



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

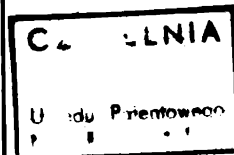
Zgłoszono: 30.07.80 (P. 225979)

Pierwszeństwo: 01.08.79 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.81

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1984

Int. Cl.⁸ 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

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznego traktowanego rozcieńczonym roztworem nasyconego, alifatycznego kwasu jednokartoksyłowego. Otrzymany w ten sposób twardy, granulowany węgiel sktywny posiada właściwości czyniące go użytecznym w zastosowaniu do obróbki cieczy, takich jak woda i ścieki.

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

2 czynnika aktywującego. Szybkość ogrzewania podczas 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.

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 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.

Przeciętna, czyli średnia średnica cząstek jest średnią ważoną średnicą 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 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 koksovania 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 koksovania, wyrażana jako procent pozostałości węglowej, jest miarą zdolności materiału do koksovania.

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 granulek 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 x 30 mesh” oznacza, że 90% wagowych próbki przechodzi przez sito nr 8 a zatrzymuje się na sicie nr 30. Podobnie, 6/0 mesh oznacza, że 90% wagowych przechodzi przez sito nr 6 przy braku dolnej granicy rozmiaru granulek. 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 lepka, ciemną lub czarną substancją otrzymaną jako pozostałość po destylacji materiałów organicznych a zwłaszcza smół.

Proszek oznacza sproszkowany 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, Emmetta 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, takiej jak woda lub ścieki, nie tylko 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 twardości pozwalającej na zachowanie spoistości granulek podczas użytkowania i regeneracji, oraz minimalny ciężar nasypowy około 0,46 g/cm³, korzystnie 0,48 g/cm³, dla otrzymania gęstych, ściśle upakowanych złóż i wypełnień kolumn potrzebnych do obróbki wody i ścieków.

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 mineralne kwasy nieorganiczne. Do czasu opracowania sposobu według wynalazku nie było wiadome aby ktokolwiek przeprowadzał obróbkę polegającą na działaniu na węgiel subbitumiczny nasyconym, alifatycznym kwasem jednokarboksylowym.

Według opisów nr nr 4 144 193, 4 131 566, 4 149 994, i 4 157 314 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.

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 granulek subbitumicznych.

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. Do węgla dodano różne kompozycje organiczne ułatwiające konwersję w węgiel aktywny.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 539 467 wiadomo, że dobrze znanym dodatkiem jest smoła, która jest kompleksową mieszaniną substancji organicznych.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 483 134 znane jest dodawanie takich lotnych substancji organicznych, jak aldehyd, związek aminowy, ziarna zbóż lub materiały roślinne, do węgla bitumicznego, żeby ułatwić wytwarzanie węgla aktywnego, ale jak wspomniano wyżej i tą metodą nie udawało się uzyskać twardego produktu.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 864 277 znane jest dodawanie ligninosulfonianu jako lepiszcza, które umożliwia przekształcenie miękkich materiałów drzewnych w węgiel aktywny.

Ponadto z kanadyjskiego opisu patentowego nr 906 754 znane jest wytwarzanie niskogatunkowego węgla aktywnego, nie zawierającego dużo węgla, przez działanie na surowiec zużytymi kwasami przemysłowymi, w tym kwasami mineralnymi i/lub organicznymi. Jednak jako domieszkę kwasów mineralnych wymieniono tylko aromatyczne związki organiczne. Dlatego też, mimo że długo już stosowane są w podobnym celu różne dodatki i lepiszcza organiczne, nikt nie użył dotychczas, jako czynników do obróbki, nasyconych, alifatycznych kwasów jednokarboksylowych, które zgodnie ze sposobem według wynalazku są stosowane do wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznego.

Jest zrozumiałe, że węgle składają się głównie z organicznych materiałów węglistych, różniących się lotnościami, jak również udziałami soli nieorganicznych i innych związków.

Celem sposobów wytwarzania węgla aktywnego jest otrzymanie węgla w postaci aktywnej w odpowiednim środowisku fizycznym, to jest węgla o odpowiedniej wielkości porów, gęstości i twardości. Byłoby bardzo 5
pożądane, żeby zawartość popiołu była w stosunku do całej wagi produktu możliwie jak najmniejsza, aby poprawić charakterystykę fizyczną produktu. Zawartość popiołu, pochodzącego głównie z substancji nieorganicznych obecnych w surowcu węglowym, może być doprowadzona do minimum albo przez usunięcie tych substancji przed aktywacją albo przez podwyższenie 10
podczas produkcji łącznej ilości substancji węglowych, które pozostają w produkcji.

