

20 stycznia 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



CO1b 31/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 8027.

Edouard Urbain
(Paryż, Francja).

Kl. 12 i 33.

120, 31/14

Sposób przygotowywania węgla aktywnego.

Zgłoszono 21 sierpnia 1926 r.

Udzielono 19 listopada 1927 r.

Pierwszeństwo: 22 sierpnia 1925 r. (Francja).

Jeżeli chodzi o gazy o bardzo niskim punkcie skraplania, to niema znacznej różnicy pomiędzy węglem pochłaniającym, uzyskanym przez proste zwęglenie materij roślinnych lub zwierzęcych, a węglem, poddanym specjalnej aktywującej obróbce. Węgiel z jakiegokolwiek drzewa i węgiel, przygotowany dobrze opracowanym sposobem technicznym, pochłaniają przy zwykłej temperaturze bardzo zbliżone ilości bezwodnika kwasu siarkawego.

Naodwrot, te same węgle różnią się odrazu swym współczynnikiem absorpcji zupełnie innym w obu wypadkach, gdy wprowadzone zostaną do par ciał, w zwykłej postaci płynnych lub stałych, przy ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze odpowiedniej.

Naprzykład, przy jednakowych prężnościach cząstkowych par benzolu, węgiel drzewny pochłonie ich w ilości 5 do 6% własnego ciężaru, podczas gdy węgiel aktywowany pochłonie 40% lub więcej.

Jednak gęstość pozorna obu tych węgli jest prawie ta sama, a ich powierzchnie aktywne w odniesieniu do pochłaniania SO_2 są wielkościami tego samego rzędu, co pozwala przypuszczać, że ich gęstości nie różnią się wcale.

Prowadzi to do wniosku, że różnicom własności chemicznych należy przypisywać większą wagę, niż różnicom charakteru fizycznego.

Ponieważ z charakteru popiołu trudno było cośkolwiek wnioskować, musi być przeto różną w węglach tych zawartość wodo-

ru. Węgiel z drzewa zachowywał jeszcze około 0,90% wodoru, natomiast węgiel aktywny zachowywał tylko około 0,50%.

Wodór ten jest prawdopodobnie zawarty w związkach organicznych, ponieważ węgiel aktywowany nawet po saturacji pod wielkiem ciśnieniem nie zachowuje tak znacznych ilości wodoru.

Badania powtarzane były wielokrotnie i zawsze węgiel bardzo aktywny różnił się od węgla mało aktywnego swoją znacznie mniejszą zawartością wodoru.

Stwierdzenie tego faktu prowadzi do wniosku, że jeżeli pochłanianie początkowe gazu jest zjawiskiem powstającym wśród różnorodnych powierzchni węgla, to temu okresowi pochłaniania musi towarzyszyć następnie zjawisko włoskowatości, przy którym odgrywa rolę tylko działanie cząsteczek gazu odpowiednio unieruchomionych zapomocą ścianek węgla na cząsteczki gazowe wolne. Tłumaczy to całkowicie, dlaczego rola tego drugiego okresu jest tem znaczniejsza, im więcej cząsteczki gazu lub pary są zdolne przy temperaturze danej do przejścia ze stanu lotnego w stan ciekły lub stały pod działaniem ciśnienia.

Powyższe uzasadnienie teoretyczne przedstawione zostało już w 1916 r. przez fizyka Langmuir'a. Działanie związków wodorowych w myśl powyższego powinno się ujawnić tylko w drugim okresie pochłaniania. Obecność wspomnianych ciał przeciwdziała działaniu włoskowatości pochłoniętych cząstek pierwszej powłoki cząsteczkowej na powłokę cząsteczek następnych. Byłoby to więc zjawisko zupełnie podobne do działania pary eteru, rozproszonej w otaczającej atmosferze, na natężenie powierzchniowe wody.

Wykres przedstawiony na fig. 1 załączonego rysunku wyraźnie potwierdza ten pogląd. Dotyczy bowiem pochłaniania bezwodnika siarkawego zapomocą węgla drzewnego i węgla aktywowanego. Na od-

ciętych oznaczone są poszczególne koncentracje SO_2 w obojętnym ośrodku gazowym, a na rzędnych—ilości bezwodnika siarkawego, zatrzymanego przez węgiel w ilości odpowiadającej koncentracji gazowej, określonej na odciętych.

Widać więc, że przy nieznacznych ciśnieniach cząstkowych około 1% węgiel drzewny pochłania 75% ciężaru pochłoniętego przez węgiel aktywny, podczas gdy przy 10% koncentracji pochłania zaledwie połowę.

