tabulce 4.

Se zvyšujícím se průměrem výtlačků se zvyšuje břitová a tlaková pevnost na vytvářanou částici izolovaného uhlíku. Další fyzikální vlastnosti uvedené v tabulce 4 se v závislosti na způsobu tvarování prakticky nemění.

Uhlík ve tvaru výtlačků je vhodný pro procesy, v nichž se vyžaduje vyšší pevnost částic při zachování původních fyzikálněchemických vlastností.

Tabulka 4

Sazba	Průměr výtlačků	Břitová pevnost	Tlaková pevnost	Spec. povrch	Skut. hustota	Zdánl. hust.	Objem pórů	Porozita	Objem makropórů
	(mm)	(MPa)	(KPa)	(m ² /g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(cm ³ /g)	(%)	(cm ³ /g)
1	2	10	20	832	1,94	0,27	3,19	86	2,55
2	5	24	60	880	1,97	0,27	3,2	86	2,56
3	7	30	90	834	1,91	0,28	3,05	85	2,2

Příklad 5

Vodná suspenze uhlíku z vypírání plynu s hmot. obsahem uhlíku 1,3 % se uvádí do míchané nádoby s koagulační kapalinou chloridem uhličitým ve hmotovém množství 40 g chloridu uhličitého na 1 g uhlíku. Míchaná nádoba je opatřena turbinovým míchadlem. Turnbulence v systému je vyjádřena Re kritériem 10^4 – 10^5 . Získá se suspenze uhlíku v chloridu uhličitém, která se suší v rozprašovací sušárně s uzavřeným okruhem vzduchu. Získá se jemný prach, jehož parametry jsou uvedeny v tab. 5.

Tabulka 5

Velikost částic	spec. povrch	celkový obj. pórů	objem makropórů	objem mikropórů
	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)
	980	4,27	3,37	1,12

Příklad 6

Vodná suspenze uhlíku, která obsahuje 1,7 % uhlíku se podrobí koagulaci za stejných podmínek jako je uvedeno v příkladě 1, s tím

rozdílem, že ke koagulační kapalině se přidá oligomer etylenu v množství 1 %, vztaženo na hmot. uhlíku. Získané granule se formují do tvaru válečků na kontinuálně pracujícím tvarovacím zařízení uvedeném v příkladu 4, které se suší v diskontinuální protiproudé sušárně parou přehřátou na 150 °C.

Hodnoty mechanických i fyzikálních vlastností jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Průměr válečků	Břítová pevnost	Tlaková pevnost	Spec. povrch	Skut. hust.	Zdán. hust.	Objem pórů	Objem makropórů
(mm)	(MPa)	(KPa)	(m ² /g)	(g/cm ³)	(g/cm ³)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)
2	40	60	720	2,03	0,33	2,8	2,2
5	80	160	736	2,08	0,38	2,72	2,16
7	90	210	718	2,06	0,35	2,68	2,12

V důsledku přidavku oligomeru etylenu se dosahuje podstatného zvýšení mechanických vlastností izolovaného vytvarovaného uhlíku tj. břitové a tlakové pevnosti jednotlivých částic, ale zároveň dochází ke změnám jeho fyzikálních vlastností. Snižuje se velikost spec. povrchu, objemu pórů a zvyšuje se zdánlivá i skutečná jeho hustota.