Należy sądzić, że obróbka nieorganicznym kwasem 15
mineralnym, zalecana przez niektóre z wymienionych opisów patentowych, służy do przekształcania dość lotnych składników surowca węglowego w formę stosunkowo nielotną, dzięki czemu sprowadza się do minimum stratę materiału węglowego spowodowaną utlenianiem się tych substancji podczas produkcji. Dobre 20
właściwości i wydajności wynikające z obróbki substancjami nieorganicznymi, jak można przypuszczać, są przynajmniej częściowo, bezpośrednim atrybutem efektu związania lotnego węgla.

Przegląd kwasów nieorganicznych używanych w omówionej poprzednio obróbce pod kątem, czy mogą być 25
substancjami, z których tworzy się popiół, prowadzi do oczywistego wniosku, że dla sprowadzenia do minimum zawartości popiołu w produkcie, konieczne jest usunięcie 30
tych kwasów przed dalszymi operacjami. Potrzebne do usunięcia tych substancji i często zalecane przemysłowe powoduje wymierny wzrost kosztów produkcji. Ponadto, następujące po tym suszenie przemycanego węgla jest utrudniane przez resztkowy kwas nieorganiczny. 35

Użycie nasyconego, alifatycznego kwasu jednokarboksylowego, zgodnie ze sposobem według wynalazku, daje wyjątkowe korzyści w procesie wytwarzania granulowanego węgla aktywnego z węgla subbitumicznego. 40
Można sądzić, że stosowane kwasy organiczne są równie skuteczne w wiązaniu lotnych substancji węglistych węgla subbitumicznego jak kwasy nieorganiczne, a przy tym kwasy organiczne nie wymagają opracowania metod mycia przed dalszą przeróbką. Ponadto, ze względu na fakt, że kwasy organiczne są ze swej natury związkami węgla a nie substancjami nieorganicznymi, to 45
zaniechanie usunięcia całości kwasu organicznego stosowanego do obróbki, nie będzie prowadzić do znaczącego wzrostu zawartości popiołu w produktach. Dodatkowo, jednokarboksylowe, alifatyczne kwasy organiczne są zwykle lotne i mogą być odzyskane po ogrzaniu obrabianego węgla. Tak więc, zwykła dekantacja kwasu organicznego znad węgla albo po prostu odsączenie, bez 50
dalszego przemycania, na ogół będzie wystarczające.

Zgodnie z tym co omówiono wyżej, celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego z taniego węgla subbitumicznego, z którego wyeliminowano etap zwęglania 55
potrzebny przy przeróbce węgla bitumicznego, a całkowita wydajność granulowanego węgla aktywnego jest znacznie podwyższona, dzięki stosownej obróbce węgla subbitumicznego rozcieńczonym, wodnym roztworem nasyconego, alifatycznego, jednokarboksylowego kwasu organicznego, z lub bez dodatku węglatego lepiszcza, 60
w wyniku którego otrzymuje się twardy, granulowany 65

węgiel aktywny, posiadający omówione wyżej pożądane właściwości adsorpcyjne, określane przez pomiar objętościowej liczby jodowej, odbarwiające, określane przez pomiar objętościowej liczby melasowej, czystość, określoną zawartością popiołu, twardość, określoną liczbą ścierania, i gęstość, określoną przez pomiar ciężaru nasypowego, który umożliwia użycie produktu otrzymanego nowym sposobem do zastosowania do obróbki fazy ciekłej, takiej jak woda i ścieki.

Sposób wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego polega na formowaniu granulek z węgla subbitumicznego, rozdrabnianiu tych granulek na drobny proszek, prasowaniu tego proszku w kształtki, rozdrabnianiu kształtek na reformowane granulki a następnie poddaniu reformowanych granulek obróbce cieplnej, bez zwęglania, do czasu zaktywowania, przy czym według wynalazku pierwotnie uformowane granulki traktują się rozcieńczonym, wodnym roztworem nasyconego, alifatycznego kwasu jednokarboksylowego o stężeniu od około 2% do około 30%, w czasie, temperaturze i przy stosunku roztworu do węgla, wystarczających do dalszej przeróbki, dekantuje się nadmiar kwasu a granulki suszy się przynajmniej częściowo, do zawartości wilgoci łącznie z kwasem, poniżej około 25%, i granulki po obróbce mieszają się z 0 do około 15% węglatego lepiszcza, przy czym otrzymuje się twardy, granulowany węgiel aktywny, posiadający ważną cechę fizyczną, wysoką zawartość granulek, która pozwala na powtarzanie ich stosowania, manipulowanie nimi, regenerację i ponowne użycie. O ile nie zaznaczono inaczej, to wszystkie procenty podane w tym tekście są wagowe, a kształtki nadawane podczas prasowania cząstkom węgla mogą mieć bardziej zróżnicowaną konfigurację niż tylko granulki, mogą to więc być pastylki, brykiety, cienkie arkusze o przekroju falistym itd. Podobnie, obróbka cieplna może obejmować oddzielne kolejne etapy usuwania części lotnych i aktywowania lub bezpośrednią aktywację bez oddzielnego etapu usuwania części lotnych.

