



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

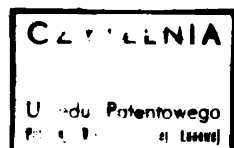
Zgłoszono: 31.07.80 (P. 225991)

Pierwszeństwo: 01.08.79 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.81

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1984

Int. Cl.³ C01B 31/12



Twórca wynalazku: Paul Allen Smudski

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

Sposób wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznego traktowanego stałym kwasem borowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznego traktowanego stałym kwasem borowym. Otrzymany w ten sposób twardy, granulowany węgiel aktywny posiada właściwości czyniące go użytecznym w zastosowaniu do obróbki cieczy, lub gazu w zależności od ilości użytego kwasu.

Dla łatwości zrozumienia wynalazku podano poniżej stosowane w tej dziedzinie techniki terminy i ich znaczenie.

Liczba ścierania jest miarą odporności granulek węgla aktywnego na degradację wywołaną ścieraniem mechanicznym. Mierzy się ją przez kontaktowanie próbki ze stalowymi kulami w panwi na maszynie i przez wstrząsanie zawartości panwi w określonym czasie, następnie oznaczenie rozkładu wielkości otrzymanych cząstek, a zatem przeciętnej średnicy cząstek. Liczba ścierania jest pomnożoną przez 100 wartością stosunku końcowej, przeciętnej średnicy cząstek do początkowej, przeciętnej średnicy cząstek, oznaczonych na drodze analizy sitowej.

Węgiel aktywny jest węglem „aktywowanym” przez ogrzewanie do wysokiej temperatury, korzystnie z parą wodną lub dwutlenkiem węgla, jako gazowymi czynnikami aktywującymi wytwarzanie wewnętrznie porowatej struktury cząstek.

Aktywacja lub aktywowanie oznacza ogrzewanie węgla w wysokiej temperaturze, rzędu od około 600°C do około 1100°C, w obecności dobrze znanego gazowego czynnika aktywującego. Szybkość ogrzewania podczas

2

aktywacji od minimalnej temperatury aktywacji do maksymalnej temperatury aktywacji może zmieniać się w szerokich granicach, takich jak od około 100°C do około 1000°C na godzinę, ale zwykle jest bliższa 100°C na godzinę.

5 Izoterma adsorpcji jest miarą pojemności adsorpcyjnej adsorbenta, np. granulowanego węgla aktywnego, jako funkcji stężenia lub ciśnienia czynnika adsorbowanego, np. N₂, w danej temperaturze. Definiuje się ją jako 10 stałotemperaturową zależność między ilością zaadsorbowaną na jednostkę wagową adsorbenta a stężeniem równowagowym lub ciśnieniem cząsteczkowym.

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

20 Popiół jest głównym składnikiem mineralnym węgla i smoły. Jego zawartość określa się zwykle w procentach wagowych, a oznacza się przez spalenie danej ilości próbki.

25 Przeciętna, czyli średnia średnica cząstek jest średnią ważoną średnicy próbki granulowanego węgla aktywnego. Przeprowadza się analizę sitową i oblicza się przeciętną średnicę cząstki przez pomnożenie wagi każdej frakcji przez jej przeciętną średnicę, zsumowanie wyników i podzielenie otrzymanej sumy przez łączną wagę próbki. Za przeciętną średnicę każdej frakcji 30 przyjmuje się średnią arytmetyczną oczka sita, przez

które frakcja przechodzi, i oczka sita, na którym frakcja zatrzymuje się. Wartość tę wyraża się zwykle w mm.

Liczba aktywności czterochloru węgla jest stałą wartością procentowego przyrostu wagi złoża węgla aktywnego po przepuszczeniu przez nie, w temperaturze 25°C, powietrza, które w temperaturze 0°C zostało nasycone czterochlorkiem węgla. Liczbę tę wyraża się w procentach.

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

Liczba koksowania jest zwykle wyrażana jako procentowa pozostałość węgla otrzymana po odpędzeniu części lotnych lub pirolizie suchej próbki węgla, paku lub smoły, w określonym czasie i w określonej temperaturze, przy ograniczonym dostępie tlenu. Liczba koksowania, wyrażana jako procent pozostałości węglowej, jest miarą zdolności materiału do koksowania.