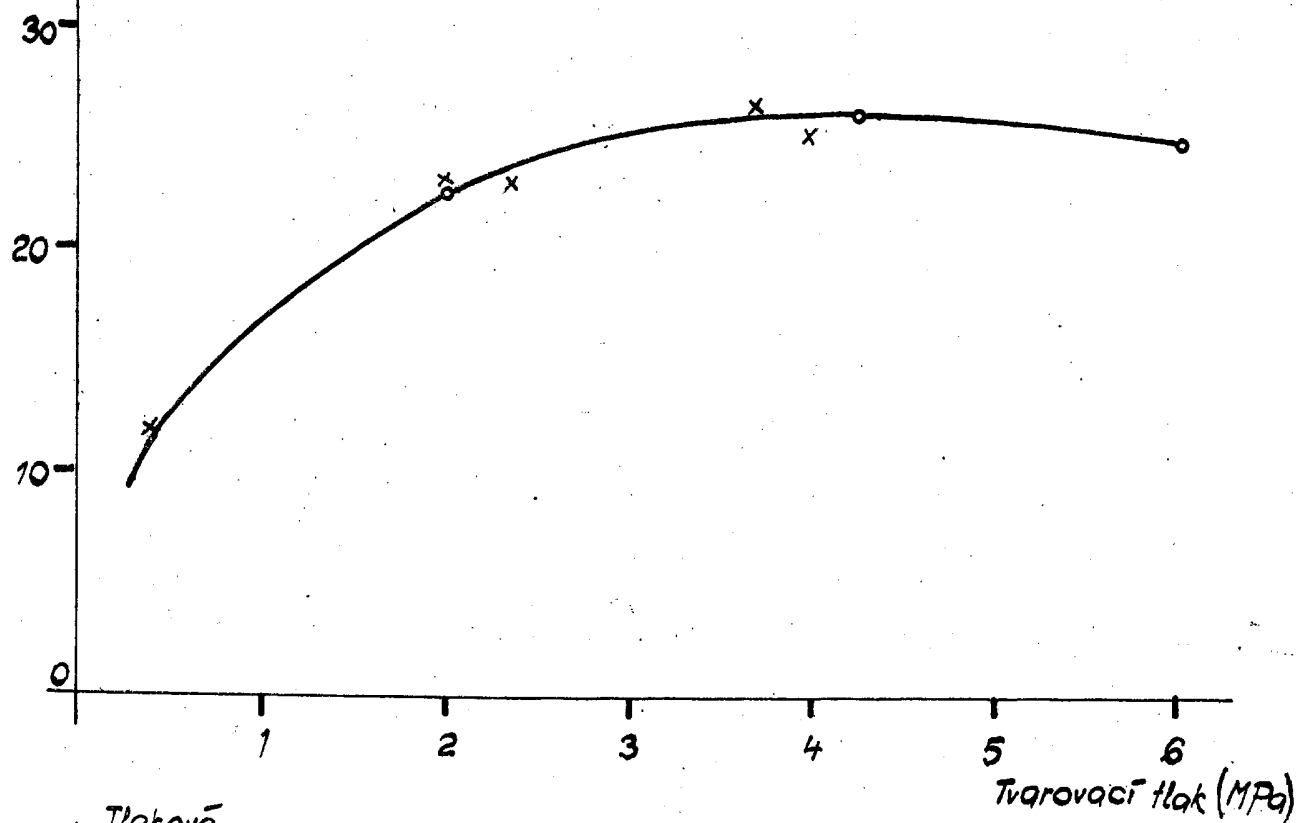
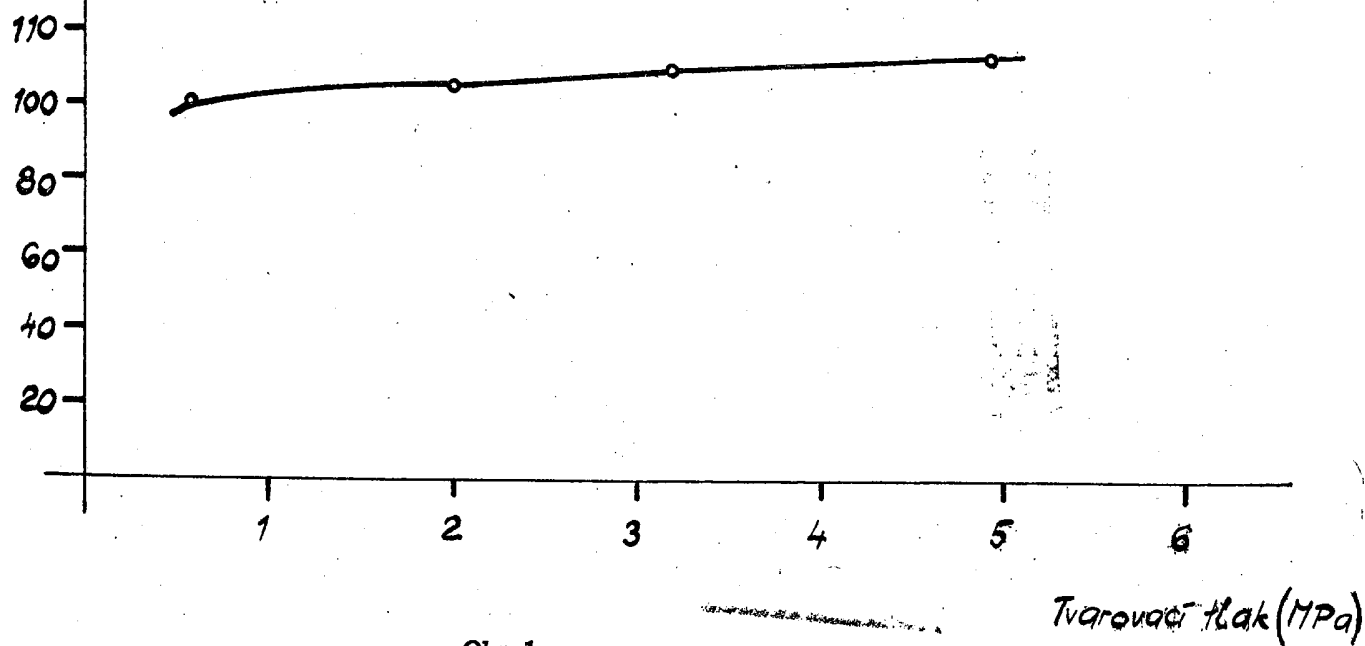
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání pevného uhlíku z jeho vodných suspenzí pomocí koagulačních kapalin, vyznačený tím, že vodná suspenze uhlíku se uvádí do intenzivního styku, charakterizovaného energií dodávanou do systému 300 až 9000 kJ/m³ suspenze a bezrozměrným kritériem Re v hodnotě 10^3 až 10^6 , s koagulační kapalinou, která vykazuje vůči uhlíku vyšší smáčivost než voda a mezipovrchové napětí vůči vodě vyšší než 5 mN/m, při objemovém poměru suspenze ke koagulační kapalině 1 : 0,025 až 1, přičemž se obsah vody v suspenzi, vytvořené koagulační kapalinou s uhlíkem, snižuje mechanickým nebo pneumatickým mícháním suspenze v laminární, maximálně přechodné oblasti, charakterizované bezrozměrným kritériem Re v hodnotě 10^2 až $5 \cdot 10^4$, načež se suspenze suší a dále tvaruje, nebo se granule ve formě velkých aglomerátů s nízkým obsahem vody dále tvarují