Szczególną realizacją sposobu według wynalazku jest użycie korzystnego nasyconego, alifatycznego kwasu jednokarboksylowego, czyli kwasu mrówkowego, w korzystnym stężeniu od około 3% do około 6% wagowych, przy czym otrzymuje się twardy, granulowany węgiel aktywny o liczbie ścierania nie mniejszej niż około 70.

Inna szczególna realizacja sposobu według wynalazku polega na mieszaniu granulek z od 0 do około 15% wagowymi węglatego lepiszcza, przy czym otrzymuje się twardy, granulowany węgiel aktywny o liczbie ścierania nie mniejszej niż około 80.

Dalsze cechy i zalety sposobu według wynalazku będą oczywiste po zapoznaniu się z następującymi przykładami i załączonym rysunkiem, na którym fig. przedstawia schemat blokowy ilustrujący różne etapy procesu.

Z węgla subbitumicznego pobiera się ewentualnie próbkę w celu oznaczenia wilgotności i węgiel kieruje się do granulacji, miesza się z rozcieńczonym kwasem organicznym, dekantuje, suszy a następnie ewentualnie dodaje się smołę. Mieszaną tę sproszkuje się, prasuje, ponownie granuluje i poddaje się obróbce cieplnej w celu usunięcia części lotnych i aktywowania. Otrzymuje się granulowany węgiel aktywny.

Przykład I. (bez kwasu + smoła). Surowcem w tym i następujących przypadkach była jedna partia węgla subbitumicznego (Elkol) z Woyning. Węgiel

użyty w tym przykładzie miał następujący skład oznaczony analitycznie w procentach wagowych, który określono po otrzymaniu i w stanie suchym.

Skrócona analiza

	Oznaczono	po otrzymaniu	Suchy
Wilgoć		15,1	—
Składniki lotne		37,1	43,70
Popiół		2,92	3,44
Węgiel związany		44,88	52,86

2000 g granulek węgla o uziarnieniu 8/30 mesh i 220 g smoły węglowo-pakowej (10%) zmieszano w mieszalniku Hobarta w czasie około 10 minut. Mieszanie rozdrobniono w młynie młotkowym i otrzymano proszek 81% — 325 mesh, który sprasowano w cylindryczne pastylki o średnicy 1,27 cm i wysokości 1,27 cm pod ciśnieniem $0,549 \cdot 10^6$ kPa doprowadzając ciężar nasypowy do 1,2 g/cm³. Pastylki pokruszono w młynie szczękowym i przesiano w celu zreformowania odbierając frakcję sitową granulek o uziarnieniu 6/20 mesh. Reformowane granulki poddano następującej obróbce cieplnej.

600 g granulek 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 środowiska gazowego kosza i granulek. Granulki ogrzano do temperatury około 600°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 336 g skoksowanego, czyli pozbawionego składników lotnych, materiału o ciężarze nasypowym 0,629 g/cm³ uzyskując wydajność usuwania składników lotnych 56%.

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 800 g wody na godzinę. Ogrzewanie trwało 30 minut, po czym materiał pozostawiono do ostygnięcia do temperatury pokojowej w strumieniu azotu. Otrzymano 153 g granulowanego węgla aktywnego, przy wydajności aktywowania 51,0% i łącznej wydajności 28,6% ($51,0 \times 56/100$). Produkt miał następujące właściwości: ciężar nasypowy 0,501 g/cm³, liczba jodowa 722 - ($722 \times 0,501 = 361$ objętościowo), liczba melasowa 249 ($249 \times 0,501 = 125$ objętościowo), liczba ścierania 83, zawartość popiołu 6,28% i przeciętna średnica cząstek 1,58 mm. Oczywiście otrzymany materiał nie jest odpowiedni do zastosowania w fazie ciekłej ze względu na niską liczbę jodową.

