

20 grudnia 1929 r.

CO1 b 31/12

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 10928.

Kl. ~~12 i 33~~

Société de Recherches & d' Exploitations Pétrolifères Société Anonyme
(Paryż, Francja).

12 i 31/12

Sposób wytwarzania węgla aktywnego zapomocą gazów.

Zgłoszono 2 stycznia 1928 r.

Udzielono 22 sierpnia 1929 r.

Pierwszeństwo: 14 stycznia 1927 r. (Francja).

Wiele sposobów aktywowania węgla polega na traktowaniu materiałów, zawierających węgiel, gorącymi gazami.

Te różne sposoby różnią się skutkiem szczególnych warunków, w których odbywa się proces, tem, że taki sam węgiel aktywny, przygotowany różnemi sposobami, przy takim samym produkcie wyjściowym wykazuje różną wydajność.

Przedmiotem wynalazku jest ulepszenie, które może być zastosowane do wszystkich sposobów aktywowania zapomocą gazów i które z jednej strony daje polepszenie jakości otrzymywanego węgla aktywnego, z drugiej zaś strony znacznie zwiększa wydajność procesu aktywowania, niezależnie od jego wartości.

Przedewszystkiem trzeba określić, co należy rozumieć pod „wydajnością aktywowania”.

Przyjmując, że produkt wyjściowy, zredukowany do wagi P w stanie zwęglonym, przy końcu procesu aktywowania daje wagę p węgla określonej aktywności, to stosunek $r = \frac{p}{P}$ w dalszym ciągu opisu będzie nazywany „współczynnikiem wydajności procesu aktywowania”.

Procentowa strata węgla podczas procesu aktywowania wynosi wtedy 100 $(1 - \frac{p}{P})$.

W każdym przypadku współczynnik r zmienia się wraz ze stopniem aktywności,

do której węgiel został doprowadzony; współczynnik więc ten w tym samym procesie może być rozpatrywany jako funkcja tej aktywności.

Na rysunku przedstawiony jest tytułem przykładu przebieg aktywowania, wyrażony w postaci krzywych.

Krzywa 1 wykreślona jest w odniesieniu do węgla, otrzymanego według sposobu, opisanego w patencie Nr 8529.

Krzywa 2 wykreślona jest w tych samych warunkach, lecz w odniesieniu do węgla, który przed procesem aktywowania obrobiony został sposobem, stanowiącym przedmiot wynalazku.

Na osi odciętych odkłada się z prawa na lewo współczynnik r , a na osi rzędnych zdołu do góry w procentach — największą absorbcją względem czterochloru węgla.

Z krzywej 1 widać, że przy wydajności 0,30 otrzymuje się węgiel, który może absorbować czterochlorek węgla w ilości około 85% swej wagi, podczas gdy według krzywej 2 dla tej samej wydajności 0,30 otrzymuje się absorbcję w wysokości 130%.

Np. w patencie amerykańskim Nr 1 497 543 mówi się o węglu, który może absorbować czterochlorek węgla w ilości zaledwie 78% swej wagi, przy stracie 70% przy aktywowaniu, to znaczy o wydajności 0,30.

Poddając więc taki węgiel obróbce według wynalazku niniejszego, zanim węgiel ten będzie aktywowany znanym sposobem W. K. Chaney'a, zwiększa się przy tej samej wydajności stopień aktywności więcej, aniżeli o 40%.

Przedmiot wynalazku może być stosowany ogólnie do wszystkich sposobów aktywowania zapomocą gazów, niezależnie od stanu produktu wyjściowego, czy jest on surowy, naturalnie lub sztucznie skupiony, czy już zwęglony; całkowicie lub częściowo, czy częściowo aktywowany lub też wcale nieaktywowany i t. d.

Sposób niniejszego wynalazku polega na

impregnowaniu materiału przed jego aktywowaniem bardzo małemi dozami (1 do 5% w warunkach normalnych, poza tem bez ograniczenia) zasad, soli lub kwasów, mniej lub bardziej odpornych na działanie ognia i używanych w stanie czystym lub zmieszanym.

Wykonywanie sposobu według wynalazku jest jednakowoż bardzo rozmaite, ponieważ zależy ono od stanu materiału wyjściowego oraz pożądanego rezultatu.