Odpędzanie części lotnych oznacza ogrzewanie węgla w temperaturach przejściowych, rzędu od około 400°C do około 600°C, w atmosferze beztlenowej.

Aktywacja bezpośrednia lub aktywowanie bezpośrednie oznacza ogrzewanie węgla, korzystnie w formie granulowanej, bezpośrednio, to znaczy bez uprzedniego zwęglania lub odpędzania części lotnych, i gwałtownie, przy szybkości ogrzewania około 500°C na godzinę lub większej, do temperatury aktywacji, wyższej niż temperatura odpędzania części lotnych, rzędu 600°C do 1100°C, w atmosferze zawierającej gazowy czynnik aktywujący, i utrzymywanie wymaganej temperatury aktywacji przez potrzebny okres czasu.

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

Liczba jodowa jest liczbą miligramów jodu adsorbowanego przez 1 g granulowanego węgla aktywnego, przy zrównoważonym stężeniu 0,02N jodu w przesączu. Oznacza się ją przez kontaktowanie pojedynczej próbki węgla z roztworem jodu i ekstrapolację do 0,02N z przyjętego nachylenia izotermy. Liczbę tę można skorelować ze zdolnością granulowanego węgla aktywnego do absorbowania substancji o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Mesh lub wielkość mesh jest wielkością cząstek granulę określoną za pomocą serii sit Stanów Zjednoczonych Ameryki lub serii Tylera. Zwykle termin ten odnosi się do wielkości dwóch sit dowolnej z wymienionych serii, między którymi opada większość próbki. Na przykład, „8/30 mesh” lub „8 przez 30 mesh” lub „8×30 mesh” oznacza, że 90% wagowych próbek przechodzi przez sito nr 8 a zatrzymuje się na sicie nr 30. Podobnie, 6/0 mesh oznacza, że 90% wagowych próbek przechodzi przez sito nr 6 przy braku dolnej granicy rozmiaru granulę. Alternatywnie, termin ten odnosi się do maksymalnej wielkości cząstek, takiej jak w określeniu 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 badanym węglem aktywnym.

Pak jest lepką, ciemną lub czarną substancją otrzyma-

ną jako pozostałość po destylacji materiałów organicznych a zwłaszcza smół.

Proszek oznacza węgiel aktywny, który ma rozmiar cząstek, czyli „mesh” mniejszy niż około 40 a korzystnie mniejszy niż około 60. Im mniejsza wielkość, tym większa liczba mesh.

Węgiel subbitumiczny jest przejściowym stadium węgla starszym od lignitów i węgla brunatnych, ale młodszym od węgla bitumicznego. Po wydobyciu, węgiel ten zawiera wagowo, według skróconej analizy, od około 10% do około 25% wilgoci, od około 35% do około 45% części lotnych, od około 2% do około 5% popiołu i od około 25% do około 45% związanego węgla, a według analizy na zawartość pierwiastków od około 65% do około 75% węgla, od około 4% do około 6% wodoru, od około 0,5% do około 2,0% azotu i od około 0,5% do około 1,0% siarki. Patrz standard 0-388-66 ASTM.

Powierzchnia właściwa jest powierzchnią przypadającą na jednostkę wagową granulowanego węgla aktywnego. Oznacza się ją z izotermy adsorpcji azotu według Brunauera, Emmeta i Tellera (BET) i wyraża w m²/g.

Objętościową liczbę jodową i liczby melasowe określa się mnożąc przez ciężar nasypowy, aby wyrazić te właściwości niezależnie od tego ciężaru.