Przykład II. (5% kwas mrówkowy + smoła). Użyty w tym przykładzie węgiel subbitumiczny miał następujący skład:

Skrócona analiza

	Oznaczono	po otrzymaniu	Suchy
Wilgoć		17,40	—
Składniki lotne		38,20	46,25
Popiół		2,44	2,95
Węgiel związany		41,95	50,79

Powtórzone postępowanie z przykładu I z następującymi wyjątkami. 800 g granulek o wymiarach ziarn 6/20 mesh mieszano 1 godzinę w temperaturze 95°C

z wodnym roztworem 150 cm³ 90% kwasu mrówkowego w 3020 cm³ wody (około 5,1% kwasu i stosunek roztworu do węgla około 4/1). Kwas dekantowano z węgla, który szybko spryskano wodą i dekantowano ponownie. Traktowany węgiel suszono w temperaturze 120°C w ciągu 1/2 godziny doprowadzając zawartość wilgoci do około 2 lub 3%, 1592 g wysuszonego węgla mieszano z 102 g smoły węglowo-pakowej (6% smoły) i mieszaninę tę zmielono w młynie młotkowym otrzymując drobny proszek 77% — 325 mesh. Proszek prasowano następnie na opisane wyżej pastylki w prasie hydraulicznej o nacisku 0,549 · 10⁶ kPa. Pastylki pokruszono na granulki odbierając frakcję 6/20 mesh.

Z 600 g reformowanych granuliek usunięto części lotne w sposób opisany w przykładzie I a następnie ochłodzono je do temperatury pokojowej. Otrzymano 296 g pozbawionego części lotnych materiału o ciężarze nasypowym 0,635 g/cm³, z wydajnością 49,3%. Następnie 300 g otrzymanego materiału aktywowano jak w przykładzie I, ale w temperaturze 1000°C, przy szybkości strumienia odpowiadającej przepływowi 750 cm³ wody na godzinę i utrzymywaniu tej temperatury w okresie 1/2 godziny. Otrzymano 147 g (wydajność aktywacji 49,7%, całkowita wydajność 24,5%) granulowanego węgla aktywnego o następujących właściwościach: ciężar nasypowy 0,495 g/cm³, liczba ścierania 84, przeciętna średnica cząstek 1,46 mm, liczba jodowa 918 (objętościowa 454), liczba melasowa 231 (objętościowa 107) i zawartość popiołu 6,9%. A więc produkt był dobry pod każdym względem do stosowania w fazie ciekłej.

Podczas doświadczenia stwierdzono, że rozmiar granuliek traktowanych kwasem, temperatura obróbki (która zwykle jest niższa niż 100°C, ponieważ używa się rozcieńczonego, wodnego roztworu kwasu), czas obróbki, stężenie kwasu i stosunek rozcieńczonego, wodnego roztworu kwasu do węgla, są to czynniki, które mają istotny wpływ na dalszą obróbkę węgla aż do ukształtowania granuliek aktywnego węgla. Dlatego specyficzne dane zawarte w tym i następnych przykładach powinny być traktowane jako zwykłe wyjaśnienie a nie ograniczenie.

Dla przykładu, zarówno grubsze jak i drobniejsze granulki mogą być stosowane podczas obróbki z odpowiednimi skutkami, przy czym czas traktowania dla grubszych granuliek musi być dłuższy a dla drobniejszych granuliek krótszy. Podobnie, w niższych temperaturach stosuje się dłuższe czasy i na odwrót. W dodatku, niższe stężenia kwasu to dłuższy czas i na odwrót, mimo że stosunek roztworu do węgla, o ile to możliwe, nie powinien być mniejszy niż około 1/1. Mówiąc ogólnie, parametry te powinny być odpowiednie do dalszej przeróbki węgla na granulowany węgiel aktywny.

Poza tym, obróbka kwasem, jak się uważa, ma korzystny wpływ na węgiel, powodując wzrost jego aktywności, co będzie oczywiste ze znacznego wzrostu liczby jodowej z 722 w przykładzie I do znacznie wyższej niż 900 w tym i każdym z pozostałych przykładów ilustrujących wynalazek. Wyrażając wzrost liczby jodowej w procentach, wzrasta ona o 25% (ten przykład) aż do tak dużej wartości jak 45% (przykład IV).

