

PATENTSCHRIFT 142175

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	142 175	(44)	11.06.80	Int. Cl. ³	3(51)	C 01 B 31/08
(21)	AP C 01 B / 211 397	(22)	05.03.79			
(31)	884 085	(32)	06.03.78	(33)	US	

(71) siehe (73)

(72) Murty, Hari N., IN

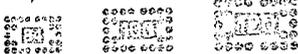
(73) The Carborundum Company, New York, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von harter körniger Aktivkohle

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von harter, körniger Aktivkohle sowie die nach diesem Verfahren hergestellte Aktivkohle für die Anwendung zur Abwasser- und Luftreinigung. Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man aus Moorkohle (schwarzem Lignit) Körnchen formt, die Körnchen mit einer verdünnten, beispielsweise 1 bis 25 Gew.-%igen wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure behandelt, danach die Körnchen auswäscht und bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als etwa 25 Gew.-% trocknet. Danach werden die Körnchen mit 0 bis etwa 15 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, vermischt und zur Herstellung eines feinen Pulvers zerkleinert. Das Pulver wird zu Formkörpern gepreßt, die Formkörper zu Körnchen zerkleinert und die Körnchen direkt erhitzt auf und bei einer Temperatur oberhalb der Temperatur zur Entfernung der flüchtigen Stoffe und in einer ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthaltenden Atmosphäre direkt aktiviert. Mehr als 65% der so hergestellten Aktivkohle haben eine Teilchengröße von < 0,044 mm. - Figur -

39 Seiten



211 397 -1-

Verfahren zur Herstellung von harter körniger Aktivkohle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von körniger Aktivkohle, sie betrifft insbesondere ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von körniger Aktivkohle aus Moorkohle (schwarzem Lignit), die (der) mit einer verdünnten anorganischen Säure behandelt wird, sowie die nach diesem Verfahren hergestellte neue und verbesserte körnige Aktivkohle mit Eigenschaften, die sie für die Verwendung bei der Wasser- und Abwasserbehandlung und für andere Anwendungszwecke, einschließlich der Luftreinigung, geeignet machen.

Zur Erleichterung des Verständnisses der in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Erfindung werden nachfolgend zunächst einmal die hier verwendeten verschiedenen Ausdrücke definiert.

Unter der "Abriebszahl" ist ein Maß für die Beständigkeit der Aktivkohlekörnchen gegen Zerfall beim mechanischen Reiben zu verstehen. Sie wird dadurch bestimmt, daß man eine Probe in einer Pfanne auf einer Vorrichtung mit Stahlkugeln in Kontakt bringt und den Inhalt eine gegebene Zeitspanne schüttelt und

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 2 -

die dabei resultierende Teilchengrößenverteilung und damit den mittleren Teilchendurchmesser bestimmt. Die Abriebszahl ist das Verhältnis zwischen dem durchschnittlichen (mittleren) Teilchendurchmesser nach dem Versuch und dem ursprünglichen durchschnittlichen (mittleren) Teilchendurchmesser (bestimmt durch Siebanalyse), multipliziert mit dem Faktor 100.

Unter "Aktivkohle" ist eine Kohle zu verstehen, die durch Erhitzen auf eine hohe Temperatur, vorzugsweise mit Wasserdampf oder Kohlendioxid, als gasförmigem Aktivierungsmittel zur Erzeugung einer inneren porösen Teilchenstruktur "aktiviert" worden ist.

Unter "Aktivierung" oder "Aktivieren" ist das Erhitzen von Kohle auf hohe Temperaturen in der Größenordnung von etwa 600 bis etwa 1000 °C in Gegenwart eines gasförmigen Aktivierungsmittels, wie an sich bekannt, zu verstehen. Die Erhitzungsgeschwindigkeit während der Aktivierung von der minimalen Aktivierungstemperatur bis zu der maximalen Aktivierungstemperatur kann stark variieren, beispielsweise von etwa 100 bis etwa 1000 °C pro Stunde, sie liegt jedoch in der Regel näher bei 100 °C pro Stunde.

Die "Adsorptionsisotherme" ist ein Maß für das Adsorptionsvermögen eines Adsorbens (z. B. von körniger Aktivkohle) als Funktion der Konzentration oder des Druckes des Adsorbats (wie z. B. N₂) bei einer gegebenen Temperatur. Sie ist definiert als die konstante Temperaturbeziehung zwischen der pro Gewichtseinheit Adsorbens absorbierten Menge und der Gleichgewichtskonzentration oder dem Partialdruck.

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 3 -

Unter der "Schüttdichte" ist das Gewicht pro Volumeneinheit der homogenen körnigen Aktivkohle zu verstehen. Um eine einheitliche Packungsdichte der Körnchen während der Messung sicherzustellen, wird zum Füllen der Meßeinrichtung ein vibrierender Trog verwendet.

"Asche" ist ein Hauptmineralbestandteil von Kohle, Kohlenstoff und Pech. Sie wird normalerweise definiert in Gew.-%, nachdem eine gegebene Menge einer Probe verascht worden ist.

Unter dem "durchschnittlichen (mittleren) Teilchendurchmesser" ist der gewichtsdurchschnittliche Durchmesser einer körnigen Aktivkohleprobe zu verstehen. Es wird eine Siebanalyse durchgeführt und der durchschnittliche Teilchendurchmesser wird errechnet durch Multiplizieren des Gewichtes jeder Fraktion mit ihrem durchschnittlichen Durchmesser, Addieren der Produkte und Dividieren durch das Gesamtgewicht der Probe. Der durchschnittliche Durchmesser jeder Fraktion wird als mittlere Teilchengröße zwischen der Sieböffnung, welche die Fraktion noch passiert, und der Sieböffnung, auf der die Fraktion zurückgehalten wird, genommen. Er wird in der Regel in mm ausgedrückt.

Bei der "Tetrachlorkohlenstoff-Aktivitätszahl" handelt es sich um den Prozentsatz des Anstiegs des Gewichtes eines Bettes aus Aktivkohle im Gleichgewichtszustand, nachdem Luft, das bei 0 °C mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigt worden ist, bei 25 °C durch die Aktivkohle hindurchgeleitet worden ist. Sie ist in % angegeben.

Unter der "Verkohlung" ist das Erhitzen von Kohle auf niedrige

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 4 -

Temperaturen in der Größenordnung von etwa 175 bis etwa 275 °C in Gegenwart von Sauerstoff zu verstehen.

Die "Verkokungszahl" wird in der Regel ausgedrückt durch den Prozentsatz an Restkohlenstoff, der erhalten wird, wenn eine trockene Probe von Kohle, Teer oder Pech für eine gegebene Zeitspanne bei einer spezifischen Temperatur, welche die verfügbare Sauerstoffmenge begrenzt, verdampft oder pyrolysiert wird (ASTM-Verfahren D-2416). Die Verkokungszahl, ausgedrückt in % Restkohlenstoff, zeigt die Koksbildungseigenschaften des Materials an.

Unter der "Entfernung von flüchtigen Stoffen" ist das Erhitzen von Kohle auf mittlere Temperaturen in der Größenordnung von etwa 400 bis etwa 600 °C in einer sauerstofffreien Atmosphäre zu verstehen.

Unter einer "direkten Aktivierung" oder einem "direkten Aktivieren" ist das direkte (ohne vorherige Verkohlung und Entfernung von flüchtigen Stoffen) und schnelle (mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von etwa 500 °C oder mehr pro Stunde) Erhitzen von Kohle, vorzugsweise in körniger Form, auf eine Aktivierungstemperatur oberhalb der Temperatur zur Entfernung der flüchtigen Stoffe (in der Größenordnung von 600 bis 1000 °C) in einer ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthaltenden Atmosphäre und das Aufrechterhalten der gewünschten Aktivierungstemperatur für die gewünschte Zeitspanne zu verstehen.