Granulowany węgiel aktywny jest szczególnie użyteczny w zastosowaniach do obróbki fazy ciekłej lub gazowej. W fazie ciekłej dlatego, że jest wysoce efektywny w oczyszczaniu poboru, jak również odpływu ścieków komunalnych i przemysłowych, ale również dlatego, że może być regenerowany dla ponownego użycia. Jednakże dla spełnienia tych zadań, węgiel musi mieć pewne właściwości, a mianowicie minimalną powierzchnię właściwą około 900 m²/g, dla zapewnienia odpowiedniej pojemności absorpcyjnej, minimalną wartość objętościowej liczby jodowej około 410, korzystnie około 480, dla zapewnienia odpowiedniej absorpcji, zwłaszcza substancji o niskim ciężarze cząsteczkowym, minimalną objętościową liczbę melasową około 90, korzystnie około 100, dla zapewnienia odpowiedniego odbarwienia, maksymalną zawartość popiołu nie więcej niż około 12% wagowych, a korzystnie nie więcej niż 8% wagowych ze względu na czystość, minimalną wartość liczby ścierania około 70, korzystnie nie mniej niż 80, dla odpowiedniej trwadości pozwalającej na zachowanie spoistości granulę podczas użytkowania i regeneracji, oraz minimalny ciężar nasypowy około 0,46 g/cm³, korzystnie 0,48 g/cm³, dla otrzymania gęstych, ściśle upakowanych złoż i wypełnień kolumn potrzebnych do obróbki wody i ścieków. W zastosowaniu do fazy gazowej granulowany aktywny węgiel jest szczególnie użyteczny do oczyszczania gazu i powietrza. Poza wyżej wymienionymi właściwościami gęstości, twardości i czystości, objętościowa liczba jodowa nie powinna być niższa niż minimum około 460, zaś objętościowa liczba melasowa powinna być poniżej 90, korzystnie liczba jodowa co najmniej około 480, a objętościowa liczba melasowa nie wyższa niż około 85. Podobnie węgiel powinien mieć minimalną liczbę aktywności czterochloru węgla około 50, korzystnie co najmniej około 60.

Z opisów patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 4.144.193, 4.032.476, 4.131.566, 4.149.994, 4.149.995 i 4.157.314 znane są sposoby wytwarzania twardego,

granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznych i węgla brunatnych.

Jednak w każdej z tych metod stosowano do obróbki węgla ciekłe mineralne kwasy nieorganiczne. Do czasu opracowania sposobu według wynalazku nie było wiadome aby ktokolwiek przeprowadzał obróbkę polegającą na działaniu na węgiel subbitumiczny stałym kwasem borowym.

Według opisów nr nr 4.144.193, 4.131.566, i 4.149.994, do obróbki stosuje się wodny, rozcieńczony roztwór mineralnego kwasu nieorganicznego, przy czym wymagane jest usunięcie kwasu przed dalszą przeróbką, aby uniknąć korozji urządzeń do obróbki cieplnej.

W opisach nr nr 4.032.476 i 4.149.995 stosowano małą ilość stężonego kwasu mineralnego mieszanego z granulkami węgla, aby uniknąć etapu usuwania kwasu, ale dla zapobieżenia korozyjnego działania kwasu, urządzenie do obróbki cieplnej wymaga specjalnej wykładziny.

Co do obróbki cieplnej jako takiej, to w każdej z metod znanych z powyższych opisów patentowych, z wyjątkiem opisu nr 4.131.566, stwierdza się, że w zastosowaniu do węgla bitumicznego ważne jest wyeliminowanie etapu zwęglania lub niskotemperaturowego utleniania.

W opisie nr 4.131.566 stwierdzono, że zarówno obróbka kwasem jak i zwęglanie są ważnymi etapami procesu, umożliwiającymi uzyskanie oczekiwanych wyników, jeżeli do obróbki cieplnej stosuje się węgiel bitumiczny o małej spiekalności a nie węgiel dobrze koksujący.

W opisie patentowym nr 4.157.314 stwierdzono, że zarówno etap zwęglania jak i usuwania części lotnych może być wyeliminowany przed etapem cieplnego aktywowania.

Podobnie, sposoby znane z opisów patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 3.483.134, 3.876.505 i 4.014.817 są interesujące, ale każdy z nich ujawnia jako konieczne etapy zwęglania i niskotemperaturowego utleniania a żaden nie zapewnia uzyskania twardego, granulowanego węgla aktywnego. Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 1.438.113 znane jest zastosowanie wodnego kwasu borowego do wytwarzania węgla odbarwiającego, przy czym materiał wyjściowy jest pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, przy czym kwas borowy występuje jedynie jako dopuszczalny środek zastępczy zamiast korzystniejszego kwasu fosforowego w wodnym roztworze, przy czym ciekły kwas stanowi co najmniej jedną trzecią, a korzystnie dwie trzecie mieszaniny przed zwęglaniem. Sposób ten nie dotyczy w związku z tym wytwarzania twardego granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznego, traktowanego znacznie mniejszą ilością stałego kwasu borowego.

