



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232289

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 08 83
(21) (PV 5733-83)

(51) Int. Cl.³
C 09 C 1/58

(40) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

SVOBODA KAREL ing., LITVÍNOV, NEČESANÝ FRANTIŠEK ing., MOST,
KVAPIL ZDENĚK, LITVÍNOV

(54) Speciální saze

Vynález se týká speciálních sazí připravených z vodných suspenzí sazových mikročástic peletizací s uhlovodíkovými rozpouštědly a vytvarovaných do granulí kulovitého tvaru, případně připravených ve formě prachu.

Vzhledem ke svým fyzikálním vlastnostem mají speciální saze rozsáhlé využití jako přísada či plnidlo do plastických hmot, pryží, barev, tiskařských černí apod., nebo jako sorpční či filtrační materiál, případně i jako katalyzátor speciálních oxidačních reakcí, nebo v oblasti přípravy nových typů plastických látek vhodných pro výrobky z plastů a elastů s antistatickou úpravou nebo pro přípravu nekovových vodivých materiálů. Přidáním speciálních sazí se dosáhne vysoké kvality nových plastických hmot, pryží a laků. Využitím speciálních sazí v sorpčních, filtračních i katalytických procesech především v oblasti čištění odpadních vod se dosáhne vysokého stupně vyčištění těchto vod.

Vynález se týká speciálních sazí připravených z vodných suspenzí sazových mikročástic peletizací s uhlovodíkovými rozpouštědly. Speciální saze zformované do tvaru kuliček o velikosti 0,1 až 5 mm, případně v prachovém stavu se používají jako přísada nebo plnidlo do plastických hmot, kaučuků, barev, laků apod. buď jako vybarvovací činidlo a nebo jako přísada pro úpravu vodivostních vlastností základních materiálů.

Vodné suspenze homogenně rozptýlených sazových mikročástic se vesměs získávají při vypírce sazí z proudů plynů vzniklých parciální oxidací surovin obsahujících uhlík, např. při zplyňování ropných a dehtových surovin. Produktem zplyňování uhlovodíkových frakcí je generátorový plyn, který je surovinou pro výrobu technického vodíku a syntetického plynu. Při parciální oxidaci zplyňované suroviny dochází k rozkladu její části až na elementární uhlík, který je unášen ze zplyňovacího prostoru proudem vyrobeného plynu. V důsledku teplot ve zplyňovacím prostoru je vzniklý uhlík přítomen ve formě sazí, které jsou jedním z typů tzv. mikrokrystalického uhlíku. Z proudů plynů se odstraňují sazové mikročástice vypíráním vodou za zvýšeného tlaku. Vzniklá suspenze sazí ve vodě se zbavuje sazí jejich peletizací se zplyňovanou surovinou a izolované saze s obsahem zplyňované suroviny se likvidují spalováním.

Pro úpravu vodivostních vlastností plastů a elastů se dosud používají převážně acetylenové saze, které se vyrábějí tepelným rozkladem při teplotách kolem 800 °C. Rozklad acetylenu je silně exotermní a uvolněné teplo udržuje průběh pyrolýzy bez přídavku vnějšího tepla. Acetylenové saze mají střední průměr částic 40 až 50 nm, povrch BET v rozmezí 50 až 200 m².g⁻¹, olejové číslo 3 až 4 cm³.g⁻¹ a velmi nízký obsah popela cca 0,1 %. Pro snížení povrchového elektrického odporu plastických materiálů a pryží na hodnoty pod 1.10⁶ Ohmů je třeba přidat 30 až 60 dílů sazí na 100 dílů základního materiálu. Tento přídavek však podstatně zhoršuje mechanické vlastnosti nového materiálu v porovnání s původním plastem.

Jako vybarvovací přísada nebo plnidlo do plastických hmot, kaučuků apod. se dosud používají převážně retortové a kanálové saze, případně i saze acetylenové. Olejové retortové saze se vyrábějí spalováním aromatických frakcí v retortových pecích. Olejové retortové saze mají střední průměr částic 40 až 50 nm, specifický povrch BET 80 až 150 m².g⁻¹ a olejové číslo 0,8 až 1,5 ml.g⁻¹. Obsah popela u těchto sazí se pohybuje v rozmezí 0,1 až 1,0 %, zbytkový obsah kyslíku činí 0,5 až 1,0 % a obsah karcinogenních látek dosahuje u některých typů sazí až 50 ppm.