Unter "körniger Aktivkohle" ist Aktivkohle mit einer Teilchengröße in mm (mesh), die nicht weniger als etwa 0,42 mm (40

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 5 -

mesh) und vorzugsweise nicht weniger als etwa 0,25 mm (60 mesh) beträgt.

Unter der "Jodzahl" sind die mg Jod zu verstehen, die bei einer Gleichgewichtsfiltratkonzentration von 0,02 n Jod adsorbiert werden. Sie wird gemessen durch Inkontaktbringen einer einzelnen Kohlenstoffprobe mit einer Jodlösung und Extrapolieren auf 0,02 n durch eine angenommene Isothermen-Neigung. Diese Zahl kann in Beziehung gesetzt werden zu der Fähigkeit der körnigen Aktivkohle, Substanzen mit einem niedrigen Molekulargewicht zu adsorbieren.

Unter der "Teilchengröße in mm (mesh)" ist die Teilchengröße der Körnchen, bestimmt mittels Sieben der US-Siebreihe oder der Tyler-Siebreihe, zu verstehen. In der Regel bezieht sich dieser Ausdruck auf die lichten Maschenweiten der beiden Siebe einer der oben genannten Siebreihen, zwischen die die Hauptmasse einer Probe fällt. So bedeutet beispielsweise der Ausdruck "2,35 mm/0,60 mm (8/30 mesh)", daß 90 Gew.-% der Probe ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 2,35 mm (8 mesh) passieren, jedoch von einem Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,60 mm (30 mesh) zurückgehalten werden. Alternativ bezieht sich dieser Ausdruck auf eine maximale Teilchengröße, z. B. eine solche, welche die Feinheit eines Pulvermaterials definiert. So bedeutet beispielsweise der Ausdruck "65 Gew.-% - < 0,044 mm (325 mesh)-Pulver", daß 65 Gew.-% einer gegebenen Probe ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh) passieren.

Die "Melassenzahl" wird errechnet aus dem Verhältnis zwischen der optischen Dichte des Filtrats einer mit einer Stan-

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 6 -

dard-Aktivkohle behandelten Melasse-Lösung und der optischen Dichte der fraglichen Aktivkohle.

Unter "Fech" ist eine schwarze oder dunkle viskose Substanz zu verstehen, die als Rückstand erhalten wird bei der Destillation von organischen Materialien und insbesondere Teeren.

Unter "Pulver" ist hier pulverförmige Aktivkohle zu verstehen, die eine Teilchengröße in mm (mesh) aufweist, die unterhalb etwa 0,42 mm (40 mesh), vorzugsweise unterhalb etwa 0,25 mm (60 mesh) liegt. Je größer die Anzahl der Maschen des Siebes ist, um so geringer ist die Teilchengröße.

Unter "Moorkohle" bzw. "schwarzem Lignit" ist eine Zwischenstufen-Kohle zu verstehen, die in ihrer Qualität oberhalb der Lignit- und Braunkohle, jedoch unterhalb der Steinkohle liegt. In dem Zustand, in dem sie erhalten wird, hat sie, bezogen auf das Gewicht, die folgende Analyse:

(1) Kurzanalyse: etwa 10 bis etwa 25 % Feuchtigkeit, etwa 35 bis etwa 45 % flüchtige Stoffe, etwa 2 bis etwa 5 % Asche und etwa 25 bis etwa 45 % gebundenen Kohlenstoff, und

(2) Elementaranalyse: etwa 65 bis etwa 75 % Kohlenstoff, etwa 4 bis etwa 8 % Wasserstoff, etwa 0,5 bis etwa 2,0 % Stickstoff und etwa 0,5 bis etwa 1,0 % Schwefel (vgl. ASTM-Standard D-388-66).

Unter der "Oberflächengröße" ist die Oberflächengröße pro Gewichtseinheit der körnigen Aktivkohle zu verstehen; sie wird bestimmt aus der Stickstoffadsorptionsisotherme nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) und sie wird ausgedrückt in m^2/g .

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 7 -

Körnige Aktivkohle eignet sich insbesondere für die Behandlung von Wasser und Abwasser nicht nur weil sie hoch-wirksam ist bei der Reinigung des Zustromes als auch des Abstroms aus kommunalen und industriellen Systemen, sondern auch deshalb, weil sie für die wiederholte Verwendung regeneriert werden kann. Um diese Ziele zu erreichen, muß sie jedoch bestimmte Eigenschaften aufweisen, nämlich eine minimale Oberflächengröße von etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$ zur Erzielung eines ausreichenden Adsorptionsvermögens, eine minimale Jodzahl von etwa 900 zur Erzielung einer ausreichenden Adsorption von Substanzen mit niedrigem Molekulargewicht, eine minimale Melassenzahl von etwa 200 zur Erzielung einer ausreichenden Entfärbung, einen maximalen Aschegehalt von nicht mehr als etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise von nicht mehr als etwa 8 Gew.-% zur Erzielung einer hohen Reinheit, eine maximale Abriebszahl von etwa 70 und vorzugsweise von nicht weniger als etwa 80 zur Erzielung einer ausreichenden Härte in bezug auf die Aufrechterhaltung der Kornintegrität bei der Verwendung und Regenerierung sowie eine minimale Schüttdichte von nicht weniger als etwa $0,46 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise von nicht weniger als etwa $0,48 \text{ g/cm}^3$, zur Erzielung von Dichten, dicht gepackten Betten und Säulen, die für die Behandlung von Wasser und Abwasser benötigt werden. Körnige Aktivkohle eignet sich auch für Gas- und Luftreinigungszwecke. Bei diesen Anwendungen sollte die Jodzahl nicht unterhalb eines Minimums von etwa 1000 liegen und die Melassenzahl sollte nicht weniger als 200 betragen, wobei besonders bevorzugt sind eine Jodzahl von etwa 1050 und eine Melassenzahl von etwa 180 und eine minimale Tetrachlorkohlenstoffzahl von etwa 50, insbesondere von etwa 60.

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 8 -

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, diese Eigenschaften dadurch zu erzielen, daß man körnige Aktivkohle aus Steinkohle und aus Moorkohle (schwarzem Lignit) herstellt, wie beispielsweise in den US-Patentanmeldungen 818 700 und 818 699 sowie in der US-PS 4 032 476 beschrieben. Es ist bisher jedoch kein Verfahren bekannt, bei dem dieses Ziel erreicht wird durch Behandlung von Moorkohle (schwarzem Lignit) mit einer verdünnten anorganischen Säure ohne Verkohlung oder Entfernung von flüchtigen Stoffen vor der Aktivierung.

Wie in der erwähnten US-Patentanmeldung Nr. 818 700 beschrieben, kann eine harte, körnige Aktivkohle nicht aus Steinkohle hergestellt werden, ohne daß die Körnchen vor der Entfernung der flüchtigen Stoffe und der Aktivierung einer Verkohlung unterworfen werden. In Versuchen wurden Körnchen von flüchtigen Stoffen befreit ohne Durchführung der Verkohlungsstufe, wobei man eine gesinterte Masse (anstelle von Körnchen) erhielt, die für die Aktivierung ungeeignet war, was auf die Notwendigkeit und Bedeutung der Durchführung der Stufen der Verkohlung und der Entfernung der flüchtigen Stoffe bei Steinkohle hinweist. Die Durchführung der Verkohlung oder Oxydation wurde bisher als wesentlich angesehen bei der Herstellung von Aktivkohle nicht nur aus Steinkohle, wie in der US-PS 3 483 134 beschrieben, sondern auch aus Steinkohle, Moorkohle oder Lignitkohle, wie in der US-PS 3 876 505 beschrieben. In der US-PS 4 014 817 ist eine Verbesserung des Verfahrens gemäß der US-PS 3 876 505 beschrieben, die darin besteht, daß man die Kohle vor der Durchführung des Herstellungsverfahrens mit Säure wäscht, aber auch

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 9 -

in diesem Verfahren ist die Oxydationsstufe noch erforderlich. Außerdem ist in keiner dieser Patentschriften ein hartes, körniges Aktivkohleprodukt beschrieben.

