

20 maja 1927 r.

C10A 5/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 5709.

Kl. 10 b 4.

Edouard Goutal
(Paryż, Francja)
i Henri Hennebutte
(Paryż, Francja).

Sposób wytwarzania brykietów węglowych.

Zgłoszono 31 marca 1925 r.

Udzielono 1 września 1926 r.

Pierwszeństwo: 1 kwietnia 1924 r. dla zastrz. 1—4; 12 czerwca 1924 r. dla zastrz. 5; 24 października 1924 r. dla zastrz. 6; 9 lutego 1925 r. dla zastrz. 7—9 (Francja).

Wynalazek niniejszy ma na celu wytwarzanie paliwa stałego, jednolitego, łatwopalnego o dużej wydajności cieplnej i nadającego się szczególnie na opał domowy, do spalania w generatorach, do zastosowania w metalurgii, do procesów chłonnych i do katalizy.

W całości swej wykazuje on powinowactwo ze znanymi sposobami, zmierzającymi do wytwarzania węgla sztucznie kształtowanych i węglowych cegiełek koksowanych, lecz różni się od nich w swych rysach zasadniczych pierwszorzędnej wagi, które będą opisane poniżej.

Wytwarzanie węgla sztucznie kształto-

wanych odbywa się zapomocą zmieszania pyłu różnych gatunków węgla ze smołą drzewną, węglową lub naftową, stłaczanych pod ciśnieniem i poddawanych po wysuszeniu działaniu ostatecznemu wysokiej temperatury.

Węglowe cegielki skoksowane otrzymuje się zwęglaniem w wysokiej temperaturze pyłu węglowego, zmieszanego ze smołą węglową.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym, jako surowiec służyć winno paliwo o charakterze drzewa, zwęglone w dostatecznie wysokiej temperaturze, aby zapewnić usunięcie większej części wody, stanowią-

cej część składową tworzywa, to znaczy w przybliżeniu w temperaturze od 250° do 500°, i spojone bądź z produktami utlenionymi, jak smoła i dziegieć, pochodzącymi z rozkładu chemicznego lub poszczególnych frakcyj destylatów drzewnych, otrzymywanych podczas zwęglania drzewa, bądź smoły drzewnej, z torfu lub z węgla brunatnego, odpowiednio utlenionych, bądź wreszcie z produktów osadowych wód z krochmalni, mączarni, cukrowni i fabryk masy drzewnej w odpowiednim stopniu zgęszczenia—bądź z mieszaniny tych różnych produktów.

Utlenianie uważane jest za dostateczne, gdy te różne produkty rozkładają się poniżej 500°, wywiązując prawie wyłącznie parę wodną i tworzywo węglowe stałe, nie poddające się destylacji.

Nakoniec w pewnych wypadkach można jeszcze poddawać przy umiarkowanej temperaturze działaniu wymienionych powyżej a zawierających tlen związków na smoły lub mazie z wyłączną prawie zawartością wodoru; wtedy zmienia się skład tych ostatnich, wywołując tworzenie się znacznych ilości pary wodnej, równocześnie zaś masa zgęszcza się i stanowi punkt wyjścia dla mazi utlenionej, doskonale nadającej się jako spoiwo dla węgla porowatych.

Zmienne ilości surowca i spoiwa zostają mieszane, zmiażdżone i stłoczone, później zaś powoli poddane działaniu temperatury, zawartej pomiędzy 300° i 500°, a w każdym razie nie przekraczającej znacznie osiągniętej przy fabrykacji użytych do tego celu węgla.

W wyniku ostatecznym otrzymuje się paliwo o kształcie pożądanym, ciężarze gatunkowym zbliżonym do 0,8, łatwopalne pomimo silnej zwartości, o dużej wydajności cieplnej, nie dające dymu, ani zapachu, ani znacznych ilości popiołu.

W wypadku, gdy jako spoiwa używa się produktu otrzymywanego działaniem smół utlenionych na smoły lub mazie wodorowe otrzymane zapomocą ostatecznego prażenia

tych brykietów bez znacznej zmiany właściwości paliwa w temperaturze pomiędzy 190° i 300°, wytworzy się para wodna, a w temperaturach wyższych, pomiędzy 300° i 500° — kwas octowy, alkohol i smoły w znacznych ilościach i takiej wartości, że osiągnięty z tego źródła dochód pokryje w pewnym stopniu koszty wytwarzania.