Kanálové saze se vyrábějí spalováním plyných uhlovodíků, nejčastěji zemního plynu, ve speciálních pecích s ocelovou vestavbou, na které se zachycují vzniklé saze. Saze zachycené na vestavbě se odstraňují mechanicky pomocí škrabek. Kanálové saze mají střední průměr částic v rozmezí 10 až 30 nm. Specifický povrch BET se pohybuje v rozmezí 100 až 400 m².g⁻¹, obsah popela v rozmezí 0,01 až 0,1 %, zbytkový obsah kyslíku v rozmezí 2,5 až 4 % a olejové číslo od 1,2 do 1,7 ml.g⁻¹. Jako vybarvovací přísada do plastických hmot se používají saze v množství 0,3 až 4 %; při použití sazí jako plnidla do kaučuků se přídavek sazí pohybuje v rozmezí 10 až 50 dílů na 100 dílů suroviny.

Nyní bylo zjištěno a experimentálně ověřeno, že vhodným řízením technologického režimu parciální oxidace ropných a dehtových surovin se získají speciální saze, které mají široký okruh využití.

Speciální saze připravené z vodných suspenzí sazových částic peletizací s uhlovodíkovými rozpouštědly, zejména z vodné suspenze sazí vzniklé při procesu zplyňování ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparní směsi při teplotách 1 350 až 1 430 °C a tlaku 3 až 3,6 MPa ve tvaru granulí o průměru 0,1 až 5 mm, případně ve formě prachu jsou podle vynálezu charakterizovány tím, že vytvarované sazové granule i saze ve formě prachu jsou vytvořeny ze základních částic, jejichž střední velikost je v rozmezí 1 až 5 nm, přičemž jejich porézní struktura je vytvořena volnou aglomerací primárních částic nebo

sekundárních shluků s mechanickou soudržností stanovenou na základě pevnosti granulí, která nepřevyšuje hodnotu 1,5 N na vytvarovanou částici, a jodovým číslem v rozmezí 800 až 1 500 mgJ.g^{-1} a/nebo měrným povrchem stanoveným adsorpcí dusíku v rozmezí 800 až 1 250 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, hodnotou dibutylftalátové absorpce stanovenou na absorptometru vyšší než 300 ml dibutylftalátu na 100 g sazí, aktivním měrným povrchem stanoveným adsorpcí cetyltrimetylamoniumbromidu v rozmezí 450 až 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, obsahem popela nižším než 1,5 %, obsahem vlhkosti nižším než 1,2 %, obsahem zbytkových uhlovodíků stanovených extrakcí sirouhlíkem nižším než 0,7 %, obsahem síry nižším než 0,95 %, mechanickými nečistotami stanovenými jako zbytek na síti 0,044 mm v množství nejvýše 0,08 % a obsahem kondenzovaných aromatických uhlovodíků s karcinogenními účinky pod 1 ppm.

Tyto speciální saze, charakterizované uvedenými fyzikálními vlastnostmi, způsobem vzniku a přípravy mají rozsáhlé využití jako přísada či plnidlo do plastických hmot, pryží, barev, tiskařských černí apod. nebo jako sorpční či filtrační materiál, případně i jako katalyzátor speciálních oxidačních reakcí, nebo v oblasti přípravy nových typů plastických látek vhodných pro výrobky z plastů a elastů s antistatickou úpravou nebo pro přípravu nekovových vodivých materiálů.

Při využití speciálních sazí podle vynálezu jako plnidla při barvení plastů se získají plastické hmoty vyšších užitečných vlastností než při použití běžných typů sazí; v oblasti přípravy pryží poskytuje využití sazí podle vynálezu nové typy vysoce houževnatých pryží. Při využití speciálních sazí jako přísady pro úpravu antistatických a vodivostních plastických hmot, pryží a laků se dosáhne srovnatelných elektrických vlastností při podstatně nižším dávkování než u ostatních typů sazí, přičemž mechanické vlastnosti polymeru s přidávkou sazí dle vynálezu jsou lepší než u polymeru s přidávkou např. polovodivých acetylenových sazí. Vodivé plastické hmoty lze připravit přidávkou speciálních sazí dle vynálezu, zatímco přidávkou polovodivých acetylenových sazí se nedosáhne měrného vnitřního plastu nižšího než 1 Ohm.cm.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