In der oben genannten US-Patentanmeldung 818 700 ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von harter, körniger Aktivkohle aus Moorkohle (schwarzem Lignit) beschrieben, bei dem die Kohle mit einer anorganischen Säure behandelt wird und die Verkohlungs- oder Oxydationsstufe vor der Entfernung der flüchtigen Stoffe in einer sauerstofffreien Atmosphäre eliminiert wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines neuen und verbesserten Verfahrens zur Herstellung von harter körniger Aktivkohle aus billiger Moorkohle (schwarzem Lignit) anstelle von teurer Steinkohle sowie die Bereitstellung einer neuen und verbesserten harten körnigen Aktivkohle, die nach diesem Verfahren hergestellt worden ist und die oben genannten erwünschten Eigenschaften in bezug auf die Adsorption (gemessen durch die Oberflächengröße und die Jodzahl), die Entfärbung (gemessen durch die Melassenzahl), die Gas- und Luftreinigung (gemessen durch die Tetrachlorkohlenstoffzahl), die Reinheit (gemessen durch den Aschegehalt), die Härte (gemessen durch die Abriebszahl) und die Dichte (gemessen durch die Schüttdichte) aufweist, die sie für die Verwendung bei der Behandlung von Wasser und Abwasser und für andere Anwendungszwecke einschließlich der Gas- und Luftreinigung geeignet machen.

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 10 -

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die beiden Stufen der Verkohlung und Entfernung der flüchtigen Stoffe, die für die Behandlung von Steinkohle erforderlich sind, zu eliminieren und die Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle beträchtlich zu erhöhen durch eine geeignete Behandlung der Moorkohle mit einer verdünnten wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure mit oder ohne Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels und ohne Entfernung der flüchtigen Stoffe vor der Aktivierung.

Gegenstände der Erfindung sind demzufolge

1. ein Verfahren zur Herstellung von harter, körniger Aktivkohle, die für die Verwendung bei der Behandlung von Wasser und Abwasser und für andere Anwendungszwecke, wie z. B. die Gas- und Luftreinigung, geeignet ist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man aus Moorkohle (schwarzem Lignit) Körnchen herstellt, die Körnchen mit einer verdünnten wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure einer vorgegebenen Konzentration behandelt, um den Gehalt an flüchtigen Stoffen herabzusetzen und dadurch den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff zu erhöhen, indem man die Körnchen mit der Säure mischt, die Säure abwäscht und die Körnchen mindestens teilweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt unterhalb etwa 25 Gew.-% trocknet, die behandelten Körnchen mit 0 bis etwa 15 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, mischt, die behandelten Körnchen zu einem feinen Pulver zerkleinert, das Pulver preßt zur Bildung von Formkörpern, die Formkörper zerkleinert unter erneuter Bildung

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 11 -

von Körnchen und anschließend die erneut gebildeten Körnchen direkt aktiviert durch direktes Erhitzen auf und bei einer Temperatur oberhalb der Temperatur der Entfernung der flüchtigen Stoffe in einer ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthaltenden Atmosphäre sowie

2. eine harte, körnige Aktivkohle, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt worden ist und die physikalische Eigenschaft einer hohen Kornintegrität aufweist, die ihre wiederholte Handhabung, Verwendung, Regenerierung und Wiederverwendung erlaubt.

Die Formkörper können verschiedene Konfigurationen haben, die größer sind als die Körnchen, z. B. kann es sich dabei um Pellets, Briketts, dünne Platten mit einem gerippten Querschnitt und dgl., handeln. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Aktivkohle hergestellt, bei der die Körnchen aus Moorkohle (schwarzem Lignit) einen Feuchtigkeitsgehalt von nicht mehr als etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 25 Gew.-%, und einen Aschegehalt von nicht mehr als etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 2 Gew.-%, aufweisen. Dabei handelt es sich bei der Säure um irgendeine geeignete anorganische Säure, wie z. B. H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , HNO_3 oder eine der Oxyssäuren von Schwefel, Phosphor, Chlor und Stickstoff und Mischungen davon, wobei die bevorzugte Säure H_3PO_4 ist, und wobei die Säurekonzentration etwa 1 bis etwa 25 Gew.-% beträgt. Die behandelten Körnchen werden zu einem Pulver zerkleinert, bei dem nicht weniger als etwa 60 Gew.-% eine Teilchengröße von $< 0,044$ mm (-325 mesh), vorzugsweise mehr als etwa 65 Gew.-% eine Teilchengröße von $< 0,044$ mm (-325 mesh),

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 12 -

insbesondere etwa 75 bis etwa 85 Gew.-% eine Teilchengröße von $< 0,044$ mm (-325 mesh) aufweisen; das Pulver wird komprimiert oder gepreßt unter Bildung von Formkörpern unter Anwendung eines Druckes von etwa 2810 kg/cm^2 (40 000 psi) oder mehr oder das Pulver wird kontinuierlich gepreßt zur Herstellung von Formkörpern und die Feinteile werden im Kreislauf zurückgeführt; und danach werden die Körnchen direkt aktiviert durch Erhitzen derselben auf eine Temperatur von etwa 600 bis etwa 1000°C für einen Zeitraum von etwa 1 bis etwa 6 Stunden zur Erzielung einer Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle von nicht weniger als etwa 22 Gew.-%, vorzugsweise von nicht weniger als etwa 24 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird derart ausgeführt, daß eine körnige Aktivkohle erhalten wird, die nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt worden ist und eine Oberflächengröße von nicht weniger als etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise von nicht weniger als etwa $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Jodzahl von nicht weniger als etwa 900, vorzugsweise von nicht weniger als etwa 1000, einen Aschegehalt von nicht mehr als etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise von nicht mehr als etwa 8 Gew.-%, insbesondere von nicht mehr als etwa 7 Gew.-%, eine Abriebszahl von nicht weniger als etwa 70, vorzugsweise von nicht weniger als etwa 75 und insbesondere von nicht weniger als etwa 80, eine Schüttdichte (scheinbare Dichte) von nicht weniger als etwa $0,46 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise von nicht weniger als etwa $0,48 \text{ g/cm}^3$, und eine Melassenzahl von nicht weniger als etwa 200, vorzugsweise von nicht weniger als etwa 220 bei einer harten, körnigen Aktivkohle, die für die Wasser- und Abwasserbehandlung geeignet ist, und bei einer harten, körnigen Aktivkohle, die für Gas- oder Luftreinigungszwecke ge-

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 13 -

eignet ist, sowie zusätzlich zu den oben genannten Eigenschaften eine niedrige Melassen-Zahl, d. h. eine solche von weniger als etwa 200, vorzugsweise von etwa 180, und eine Tetrachlorkohlenstoffzahl von mindestens etwa 50, vorzugsweise von etwa 60, aufweist.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren, bei dem die Säurekonzentration verhältnismäßig niedrig ist, nämlich etwa 1 bis etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 5 Gew.-%, beträgt und eine körnige Aktivkohle, die nach diesem Verfahren hergestellt worden ist und insbesondere geeignet ist für die Behandlung von Wasser und Abwasser, die eine minimale Jodzahl von 900, eine minimale Melassenzahl von 200, vorzugsweise eine Jodzahl von 950, eine Melassenzahl von 220 oder höher, und eine Abriebszahl von mindestens 70 oder höher aufweist.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren, bei dem die Säurekonzentration verhältnismäßig hoch ist, nämlich etwa 12 bis etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise etwa 15 bis etwa 25 Gew.-%, beträgt und eine körnige Aktivkohle, die nach diesem Verfahren hergestellt worden ist und insbesondere geeignet ist für Gas- und Luftreinigungszwecke und die eine minimale Jodzahl von etwa 1000, eine sehr niedrige Melassenzahl, d. h. eine solche von weniger als etwa 200, vorzugsweise eine Jodzahl von etwa 1050 und eine Melassenzahl von etwa 180, sowie eine minimale Tetrachlorkohlenstoffzahl von etwa 50, vorzugsweise von etwa 60, aufweist.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren, bei dem die Körnchen nach dem Waschen zur Entfernung der Säure teil-