Ponadto, opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 2.437.174 ujawnia zastosowanie wodnego roztworu kwasu borowego do traktowania substancji roślinnej w celu otrzymania węgla aktywnego przez spalanie w powietrzu, przy czym stosuje się tyle ciekłego kwasu borowego, aby 1—15% wagowych związków borowego zaimpregnowało się na materiale. Opis ten również nie sugeruje zastosowania stałego kwasu borowego do traktowania substancji mineralnej takiej jak węgiel subbitumiczny ani do wytwarzania twardego granulowanego węgla, a tylko raczej do wytwarzania produktu włóknistego. W obu powyższych opisach otrzymany

produkt ługuje się wodą w celu wyekstrahowania kwasu borowego po obróbce cieplnej.

W odróżnieniu od powyższych sposobów, sposób według wynalazku wykorzystuje stan stały kwasu borowego w temperaturze pokojowej, który pozwala na użycie znacznie mniejszych ilości tego kwasu w stanie stałym, w celu uproszczenia produkcji twardego, granulowanego węgla aktywnego. Ilość zastosowanego stałego kwasu określa czy otrzymany twardy granulowany produkt nadaje się do zastosowania w fazie ciekłej czy gazowej. Chociaż surowy węgiel można poddawać kruszeniu i rozdrabnianiu z wytworzeniem granulki przed zmieszaniem ze stałym kwasem borowym i następnym proszkowaniem, nie jest to absolutnie konieczne, ponieważ węgiel i stały kwas borowy łatwo się jednocześnie mieszają i rozdrabniają na jednolitą drobną proszkową mieszaninę, z ewentualnym dodatkiem węglowego lepiszcza, takiego jak pak. Jest to zwłaszcza dogodne w obróbce węgla na większą skalę, gdyż można wyeliminować wstępny etap granulowania i połączyć etapy mieszania i proszkowania. Ponadto nie ma konieczności przemycania kwasu borowego albo przed albo po odpowiedniej obróbce cieplnej, co nie tylko eliminuje etap zwęglania lub etap utleniania w niskiej temperaturze, ale również może wyeliminować oddzielne odpędzanie części lotnych, takie jak przy bezpośredniej aktywacji.

Alternatywnie, etap mieszania może poprzedzać etap proszkowania i można stosować osobne etapy odpędzania części lotnych, w każdym przypadku z wyeliminowaniem etapu zwęglania.

Głównym celem wynalazku jest:

A) opracowanie nowego i ulepszonego sposobu wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznego, w którym traktowanie kwasem jest znacznie uproszczone przez całkowite wyeliminowanie nie tylko konieczności oddzielnych etapów wstępnego granulowania i mieszania, ale także zastosowania wysokiej temperatury podczas mieszania, co jest konieczne, gdy stosuje się kwas w postaci ciekłej. Wyeliminowana jest również konieczność usuwania kwasu, albo przed albo po obróbce cieplnej, przy czym dalsze uproszczenie spowodowane jest eliminacją etapu zwęglania lub utleniania w niskiej temperaturze lub obu tych etapów oraz etapu oddzielnego odpędzania części lotnych przed aktywacją.

B) uzyskanie nowego i ulepszonego twardego, granulowanego węgla aktywnego, wytworzonego tym sposobem, o wyżej opisanych pożądanach właściwościach adsorpcji (mierzonych objętościową liczbą jodową i liczbą aktywności czterochloru węgla), odbarwianie (mierzonych objętościową liczbą melasową), czystości (mierzonych zawartością popiołu), twardości (mierzonych liczbą ścierania) i gęstości (mierzonych ciężarem nasypowym), przez co nadaje się on do zastosowania do fazy ciekłej i/lub gazowej.