Speciální saze podle vynálezu, které jsou charakterizovány měrným povrchem stanoveným adsorpcí dusíku 908 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, jodovým číslem 964 mgJ.g^{-1} , aktivním povrchem stanoveným adsorpcí cetyltrimetylamoniumbromidu 615 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, hodnotou dibutylftalátové absorpce stanovenou na absorptometru 404 ml dibutylftalátu/100 g a mají obsah minerálních popelotvorných látek 0,65 %, obsah síry 0,49 %, obsah vlhkosti 0,32 %, obsah zbytkových uhlovodíků stanovený extrakcí sirouhlíkem 0,43 % a obsah mechanických nečistot stanovený jako zbytek na síti 0,044 mm činí 0,0043 %, byly přidány společně se stabilizátorem k vysokohustotnímu polyetylenu. Směs byla zpracována a získaný typ plastu s antistatickou úpravou byl podroben testování elektrických a mechanických vlastností. Obsah stabilizátoru byl konstantní a činil 0,2 %. Přídavek sazí byl měněn v rozmezí 6 až 12 %. V tabulce je pro porovnání uveden i původní polymer. Střední velikost základních částic byla 2,65 μm a saze byly vytvarovány do granulí o velikosti 1 až 2 mm. Střední mechanická pevnost částic frakce 1,6 až 2 mm byla 0,35 N na částici. Uhlovodíky s karcinogenními účinky nebyly v sazích nalezeny.

T a b u l k a 1

saze (% hmotnosti)	měrný odpor (Ohm.cm)	pevnost v tahu (MPa)	tažnost (%)
0	10^{16}	28	1 100
6	$2 \cdot 10^7$	27,2	570
8	148,5	27,9	480
10	29,8	27,1	123
12	10,5	28,7	44

Příklad 2

Speciální saze podle vynálezu, charakterizované v příkladě 1, byly použity pro přípravu polovodiivé fólie z měkčeného PVC. Mechanické a elektrické vlastnosti fólie jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka 2

Koncentrace sazí (% hmotnosti) vlastnosti	8	10	15
pevnost v tahu (MPa)	12,6	12,2	11,1
tažnost (%)	423	381	299
tvrdost (°Sh)	83	86	91
povrchový el. odpor (Ohm)	1 650	232	12,4

Příklad 3

Speciální saze podle vynálezu, charakterizované v příkladě 1, byly přidány ke kaučukové směsi s cílem připravit speciální vodivé pryže. Vliv přídavku speciálních sazí na kvalitu materiálu je uveden v následující tabulce:

Tabulka 3

Saze (díř/100 dířů kaučuku)	mez pevnosti (MPa)	tažnost (%)	tvrdost materiálu (°Sh)	vnitřní odpor (Ohm.cm)
0	7,8	-	63	10 ¹⁵
5	13,6	860	69	10 ⁸
8	18,2	960	68	10 ⁶
10	15,5	850	70	3.10 ⁵
15	16,7	820	75	260
20	14,2	740	79	224
25	13,8	600	83	182
30	12,9	400	86	141
40	5,3	-	87	8,1

Příklad 4

Speciální saze podle vynálezu, charakterizované měrným povrchem stanoveným adsorpcí dusíku 1 087 m².g⁻¹, jodovým číslem 1 124 mg.J.g⁻¹, hodnotou dibutylftalátové absorpce stanovenou na absorptometru 445 ml dibutylftalátu/100 g, aktivním povrchem stanoveným adsorpcí cetyltrimetylamoniumbromidu 693 m².g⁻¹, které mají obsah síry 0,33 %, obsah vlhkosti 0,86 % a obsah sbytkových uhlovodíků stanovený extrakcí CS₂ 0,29 %, obsah popela 0,67 % a zbytek na síti 0,044 mm, 0,0020 %, byly použity k přípravě vodivých měkčených PVC plastů. Závislost koncentrace sazí na měrném odporu je uvedena v tabulce č. 4. Pro přípravu byly použity saze se střední velikostí základních částic 2,41 nm vytvarované do granulí o velikosti 0,7 až 3 mm, přičemž mechanická pevnost částic frakce 2,5 až 3 mm nepřevýšila hodnotu 1,12 N/částici. Obsah uhlovodíků s karcinogenními účinky činil 0,01 ppm.