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 14 -

weise getrocknet werden bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 15 Gew.-%, unter Zugabe von 0 % eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wobei die Gesamtausbeute nicht weniger als etwa 22 Gew.-%, vorzugsweise nicht weniger als etwa 25 Gew.-%, bezogen auf die trockene Kohle, beträgt, und eine körnige Aktivkohle, die nach diesem Verfahren hergestellt worden ist und eine Oberflächengröße von nicht weniger als etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Jodzahl von nicht weniger als etwa 1000, einen Aschegehalt von nicht mehr als etwa 6 Gew.-%, eine Abriebszahl von nicht weniger als etwa 70, vorzugsweise von nicht weniger als etwa 80, und eine Schüttdichte von nicht weniger als etwa $0,48 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

Erfindungsgemäß wird auch ein pechfreies Verfahren ausgeführt, bei dem als Säure H_3PO_4 verwendet wird und die Gesamtausbeute nicht weniger als etwa 22 Gew.-%, bezogen auf die trockene Kohle, beträgt, und eine körnige Aktivkohle gewonnen, die nach diesem Verfahren hergestellt worden ist und einen Aschegehalt von nicht mehr als etwa 6 Gew.-% sowie eine Schüttdichte von nicht weniger als etwa $0,47 \text{ g/cm}^3$ aufweist.

Weiterhin wird erfindungsgemäß ein Verfahren ausgeführt, bei dem als Säure H_3PO_4 verwendet wird, die Körnchen nach dem Waschen zur Entfernung der Säure bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 10 Gew.-% oder darunter, getrocknet und danach mit etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, gemischt werden, wobei die Gesamtausbeute nicht weniger als etwa 24 Gew.-%, vorzugsweise nicht weniger als etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Kohle/Bindemittel-

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 15 -

Mischung, beträgt und eine körnige Aktivkohle gewonnen, die nach diesem Verfahren hergestellt worden ist und eine Oberflächengröße von nicht weniger als etwa $900 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Jodzahl von nicht weniger als etwa 940, vorzugsweise von nicht weniger als etwa 1000, einen Aschegehalt von nicht mehr als etwa 6 Gew.-%, eine Abriebszahl von nicht weniger als etwa 70, vorzugsweise von nicht weniger als etwa 80, eine Schüttdichte von nicht weniger als etwa $0,48 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise von nicht weniger als etwa $0,49 \text{ g/cm}^3$, und eine Melassenzahl von nicht weniger als etwa 210, vorzugsweise von nicht weniger als etwa 220, aufweist.

Ein bevorzugter Gedanke der Erfindung liegt in einer körnigen Aktivkohle, die aus Moorkohle (schwarzem Lignit) hergestellt wird durch Zerkleinern und Sieben der Kohle in dem Zustand, in dem sie vorliegt, die etwa 10 bis etwa 25 Gew.-% Feuchtigkeit enthält, unter Bildung von Körnchen einer Teilchengröße zwischen 2,35 und 0,60 mm (8/30 mesh), durch Behandeln der Körnchen mit einer verdünnten wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure mit einer Konzentration von etwa 1 bis etwa 25 Gew.-% zur Herabsetzung des Gehaltes an flüchtigen Stoffen und damit zur Erhöhung des Gehaltes an gebundenem Kohlenstoff, wobei die jeweilige Konzentration so gewählt wird, daß die Aktivkohle die gewünschte Aktivität und Porosität aufweist, wobei man die Körnchen mit der Säure mischt, die Säure herauswäscht und die Körnchen mindestens teilweise bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von unterhalb etwa 25 Gew.-% trocknet. Die Körnchen werden mit 0 bis etwa 15 Gew.-% Kohlenteerpech gemischt. Die auf diese Weise behandelten Körnchen werden zu einem feinen Pulver gemahlen, das eine solche Teilchengrößenverteilung aufweist, daß nicht

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 16 -

weniger als etwa 60 Gew.-% eine Teilchengröße von $\leq 0,044$ mm (-325 mesh), vorzugsweise mehr als etwa 65 Gew.-% eine Teilchengröße von $\leq 0,044$ mm (-325 mesh) aufweisen, das unter hohem Druck zu Formkörpern, wie z. B. Pellets oder dünnen, gerippten Platten, gepreßt und dann granuliert wird zur erneuten Herstellung von Körnchen mit einer Teilchengröße zwischen 3,30 mm und 0,84 mm (6/20 mesh). Diese erneut gebildeten Körnchen werden dann direkt aktiviert ohne vorherige Verkohlung und Entfernung der flüchtigen Stoffe, indem man sie direkt auf und bei einer Temperatur erhitzt, die oberhalb der Temperatur zur Entfernung der flüchtigen Stoffe liegt, in einer ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthaltenden Atmosphäre. Zur Herstellung von harter körniger Aktivkohle, die für die Behandlung von Wasser und Abwasser geeignet ist, bei der die bevorzugten Eigenschaften eine minimale Jodzahl von 900, eine minimale Melassenzahl von 200, insbesondere eine Jodzahl von 950, eine Melassenzahl von 220 oder höher, und eine Abriebszahl von mindestens 70 oder höher sind, wird für die Durchführung der Säurebehandlung in dem Verfahren eine niedrigere Säurekonzentration von etwa 1 bis etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 2 bis etwa 5 Gew.-%, angewendet. Zur Herstellung von harter, körniger Aktivkohle, die für Gas- und Luftreinigungszwecke geeignet ist, bei der die bevorzugten Eigenschaften eine minimale Jodzahl von 1000, eine sehr niedrige Melassenzahl, d. h. eine solche von weniger als 200, insbesondere eine Jodzahl von 1050 und eine Melassenzahl von etwa 180, und eine minimale Tetrachlorkohlenstoffzahl von 50, insbesondere von 60, sind, wird zur Durchführung der Säurebehandlung in dem Verfahren eine verhältnismäßig hohe Säurekonzentration von etwa 12 bis etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise von

Berlin, den 28. 8. 1979
AP C 01 B/211 397
GZ 55 079 11

211 397 - 17 -

etwa 15 bis etwa 25 Gew.-%, angewendet. Weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung hervor.

Die beiliegende Zeichnung zeigt ein Blockdiagramm oder Fließschema, welches in schematischer Weise die verschiedenen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie das dabei erhaltene Produkt, die beide Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, erläutert.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf sieben Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Die nachfolgend beschriebenen Beispiele 1 bis 7 repräsentieren bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung, die in der beiliegenden Zeichnung schematisch dargestellt sind. Es sei darauf hingewiesen, daß die Stufe zur Entfernung der flüchtigen Stoffe, von der man bisher annahm, daß sie erforderlich sei, wie in der US-Patentanmeldung 818 700 angegeben, eliminiert werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt daher allgemein die Stufen der Granulierung der Moorkohle (des schwarzen Lignits), die (der) entweder in dem Zustand, in dem sie (er) vorliegt, den richtigen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.-% aufweist oder getrocknet oder angefeuchtet wird, wie in der beiliegenden Zeichnung oben rechts angezeigt, um so den Feuchtigkeitsgehalt vor dem Granulieren einzustellen; woran sich die Stufen der Behandlung

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 18 -

der Körnchen mit einer verdünnten wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure zur Verminderung des Gehaltes an flüchtigen Stoffen und damit zur Erhöhung des Gehaltes an gebundenem Kohlenstoff durch Mischen der Körnchen mit der Säure, Herauswaschen der Säure und Trocknen der Körnchen mindestens teilweise bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt unterhalb etwa 25 Gew.-%, des Mischens der behandelten Körnchen mit 0 bis etwa 15 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, des Pulverisierens, Pressens, erneuten Granulierens und des direkten Aktivierens ohne vorherige Verkohlung und Entfernung der flüchtigen Stoffe, alle in der genannten Reihenfolge, anschließen zur Herstellung der gewünschten erfindungsgemäßen Produkte von körniger Aktivkohle, die für die Verwendung bei der Behandlung von Wasser und Abwasser und für andere Anwendungszwecke, wie z. B. die Gas- und Luftreinigung, geeignet sind.