Jeżeli zamiast działania na smoły lub mazie prawie wyłącznie wodorowe będzie się oddziaływać smolami tlenowymi na mazie uprzednio utlenione jednym ze znanych sposobów (działanie powietrza, ozonu i podobnych gazów), osiągnie się prędzej przemianę całości na spoiwo, posiadające pożądane właściwości.

Wreszcie, wcielane do masy tlenki żelaza, miedzi, niklu, różne sole metaliczne i podobne katalizatory znacznie ułatwiają usuwanie wodoru, jak również podnoszą właściwości katalizujące i chłonne, zaznaczone powyżej, działając tak samo w kierunku zmiany stopnia topliwości popiołów.

W poniższych przykładach wzięto jako punkt wyjścia węgiel drzewny w proszku, prażony poniżej 450°, i tworzywo o naturze węglowej (smoły lub mazie), otrzymane podczas frakcjonowania destylatów drzewnych.

Przykład I. Rozdrabia się miazgę 3 części proszku węglowego z 2 częściami specjalnego spoiwa, oznaczonego powyżej, następnie tak otrzymaną mieszaninę stłacza się na zimno lub na gorąco.

Brykiety ogrzewają się do 300° i wytrzymują się w tej temperaturze, do czasu całkowitego usunięcia z nich pary wodnej.

Po wydobyciu z pieca następuje ochłodzenie produktu.

Przykład II. Jako drugi przykład można wziąć sproszkowany półkoks, pochodzący ze zwęglania właściwego torfu w niskiej temperaturze i maz smołową torfu, utlenioną w powietrzu w temperaturze umiarkowanej.

Rozdrabia się miazgę 2 części półkoku z

3 częściami specjalnego spoiwa, następnie stłacza się na zimno i umieszcza w piecu, którego temperaturę podwyższa się stopniowo do 400°, podtrzymując ją, aż do całkowitego wydzielania się pary wodnej.

Przykład III. Jako trzeci przykład można wskazać 5 części węgla drzewnego, sproszkowanego i ogrzanego do 500° i 3 części spoiwa, otrzymanego utlenianiem w umiarkowanej temperaturze smół drzewnych, destylowanych w niskiej temperaturze. Po stłoczeniu na gorąco sproszkowanej mieszaniny praży się brykiety w piecu o temperaturze, stopniowo doprowadzanej do 450°.

Właściwości palne, chłonne i katalizujące tak otrzymanych węgla specjalnych zwiększają się znacznie dodając do nich różnych tlenków lub soli mineralnych przed sproszkowaniem. W tym celu można użyć np. soli miedzi, niklu, cynku, żelaza i podobnych soli metali. Mogą one zresztą znaleźć się w sposób naturalny, stanowiąc część składową użytego surowca.

Następne przykłady wyjaśniają sposób użytkowania spoiwa otrzymywanego oddziaływaniem smół utlenionych na smoły wodorowe lub mało utlenione.

Przykład IV. Maż węgla drzewnego, kamiennego lub nafty, będąc uprzednio utlenioną lub nie, zostaje zmieszana z równą ilością smoły z soków drzewnych, zawierającej małą ilość soli żelaza, poczem mieszanina zostaje ogrzana do mniej więcej 200°.

Można zauważyć wtedy obfite wydzielanie się pary wodnej, z towarzyszącym mu silnym wrzeniem, podczas gdy masa, zgęszczając się stopniowo, zamienia się w maż, zdolną do stężenia zapomocą ochładzania, której punkt topliwości reguluje się dowolnie dłuższem lub krótszem trwaniem operacji.

Rozdrobienie tej mazi otrzymanej w niskiej temperaturze i zmieszanej z węglem drzewnym daje gęstą papkę, którą stłacza się na zimno lub na gorąco pod ciśnieniem od 40 do 300 kg na cm².