Tabulka 4

Saze (% hm)	0	10	20	25	30
měrný odpor (Ohm.cm)	10 ¹⁴	3,1.10 ³	74	1,8	0,5

Příklad 5

Speciální saze podle vynálezu, charakterizované v příkladě 4, byly použity pro přípravu elektrostaticky vodivého laku určeného k nátěru výrobku z PVC. Závislost koncentrace sazí na povrchový odpor laku je uvedena v následující tabulce.

Tabulka 5

Saze (% hm)	10	12	15	20	40	50
povrchový odpor (Ohm)	$2,1 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	250	36	14

Příklad 6

Speciální saze podle vynálezu, charakterizované v příkladě 1 byly použity jako vybarvovací přísada k lineárnímu polyetyleny v množství 2,4 %. Směs stabilizačních přísad, lineárního polyetyleny a barvicí přísady byla zhomogenizována na taveninu, ze které byl připraven granulát černého polymeru a použit na výrobky určené pro styk s poživatinami. Pro porovnání byl připraven granulát, který obsahoval jako vybarvovací přísadu saze, charakterizované měrným povrchem $184 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, jodovým číslem $192 \text{ mgJ} \cdot \text{g}$, hodnotou dibutylftalátové absorpce $132 \text{ ml dibutylftalátu/100 g}$ a měly obsah vlhkosti 1,1 %, obsah popela 0,15 % a obsah karcinogenních uhlovodíků 0,04 ppm. Hodnocení stability polymeru, které se provádí měřením indukční periody termooxidace, tj. měřením délky časové periody do startu adsorpce kyslíku při dané teplotě, je uvedeno v tabulce č. 6. Hodnocení mechanických vlastností polymeru se provádělo měřením doby namáhání vyrobeného vzorku 5 zkušebních trubek na pevnost proti vnitřnímu tlaku při teplotě 80°C a napětí 4,2 MPa, přičemž ze vzorku zkušebních trubek se saze dle vynálezu praskla první trubka po 470 hodinách namáhání a ostatní trubky byly nepoškozeny ještě po 1 290 hodinách zkoušek. U porovnávacího polymeru praskla první trubka po 138 hodinách, druhá po 310 hodinách a třetí po 435 hodinách, kdy byla zkouška mechanických vlastností ukončena. Srovnávací polymer byl připraven se stejným obsahem stabilizačních a vybarvovacích přísad.

Tabulka 6

	indukční perioda 180°C (min)	termooxidace 120°C (dny)
Saze dle vynálezu	315	69
Srovnávací saze	226	56

Příklad 7

Styrenbutadienový kaučuk s přidávkou stabilizačních a inhibičních přísad byl smísen s různými typy sazí a zpracován na vulkanisát. Vliv typu sazí a jejich přidávaného množství na vodivostní a mechanické vlastnosti je uveden v následující tabulce.

Tabulka 7

Typ sazí	koncentrace sazí (díř/100 dířů kaučuku)	měrný odpor (Ohm.cm)	pevnost v tahu (MPa)	průtažnost (%)
speciální saze	5	$1,3 \cdot 10^{13}$	9,1	600
dle vynálezu	10	$9,2 \cdot 10^2$	16,6	640
	15	$3,8 \cdot 10^2$	21,7	650
	25	$2,5 \cdot 10^2$	24,4	550

Pokračování tabulky 7

Typ sazí	koncentrace sazí (díř/100 díř kaučuku)	měrný odpor ($\Omega \cdot \text{cm}$)	pevnost v tahu (MPa)	průtažnost (%)
acetylenové saze	15	$4,6 \cdot 10^{13}$	10,1	540
	25	$1,7 \cdot 10^{13}$	16,1	570
	40	$2,4 \cdot 10^6$	17,8	460
	60	$6,5 \cdot 10^2$	21,2	390
vodivé retortové saze	15	$8,2 \cdot 10^{12}$	14,5	630
	25	$5,5 \cdot 10^{10}$	22,3	680
	40	$1,5 \cdot 10^3$	24,0	640
	60	$2,6 \cdot 10^2$	22,8	550
retortové saze	60	$5,6 \cdot 10^8$	21,7	300

Příklad 8

Lineární polyetylen s přísávkem stabilizátoru byl smísen s různými typy sazí a zpracován na granulát pro výřisky s antistatickou úpravou. Vliv typů sazí a jejich koncentrace na vodivostní vlastnosti je uveden v tabulce č. 8.