Beispiel 1

Mit verdünnter H_3PO_4 behandelte Moorkohle-Körnchen zur Herstellung von körniger Aktivkohle

Das Ausgangsmaterial für dieses und jedes der nachfolgenden Beispiele war eine Charge Wyoming-Moorkohle (schwarzer Lignit aus Wyoming), welche in dem Zustand, in dem sie erhalten wurde und unter trockenen Bedingungen die nachfolgend in Gew.-% angegebenen Analysen hatte:

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 19 -

Kurzanalyse

Elementaranalyse

	<u>wie erhalten</u>	<u>trocken</u>		<u>trocken</u>
Feuchtigkeit	17	-	Kohlenstoff	69,8
flüchtiges Ma- terial	44	53	Wasserstoff	5,4
Asche	2,05	2,48	Stickstoff	0,9
gebundener Koh- lenstoff	34	42,20	Schwefel	0,55

Diese Analysen sind im allgemeinen typisch für Moorkohle (schwarzen Lignit). Die Kohle wurde so wie sie erhalten wurde zerkleinert und gesiebt zur Herstellung von Körnchen mit einer Teilchengröße zwischen 2,35 und 0,60 mm (8 x 30 mesh). 300 g der Körnchen wurden in einen 4 l-Behälter eingefüllt und zu den Körnchen wurde eine verdünnte wäßrige Säurelösung, bestehend aus 150 cm³ 85 %iger H₃PO₄ und 2850 cm³ Wasser (etwa 8,1 gew.-%ige Säure) zugegeben. Die Körnchen und die Säurelösung wurden auf 80 °C erwärmt und 5 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, wobei während dieser Zeit die Körnchen ständig gerührt wurden. Während des Verlaufs des Versuchs war zu beobachten, daß die Größe der Körnchen, die Behandlungstemperatur (die in der Regel unterhalb 100 °C liegt wegen der Verwendung einer wäßrigen Säurelösung), die Behandlungsdauer, die Säurekonzentration und das Verhältnis von verdünnter wäßriger Säurelösung zu Kohle alle einen bedeutenden Einfluß auf die weitere Verarbeitbarkeit der Kohle zur Herstellung von körniger Aktivkohle haben. Deshalb dienen die hier und in den folgenden Beispielen angegebenen spezifischen Zahlenwerte nur der Erläuterung der Erfindung, ohne daß diese

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B /211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 20 -

darauf beschränkt ist. So können beispielsweise auch gröbere und feinere Körnchen während der Behandlung verwendet werden, wobei entsprechende Ergebnisse erzielt werden, wobei die Behandlungsdauer für gröbere Teilchen länger und für feinere Teilchen kürzer ist.

Die Aufschlammung wurde abkühlen gelassen, die Lösung wurde dekantiert und die Körnchen wurden gründlich gewässert, so daß das von den Körnchen abgetrennte Waschwasser einen pH-Wert von 6 bis 7 hatte. Die gewaschenen Körnchen wurden bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt unterhalb 15 %, vorzugsweise 10 % oder weniger, getrocknet und mit etwa 10 Gew.-% Kohlen-teerpech Nr. 125 mit den nachfolgend angegebenen Eigenschaften gemischt:

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

Die Mischung wurde zu einem sehr feinen Pulver gemahlen, so daß mehr als 65 Gew.-% des Materials ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh), vorzugsweise 75 bis 85 Gew.-% ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh) passierten. Das Pulver wurde zu zylindrischen Formkörpern, wie z. B. Pellets mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2 inch) und einer Höhe von 1,27 cm (1/2 inch) unter Anwendung eines Druckes von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000 bis 80 000 psi) gepreßt, wobei die Schüttdichte der Pellets innerhalb des Bereiches von 1,1 bis 1,2 g/cm³ lag. Diese

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 21 -

Pellets wurden erneut granuliert, wobei man Körnchen mit einer Teilchengröße zwischen 3,30 und 0,84 mm (6 x 20 mesh) mit einer Schüttdichte von 0,64 bis 0,68 g/cm³ erhielt.

Die Körnchen, die eine Schüttdichte von 0,64 bis 0,68 g/cm³ hatten, wurden in einen zylindrischen Ofen eingeführt und einer direkten Aktivierung unterworfen ohne vorherige Verkohlungs- und Entfernung der flüchtigen Stoffe, indem man die Körnchen schnell direkt erhitzte, d. h. mit einer Geschwindigkeit von mehr als 500 °C pro Stunde auf 800 bis 900 °C in eine aus N₂ und Wasserdampf bestehenden Atmosphäre und durch Halten der Körnchen bei dieser Temperatur für einen Zeitraum von 4 bis 5 Stunden. Die Menge des in den Ofen eingeführten Wasserdampfs wurde vorher so festgelegt, daß sie 1 bis 3 g Wasserdampf pro g Charge pro Stunde betrug. Diese direkte Aktivierung kann variiert werden, beispielsweise durch Anwendung einer Erhitzungsgeschwindigkeit von etwa 500 °C oder mehr pro Stunde, beispielsweise von etwa 1000 °C pro Stunde, bis zu der gewünschten Aktivierungstemperatur in der Größenordnung von etwa 600 bis etwa 1000 °C, wobei die Aktivierungszeit innerhalb des Bereiches von etwa 1 bis etwa 6 Stunden beträgt in einer Atmosphäre, die ein oder mehrere gasförmige Aktivierungsmittel, wie z. B. CO₂, Luft und Wasserdampf, enthält. Während der Aktivierung kann die Erhitzungsgeschwindigkeit stark variiert werden, beispielsweise von etwa 100 bis etwa 1000 °C pro Stunde von der minimalen bis zu der maximalen Aktivierungstemperatur, sie liegt jedoch in der Regel näher bei 100 °C pro Stunde.

Die dabei erzielte Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle, bezogen auf die trockene Kohle-Pech-Mischung, lag innerhalb des

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 22 -

Bereiches von 24 bis 28 Gew.-%. Die Körnchen hatten eine Oberflächengröße von 900 bis 1100 m²/g, eine Jodzahl von 1050, einen Aschegehalt von 5 bis 6 Gew.-%, eine Abriebszahl von 70 bis 80 % und eine scheinbare Dichte von 0,48 g/cm³.

Diese Körnchen waren hart, sehr adsorptionsfähig, wiesen einen geringen Aschegehalt auf und waren in ihren meisten Eigenschaften mit den Sorten von körniger Aktivkohle vergleichbar, die für die Wasser- und Abwasserbehandlung und für andere Anwendungszwecke bevorzugt verwendet werden. Außerdem sei darauf hingewiesen, daß nicht nur ein akzeptables hartes körniges Aktivkohleprodukt aus Moorkohle (schwarzem Lignit) ohne Entfernung der flüchtigen Stoffe unter Verwendung eines getrennten Ofens und einer kontrollierten Erhitzungsgeschwindigkeit und ohne Verkohlen hergestellt werden kann, sondern daß auch durch die Behandlung mit einer verdünnten wäßrigen Säurelösung die Ausbeute und das Adsorptionsvermögen beträchtlich verbessert werden können bei gleichzeitiger Herabsetzung des Aschegehaltes im Vergleich zu der Verkohlung von Moorkohle (schwarzem Lignit) ohne Durchführung einer Säurebehandlung. Es ist auch bemerkenswert, daß eine harte, körnige Aktivkohle mit einer hohen Kornintegrität, welche die wiederholte Handhabung, Verwendung, Regenerierung und Wiederverwendung erlaubte, zum ersten Mal ohne Verkohlung und Entfernung der flüchtigen Stoffe aus Moorkohle (schwarzem Lignit) erhalten wurde.

