

Józef Fica
Edward Wałęga

MOŻLIWOŚCI PRODUKCJI WĘGLI AKTYWNYCH W ZAKŁADACH ELEKTROD WĘGLOWYCH W RACIBORZU

Zakłady Elektrod Węglowych „1 Maja” w Raciborzu są producentem szerokiej gamy węgla aktywnych (głównie odbarwiających) w formie pyłowej i ziarnistej, w tym również do oczyszczania wody i ścieków. Są to węgle typu Carbopol Z-4, na ogół o uziarnieniu 0—1, 1—3 i 4—8 mm. Podstawowe właściwości fizykochemiczne tych węgla są następujące:

- liczba melasowa: 370—470 mg,
- liczba metylenowa: $\geq 11 \text{ cm}^3$,
- zawartość popiołu: $\leq 7\%$,
- masa nasypowa: 200—400 g/dm³.

Ponadto produkowane są węgle pyłowe: Carbopol Z-4 na bazie węgla drzewnego oraz Carbopol WS, głównie na bazie półkoks z węgla kamiennego. Węgiel typu WS nadaje się głównie do oczyszczania wód i ścieków zawierających związki fenolowe. Podstawowe właściwości fizykochemiczne tego węgla są następujące:

- liczba fenolowa: $\geq 12\%$,
- zawartość wilgoci: $\leq 10\%$,
- masa nasypowa: 300—400 g/dm³,
- ilość ziarn o wymiarze 0—0,12 mm: $\geq 80\%$.

Zwiększenie produkcji powyższych gatunków węgla napotyka na duże trudności, gdyż z jednej strony występuje brak zdolności produkcyjnych zakładu i przestarzałe urządzenia technologiczne, a z drugiej strony drogi i deficytowy węgiel drzewny jest hamulcem ekonomicznym w rozwoju tej produkcji. Obecne ceny węgla aktywnych do oczyszczania wody wynoszą:

- Carbopol Z-4 (pył) 261.000 zł/t,
- Carbopol Z-4 (1—3 mm) 296.000 zł/t,
- Carbopol WS (pył) 129.000 zł/t,
- Carbopol Z-4 (4—8 mm) 288.000 zł/t.

Cena węgla drzewnego w zależności od producenta waha się w granicach 55—61 tys. zł/t. Ze względu na specyficzne stosowanie węgla aktywnych do oczyszczania wody w małych urządzeniach filtrujących, brak jest dotych-

czas jednolitych wymagań technicznych dotyczących jakości tych węgla. Zazwyczaj ustala się je oddzielnie dla każdego konkretnego zastosowania, bądź też poprzestaje się na bardzo ogólnych wymaganiach. Ilustracją takiego stanu rzeczy są wymagane parametry węgla aktywnych zamieszczone w tabeli 1.

Tabela 1
WYMAGANE PARAMETRY WĘGLI AKTYWNYCH DO OCZYSZCZANIA WODY [1]

Gatunek węgla aktywnego	Masa nasypowa g/dm ³	Zawartość popiołu %	Zawartość wilgoci %	Liczba metylenowa (LM) cm ³	Adsorpcja fenolu wg DIN 19603	Powierzchnia właściwa m ² /g
Carbopol Z-4 1—3 mm	—	8,0	8,0	11	—	—
Węgiel A granulowany	400—600	20,0	1,0	—	—	900
Norit ROW-0,8	360—400	5—8	—	16—20	5,6	900—1000
Norit PK 1—3	—	—	—	—	—	—
PK 1—3	250—280	4—6	—	7,5-10,0	5,6	650—750
PKDO 1—3	—	—	—	—	—	—

Na uwagę zasługuje cały wachlarz węgla aktywnych produkowanych przez wyspecjalizowany koncern Norit. Węgle te, ze względu na różne właściwości i specyficzną strukturę, znajdują różnicowane zastosowanie w gospodarce wodno-ściekowej (usuwanie fenolu, detergentów, dechloracja). Ważniejsze gatunki węgla aktywnych firmy Norit do oczyszczania wód i ścieków przedstawione są w tabeli 2.

Cena 1 tony granulowanego węgla aktywnego firmy Norit wynosi 2830 dolarów USA, co stanowi około 700 tys. zł.