Wynalazek obejmuje sposób wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznego, polegający na tym, że prasuje się drobny proszek zawierający węgiel na kształtki, rozdrabnia się kształtki na granulki, granulki poddaje się obróbce cieplnej bez zwęglania do ich zaktywowania. Nową cechą sposobu jest mieszanie i rozdrabnianie jednolitej mieszaniny, zawierającej węgiel, około 1—10% stałego kwasu borowe-

go, od 0% do około 10% węglowego lepiszcza, do wytworzenia drobnego proszku o wilgotności nie mniejszej niż około 10% i nie większej niż ok. 25%, przed prasowaniem.

Twardy, granulowany węgiel aktywny wytworzony tym sposobem posiada charakterystykę fizyczną o znacznej spójności granulki co pozwala na powtarzalne manipulowanie, użycie, regenerację i powtórne użycie. Wszystkie poniżej podane procenty, o ile nie zaznaczono inaczej, oznaczają procenty wagowe. Kształtki otrzymane przez prasowanie mogą być różne, większe niż granulki, takie jak pastylki, brykiety, cienkie arkusze o falistym przekroju itd. Dalszym przedmiotem wynalazku jest sposób, w którym mieszankę miesza się albo przed albo równocześnie z rozdrażnianiem mieszaniny na proszek.

Dalszym celem wynalazku jest opracowanie sposobu, w którym ilość stosowanego kwasu jest tak dobierana, aby uzyskany twardy, granulowany węgiel aktywny nadawał się do zastosowania do faz ciekłych i/lub faz gazowych. Dla zastosowania do fazy ciekłej zawartość kwasu winna być w granicach około 1—5%, korzystnie około 2—3%. Dla zastosowania w fazie gazowej, zawartość kwasu winna wynosić około 5—10%, korzystnie około 7—9%.

Wynalazek ilustrowany jest bliżej załączonym rysunkiem, przedstawiającym schemat blokowy, ilustrujący schematycznie różne etapy procesu oraz otrzymane produkty według wynalazku.

Wynalazek ilustrują również poniższe przykłady. Przykłady I—VIII przedstawiają korzystne postaci wykonania wynalazku, ilustrowane schematami. Na schemacie należy zauważyć, że węgiel subbitumiczny, opisany poniżej, zwykle w stanie takim, jak otrzymano, zawiera wilgoć w ilości około 10—25%. W tych warunkach nie ma potrzeby dalszego nastawiania lub regulacji wilgotności węgla przed dalszą obróbką. Jednakże, jeżeli węgiel jest niezwykle suchy lub niezwykle wilgotny, wilgotność można wyregulować dla ułatwienia dalszej obróbki, jak wskazano w prawym górnym rogu schematu.

Podobnie, regulację wilgotności można prowadzić przed prasowaniem drobnego proszku, co wskazano w lewym górnym rogu schematu. Ważną sprawą jest, aby proszek przed prasowaniem zawierał nie mniej niż 10% i nie więcej niż 25% wilgotności, tak aby kształtki podczas prasowania zostawały dobrze ubite, przez co otrzymuje się zwarte granulki nadające się do otrzymania twardego, granulowanego węgla aktywnego po obróbce cieplnej. Na schemacie etapy mieszania i proszkowania są przedstawione schematycznie razem, chociaż etap mieszania można prowadzić osobno po etapie wstępnej granulacji i przed etapem proszkowania, przy czym ewentualnie regulację wilgotności można prowadzić przed lub między tymi osobnymi etapami.

Podobnie, obróbka cieplna granulki wskazana jest ogólnie na rysunku, jednakże obejmuje ona albo bezpośrednią aktywację albo oddzielne etapy odpędzania części lotnych i aktywacji, ale bez zwęglania lub etapu utleniania w niskiej temperaturze, w każdym przypadku.

Różne partie węgla subbitumicznego stosowane w poniższych przykładach mają poniższy typowy skład procentowy, w odniesieniu do węgla po otrzymaniu i suchego.