Otrzymane brykiety powoli i stopniowo ogrzewa się do 300°, przetrzymując je w tej temperaturze aż do ustania obfitego wydzielania się pary wodnej; przy dalszem podwyższaniu temperatury następuje wydzielanie się węglowodorów, kwasu octowego i alkoholu, które trwa aż do temperatury bliskiej do 450°, przy której ustaje prawie zupełnie. Otrzymamy w ten sposób węgiel stały, trwały, o ciężarze gatunkowym pomiędzy 0,7 i 0,9, bardzo palny, obdarzony silną właściwością katalizującą i chłonną.

Przykład V. Ze smołą z węgla kamiennego miesza się równą ilość wagową smoły drzewnej, poczem mieszaninę wystawia się na działanie prądu powietrza o temperaturze pomiędzy 180° i 250°, dopóki wskutek obfitego wydzielania się pary wodnej masa nie zamieni się na maż, analogiczną do poprzedniej, mogącą być użytą w takich samych warunkach do stłaczania półkoksu z węgla brunatnego, torfu lub węgla drzewnego.

Przykład VI. Miesza się w równych ilościach maż z węgla brunatnego lub torfu, smołę drzewną (dziegieć) i mieszaninę poddaje działaniu temperatury, pomiędzy 180° i 220° w obecności Fe_2O_3 , CuO , NiO i podobnych katalizatorów.

Daje się zauważyć obfite wydzielanie się pary wodnej, poczem otrzymuje się maż, nadającą się doskonale do stłaczania paliw sproszkowanych, odpowiednio przygotowanych lub nie, z zastosowaniem metody, opisananej w przykładzie IV.

Zmiana sposobu polega na wprowadzeniu przede wszystkim jakiegoś środka klejącego do paliwa, które zyczy się stłoczyć, pomagając sobie w razie potrzeby nieznacznie podwyższeniem temperatury; następnie, po ochłodzeniu tworzy się nową mieszaninę zapomocą rozdrobienia ze środkiem klejącym utlenionym. Operacja zostaje zakończona stłaczaniem oraz prażeniem przy stopniowo wzrastającej umiarkowanej temperaturze.

Wynalazek odnosi się również do odmiany sposobu wykonania, według której zwęglenie końcowe paliwa musi być doprowadzone poza 500°, w celu otrzymania koksu syntetycznego specjalnie nadającego się do celów metalurgicznych.

W tym celu można jako produkt wyjścia wziąć węgle nie nadające się do wytwarzania koksu metalurgicznego i działające na nie zapomocą spoiwa specjalnego, jak np. spoiwo wskazane powyżej.

Jako przykłady można podać następujące sposoby:

Przykład VII. Używając np. węgiel kamienny antracytowy, lub półkoksa, otrzymany po destylacji węgla kamiennego, brunatnego lub torfu, wogóle zaś koks jakiegokolwiek pochodzenia, wprowadza się do niego przez rozdrobnienie:

1. od 10 do 30% spoiwa, pochodzącego ze zgęszczenia i utlenienia destylatów drzewnych lub niekrystalizujących się soków z zawartością cukru, lub pozostałości od fabrykacji mączki, doprowadzanych do gęstości mazi tłustej lub smoły drzewnej utlenionej.

2. od jednej tysięcznej do jednej setnej części substancji mineralnej, jak węglany sodu, wapnia lub magnezji, chlorków cynku, sodu lub magnezji, kwasu krzemowego, tytanowego i tym podobnych, zależnie od charakteru chemicznego, który chce się nadać składowi popiołów.

Po stłoczeniu na zimno lub na gorąco w pierwszym stadium prażenia czynnego poddaje się otrzymane brykiety działaniu stopniowo podnoszącej się temperatury, około 500°, dopóki wydzielać się będzie woda w dającej się ująć ilości.

W drugim stadium prażenia grafitującego otrzymane w ten sposób węgle poddawane są działaniu temperatury od 800° do 1100° lub nawet wyższej i przetrzymywane w maksymalnej temperaturze aż do ustania wywiązywania się gazów.

W ten sposób otrzymuje się koks synte-

tyczny twardy i trwały, szczególnie nadający się do celów metalurgicznych i do spalania w generatorach.

Rozumie się samo przez się, że przy wytwórczości koksu syntetycznego można zużytkowywać wszelkie tworzywo surowe, nie ograniczające się do paliw o charakterze drzewnym. Ponadto pierwsze ogrzewanie lub zwęglanie może mieć miejsce powyżej 500°.