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 23 -

Beispiel 2

Mit verdünnter H_3PO_4 behandelte Moorkohlekörnchen (ohne Pech) zur Herstellung von körniger Aktivkohle

Eine Charge von Wyoming-Moorkohle mit den in Beispiel 1 angegebenen Analysenwerten wurde zerkleinert und gesiebt zur Herstellung von Körnchen mit einer Teilchengröße zwischen 2,35 und 0,60 mm (8 x 30 mesh), von denen 300 g in einen 4 l-Behälter eingeführt wurden. Den Körnchen wurde eine verdünnte wäßrige Säurelösung, bestehend aus 150 cm³ 85 %iger H_3PO_4 und 2850 cm³ Wasser (etwa 8,1 gew.-%ig), zugegeben. Die Körnchen und die Säurelösung wurden auf 80 °C erwärmt und 5 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, wobei während dieser Zeit die Körnchen ständig gerührt wurden. Der Inhalt des Behälters wurde abkühlen gelassen, die Lösung wurde dekantiert und die Körnchen wurden gründlich gewässert, so daß das von den Körnchen getrennte Abwasser einen pH-Wert von 6 bis 7 hatte. Zur Vervollständigung der Behandlung wurden die gewaschenen Körnchen teilweise getrocknet bis auf einen ungefähren Feuchtigkeitsgehalt von 15 Gew.-%.

Die behandelten Körnchen, die etwa 15 Gew.-% Feuchtigkeit enthielten, wurden zu einem sehr feinen Pulver gemahlen, so daß mehr als 65 Gew.-% des Materials ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh), vorzugsweise 75 bis 85 Gew.-% ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh) passierten.

Das Pulver wurde unter Anwendung eines Druckes von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000 bis 80 000 psi) zu zylindrischen Pellets

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 24 -

mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2 inch) und einer Länge von 1,27 cm (1/2 inch) gepreßt, deren Schüttdichte innerhalb des Bereiches von 1,1 bis 1,2 g/cm³ lag. Die Pellets wurden erneut granuliert, wobei man Körnchen mit einer Teilchengröße zwischen 3,30 und 0,84 mm (6 x 20 mesh) erhielt, die eine Schüttdichte von 0,58 bis 0,62 g/cm³ hatten.

Die Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle, bezogen auf die trockene Kohle, lag innerhalb des Bereiches von 22 bis 26 Gew.-% gegenüber 24 bis 28 Gew.-% im Beispiel 1. Die Körnchen hatten eine Oberflächengröße von 900 bis 1100 m²/g, eine Jodzahl von 1000, einen Aschegehalt von 5 bis 6 Gew.-%, eine Abriebszahl von 70 und eine Schüttdichte von 0,47 bis 0,50 g/cm³, verglichen mit einer Schüttdichte von 0,48 g/cm³ im Beispiel 1.

Die dabei erhaltenen Körnchen waren hart, sehr adsorptionsfähig, wiesen einen geringen Aschegehalt auf und waren im Hinblick auf die meisten ihrer Eigenschaften mit den Sorten von körniger Aktivkohle vergleichbar, die bevorzugt für die Behandlung von Wasser und Abwasser und für andere Anwendungszwecke verwendet werden. Es sei darauf hingewiesen, daß ein akzeptables hartes Produkt ohne Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels und ohne Verkohlung und Entfernung der flüchtigen Stoffe aus Moorkohle (schwarzem Lignit) hergestellt werden kann und daß durch die Behandlung mit verdünnter wäßriger Säurelösung die Ausbeute und das Adsorptionsvermögen beträchtlich erhöht werden.

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 25 -

Beispiele 3 - 5

Eine Charge von Wyoming-Moorkohle mit den in Beispiel 1 angegebenen Analysenwerten wurde zerkleinert, gesiebt und wie in Beispiel 1 angegeben mit verdünnten H_3PO_4 -Lösungen behandelt; diesmal wurden jedoch Säurekonzentrationen von etwa 1 bis etwa 21 Gew.-% angewendet. Die mit Säure behandelten Kohlekörnchen wurden gewaschen und mit Pech gemischt und zu feinen Pulvern gemahlen, die dann gepreßt und granuliert wurden wie in Beispiel 1 angegeben. Die Körnchen wurden direkt aktiviert ohne Verkohlung oder Entfernung der flüchtigen Stoffe, wie in Beispiel 1 angegeben. In der folgenden Tabelle sind die in allen 5 Beispielen erzielten Ergebnisse zusammengefaßt.

211397

- 26 -

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

Tabelle

Eigenschaften der körnigen Aktivkohle

Bei- spiel Nr.	Säurekon- zentration in Gew.-%	Dichte in $\frac{g}{cm^3}$	Jod- zahl	Melas- senzähl	Volumen- Jodzähl (Dichte x Jodzähl)	Volumen- Melassen- zähl (Dichte x Melassen- zähl)	Abriebs- zähl	Tetrachlor- kohlenstoff- zähl
1	8,1	0,48	1050	210	500	101	80	
2	8,1	0,47	1000	220	470	94	70	
3	1,7	0,46	950	240	437	110	73	
4	5	0,47	1000	230	470	108	80	
5	21	0,48	1200	180	576	86	80	50 - 60

211 397 - 27 -

Aus den obigen Beispielen ist zu ersehen, daß die Änderung der Säurekonzentration die relativen Eigenschaften der körnigen Aktivkohle beeinflusst. Im allgemeinen kann die Aktivität der Aktivkohle (gemessen durch die Jodzahl und die Melassenzahl erhöht oder herabgesetzt werden durch Aktivieren für einen längeren bzw. kürzeren Zeitraum bei der jeweiligen spezifischen Temperatur. Die Dichte der Aktivkohle zeigt einen entgegengesetzten Trend, d. h. die Aktivkohle mit einer höheren Aktivität weist eine niedrigere Dichte auf und umgekehrt. Zu Vergleichszwecken wurde die Volumenaktivität (Jodzahl x Dichte und/oder Melassenzahl x Dichte) als Basis für den Vergleich herangezogen, um Vergleiche bei verschiedenen Dichten oder Aktivitäten zu eliminieren.

Aus der obigen Tabelle ist zu ersehen, daß bei Erhöhung der Säurekonzentration die Volumenjodzahl ansteigt, während die Volumenmelassenzahl abnimmt. Dadurch wird auch die Tetrachlorkohlenstoffzahl für die Aktivkohle, die eine wichtige Eigenschaft für Gas- und Luftreinigungszwecke ist, erhöht. Die Aktivkohle des Beispiels 5 war besonders gut geeignet für Gas- und Luftreinigungszwecke und sie wies eine Tetrachlorkohlenstoffzahl von 50 bis 60 auf.