Analiza przybliżona:

	Po otrzymaniu	suchy
Wilgoć	18,1	—
Substancje lotne	35,86	43,78
Popiół	2,35	3,605
Węgiel związany	43,09	52,61

Przykład I. Zmieszano 2000 g węgla o uziarnieniu 8/20 mesh, 174 g paku ze smoły węglowej (7,86%) i 40 g stałego kwasu borowego (1,81%), w mieszarce Hobart w ciągu 10 min. Mieszaninę proszkowaną w młynie młotkowym na proszek, którego 91% przepuszczono przez sito standardowe o otworach 325 mesh. Proszek prasowano na pastylki cylindryczne o średnicy około 1,27 cm i wysokości 1,27 cm i o gęstości 1,06 g/cm³. Pastylki te kruszono w młynie szczękowym i wybierano granulki o uziarnieniu — 6+20 (6/20) do dalszej obróbki.

600 g granulki o uziarnieniu 6/20 mesh umieszczono w stalowym koszu sitowym, który obracał się w piecu rurowym wykonując około 2 obrotów na minutę. Piec miał taką konstrukcję, że możliwa była kontrola środowiskowa gazowego kosza i granulki. Granulki ogrzано do temperatury około 470°C w atmosferze gazu obojętnego azotu lub argonu. Temperaturę tę i atmosferę gazową utrzymywano 1 godzinę, a po tym czasie pozostawiono materiał do ostygnięcia do temperatury pokojowej. Otrzymano 362 g skoksowanego, czyli pozbawionego składników lotnych, materiału o uziarnieniu +20 mesh o ciężarze nasypowym 0,651 g/cm³ uzyskując wydajność usuwania składników lotnych 60,3%.

300 g otrzymanego materiału aktywowano następująco: Granulki umieszczono w kontrolowanej atmosferze pieca obrotowego i ogrzewano do temperatury 870°C w strumieniu azotu płynącego w czasie ogrzewania przez układ z szybkością odpowiadającą przepływowi około 700 g wody na godzinę. Ogrzewanie trwało 2 godz., po czym materiał pozostawiono do ostygnięcia do temperatury pokojowej w strumieniu azotu. Otrzymano 139 g granulowanego węgla aktywnego, (+30) mesh przy wydajności aktywowania 46,3% i łącznej wydajności 28,0%. Produkt miał następujące właściwości: ciężar nasypowy 0,480 g/cm³, liczba jodowa 1045 (objętościowo 502), liczba melasowa 217 (objętościowo 104) liczba ścierania 89, i przeciętna średnica cząstek 1,70 mm.

Przykład II. Powtórzono operację z przykładu I, z następującymi różnicami. Stosowano 50 g kwasu borowego (2,25%), co spowodowało użycie paku w ilości 7,82%, przy czym 90% drobnego proszku miało uziarnienie — 325 mesh. Pastylki miały gęstość 1,19 g/cm³, i po kruszeniu granulki ogrzewano do około 600°C w celu odpędzenia części lotnych. 346 g granulki otrzymanych po odpędzaniu części lotnych miało ciężar nasypowy 0,643 g/cm³, co dawało wydajność odpędzania 57,6%. Aktywację kontynuowano przez 2,5 godz, otrzymując 154 g granulowanego węgla aktywnego, przy wydajności aktywowania 51% i całkowitej wydajności 27% (57,6 × 51/100 = 29,4%). Aktywowane granulki miały ciężar nasypowy 0,488 g/cm³, liczbę jodową 1027 (objętościowo 501), liczbę melasową 228 (objętościowo 111), liczbę ścierania 82 i średnią średnicę cząstek 1,53 mm.

Przykład III. Powtórzono operację z przykładu II, z tą różnicą, że 1000 g węgla mieszano z 87 g paku

(7,79%) i 30 g kwasu borowego (2,68%). Gęstość pastylek wynosiła 1,2 g/cm³, po rozkruszeniu i odpędzeniu części lotnych otrzymano 331 g granulek, o ciężarze nasypowym 0,652 g/cm³, co oznacza wydajność odpędzania 55%. Po aktywacji otrzymano 154 g granulowanego, aktywnego węgla, co oznaczało wydajność aktywacji 52% i ogólną wydajność 29%. Aktywowane granulki mają następujące właściwości: ciężar nasypowy 0,492 g/cm³, liczba jodowa 1009 (objętościowo 496), liczba melasowa 247 (objętościowo 121), liczba ścierania 82, średnia średnica cząstek 1,55 mm.