Do bezpośredniego aktywowania zapomocą zwęglania w naczyniach zamkniętych surowych materiałów, zawierających węgiel, jak np. torfu, opilek drzewnych lub odpadków skórzaných, proponowano już używanie zasad, soli lub kwasów, mniej lub więcej odwadniających, zwęglających lub utleniających i t. d., lecz we wszystkich przypadkach bez pomocy gazu, ponieważ aktywować miały zasady, sole i kwasy, a nie gaz.

Te sposoby ograniczają się jednak tylko do materiałów wyjściowych surowych lub niezupełnie zwęglonych, ponieważ używane środki chemiczne działają przeważnie podczas zwęglania i nie dają żadnego rezultatu względem materiałów już w zwykły sposób karbonizowanych. Ponadto sposoby te wymagają dużej ilości chemikaliów (np. 50% — 100%), aby wogóle osiągnąć możliwy rezultat. Takie małe ilości, jak to wspomniano przy niniejszym sposobie, nie dawałyby namacalnego aktywowania.

Rozpatrywano również używanie pewnych kwasów, zasad lub soli do aktywowania już skoksowanych materiałów, lecz nie doprowadziło to do zastosowania w przemyśle skutkiem błędu w ocenie przyczyn obserwowanego zjawiska. I rzeczywiście, niepodobna w praktyce uniknąć przedostawania się do retorty powietrza lub gorących gazów spalinowych, ponieważ retorty często są porowate lub niedostatecznie szczelne w temperaturze czerwonego żaru. Należy więc to obserwowane, zresztą bar-

dzo słabe aktywowanie przypisać przede wszystkim tym gazom, a nie działaniu środków chemicznych na obrabiany materiał, jeśli materiał ten był przedtem całkowicie zwęglony bez pomocy jakiegokolwiek środka chemicznego.

Wreszcie, wiadomo jest, że z materiałem, zawierającym węgiel, miesza się mniej lub więcej ściśle wapno, węglan magnezu, lotne chlorki i t. d., przeznaczone do wytwarzania gazów aktywujących, jak dwutlenku węgla, chloru, a czasami tlenu; gazy te wspomagają aktywowanie, współdziałając z aktywującymi gazami, które mogą być ponadto wprowadzone do retorty. Ciała te jednak muszą być stosowane również w dość dużych ilościach (50% — 100%) i służą jednocześnie do spulchnienia, sprzyjającego aktywowaniu.

Z powyższego staje się jasne, że środki chemiczne, stosowane dotychczas do aktywowania węgla bez pomocy gazu lub też z jego pomocą, wywierają zupełnie inne działanie, aniżeli to, które występuje przy sposobie niniejszego wynalazku.

Zaobserwowano, że nawet ślady różnych zanieczyszczeń w materiale wyjściowym mogą znacznie zmieniać rezultat aktywowania; takie zanieczyszczenia są np. w drzewie, węglu i t. d. w postaci popiołu, który ma pewien wpływ na aktywowanie.

Następnie ustalono na podstawie badań, że szczególnie korzystne jest zmienić technicznie naturę tego popiołu i zależnie od danego przypadku zwiększyć lub zmniejszyć jego stosunek ilościowy.

Sposób według wynalazku niniejszego polega na tem, że przed aktywowaniem lub też podczas tegoż do materiału wyjściowego dodaje się określoną ilość, lecz zawsze bardzo małą, odpowiedniego środka impregnacyjnego, zmiekczać, np. węgiel w miareczkowanym roztworze obranej substancji, lub też wprowadzając ten sam środek w stanie suchym i pyłowym, lub płynnym i rozpylonym do masy węglowej,

np. przez sprasowywanie. Dobrze jest uprzednio oczyścić węgiel, przemywając go kwasem i wodą lub też wprost tylko wodą.

Środek impregnacyjny oraz stosunek ilościowy tegoż zmieniają się zależnie od pożądanych właściwości węgla aktywnego.

Otrzymuje się więc doskonały węgiel aktywny do absorbowania gazów, impregnując węgiel drzewny w stanie naturalnym lub sztucznie sprasowanym — kwasem fosforowym, kwasem borowym, boraksem, węglanem sodowym, dwusiarczaniem sodowym, sodą żrącą, alkalicznymi fosforanami, szkłem wodnym i t. d. i poddając go następnie po wysuszeniu procesowi aktywowania zapomocą gorących gazów.