Beispiel 6

Mit verdünnter H_3PO_4 behandelte Moorkohlenkörnchen (mit Pech) zur Herstellung von körniger Aktivkohle in einem größeren Maßstab

Eine Charge von Wyoming-Moorkohle, die in Lastwagen erhalten worden war und die in Beispiel 1 angegebenen durchschnittlichen Analysenwerte hatte, wurde zerkleinert und gesiebt zur Herstellung von Körnchen mit einer Teilchengröße zwischen

Berlin, den 28. 8. 1979

GZ 55 079 11

AP C 01 B/211 397

211 397 - 28 -

2,35 und 0,60 mm (8 x 30 mesh). In einen großen Säurebehandlungstank wurde eine verdünnte wäßrige Säurelösung, die 27,2 kg (60 lbs) 85 %ige H_3PO_4 und 1136 l (300 gallons) Wasser enthielt (etwa 7,3 gew.-%ig), eingeführt. Dazu wurden 680 kg (1500 lbs) Kohlekörnchen, so wie sie erhalten worden waren, zugegeben. Die Körnchen und die Säurelösung wurden auf 82 bis 93 °C (180 bis 200 °F) erwärmt und 1 Stunde lang unter Rühren bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde die Aufschlämmung zu einer Waschstation transportiert, wo die Säurelösung abgetrennt und die Kohle anschließend bis zu einem pH-Wert von 6 gewaschen wurde. Die gewaschene Kohle wurde dann bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 5 bis etwa 10 Gew.-% in einem Drehofen bei 149 bis 163 °C (300 bis 325 °F) in einem milden Inertgas-Gegenstrom getrocknet, um eine Reaktion mit der Luft in dem Ofen zu vermeiden. Die getrockneten Kohlekörnchen wurden mit dem Kohlenteerpech des Beispiels 4 in einer Menge von 90 Teilen Kohle auf 10 Teile Pech gemischt und beide wurden zusammen in eine Kugelmühle eingeführt, in der das Material zu einem feinen Pulver oder Staub gemahlen wurde, das bzw. der eine solche Teilchengröße hatte, daß 60 bis 65 % ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh) passierten. Diese Kohle-Pech-Mischung wurde in eine Komprimiereinrichtung eingeführt, in der sie zwischen gerippten Walzen (hergestellt von der Firma The Fitzpatrick Company, Elmhurst, Illinois/USA) unter einem hydraulischen Druck von etwa 162 kg/cm² (2300 psi) in dem Zylinder oder unter einer Belastung von 4540 kg (10 000 lbs) pro 2,54 cm (1 inch) auf den Walzen kontinuierlich komprimiert wurde. Dabei erhielt man dünne Platten mit einem gerippten Querschnitt (einer Dicke von etwa 0,64 cm (1/4 inch)), die dann in einer Rotationsmühle zu Körnchen mit einer Teilchengröße zwischen 3,30 und 0,84 mm (6/20 mesh) zer-

Berlin, den 29. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 29 -

kleinert wurden. Die übergroßen Körnchen wurden erneut granuliert und wiederum gesiebt, während die Körnchen mit einer zu geringen Größe erneut gepreßt wurden, und dieses kontinuierliche Pressen und Zurückführen im Kreislauf trägt, wie angenommen wird, zur Härte der erneut gebildeten Körnchen bei. Die gepreßten und umgeformten Körnchen wiesen eine scheinbare Dichte von 0,65 bis 0,68 g/cm³ auf.

Die erneut geformten Körnchen wurden anschließend einer direkten Aktivierung unterworfen. Sie wurden in den oberen Abschnitt eines vertikalen Mehrfach(8)-Platten-Herreshoff-Ofens eingeführt, in dem die Körnchen langsam aktiviert wurden, und aus der Bodenplatte ausgetragen, wobei die Temperatur innerhalb des Bereiches von etwa 600 °C an der oberen Platte bis zu etwa 1000 °C an der unteren Platte bei einer Gesamtverweildauer von etwa 6 Stunden lag. Die Erhitzungsgeschwindigkeit von Umgebungstemperatur auf 600 °C betrug mehr als 500 °C pro Stunde und danach betrug sie etwa 100 °C pro Stunde. Die verwendete Atmosphäre enthielt die Verbrennungsprodukte von Erdgas und Luft und Wasserdampf. Die Gesamterzeugtausbeute in dem Mehrfach-Platten-Ofen betrug etwa 30 %, bezogen auf die trockene Kohle-Pech-Mischung. Die ausgetragenen Körnchen wurden gesiebt und dann wurden Proben entnommen und analysiert, wobei die folgenden Ergebnisse erhalten wurden:

Eigenschaften

Jodzahl	940
Melassenzahl	220
Abriebszahl	80

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 30 -

Schüttdichte (g/cm^3)	0,49
mittlerer Teilchendurchmesser (mm)	1,63
Feuchtigkeitsgehalt (Gew.-%)	0,2

Eine Aktivkohle dieses Typs ist sehr hart (bestimmt durch die Abriebszahl 80), adsorptionsfähig (bestimmt durch die hohe Jodzahl und die hohe Melassenzahl), so daß sie extrem gut geeignet ist für die Verwendung bei der Reinigung von industriellen und kommunalem Wasser.

Aus den vorstehenden erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 6 geht hervor, daß die vorliegende Erfindung zum ersten Mal ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von harter körniger Aktivkohle aus Moorkohle (schwarzem Lignit) durch direkte Aktivierung der mit Säure behandelten gepreßten Kohlekörnchen entweder mit oder ohne Pech, bei dem die beiden traditionellen Stufen der Verkohlung und Entfernung der flüchtigen Stoffe eliminiert werden, zur Verfügung stellt. Ein weiterer wichtiger Aspekt in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht darin, daß eine Vielzahl von körnigen Aktivkohlesorten mit vorgegebenen physikalischen Eigenschaften hergestellt werden kann durch Ändern der Konzentration der in der Säurebehandlungsstufe verwendeten Säure. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können harte, körnige Aktivkohlesorten hergestellt werden, die besonders gut geeignet sind für Wasser- und Abwasser-Behandlungszwecke, unter Anwendung von niedrigeren Säurekonzentrationen von etwa 1 bis etwa 12 Gew.-%, deren bevorzugte Eigenschaften eine minimale Jodzahl von etwa 900 und eine minimale Melassenzahl von etwa 200, insbesondere eine Jodzahl von etwa 950 und eine Melassenzahl von etwa 200 oder

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 31 -

höher, sowie eine Abriebszahl von etwa 70 oder höher sind.

Außerdem zeigen die Beispiele 3, 4 und 6, daß die Säurekonzentration leicht herabgesetzt werden kann beträchtlich unter 8,1 Gew.-%, wie sie in Beispiel 1 angewendet worden ist, bis auf etwa 1,7 Gew.-% bzw. 5 Gew.-% bzw. 2,3 Gew.-%, wobei dennoch vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden, was offensichtlich zu einer Verminderung der Materialkosten führt. Es wurde ermittelt, daß der besonders bevorzugte Säurekonzentrationsbereich bei etwa 2 bis etwa 5 Gew.-% liegt.

Zur Herstellung von harten, körnigen Aktivkohlesorten, die insbesondere für Gas- und Luftreinigungszwecke geeignet sind, werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Durchführung der Säurebehandlung relativ höhere Säurekonzentrationen, d. h. solche von etwa 12 bis etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 15 bis etwa 25 Gew.-%, angewendet, wenn die bevorzugten Eigenschaften sind eine minimale Jodzahl von etwa 1000 und eine sehr niedrige Melassenzahl, d. h. eine solche von weniger als etwa 200, insbesondere eine Jodzahl von etwa 1050 und eine Melassenzahl von etwa 180.

Das nachfolgend beschriebene Beispiel zeigt die Verwendbarkeit von HCl als verdünnte wäßrige Säure zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55.079 11

211 397 - 32 -

Beispiel 7

Mit verdünnter HCl behandelte Moorkohle zur Herstellung von körniger Aktivkohle

Eine Charge von Wyoming-Moorkohle mit den in Beispiel 1 angegebenen typischen Analysenwerten wurde zerkleinert und gesiebt zur Herstellung von Körnchen mit einer Teilchengröße zwischen 2,35 und 0,60 mm (8 x 30 mesh). 300 g der Körnchen wurden in einen 4 l-Behälter eingefüllt und zu den Körnchen wurde eine verdünnte wäßrige Säurelösung, bestehend aus 300 cm³ einer 37,5 %igen HCl und 2700 cm³ Wasser (etwa 11 gew.-%ig), zugegeben. Die Körnchen und die Säurelösung wurden auf 80 °C erwärmt und 5 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten, wobei während dieser Zeit die Körnchen ständig gerührt wurden.