Okazało się, na koniec, że podczas fabrykacji węgla specjalnych, domieszka tlenków i rozmaitych soli, mająca na celu znaczne zwiększenie właściwości palnych tych węgla, sprowadza również zmianę temperatury topliwości popiołów, co stanowi specjalną zaletę przy użyciu w generatorach.

Brykiety, otrzymane opisanymi powyżej sposobami posiadają wybitne właściwości palne, gdy są wyprażone powyżej 500° lub 600°; dostarczają one w generatorach gaz o wysokiej wartości cieplnej i są szczególnie czynne, jako węgle katalizujące i chłonne, gdy pochodzą z półkoksów lub z węgla drzewnych.

Odwrotnie, wykazują one czasem właściwości rozpadania się na części o nieprawidłowym kształcie, gdy są nagle nagrzane do wysokiej temperatury, co może być uważane, zależnie od sposobu zastosowania tych brykietów, za ich zaletę lub wadę.

W niektórych typach generatorów rozpadanie się to pociąga za sobą przerwy w spalaniu wskutek tworzących się przeszkód dla swobodnego przejścia powietrza i gazu.

Ostatnia odmiana sposobu ma na celu zaradzenie temu poważnemu brakowi, wykazywanemu często brykietami, otrzymanymi zapomocą prażenia w niskiej temperaturze.

Polega ona na dodawaniu do powyżej wspomnianych węgla porowatych i sproszkowanych zmiennych ilości ciał stałych, posiadających właściwości słabego zmniejszania swej objętości przy prażeniu w wysokiej temperaturze.

Tak więc antracyty i węgle antracytowe, koksy i węgle drzewne, otrzymane w wysokiej temperaturze, paliwa porowate, zwęglane w niskiej temperaturze w obecności węglowodorów, węgle z zawartością ropy lub pochodzenia drzewnego, są domieszywane do węgla, prażonych przy umiarkowanej temperaturze (poniżej 700°). Tak otrzymana mieszanina zostaje spojona zapomocą mazi drzewnej, lub mazi otrzymanych sposobem reakcji, mających na celu usunięcie wodoru, a wspomnianych powyżej. Po stłoczeniu ukształtowane paliwo praży się poniżej 700° i dostarcza brykietów, opierających się doskonale mniejszemu lub większemu działaniu wysokiej temperatury generatorów, posiadających nie mniej doskonałą palność, jeżeli zawartość antracytów lub węgla, prażonego w wysokiej temperaturze, nie jest zbyt wysoka. Wogóle jest dobrze nie przekraczać 75%, z wyjątkiem wypadków szczególnych (spalania na ruszcie i do podobnych celów).

Przykład VIII. Miesza się od 20 do 50 części węgla nie podlegającego znacznemu zmniejszaniu objętości (antracyt i podobne węgle) z 80 do 50 częściami węgla drzewnego, prażonego poniżej 600°.

Dodaje się do tej mieszaniny, najlepiej zapomocą miażdżenia jej, 20 do 30% mazi otrzymanej zapomocą reakcji przy temperaturze poniżej 250° jednej części dziegciu z jedną częścią mazi lub smoły drzewnej i jedną częścią smoły z węgla kamiennego, a po stłoczeniu na zimno lub na gorąco poddaje się brykiety prażeniu poniżej 700°.

Przykład IX. Miesza się od 20 do 70 części koksu z węgla brunatnego lub drzewnego prażonego poniżej 800° z 80 lub 30 częściami węgla drzewnego, prażonego poniżej 550°.

Dodaje się do tej mieszaniny najlepiej zapomocą miażdżenia jej około 30% albo mazi dziegciowej, albo mazi otrzymanej zapomocą działania dziegciu na mazie lub smoły drzewne, lub wogóle mazie o działa-

niu usuwającym wodór, jak to już podano powyżej.

Po stłoczeniu na gorąco lub na zimno z dodaniem do mieszaniny lub bez pary wodnej, poddaje się powoli tak otrzymane brykiety działaniu temperatury około 600°.