Tabela 2
WAŻNIEJSZE GATUNKI WĘGLI AKTYWNYCH PRODUKOWANYCH PRZEZ FIRME NORIT [2]

Węgle pyłowe	Pow. właściwa wg BET
Norit W20	500—600
Norit SA5	600—700
Norit WS2	680—750
Norit SA4	650—750
Norit SA2	750—850
Węgle granulowane	
Norit PK 1—3	650—750
Norit PK 0,25—1	700—800
Norit ROW 0,8 Supra	900—1000
Norit ROD 0,8	1000—1100

Porównując asortyment krajowych węgla aktywnych (np. produkcji ZEW Racibórz) z profilem produkcji zagranicą (np. firmy Norit) widać wyraźnie naszą niekorzystną sytuację. Ponadto polskie węgle aktywne produkowane są prawie wyłącznie z węgla drzewnego, natomiast zagraniczni producenci stosują zwłaszcza takie surowce jak torf, węgiel brunatny, trociny i inne surowce odpadowe. Należy jednak zaznaczyć, że od szeregu lat są u nas prowadzone prace badawcze nad rozszerzeniem taniaj bazy surowcowej w kierunku wykorzystania torfu, węgla brunatnych (w tym szczególnie ksylitów), odpadów z drewna (trociny, struzka pofurfurolowa), odpadów bakelitowych, zużytych opon oraz szerokiej gamy węgla kamiennych. Większość węgla aktywnych otrzymanych na bazie tych surowców dobrze nadawała się do oczyszczania wód i ścieków. Wyprodukowane w skali laboratoryjnej i półtechnicznej próbki węgla uzyskały pozytywną opinię użytkowników.

Niestety, większość surowców, ze względu na duży koszt i trudności przerobu technologicznego, nie nadaje się w naszych warunkach do produkcji. Najbardziej uniwersalnym i przydatnym surowcem, ze względu na jego ilościowe występowanie i różnorodną charakterystykę fizykochemiczną, okazał się węgiel kamienny. Wdrożenie opracowanych technologii jest jednak trudne ze względu na barierę inwestycyjną, gdyż drobne zamierzenia modernizacyjne nie mogą doprowadzić do zasadniczej zmiany profilu produkcyjnego. Jednym z możliwych kierunków modernizacji i rozbudowy zakładów jest podjęcie produkcji specjalnych gatunków węgla aktywnych dla potrzeb wodociągu grupowego „Dzieńkowice” w województwie katowickim. Zapotrzebowanie węgla aktywnego dla wypełnienia wszystkich komór filtracyjnych w tej stacji wynosi około 5 tys. ton. Ponadto po pierwszym napełnieniu komór, na wymianę zużytego węgla potrzeba będzie około 2 tys. ton [1]. Za lokalizacją tej produkcji w ZEW Racibórz przemawiają: istnienie doświadczonej kadry inżynierjno-technicznej, bliskość bazy surowcowej oraz niezbyt duża odległość od odbiorcy. Przy uruchomieniu nowej instalacji należy uwzględnić ponadto dwa czynniki: tani i łatwo dostępny surowiec, jakim jest węgiel kamienny oraz nowoczesna technologia zapewniająca produkcję węgla wysokiej jakości, przy produkcji bezodpadowej i przy zachowaniu warunków ochrony środowiska.

Jako produkt stosowany w filtrach należy przewidzieć węgiel ziarnisty lub granulowany z tym, że ze względu na wytrzymałość mechaniczną i lepszą przydatność do regeneracji preferuje się węgle granulowane. Do produkcji granulowanych węgla aktywnych stosuje się głównie węgle gazowo-koksowe. W niektórych przypadkach używa się również węgla typu 37 [3]. Do produkcji węgla ziarnistych używa się najczęściej węgla niżej uwęglonych, tj. typu 31 i 32. Przy produkcji węgla formowanych

stosuje się rozdrobiony pył z węgla kamiennego z dodatkiem smoły drzewnej lub glikocelu. Prace w zakresie technologii produkcji węgla aktywnych koncentrują się w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach i w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze. Instytuty te ściśle współpracują z ZEW w Raciborzu, szczególnie w zakresie nowych instalacji i urządzeń do karbonizacji i aktywacji.