Z wykresu tego można wywnioskować, że użyteczna powierzchnia węgla drzewnego jest najwyżej o czwartą część mniejsza od powierzchni użytecznej węgla aktywnego co można częściowo przypisać nadmiarowi związków wodorowych, zawartych w węglu drzewnym. Związki te nie oddziałują jednak wyłącznie przez zmniejszenie powierzchni i wpływ ich stopniowo się zwiększa w miarę trwania zjawiska pochłaniania i przejścia w zakres działania włoskowatości.

Z chwila, gdy obecność tych związków wystarcza do wytlómaczenia ustalonych zmian w zdolności chłonnej węgla, staje się zupełnie zbędnem odwoływanie się do hipotetycznego istnienia węgla bezpostaciowego, istniejącego jednocześnie z bezpostaciowym węglem nieaktywnym, albo przypuszczenie jak Langmuir, że węgiel jest aktywny tylko w chwili, gdy jego atomy, połączone z tlenem lub wodorem, zostały pierwiastków tych pozbawione i są poniekąd wartościami wolnymi.

Widmo promieni X wyłącza zdaje się wszelką wątpliwość, że cząstka węgla zarówno bezpostaciowego, jak i grafitu składa się z sześciu atomów w tym samym układzie. W celu wyjaśnienia różnicy między temi węglami wystarczy przypuścić, że w węglu bezpostaciowym ten hexagonalny układ drobin jest rozdzielony, podczas gdy w graficie tworzą drobinę przez zespolenie, układ wysokiego szeregu i że sama tylko

prawidłowość układu już izoluje je od środka zewnętrznego.

Powyższe szczegółowe rozważania są niezbędne dla wyraźnego wytłómaczenia charakteru postępów, uzyskanych przy wytwarzaniu węgla aktywnego zapomocą poniżej opisanych sposobów.

Dotychczas wytwarzanie węgla aktywnego oparte było na podstawach doświadczalnych. Ponieważ za przykładem Berzelius'a zalecano używanie prawie wszystkich ciał chemii mineralnej, jako czynników aktywujących, nie przewidywano więc na czem polega działanie użyteczne tych ciał i wskutek tego nie osiągnięto rezultatów najlepszych z punktu widzenia aktywacji. Zresztą, błędne założenie, które przyjęło kilku uczonych, zwłaszcza około 20 lat temu, było główną przeszkodą jaką napotykali badacze. Przyjmowano, rzeczywiście, pod wpływem pewnych niezbitych dowodów, że przy wytwarzaniu węgla aktywnego nie należy przekraczać pewnej temperatury. Niektórzy autorzy wyznaczyli 700° jako granicę, poza którą węgiel bezpostaciowy posiadał skłonność do zatrącenia aktywności. Wielu podawało jako wystarczającą wskazówkę tylko to, że należy doprowadzać węgiel aż do zupełnego zwęglania.

Naodwrot, wynalazca, idąc w myśl wyżej wyłożonych poglądów, zarówno ze względu na celowość wydzielenia wodoru, jak i na istnienie dwóch odmian węgla bezpostaciowego, różniących się bardzo pod względem pochłaniania, ustalił teoretycznie uzasadnioną technikę aktywowania węgla, technikę, która pozwoliła mu uzyskać węgiel o zawartości wodoru mniejszej, względnie o aktywności większej, niż w węglach otrzymywanych dotychczas.

Badania dalsze doprowadziły do odkrycia, że tlenki wogóle, gdy są wprowadzone jako takie lub gdy tworzą się przy prażeniu produktu, zdolne są do rozbicia

związków organicznych przed oddziaływaniem na węgiel bezpostaciowy.

Jedynym warunkiem jest osiągnięcie temperatury niezbędnej do tego, by tlenek działał rzeczywiście, i właśnie ta konieczność różni sposób niniejszy od wszystkich innych sposobów, w których zalecane są te same ciała, zdolne do dostarczania tlenków usuwających wodór, któremi jednak nie uzyskano pożądanego skutku oddziaływania, mającego na celu usunięcie wodoru.

Gdy używa się np. chlorek cynku, to nie przerywa usuwania wodoru i zwęglania. odbywającego się przy temperaturze poniżej 700°. Gdyby proces ten przerwać przy tej temperaturze, to zapomocą spłókania kwasem solnym można odzyskać znaczną część wprowadzonego chlorku cynku i otrzymać węgiel dostatecznie aktywny dla znacznej ilości zastosowań.

Wynalazca ma na celu uzyskanie zapomocą swoich sposobów węgla o wielkiej aktywności i dlatego podnosi temperaturę do 800° lub 1000° lub jeszcze wyżej, przy czem ograniczenie temperatury spowodowane jest zwłaszcza koniecznością używania pieców retortowych, w celu możliwej ochrony produktu od utleniania przez powietrze lub gazy spalinowe.