Der Inhalt des Behälters wurde abkühlen gelassen, die Lösung wurde dekantiert und die Körnchen wurden gründlich gespült, so daß das von den Körnchen getrennte Abwasser einen pH-Wert von 6 bis 7 aufwies. Die Körnchen wurden bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 15 % getrocknet, dann mit einem kohlenstoffhaltigen Bindemittel wie in Beispiel 2 weiterbehandelt, wobei man ein körniges Aktivkohleprodukt erhielt.

Die teilweise getrockneten Aktivkohlekörnchen wurden bis zu einer sehr feinen Teilchengröße gemahlen, so daß mehr als 65 % des Materials ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh), vorzugsweise 75 bis 85 % des Materials ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 mesh) passierten. Das Pulver wurde unter Anwendung eines

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 33 -

Druckes von 2810 bis 5620 kg/cm² (40 000 bis 80 000 psi) zu zylindrischen Pellets mit einem Durchmesser von 1,27 cm (1/2 inch) und einer Höhe von 1,27 cm (1/2 inch) gepreßt, deren Schüttdichte innerhalb des Bereiches von 1,1 bis 1,2 g/cm³ lag. Diese Pellets wurden erneut granuliert, wobei man Körnchen mit einer Teilchengröße zwischen 3,30 und 0,84 mm (6 x 20 mesh) mit einer Schüttdichte von 0,60 bis 0,65 g/cm³ erhielt, und diese Körnchen wurden wie in Beispiel 1 direkt aktiviert.

Die erhaltene Gesamtäusbeute an körniger Aktivkohle, bezogen auf die trockene Kohle (ohne Pech), betrug 25 bis 28 Gew.-%. Die Körnchen hatten eine Jodzahl von etwa 1000 und eine Messenzahl von 210 bis 220 sowie eine Abriebszahl von 80, was anzeigt, daß HCl-Säure für die Säurebehandlung in dem in Beispiel 2 beschriebenen Verfahren verwendet werden kann.

In den vorstehend beschriebenen Beispielen wurden zwar verdünnte H₃PO₄ und verdünnte HCl als Säure verwendet, es ist jedoch selbstverständlich, daß für die Säurebehandlung jede beliebige geeignete verdünnte anorganische Säure verwendet werden kann, wie z. B. H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, HNO₃ sowie andere Oxysäuren von Schwefel, Phosphor, Chlor und Stickstoff und Mischungen davon.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert, es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 34 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von harter, körniger Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß man aus Moorkohle (schwarzem Lignit) Körnchen formt, die Körnchen mit einer verdünnten wäßrigen Lösung einer anorganischen Säure behandelt, um ihren Gehalt an flüchtigen Komponenten zu vermindern und dadurch den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff zu erhöhen, indem man die Körnchen mit der Säure mischt, die Säure auswäscht und die Körnchen mindestens teilweise bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als etwa 25 Gew.-% trocknet, die behandelten Körnchen mit 0 bis etwa 15 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, mischt, die behandelten Körnchen zerkleinert zur Herstellung eines feinen Pulvers, das Pulver zu Formkörpern preßt, die Formkörper zerkleinert zur Wiederherstellung von Körnchen, und anschließend die gebildeten Körnchen durch direktes Erhitzen auf und bei einer Temperatur oberhalb der Temperatur zur Entfernung der flüchtigen Stoffe in einer ein gasförmiges Aktivierungsmittel enthaltenden Atmosphäre direkt aktiviert.
2. Harte, körnige Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren gemäß Punkt 1 hergestellt worden ist.
3. Harte, körnige Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren gemäß Punkt 1 hergestellt worden ist und als physikalische Eigenschaft eine hohe Kornintegrität aufweist, die ihre wiederholte Handhabung, Verwendung, Regenerierung und Wiederverwendung erlaubt.

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397

- 35 -

4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kohle einen Feuchtigkeitsgehalt von nicht mehr als etwa 25 Gew.-% und einen Aschegehalt von nicht mehr als etwa 5 Gew.-% aufweist.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Gesamtausbeute an körniger Aktivkohle nicht weniger als etwa 22 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht beträgt.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der Säure um H_3PO_4 handelt und daß die Gesamtausbeute nicht weniger als etwa 22 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht, beträgt.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Säurekonzentration etwa 1 bis etwa 25 Gew.-% beträgt, wobei die Säurekonzentration so ausgewählt wird, daß die Aktivkohle die gewünschte Aktivität und Porosität aufweist.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Säurekonzentration etwa 12 bis etwa 25 Gew.-% beträgt, wobei die Säurekonzentration so ausgewählt wird, daß eine minimale Jodzahl von etwa 1000 und eine Melassenzahl von weniger als etwa 200 erzielt werden.
9. Harte, körnige Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren gemäß Punkt 8 hergestellt worden ist und geeignet ist für die Verwendung für Gas- und Luftreinigungszwecke und eine minimale Tetrachlorkohlenstoffzahl von etwa 50 aufweist.

Berlin, den 28. 8. 1979

AP C 01 B/211 397

GZ 55 079 11

211 397 - 36 -

10. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Säurekonzentration etwa 15 bis etwa 25 Gew.-% beträgt.
11. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Säurekonzentration etwa 1 bis etwa 12 Gew.-% beträgt, wobei die Säurekonzentration so ausgewählt wird, daß eine minimale Jodzahl von etwa 900 und eine minimale Melassenzahl von etwa 200 erzielt werden.
12. Harte, körnige Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren gemäß Punkt 11 hergestellt worden ist und geeignet ist für die Verwendung in der Wasser- und Abwasserbehandlung und eine minimale Abriebszahl von etwa 70 aufweist.
13. Verfahren nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß die Säurekonzentration etwa 2 bis etwa 5 Gew.-% beträgt.
14. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver zu nicht weniger als etwa 60 % eine Teilchengröße von $< 0,044$ mm (-325 mesh) besitzt.
15. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver zu mehr als etwa 65 % eine Teilchengröße von $< 0,044$ mm (-325 mesh) besitzt.
16. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver unter einem Druck von etwa 2810 kg/cm^2 (40 000 psi) oder mehr zu Formkörpern geformt wird.

Berlin, den 28. 8. 1979.
AP C 01 B/211 397
GZ 55 079 11

211 397 - 37 -

17. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver kontinuierlich zu Formkörpern gepreßt wird und daß die Feinteile im Kreislauf zurückgeführt werden.
18. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Erhitzungsgeschwindigkeit bis auf die Aktivierungstemperatur etwa 500 °C oder mehr pro Stunde beträgt und daß die Aktivierungstemperatur etwa 1 bis etwa 6 Stunden lang beibehalten wird.
19. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Körnchen nach dem Waschen zur Entfernung der Säure bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von weniger als etwa 15 Gew.-% getrocknet und danach mit etwa 5 bis etwa 15 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels, wie Pech, gemischt werden.
20. Harte, körnige Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren gemäß Punkt 19 hergestellt worden ist und eine Abriebszahl von mindestens 70 aufweist.
21. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Körnchen nach dem Waschen zur Entfernung der Säure teilweise getrocknet werden bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 bis etwa 25 Gew.-% unter Zugabe von 0 % eines kohlenstoffhaltigen Bindemittels.
22. Harte, körnige Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß sie nach dem Verfahren gemäß Punkt 21 hergestellt worden ist und eine Oberflächengröße von nicht weniger als etwa 900 m²/g, eine Jodzahl von nicht weniger als etwa 1000 und eine Abriebszahl von nicht weniger als etwa 70 aufweist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