Przykład III. (3,5% kwas mrówkowy + smoła). Użyty węgiel subbitumiczny miał następujący skład:

Skrócona analiza

Oznaczone	po otrzymaniu	Suchy
Wilgoć	18,67	—
5 Składniki lotne	35,84	44,07
Popiół	2,43	2,99
Węgiel związany	43,06	52,94

Powtórzone w zasadzie postępowanie z przykładu II z następującymi różnicami. 800 g węgla mieszano 1 godzinę w temperaturze 80—85°C z wodnym roztworem 105 cm³ 90% kwasu mrówkowego w 3195 cm³ wody (około 3,5% kwasu i stosunek roztworu do kwasu ponad 4/1). Roztwór kwasu zdekantowano (bez odsączania i obrobiony węgiel suszono w suszarni 8 godzin w temperaturze 110°C, do zawartości wilgoci około 2 do 3%. 1368 g traktowanego węgla zmieszano ze 150 g smoły węglowo-pakowej (9,9%). Z 600 g reformowanych granuliek otrzymano 340 g materiału pozbawionego części lotnych o ciężarze nasypowym 0,650 g/cm³, z wydajnością 56%.

300 g granuliek pozbawionych części lotnych aktywowano przez ogrzewanie do temperatury 880°C w strumieniu azotu płynącym przez układ z szybkością odpowiadającą przepływowi 600 cm³ wody na godzinę, w okresie 2 godzin. Materiał ochłodzono do temperatury pokojowej i otrzymano 168 g granulowanego węgla aktywnego, co odpowiada wydajności aktywowania 56% i całkowitej wydajności 32%. Produkt miał następujące, doskonale właściwości fizyczne: ciężar nasypowy 0,479 g/cm³, liczba ścierania 90, przeciętna średnica cząstek 1,67 mm, liczba jodowa 973 (objętościowa 466), liczba melasowa 245 (objętościowa 117) i zawartość popiołu 7,85%.

Przykład IV. (5% kwas mrówkowy — bez smoły). Użyty węgiel subbitumiczny miał następujący skład:

Skrócona analiza

Oznaczone	po otrzymaniu	Suchy
Wilgoć	17,67	—
40 Składniki lotne	40,61	49,35
Popiół	3,43	4,17
Węgiel związany	38,25	46,48

800 g węgla o uziarnieniu 6/0 mesh mieszano w okresie 1 godziny w temperaturze 90—1000°C z wodnym roztworem 152 cm³ 88% kwasu mrówkowego w 3000 cm³ wody (około 5% wagowych kwasu i stosunek roztworu do węgla około 4/1). Roztwór kwasu zdekantowano i węgiel suszono w temperaturze 120°C do czasu wyschnięcia na powierzchni, czyli do około 10% do około 15% wilgoci. 1672 g węgla zmielono w młynie młotkowym otrzymując drobny proszek 69% — 325 mesh. Proszek ten sprasowano na cylindryczne pastylki za pomocą prasy hydraulicznej pod ciśnieniem 0,686 · 10⁶ kPa a następnie pastylki pokruszono na granulki, z których zbierano frakcję 6/20 mesh.

662 g granuliek o uziarnieniu 6/20 mesh umieszczono w stalowym koszu sitowym w piecu rurowym, takim jak w przykładzie I. Granulki obracano i ogrzewano do temperatury 450°C w obojętnej atmosferze azotu lub argonu. Temperaturę tę i atmosferę utrzymywano 1 godzinę, a po upływie tego czasu materiał ochłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymano 399 g materiału pozbawionego części lotnych o ciężarze nasypowym 0,674 g/cm³, co odpowiadało wydajności

odpędzania części lotnych 60,3%. 300 g tego materiału aktywowano następująco.

Granulki umieszczono w piecu obrotowym z kontrolowaną atmosferą, opisanym poprzednio, a następnie ogrzewano je do temperatury 1020°C w strumieniu azotu, który przepływał przez układ z szybkością odpowiadającą przepływowi 750 cm³ wody na godzinę. Ogrzewanie trwało 52 minuty, po czym materiał pozostawiono do ostygnięcia do temperatury pokojowej w atmosferze azotu. Otrzymano 116 g granulowanego węgla aktywnego, co odpowiada wydajności aktywowania 38,7% i całkowitej wydajności 23,3%. Aktywowany węgiel miał następujące właściwości: ciężar nasyceny 0,503 g/cm³, liczba ścierania 84, przeciętna średnica cząstek 1,49 mm, liczba jodowa 1050 (objętościowa 528), liczba melasowa 253 (objętościowa 127) i zawartość popiołu 9,4%.