Działaniu chlorku cynku przy stosunkowo niskich temperaturach, usuwającemu wodór, towarzyszy silna hydroliza i wydziela się obficie kwas solny, podczas gdy cynk pozostaje w przeważnej ilości w węglu w stanie utlenionym. Wspomniane było wyżej, że gdy proces ten jest zakończony, co ma miejsce w pobliżu 700°, to węgiel ma już znaczną aktywność po uwolnieniu go od tlenku cynku zapomocą spłókania kwasem solnym. Jednak wynalazca nie zatrzymuje się na tym okresie i podnosi temperaturę aż do zmniejszenia zapomocą związków wodorowych ilości tlenku cynku. Wywiązuje się para cynku i tlenku cynku, co odpowiada rozpadaniu się ostatnich związków wodorowych.

Po ukończeniu procesu po upływie czasu, zależnego od osiągniętej temperatury, węgiel chłodzi się przy zabezpieczeniu przeciw dopływowi powietrza i uwalnia od zachowanego tlenu cynku i cynku metalicznego zapomocą splókania kwasem solnym.

Uzyskany węgiel jest niezwykle aktywny wbrew przypuszczeniom o niekorzystnem oddziaływaniu stosowanych wysokich temperatur.

Sposób jest całkowicie ogólny. Naprzykład wyborny węgiel uzyskuje się przy wprowadzaniu do dowolnego produktu roślinnego chlorotlenku arsenu, który pozostawia w węglu, poczynawszy od pewnej temperatury, osad kwasu arsenowego, przy czem utrzymuje się wysoką temperaturę, dopóki nie nastąpi destylacja kwasu arsenowego, zredukowanego przez węglowodory.

Oczywiście, względy na higienę i pewne warunki mogą nie pozwolić na używanie tych ciał przy fabrykacji, doświadczenie to jednak dowodzi wyraźnie, że rozpadanie się produktów wodorowych odporne przy prażeniu odbywa się doskonale na dowolnym tlenku metalu lub metaloidu, zasadzie lub bezwodniku kwasu. Nie to jest ważnem istotnie, by związki stały się ostatecznie związkami dwutlenkowemi, lecz by rozkładowi jego przy dostatecznie wysokiej temperaturze mogło towarzyszyć utlenianie wodoru, połączonego w związki wodorowe, które to utlenianie odbywa się opornie przy samem tylko prażeniu. Kwas fosforowy może być podany jako przykład związków troistych, można jednak użyć również związki więcej złożone, jak fosfaty jedno i dwuwapniowe.

Po powyższych przykładach zbytecznem się prawie staje podkreślanie, że działania użytecznego nie należy poszukiwać w okresie pozbawiającym te ciała wodoru lub zwęglaniu tych ciał przy niskich temperaturach.

Kwas siarkawy i chlorek żelaza są

energicznemi czynnikami pozbawiającemi wodoru, a tymczasem węgle, jak to wykazał Moissau, uzyskane zapomocą tych czynników, zawierają jeszcze duże ilości wodoru i są miernie chłonne i gorsze od węgli, uzyskanych przez utlenianie w przegrzanej parze wodnej, która jednak nie jest ani pozbawiająca wodoru ani zwęglającą, lub wyrażając się ściślej jest nią wskutek swej wysokiej temperatury. Jednak para wodna, jako taka, nie pozwala osiągnąć całkowitego usunięcia wodoru, ponieważ, poczynawszy od pewnej temperatury, którą jednak należałoby przekroczyć dla uzyskania zupełnego pozbawienia wodoru, oddziałuje ona również łatwo na węgiel bezpostaciowy, który jest rozłożony w tej ilości, równej ilości związków wodorowych, jak to przedstawia wykres na fig. 2, zaczerpnięty z prac Chaney'a.

Poza tem wynalazca wyłącza, ogólnie biorąc, produkty utleniające, które mogłyby oddziaływać tylko pod postacią pary, wprowadzanej w trakcie prażenia. Produkty te oddziałują przedewszystkiem na zewnętrzne części zwęglonej masy i utleniają w tych częściach węgiel bezpostaciowy, podczas gdy działanie ich daje się zbyt mało odczuwać na związkach wodorowych, zawartych w częściach lepiej osłoniętych węglem.

Jeżeli stosuje się czynniki utleniające, lotne, wrażliwe na działanie wysokich temperatur, to lotność ta nie pozwala na dostateczne przedłużanie działania chemicznego, celem uzyskania bardzo aktywnego węgla, należy przerwać prażenie węgla, nasycić ponownie czynnikiem utleniającym i znów prażyć w dalszym ciągu. Czynności te mogą być powtarzane tyle razy, ile tego zachodzi potrzeba.