Tak otrzymany węgiel przy danej aktywności jest ściślejszy, twardszy, mniej czarny i mniej kruchy, aniżeli taki, który otrzymuje się bez uprzedniej impregnacji, z drugiej jednak strony jego zdolność odbarwiania jest mała.

Naodwrot, otrzymuje się doskonały węgiel odbarwiający, impregnując węgiel drzewny nieznacznymi ilościami chlorku żelazowego, chlorku cynkowego, kwasu chlorowodorowego lub też wprost usuwając przed procesem aktywowania wszystkie popioły naturalny zapomocą przemywania kwasami; tak przyrządzony węgiel jest lekki, bardzo czarny i bardzo kruchy.

Dokonane doświadczenia zdają się wykazywać, że działanie pewnych środków impregnacyjnych przy aktywowaniu należy przypisywać ich mniejszej lub większej odporności na wysoką temperaturę.

Materiały, które odpowiednie są do tworzenia w temperaturze aktywowania związków topliwych zdają się sprzyjać aktywowaniu pod względem wydajności oraz pod względem zdolności absorbowania gazów.

Materiały zaś, które w temperaturze aktywowania tworzą związki nietopliwe lub lotne, zdają się zmniejszać wydajność

aktywowania, lecz za to polepszają odbarwiające właściwości węgla.

Działanie ciał odpornych na wysoką temperaturę możnaby objaśnić w następujący sposób.

Można przyjąć, że pewne nieaktywne węgle, np. węgiel drzewny, składają się ze szkieletu, utworzonego z węgla aktywnego, którego pory i otworki wypełnione są smołą lub ciężkimi węglowodorami, które podczas zwęglania drzewa zostają usunięte. Podczas procesu aktywowania zapomocą gazów smoły te lub węglowodory ciężkie zostają zniszczone zapomocą odpowiednio dobranego utleniania, podczas gdy szkielet węgla aktywnego pozostaje nienaruszony.

W praktyce jednak, pomimo stosowania różnorodnych środków ostrożności, nie da się uniknąć zniszczenia pewnej części węgla aktywnego przez spalanie.

Jeżeli więc węgiel uprzednio nasyci się substancją, która topi się w temperaturze aktywowania, to jasne jest, że ciało to przeniknie w węgiel aktywny i tem więcej będzie pochłaniane przez cząsteczki węgla, im więcej cząsteczki te są aktywne. W przeciwieństwie do tego, cząsteczki węgla nieaktywnego, ciężkie węglowodory i t. d. nie są zwilżone ani nienasycone materiałem roztopionym; pozostają więc one wystawione na utleniające działanie gazów, podczas gdy węgiel aktywny jest chroniony przed tem.

Może również wystąpić inne zjawisko, jeżeli materiał wyjściowy jest nieco niejednorodny, jak np. węgiel drzewny, którego warstwy zewnętrzne są miększe i szybciej się aktywują, aniżeli rdzeń; część miękka, gąbkowata wciąga większą ilość materiału impregnacynego, aniżeli część twarda, skutkiem czego proces aktywowania obydwóch części odbywa się z jednakową szybkością, ponieważ miękka część chroniona jest przed działaniem gazów i w rezultacie wydajność się powiększa.

Stosując sposób według wynalazku ni-

niejszego, udało się z doskonałym rezultatem aktywować nawet odpadki lub pył z węgla drzewnego, pomimo że wszystkie znane sposoby nie dawały w tym przypadku dobrych wyników, ponieważ charakter części węgla, pochodzących z kory, bieli lub rdzenia drzewa, jest bardzo rozmaity.

Należy jeszcze zaznaczyć, że nie można objaśniać sobie działania wymienionych środków impregnacynych jako utleniania przejściowego, gdyż środek impregnacynny odgrywa tylko rolę pośrednika między uprzednio zwęglonym węglem, który, zetknąwszy się z nim, utlenił się i aktywował, a gazami, które znów regenerują środek impregnacynny zapomocą utleniania. I rzeczywiście, środki impregnacynne, użyte nawet w dużych ilościach, lecz bez pomocy gazów aktywujących, nie wywierają żadnego działania nawet wtedy, gdy posiadają właściwości utleniające, jak np. kwas fosforowy lub chlorek cynku. Naodwrot, jeżeli przebieg ma miejsce w aktywującym ośrodku gazowym, to kwas fosforowy, użyty nawet w bardzo nieznacznych ilościach, zwiększa wydajność i aktywność, ponieważ jest on ognioodporny, podczas gdy chlorek cynku, który jest lotnym, zmniejsza wydajność i aktywność. Odporne na wysoką temperaturę właściwości pewnych substancyj były już wyzyskane do zwęglania materiałów organicznych celem wytworzenia niepalającego się węgla (patent francuski Nr 162 282 z dnia 21 maja 1884 roku). Proponowano także nasycanie węgla aktywnego małemi ilościami kwasu fosforowego celem uczynienia go niepalnym (patent niemiecki Nr 374 208 z dnia 6 września 1921 roku), lecz nasycanie węgla nie było dotąd stosowane w fabrykacji węgla aktywnego.