Przykład V. (kwas octowy + smoła). Użyty w tym przykładzie węgiel subbitumiczny miał następujący skład:

Skrócona analiza

Oznaczono	po otrzymaniu	Suchy
Wilgoć	17,40	—
Składniki lotne	38,20	46,25
Popiół	2,44	2,95
Węgiel związany	41,95	50,79

Postępowano w sposób opisany w przykładzie II i III z następującymi wyjątkami. Kwas mrówkowy zastąpiono kwasem octowym. 800 g granulki o uziarnieniu 6/0 mesh mierzano 1 godzinę w temperaturze 80–90°C z wodnym roztworem 455 cm³ lodowatego kwasu octowego w 2770 cm³ wody (około 14% kwasu i stosunek roztworu do węgla około 4/1). Roztwór kwasu zdekantowano i obrobiony węgiel suszono do poziomu zawartości wilgoci około 16%. 1737 g traktowanego węgla zmieszano z 111 g smoły węglowo-pakowej (6% smoły) i mieszaninę tę zmielono w młynie młotkowym otrzymując drobny proszek. Następnie tabletkowano i reformowano granulki i 600 g granulki umieszczono w obrotowym piecu rurowym ogrzewanym do temperatury 450°C w obojętnej atmosferze azotu, którą utrzymywano 1 godzinę. Po upływie tego czasu materiał ochłodzono do temperatury pokojowej. Otrzymano 300 g granulki pozbawionych części lotnych o uziarnieniu 6/20 i ciężarze nasypowym 0,651 g/cm³, czyli przy wydajności odpędzania części lotnych 50%.

300 g granulki pozbawionych części lotnych aktywowano w piecu obrotowym w kontrolowanej atmosferze, jak opisano wyżej. Granulki ogrzewano do temperatury 870°C w strumieniu azotu przepływającego przez układ z szybkością odpowiadającą przepływowi 700 cm³ wody na godzinę. Ogrzewanie kontynuowano 170 minut, po czym granulki ochłodzono do temperatury pokojowej

w atmosferze azotu. Otrzymano 131 g granulowanego węgla aktywnego o uziarnieniu +30 mesh, przy wydajności aktywowania 44% i całkowitej wydajności 22%. Produkt miał następujące właściwości: ciężar nasypowy 0,522 g/cm³, liczba ścierania 82, przeciętna średnica cząstek 1,46 mm, liczba jodowa 922 (objętościowa 481), liczba melasowa 247 (objętościowa 128,9) i zawartość popiołu 8,09%.

Z powyższych szczegółowych przykładów jest wyraźnie widoczne, że twardy, granulowany węgiel aktywny nadający się do zastosowania w obróbce fazy ciekłej, takiej jak woda i ścieki, można otrzymać przez traktowanie węgla rozcieńczonym, wodnym roztworem nasyconego, alifatycznego kwasu karboksylowego, takiego jak kwas mrówkowy i octowy, z tym, że korzystny jest kwas mrówkowy. Poza tym, można w sposóbie według wynalazku stosować inne nasycone, alifatyczne kwasy jednokarboksylowe, takie jak kwas propionowy, masłowy, walerianowy i pentanokarboksylowy, przy czym wymagane stężenie kwasu powinno być tym większe im mniejsza jest moc kwasu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania twardego, granulowanego węgla aktywnego przez formowanie granulki z węgla subbitumicznego, rozdrabnianie tych granulki na drobny proszek, prasowanie proszku w kształtki, rozdrabnianie kształtek do reformowanych granulki a następnie poddanie reformowanych granulki obróbce cieplnej, bez zwęglania, do czasu zaktywowania, **znamienny tym**, że pierwotnie uformowane granulki traktuje się rozcieńczonym wodnym roztworem nasyconego, alifatycznego kwasu jednokarboksylowego o stężeniu od około 2% do około 30%, w czasie, w temperaturze i przy stosunku roztworu do węgla, wystarczających do dalszej przeróbki, dekantuje się nadmiar kwasu a granulki suszy się przynajmniej częściowo do zawartości wilgoci łącznie z kwasem, poniżej około 25% i granulki po obróbce miesza się z 0 do około 15% węglatego lepiszcza.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas do traktowania granulki stosuje się kwas mrówkowy.

3. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się kwas mrówkowy o stężeniu od około 3% do około 6%.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas do traktowania granulki stosuje się kwas octowy.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się kwas octowy o stężeniu około 10% do około 20% wagowych.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że granulki po obróbce miesza się z około 5% do około 15% wagowych węglatego lepiszcza.