v suchém nebo polosuchém stavu, nebo v plastickém stavu, který se vytváří kapalinou použitou k tvorbě granulí, nebo sekundárně přidávanými látkami, načež se z izolovaného uhlíku odstraní zbytky koagulační kapaliny sušením nebo/a stripováním nebo/a žiháním v závislosti na požadované konečné kvalitě uhlíku a případně se zkondenzované páry koagulační kapaliny vracejí zpět k izolaci uhlíku z jeho vodní suspenze.

- Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hmot. poměr koagulační kapaliny k uhlíku v suspenzi je 1,3 až 4,06.
- Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hmot. poměr koagulační kapaliny k uhlíku v suspenzi je 2,6 až 12,5.
- Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že hmot. poměr koagulační kapaliny k uhlíku v suspenzi je 8,8 až 64.

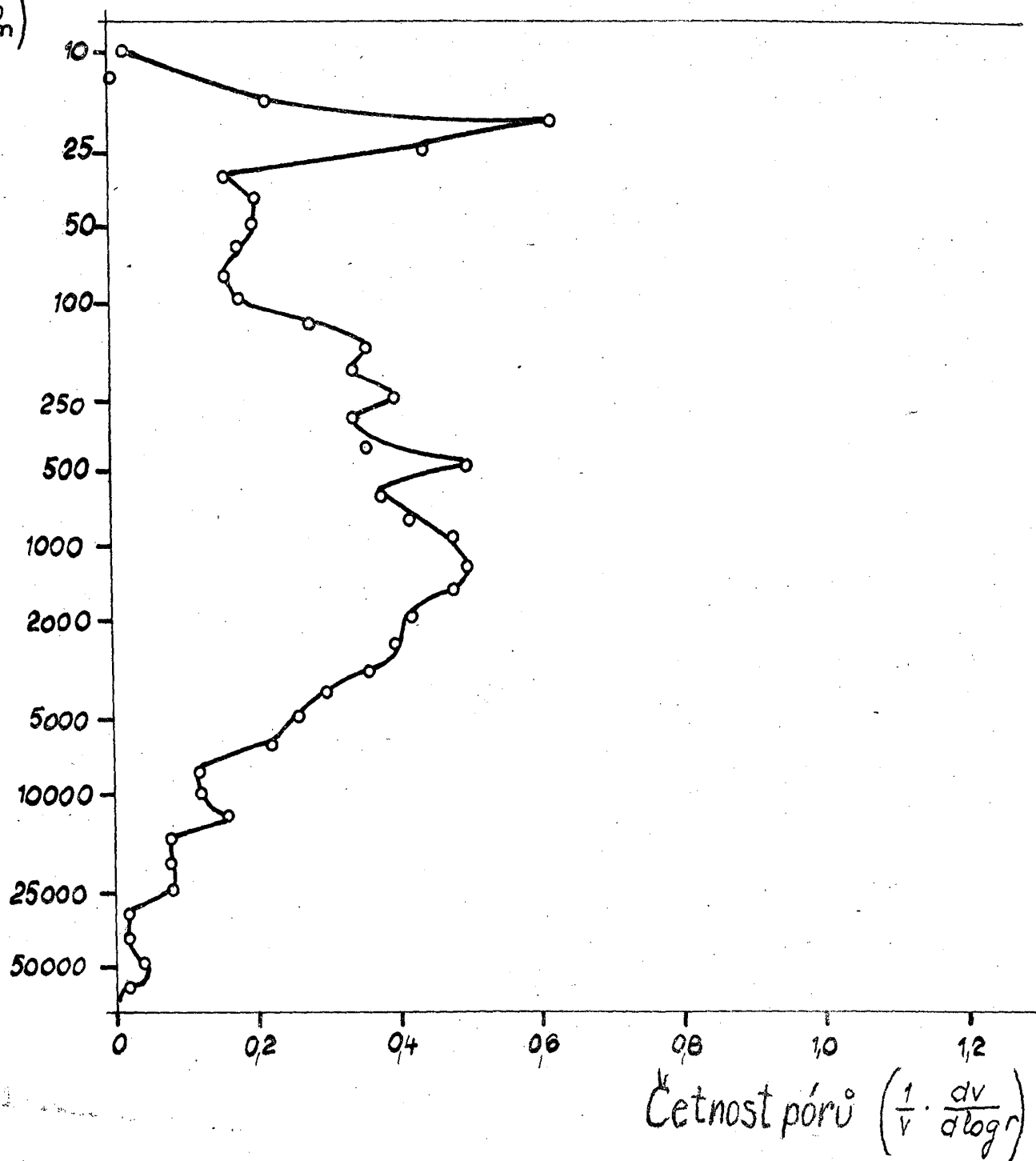
3 výkresy

Tlaková pevnost
(MPa)Tlaková
pevnost
(MPa)