Przykład IV. Powtórzono operację z przykładu III, ale zmieniając ilość paku do 57 g (5,24%) i zmieniając zawartość kwasu borowego na 2,76%. Pastylki miały gęstość 1,17 g/cm³; po odpędzeniu części lotnych otrzymano 309 g granulek o ciężarze nasypowym 0,644 g/cm³ co oznaczało wydajność odpędzania części lotnych 51,5%. Po aktywacji otrzymano 148 g granulek co oznaczało wydajność odpędzania 49% i całkowitą wydajność 25%. Aktywowane granulki miały następujące właściwości: ciężar nasypowy 0,477 g/cm³, liczba jodowa 1075 (objętościowo 513), liczba melasowa 236 (objętościowo 113), liczba ścierania 83, zawartość popiołu 10,31% i średnia średnica cząstek 1,32 mm.

Przykład V. Powtórzono operację z przykładu IV, z tą różnicą, że zmieszano 2000 g węgla z 60 g paku (2,84%) i 50 g kwasu borowego (2,37%). Pastylki miały gęstość 1,14 g/cm³; po odpędzeniu otrzymano 330 g granulek o ciężarze nasypowym 0,643 g/cm³, przy wydajności odpędzania 55%. Aktywację kontynuowano 2 godz., otrzymując 156 g granulowanego węgla aktywnego, przy wydajności aktywacji 52% i ogólnej wydajności 29%. Aktywowane granulki miały ciężar nasypowy 0,491 g/cm³, liczbę jodową 1060 (objętościowo 520), liczbę melasową 228 (objętościowo 112), liczbę ścierania 84, zawartość popiołu 11,7% oraz średnią średnicę cząstek 1,40 mm.

Przykład VI. Powtórzono operację z przykładu V, z tą różnicą, że zawartość kwasu borowego zwiększono do 60 g, zwiększając przez to zawartość kwasu borowego i paku do 2,83% każdego. Sprasowane pastylki miały gęstość 1,10 g/cm³; po odpędzeniu otrzymano 335 g granulek o ciężarze nasypowym 0,640 g/cm³ co oznacza wydajność odpędzania 52%. Aktywację kontynuowano w ciągu 2,25 godz. otrzymując 150 g aktywowanych granulek, przy wydajności aktywacji 50% i ogólnej wydajności 26%. Granulowany aktywowany węgiel miał następujące właściwości: ciężar nasypowy 0,483 g/cm³, liczba jodowa 1004 (objętościowo 485), liczba melasowa 230 (objętościowo 111), liczba ścierania 77, zawartość popiołu 10,9% i średnia średnica cząstek 1,32 mm.

Przykład VII. Powtórzono operację z przykładu VI, z tą różnicą, że nie stosowano paku, co zwiększyło zawartość kwasu borowego do 2,91% i 65% proszku miało uziarnienie —325mesh. Pastylki miały gęstość 1,27 g/cm³, po rozdrobnieniu z 931 g granulek o uziarnieniu 6/20 mesh odpędzone części lotne, otrzymując 460 g granulek o ciężarze nasypowym 0,644 g/cm³ i wydajność odpędzania części lotnych 49,4%. 300 g aktywowano 3,29 godz., otrzymując 151 g granulowanego aktywowanego węgla, przy wydajności aktywacji 50,2% i ogólnej wydajności 25%. Aktywowane granulki miały ciężar nasypowy 0,498 g/cm³, liczbę jodową 1050 (objętościowo 523), liczbę melasową 204

(objętościowo 102), liczbę ścierania 80, zawartość popiołu 11,02% i średnią średnicę cząstek 1,56 mm.

Z powyższych przykładów I—VII wynika, że sposobem według wynalazku można uzyskać doskonały, granulowany, aktywowany węgiel do fazy wodnej, stosując ewentualnie lepszycze węglowe takie jak pak.

Przykład VIII przedstawia wytwarzanie sposobem według wynalazku granulowanego węgla aktywnego nadającego się do stosowania w fazie gazowej.