Zapomocą kolejnego prażenia można również kolejno działać różnemi czynnikami utleniającemi, co może mieć miejsce z rozmaitych powodów, np. dlatego, by ciała mineralne zawarte w węglu uczynić rozpu-

szczalnymi, lub naodwrot, zupełnie nierozpuszczalnymi.

We wszystkim tem, o czem powyzej byla mowa nie chodzilo o sposob utworzenia mieszaniny uzywanych substancyj aktywujacych i produktow węglowych poddawanych przeróbce, a mianowicie z tego powodu, że w zależności od rodzaju produktu węglowego, jego tkanki, postaci w jakiej się znajdują i t. d., zmienia się technika przeróbki, jak np. nasycanie zapomocą roztworu, mieszanie mechaniczne, skupianie i t. d. Również w każdym poszczególnym wypadku należy określić zapomocą doświadczenia najlepsze stosunki tych mieszanin.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przygotowywania węgla bardzo aktywnego, znamieny tem, że w celu rozłożenia związków wodorowych, zawartych w węglu, a tem samem zwiększenia aktywności węgla, traktuje się go dowol-

nym tlenkiem metalu lub metaloidu, zasadą lub bezwodnikiem kwasu, i ogrzewa do temperatury, przy której tlenek rozkłada związki wodorowe, nie oddziałując na węgiel bezpostaciowy, t. j. do temperatury 1000° lub wyżej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że tlenek może być zastąpiony przez produkt, przekształcający się w temperaturze, przy której odbywa się utlenianie wodoru związanego z węglem, w dostatecznie stały związek tlenowy.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że jeżeli czynnik utleniający przy wysokich temperaturach staje się lotny, to prażenie się przerywa, a węgiel ponownie nasycą czynnikiem utleniającym i poddaje ponownie prażeniu, przyczem czynności te mogą być powtarzane wielokrotnie.

Edouard Urbain.
Zastępca: Inż. S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

Fig.1

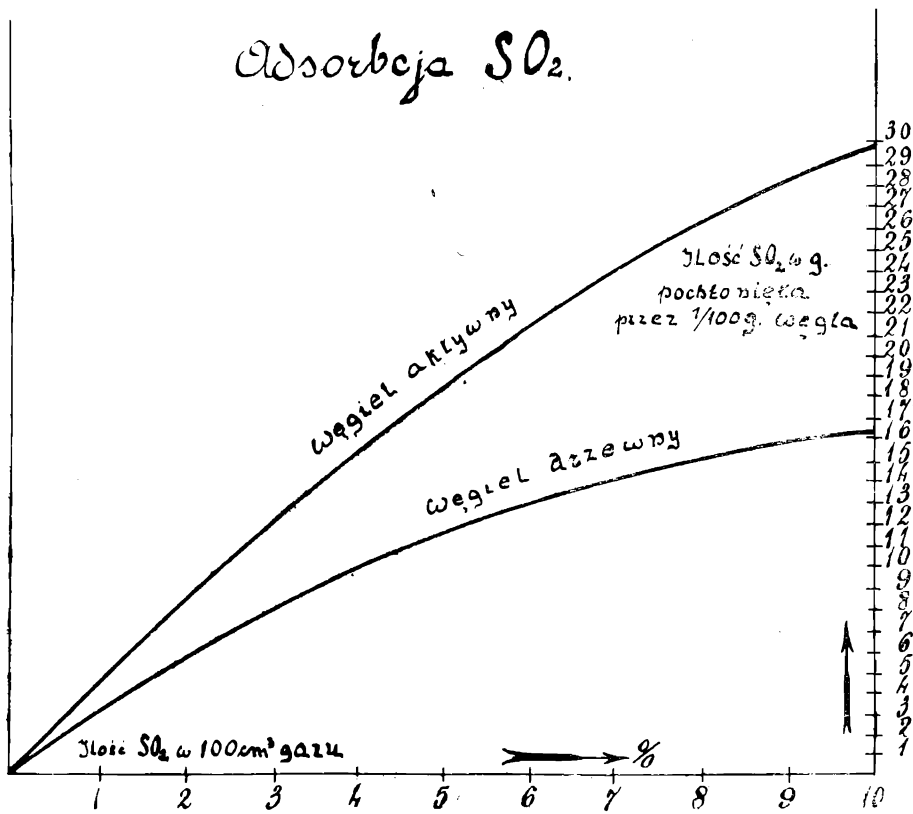


Fig.2