Przykład X. Te same wyniki osiąga się, jeżeli weźmie się za punkt wyjścia tworzywo organiczne, które daje węgiel, niekurczący się znacznie w wyższych temperaturach, zapomocą prażenia w niskiej temperaturze (poniżej 700°).

Tak więc węgle, pochodzące ze zwęglania pestek orzechów kokosowych, migdałów, orzechów włoskich, laskowych, wytlóków oliwkowych, palm karłowatych i podobnych materiałów, mogą być wcielone do węgla, podlegających kurczeniu, aby uniknąć pęknięcia brykietów, otrzymanych zapomocą prażenia w niskiej temperaturze.

Rozumie się samo przez się, że wyłączne użycie węgla nie kurczących się może również być wzięte pod uwagę przy wytwarzaniu brykietów prażonych w niskiej temperaturze lub przedstawiających te same korzyści z podwójnego punktu widzenia: łatwej palności i oporności przeciwko rozpadowi się w wysokich temperaturach.

Wszystkie tak otrzymane brykiety spalają się nie wytwarzając smoły i dostarczają w generatorach bez pary wodnej mieszaniny gazów, których wydajność cieplna bliska do 1300 dużych kaloryj na metr sześcienny jest znacznie wyższa, niż średnia cieplna wydajność gazów z generatorów bez wdmuchiwania pary wodnej. Tak przez swoją oporność przeciw rozkładaniu się, jak przez wysoką wydajność cieplną stoją one wyżej od brykietów węgla drzewnego, otrzymanych zapomocą dawnych sposobów stłaczania i prażenia w wysokiej lub niskiej temperaturze.

Jest nakoniec dopuszczalne zwęglanie tak otrzymanych brykietów w temperaturach wyższych ponad 600° w celu nadania

im szczególnej oporności przeciwko miazdzeniu, zmniejszając wzajemian ich łatwopalność i zdolność oddziaływania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania brykietów węglowych o wysokiej wartości palnej, katalizującej i chłonnej, znamieny tem, że za punkt wyjścia bierze się odpowiednie paliwo i spoiwo utlenione, rozkładające się poniżej 500° na wodę i substancję węglową stałą, niezdolną do dalszej destylacji, przyczem mieszaninę rozdrabia się, stłacza i nagrzewa do odpowiedniej temperatury, w celu usunięcia wszystkiej pary wodnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że jako materiał wyjściowy bierze się paliwo o charakterze drzewnym i zwęglonym poniżej 500° C.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tem, że spoiwo stanowią smoły utlenione, rozkładające się poniżej 500° na wodę i substancję węglową stałą, niezdolną do dalszej destylacji.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, znamieny tem, że temperatura prażenia brykietów zawarta jest w granicach pomiędzy 300° i 500° i utrzymywana aż do ustania wywiązywania się pary wodnej, pochodzącej z reakcji.

5. Sposób według zastrz. 1, 3 lub 4, znamieny tem, że za punkt wyjścia do wyrobu spoiwa służą pozostałości po zgęszcze-

niu wód mączarni, krochmalni, cukrowni i fabryk masy drzewnej.

6. Sposób według zastrz. 1, 3 lub 4, znamieny tem, że spoiwo otrzymuje się zapomoć oddziaływania smół utlenionych na smoły lub maźe słabo lub zupełnie nie utlenione lub wodorowe.

7. Sposób wytwarzania brykietów według zastrz. 1, o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, znamieny tem, że za punkt wyjścia bierze się materiał drzewny lub porowaty i zawierający paliwo, wykazujące słabe zdolności kurczenia się w wysokiej temperaturze i spoiwo utlenione, rozkładające się poniżej 500° na wodę i substancję węglową stałą i niezdolną do dalszej destylacji, poczem mieszaninę stłacza się i ogrzewa do temperatury poniżej 700°.

8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tem, że brykiety ogrzewa się do wysokiej temperatury.

9. Sposób według zastrz. 7, znamieny tem, że za punkt wyjścia bierze się węgle, nie nadające się do wytwarzania koksu i spoiwo utlenione, rozkładające się poniżej 500° na wodę i substancję węglową stałą i niezdolną do dalszej destylacji poczem otrzymaną dokładną mieszaninę stłacza się i nagrzewa do wysokiej temperatury.

Edouard Goutal.
Henri Hennebutte.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.