Przykład VIII. Powtórzono operację z przykładu VI, z tą różnicą, że zastosowano 180 g paku (7,56%) i 200 g kwasu borowego (8,40%). Otrzymano pastylki o gęstości 1,30 g/cm³, następnie otrzymano po rozdrobnieniu 1169 g granulek poddano odpędzeniu przez co otrzymano 624 g granulek o ciężarze nasypowym 0,617 g/cm³ co oznacza wydajność odpędzania 53,4%. Aktywację kontynuowano 3 godz. i 5 min. Po aktywacji otrzymano 153 g granulowanego węgla aktywnego, co oznaczało wydajność aktywacji 51% i ogólną wydajność 27%. Aktywowane granulki miały następujące właściwości: ciężar nasypowy 0,461 g/cm³, liczbę jodową 1090 (objętościowo 502), liczbę melasową 183 (objętościowo 84), liczbę aktywności czterochloru węgla 73,9, liczbę ścierania 72, zawartość popiołu 10,85% i średnią średnicę cząstek 1,55 mm.

Z przykładu tego widać, że sposobem według wynalazku otrzymuje się doskonały węgiel do stosowania w fazie gazowej, w którym zawartość kwasu borowego wynosi powyżej 5%.

Z powyższych przykładów wynika, że twardy, granulowany węgiel, nadający się do stosowania do fazy ciekłej i gazowej, można otrzymać przez traktowanie stosunkowo małą ilością (około 1—10%) stałego kwasu borowego. W tych ramach stosuje się około 1—5% kwasu dla otrzymania węgla do fazy ciekłej lub około 5—10% kwasu dla otrzymania węgla do fazy gazowej.

Termin „kwas borowy” stosowany w niniejszym opisie oznacza wzór H_2BO_3 , znany jest również handlowo pod nazwą kwasu orto-borowego lub kwasu borowego i stosowany jest w tej postaci w przykładach. Jednakże termin też może obejmować również kwas metaborowy, o wzorze HBO_2 , i kwas czteroborowy (piroboreny) o wzorze $H_2B_4O_7$, ponieważ te formy kwasu borowego są również stałe w temperaturze pokojowej i mają ten sam skład w nieco innych proporcjach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznego przez prasowanie drobnego proszku, zawierającego ten węgiel na kształtki, rozdrabnianie otrzymanych kształtek na granulki i obróbkę cieplną tych granulek bez zweglania do ich zaktywowania, **znamienny tym**, że miesza się i rozdrabnia jednolitą mieszaninę zawierającą powyższy węgiel, około 1—10% stałego kwasu borowego i około 0—10% węglowego lepszycza, do uzyskania drobnego proszku o zawartości wilgoci nie mniejszej niż około 10% i nie większej niż około 25%, przed wyżej wymienionym prasowaniem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę miesza się przed rozdrobnieniem jej na proszek.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę miesza się i rozdrabnia równocześnie.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania węgla do zastosowania w fazie ciekłej stosuje się mieszaninę zawierającą około 1—5% kwasu, przy czym ilość ta jest dobrana tak, aby otrzymać minimalną objętościową liczbę jodową 410 i minimalną objętościową liczbę melasową około 90.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania węgla do zastosowania w fazie ciekłej stosuje się mieszaninę zawierającą około 2—3% kwasu borowego, przy czym ilość ta jest dobrana tak, aby otrzymać minimalną objętościową liczbę jodową około 480 i minimalną objętościową liczbę melasową około 100.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania węgla do zastosowania w fazie gazowej stosuje się mieszaninę zawierającą 5—10% kwasu, przy czym ilość ta jest dobrana tak, aby otrzymać minimalną objętościową liczbę jodową około 460, objętościową liczbę melasową poniżej około 90 i minimalną liczbę czterochloru węgla około 50.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania węgla do zastosowania w fazie gazowej stosuje się mieszaninę zawierającą około 7—9% kwasu, przy czym ilość ta jest dobrana tak, aby otrzymać minimalną objętościową liczbę jodową 480 i objętościową liczbę melasową poniżej około 85.