Obr. 1

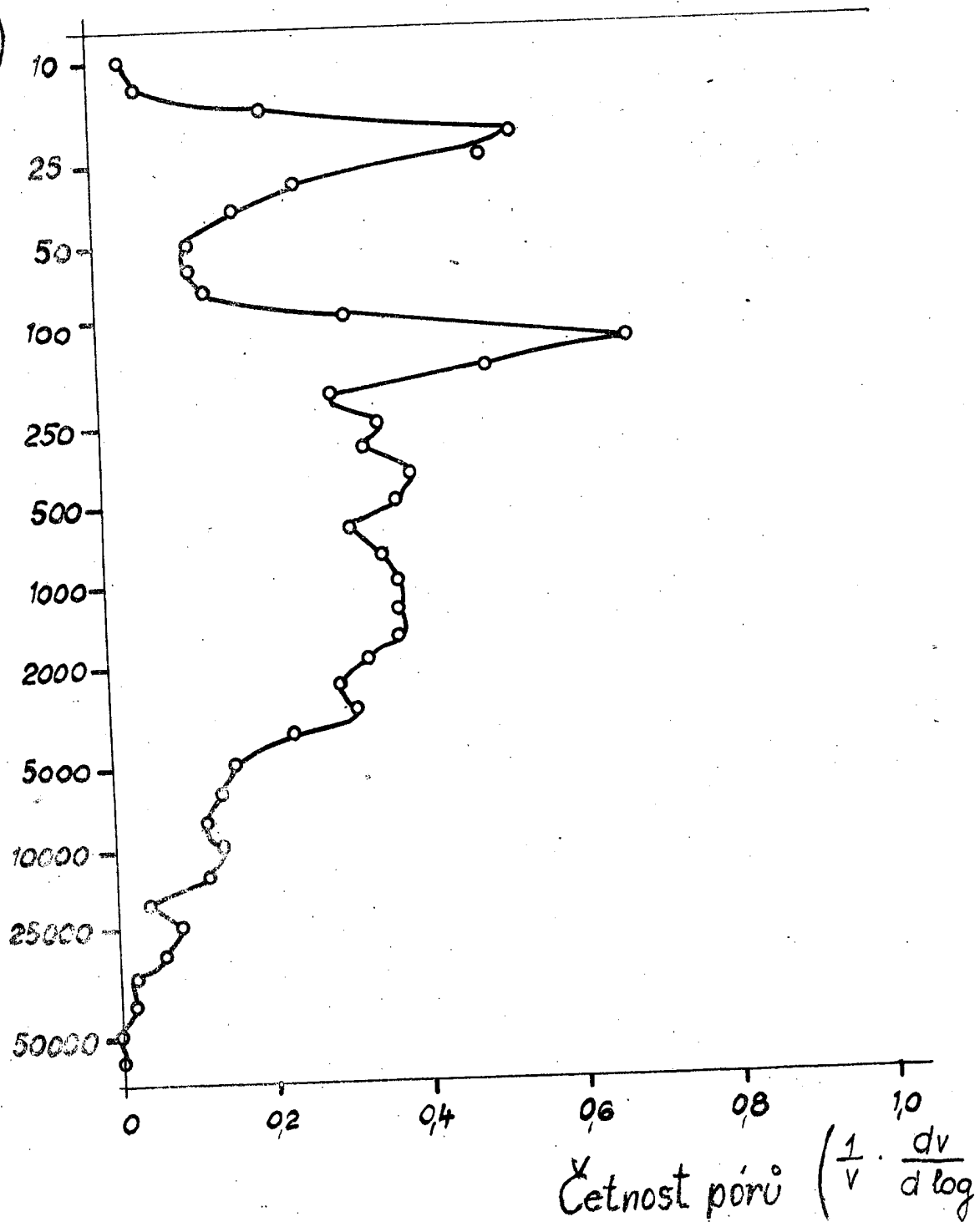
řměr pórů

$\gamma \cdot 10^m$



Obr. 2

Průměr pórů

 (10^{-10} m) 

Obr. 3