Tabulka 8

měrný vnitřní odpor ($\Omega \cdot \text{cm}$)			
Koncentrace sazí (%)	speciální saze dle vynálezu	acetylenové saze	vodivé retortové saze
0	$2 \cdot 10^{17}$	-	-
6	680	-	-
10	28,9	$9,5 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{16}$
15	7,1	$3 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^5$
25	-	$2,5 \cdot 10^3$	89

Příklad 9

Speciální saze podle vynálezu ve formě prachu o velikosti zrna 0,01 až 0,1 mm byly použity jako katalyzátor při odstraňování HCN z odpadních vod. Odpadní čištěná voda s obsahem $156 \text{ mg HCN} \cdot \text{l}^{-1}$ byla smísená se vzduchem a s vodnou suspenzí sazí, která byla připravena rozmícháním prachu ve vodě a po reakční době 45 minut se dosáhlo snížení obsahu HCN v odpadní vodě na $2,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Příklad 10

Speciální saze podle vynálezu vytvarované do granulí o velikosti 1 až 3 mm byly použity jako sorpční materiál při čištění kondenzátu znečištěného topným olejem. Vstupní voda obsahovala $196 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ropných látek. Ve vyčištěné vodě byl ještě po průchodu $2,9 \text{ m}^3$ vody na 1 kg sorpčního materiálu stanoven obsah nepolárních uhlovodíků nižší než $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a po průchodu dalších $2,5 \text{ m}^3$ čištěné vody/kg sorpčního materiálu byl obsah nepolárních uhlovodíků nižší než $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Objemové prosazení sorpčního filtru bylo $2,8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$.

Účinnost sorpčního čištění při použití speciálních sazí podle vynálezu byla porovnána s aktivním uhlím o povrchu $1\,050\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, velikosti zrna 1 mm za použití téže znečištěné vody. Objemové prosazení bylo $3,2\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ a byla získána vyčištěná voda s obsahem $2,5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nepolárních uhlovodíků již po průchodu $1,5\text{ m}^3$ čištěné vody na 1 kg aktivního uhlí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Speciální saze připravené z vodných suspenzí sazových částic peletizací s uhlovodíkovými rozpouštědly, zejména z vodné suspenze sazí vzniklé při procesu zplyňování ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparní směsi při teplotách $1\,350\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $1\,430\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 3 až $3,6\text{ MPa}$, ve tvaru granulí o průměru $0,1$ až 5 mm , případně ve formě prachu vyznačené tím, že vytvarované sazové granule i saze ve formě prachu jsou vytvořeny ze základních částic, jejichž střední velikost je v rozmezí 1 až 5 nm , přičemž jejich porézní struktura je vytvořena volnou aglomerací primárních částic nebo sekundárních shluků s mechanickou soudržností stanovenou na základě pevnosti granulí, která nepřevyšuje hodnotu $1,5\text{ N}$ na vytvarovanou částici, a jodovým číslem v rozmezí 800 až $1\,500\text{ mgJ}\cdot\text{g}^{-1}$ a/nebo měrným povrchem stanoveným adsorpcí dusíku v rozmezí 800 až $1\,250\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, hodnotou dibutylftalátové adsorpce stanovenou na absorptometru vyšší než 300 ml dibutylftalátu na 100 g sazí, aktivním měrným povrchem stanoveným adsorpcí cetyltrimetyl-amoniumbromidu v rozmezí 450 až $800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, obsahem popela nižším než $1,5\%$, obsahem vlhkosti nižším než $1,2\%$, obsahem zbytkových uhlovodíků stanovených extrakcí siruuhlíkem nižším než $0,7\%$, obsahem síry nižším než $0,95\%$, mechanickými nečistotami stanovenými jako zbytek na síti $0,044\text{ mm}$ v množství nejvýše $0,08\%$ s obsahem kondenzovaných aromatických uhlovodíků s karcinogenními účinky pod 1 ppm .