Nasycanie zawierających węgiel materiałów według niniejszego wynalazku może się odbywać w rozmaity sposób.

Powyżej wskazano już zmiekczenie węgla w miareczkowanym roztworze wodnym środka impregnacynnego. Przy wytwarza-

niu węgla aktywnego, przeznaczonego zwłaszcza do absorbowania gazów i który ma posiadać pewną formę, postępuje się w sposób następujący.

Węgiel (aktywny lub nieaktywny), który ma być sprasowany, zostaje najprzód utłuczony na drobniutki pył, który następnie ugniata się ze środkiem wiążącym, używanym w przemyśle węgla prasowanego, jak, np. z cukrem, ługiem dwusiarczynu sodowego, smołą węglową, smołą drzewną, utlenionymi smolami, dekstryną, alginem, gumą arabską, żelazem żelaza, żelazem glinu, gipsem i t. d. Następnie do tej masy dodaje się w myśl wynalazku nieznaczna ilość powyżej wymienionych ciał odpornych na wysoką temperaturę, jak np. kwasu fosforowego, kwasu borowego, boraksu, węglanu sodowego, dwusiarczynu sodowego, sodu żrącego, szkła wodnego — w stanie czystym lub zmieszonym. Ukształtowany produkt zostaje następnie wysuszony, wypalony i potem według znanego sposobu aktywowany. W ten sposób otrzymuje się bardzo znaczne wzmoczenie właściwości sprasowanego węgla aktywnego, w szczególności węgiel taki wykazuje dużą wytrzymałość i ścisłość.

Chcąc wzmoczyć jeszcze więcej te ostatnie właściwości, należy postępować w sposób następujący.

Nasycony lub spojony organicznymi substancjami węgiel, skoksowany zwykłym znanym sposobem, z dodaniem lub bez dodania środków impregnacyjnych, tłucze się na drobniutki pył; ten pył z drugiego już tłuczenia posiada większą ścisłość, aniżeli ta, którą mógłby dać węgiel wyjściowy i użyty zostaje do wytworzenia nowych cegiełek bez dodawania lub z dodaniem substancji impregnacyjnych; cegiełki te wysuszone, wypalone, aktywowane i w razie

potrzeby, w znany sposób zaopatrzone w powłokę ochronną, przedstawiają węgiel dużej wartości przez jego dużą ścisłość i dużą wytrzymałość.

Oczywiście, we wszystkich przypadkach można usunąć z węgla popiół zapomocą przemycia lub usunięcia go w wysokiej temperaturze przez ulotnienie po aktywowaniu; czynność ta niezawsze będzie konieczna, jeżeli dana będzie mała ilość stosowanego materiału impregnacyjnego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania węgla aktywnego zapomocą traktowania materiału wyjściowego gazami gorącymi, znamienny tem, że materiał, zawierający węgiel, przed procesem aktywowania zostaje nasycony lub zmieszany z niewielkimi ilościami mniej lub więcej odpornych na wysoką temperaturę materiałów.

2. Sposób wytwarzania węgla o wzmocnionej aktywności według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się materiały, które w temperaturze aktywowania tworzą związki topliwe, np. kwas fosforowy, kwas borowy, boraks, węglan sodowy, dwusiarczan sodowy, soda żrąca, szkło wodne.

3. Sposób wytwarzania węgla o wzmocnionej zdolności odbarwiania według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się materiały, które w temperaturze aktywowania są lotne lub stałe, lecz nietopliwe, np. chlorek żelaza i chlorek cynku.

Société de Recherches
& d'Exploitations Pétrolifères
Société Anonyme.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.