Stosowanie węgla kamiennego jako surowca do produkcji węgla aktywnych, zarówno granulowanych jak i ziarnistych, determinuje w dużym stopniu metodę i urządzenia do karbonizacji i aktywacji. Sprawdzonej metodą aktywacji w kraju jest metoda gazowo-parowa przeprowadzana w piecach obrotowych. Metodą tą można produkować węgle ziarniste oraz formowane. W przypadku produkcji węgla ziarnistych pomija się szereg operacji technologicznych, takich jak sporządzenie pasty węglowo-lepiszczowej, granulacji itp., co znacznie obniża koszt produkcji. Uzyskany produkt charakteryzuje się jednak gorszymi właściwościami fizykochemicznymi i eksploatacyjnymi. W przypadku stosowania pieców obrotowych muszą to być piece gruntownie zmodernizowane w stosunku do obecnie pracujących, aby uzyskać większą wydajność i mniejsze zużycie mediów energetycznych. Drugą metodą karbonizacji i aktywacji jest metoda fluidalna, w której czynnikiem hydrodynamicznym i aktywowującym jest mieszanina gazów spalinowych i pary wodnej lub też czysta para wodna. Technologia fluidalna dla potrzeb ZEW Racibórz została opracowana przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze.

Dotychczas brak jednolitych metod oceny własności adsorpcyjnych węgla aktywnych używanych do oczyszczania wody w warunkach jej przepływu przez złożę węgla granulowanego

Tabela 3

**WYMAGANE WŁAŚCIWOŚCI WĘGLA AKTYWNEGO
DO UZDATNIANIA WODY PITNEJ [1]**

Parametr	Jedn.	Wartość
Wielkość ziaren o wymiarach (mm)		
3,0	%	≤ 8,0
3,0—1,0	%	≥ 84,0
1,0	%	≤ 8,0
Masa nasypowa	g/dm ³	350—440
Nasiąkliwość wodna	cm ³ /g	0,65—0,85
Wytrzymałość mechaniczna	%	> 90,0
Zawartość wilgoci	%	< 3,0
Własności adsorpcyjne w stanie rozdrobnionym:		
— liczba metylenowa	LM	> 12
— liczba jodonowa	mg	> 180
Wysokość warstwy węgla, przy której następuje obniżenie stężenia adsorptywu o połowę		
— dla błękitu metylenowego	cm	< 8,0
— dla jodu	cm	< 3,0
— dla laurylosulfonianu sodowego (LSS)	cm	< 3,0
Czas ochronnego działania warstwy węgla aktywnego wobec:		
— błękitu metylenowego	min.	> 20
— jodu	min.	> 40
— LSS	min.	> 40

lub ziarnistego. Ujęte w polskich normach metody oceny węgla aktywnych [4] stosowanych do oczyszczania roztworów wodnych, niezależnie od postaci w jakiej są produkowane i użytkowane, odnoszą się do badania węgla w stanie pyłowym. Prace w tym zakresie prowadzone są od kilku lat w GIG. Obejmują one dobór odpowiednich substancji testowych, wyznaczenie czasu ochronnego działania warstwy węgla aktywnego przy przepływie przez nią wody o żądanym stężeniu adsorptywu oraz wyznaczenie wysokości warstwy węgla, w której przy przepływie następuje zmniejszenie stężenia adsorptywu w wodzie do połowy stężenia początkowego. Wymagane właściwości węgla aktywnego do uzdatniania wody przedstawione są w tabeli 3. Węgiel aktywny otrzymywany według technologii opracowanej w IChPW powinien odpowiadać tym wymaganiom.

W Zakładzie Elektrod Węglowych w Raciborzu przy współpracy Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach opracowano nową technologię produkcji granulowanego węgla aktywnego typu ARZ, zwłaszcza do adsorpcji z fazy ciekłej. Do formowania granul w tej metodzie stosuje się pył węglowy o liczbie Rogi 15—30, a uzyskane granulki karbonizuje się w temperaturze wyższej o conajmniej 50°C od temperatury aktywacji [3]. Ogólne wymagania fizykochemiczne stosowane dla węgla formowanych przedstawione są w tabeli 4, natomiast porównanie charakterystycznych właściwości węgla ARZ oraz węgla Norit-ROW-0,8 ujęte są w tabeli 5.

Tabela 4
PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE WĘGLA TYPU ARZ [5]

Parametr	Jedn.	Wartość
Zawartość ziaren o wymiarach (mm)		
3,5	%	0,0
3,5 —2,75	%	≤ 2
2,75—2,0	%	bez ogr.
2,0 —1,5	%	≥ 40
1,5 —1,0	%	≤ 10
Wytrzymałość mechaniczna	%	≥ 90
Masa nasypowa	g/dm ³	350—520
Nasiakliwość wodna	g/g	≥ 0,70
Wilgotność	%	≤ 3
Aktywność dynamiczna wobec:		
a) benzenu	min.	≥ 60
b) chloropikryny	min.	≥ 130
c) czterochloru węgla	min.	≥ 40
d) chlorku etylu	min.	≥ 28

Wnioski

1. Zakłady Elektrod Węglowych „1Maja” w Raciborzu produkują obecnie tylko ograniczony asortyment węgla aktywnych do uzdatniania wody, tj. Carbopol Z-4 (pyłowy i ziarnisty) oraz WS (pyłowy). Produkcja tych węgla opar-

Tabela 5
WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I STRUKTURA WĘGLA AKTYWNEGO TYPU ARZ I ROW-08 (NORIT)

I Właściwości fizykochemiczne			
Nazwa próbki symbol węgla	liczba metylenowa LM	Adsorpcja błękitu metylenowego mg/g	liczba melasowa w mg
ARZ	21	135	310
ROW—0,8	30	212	150

II Badania dla różnych substancji wskaźnikowych							
Symbol węgla	Substancja wskaźnikowa						
	F	I	N	A	B	D	M
ARZ	5	4	4	6	4	5	4
ROW—08	6	7	8	7	7	7	8

III Rozkład objętości kapilar i wielkości powierzchni właściwej							
Nazwa próbki	Promień kapilar r, nm					ΣΔV cm ³ /g	Pow. właściwa m ² /g
	<1,5	1,5—15	15—150	150—1500	1500—7500		
objętość kapilar							
ARZ	0,2580	0,3646	0,0770	0,1481	0,1601	1,0078	660,6
ROW—08	0,2880	0,2984	0,0882	0,2999	0,1070	1,0815	822,8

ta jest głównie na drogim i deficytowym węglu drzewnym.

2. Ze względu na duże zapotrzebowanie na węgle aktywne do uzdatniania wody, a szczególnie dla potrzeb grupowego wodociągu „Dzieńkowice”, planuje się rozbudowę produkcji węgla aktywnych w tym kierunku. Technologia produkcji musi być oparta na tanim surowcu jakim jest węgiel kamienny oraz na nowoczesnych urządzeniach do karbonizacji i aktywacji. Mogą to być zmodernizowane piece obrotowe lub instalacje fluidyzacyjne.

3. W ZEW Racibórz przy współpracy Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach opracowano technologię produkcji węgla aktywnego typu ARZ, w oparciu o węgiel kamienny typ 37. Węgiel ten wykazuje korzystne właściwości fizykochemiczne i strukturalne, porównywalne do węgla firmy Norit i może być również wzięty pod uwagę przy uruchamianiu produkcji nowych gatunków węgla aktywnych dla potrzeb uzdatniania wody.

LITERATURA

1. Z. DĘBOWSKI, H. ZIELIŃSKI i inni: Ekspertyza dotycząca możliwości uruchomienia w kraju produkcji węgla aktywnego do uzdatniania wody pitnej dla potrzeb wodociągu Dzieńkowice. SITG, Katowice 1985.
2. Katalog węgla aktywnych do oczyszczania wody firmy Norit.
3. Patent PRL nr 102312.
4. PN-82/C-97555 — Węgle aktywne, metody badań.
5. Dokumentacja GIG Katowice — ZEW Racibórz, 1974 (nie publikowana).

J. Fica, E. Wałęga**ACTUAL AND INTENDED PRODUCTION
OF ACTIVATED CARBON BY THE CARBON
ELECTRODES MANUFACTURING PLANT
OF RACIBÓRZ IN POLAND**

The manufacture of activated carbon, which is now being marketed under the brand name Carbopol Z-4 or WS, involves high-cost charcoal. To meet the

ever increasing demand for efficient activated carbon in water treatment, attempts are made to substitute charcoal by a cheaper starting material (viz. bituminous coal) and to modernize the carbonating and activating systems. In cooperation with the Central Mining Institute of Katowice, the Racibórz Plant has developed a new technology which involves bituminous coal. The activated carbon of ARZ type produced by this method displays physicochemical and structural properties similar to those of the Norit type.