

10 sierpnia 1929 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

001631/02

Nr 10107.

Kl. 12 i 33.

Société Anonyme Le Carbone Pur et Ses Applications
(Paryż, Francja).

Sposób otrzymywania czystego węgla.

Zgłoszono 2 grudnia 1927 r.

Udzielono 5 marca 1929 r.

Pierwszeństwo: 15 marca 1927 r. (Francja).

Wynalazek dotyczy wyrobu czystego węgla z materiałów, zawierających węgiel, jak z koksu, węgla drzewnego i innych przetworów drzewnych, zawierających węgiel i wogóle z wszelkich materiałów, otrzymanych przez prażenie materiałów organicznych.

Znane są sposoby, polegające na prostym działaniu kwasami na węgiel drzewny, koks i inne materiały, zawierające węgiel, oraz sposoby, polegające na prostej obróbce tych substancji alkalicznie, lecz ani jedno, ani drugie z tych sposobów nie prowadzi do otrzymania węgla czystego, zupełnie pozbawionego zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.

Ma to miejsce szczególnie w tym przy-

padku, gdy koks albo węgiel drzewny lub inne materiały nie są dostatecznie sproszkowane tak, żeby reakcja pomiędzy pyłem i użytymi odczynnikami mogła się odbywać szybko, równomiernie i całkowicie.

Jeżeli np. na sproszkowany węgiel drzewny działać stężonym kwasem azotowym, to węgiel drzewny zostaje pozbawiony tylko części swych zanieczyszczeń, mianowicie organicznych, zaś zanieczyszczenia nieorganiczne, jak krzemionka, tlenek tytanowy i t. d., zawarte zawsze w materiale wyjściowym, pozostają w węglu drzewnym nietknięte. Obecność tych właśnie zanieczyszczeń powoduje niebieskoszarawą barwę produktu, otrzymanego przez tę obróbkę. Jeżeli na koks działać

energicznym środkiem utleniającym, jak kwaśnym roztworem nadmanganianu albo kwasu chromowego, nawet po dokładnem roztarciu koksu, to otrzymany węgiel po kilkakrotnem przemyciu jest zaledwie częściowo pozbawiony zanieczyszczeń, mianowicie organicznych, nieorganiczne zaś pozostają niezmienione. Pożądanego wyniku nie osiąga się również, jeżeli na produkt tak otrzymany działać roztworem stężonych alkaliów, który na pewne zanieczyszczenia nieorganiczne, zawarte w materiale wyjściowym, działa tylko w bardzo słabym stopniu. Nawet środki tak energiczne, jak pary chloru, bromu, bromu i kwasu fluorowodorowego i t. d. w temperaturze zwykłej nie wystarczają do otrzymania węgla chemicznie czystego. W rzeczywistości niema dość silnego środka chemicznego, któryby sam przez się mógł wyeliminować całkowicie lub choćby tylko większą część zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z węgla drzewnego, koksu i tym podobnych i to, w przypadku węgla drzewnego, niezależnie od temperatury, w której prowadzono zwęglanie drzewa, przyczem wiadomo, że temperatura ta nie może w sposób znaczny zmienić chemicznego wyniku tego prostego oczyszczania.

Wynalazek niniejszy ma na celu uniknięcie wyżej wspomnianych niedogodności, a przedmiotem jego jest sposób przemysłowego otrzymywania bardzo czystego węgla o zabarwieniu zupełnie czarnem.

Wynalazek polega na otrzymywaniu węgla wolnego od wszelkich zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, przeznaczonych do usunięcia z wszelkich materiałów wyjściowych, zawierających węgiel, przyczem najprzód substancje te proszkuje się zupełnie miałko, następnie działa się na nie kwasem, poczem mieszaniną kwasów, wreszcie produkt stały, otrzymany po oddzieleniu cieczy, przemycia się i

poddaje działaniu roztworu alkalicznego, a ostatecznie przemycia się go wodą.

Tak otrzymany produkt po działaniu alkalijskim można poddać nowej obróbce roztworem kwasu.

Obróbkę alkalijską można zastąpić działaniem w wyższej temperaturze na produkt, otrzymany po obróbce kwaśnej, stopioną solą kwaśną, przemyciając następnie tak wytworzony produkt dużą ilością wody.

W ten sposób otrzymany produkt można poddać obróbce ostatecznej w celu doprowadzenia go do stanu zupełnie miałkiego, przyczem barwa produktu jest zupełnie czarna.

Ta obróbka ostateczna może polegać na poddawaniu węgla działaniu wysokiej temperatury, najlepiej w atmosferze gazu obojętnego, pozbawionego tlenu. Obróbkę chemiczną prowadzić można również w odwrotnym porządku, zaczynając oczyszczanie działaniem alkalijskim, a kończąc je działaniem kwasów i następującem potem przemycaniem.

Można również obróbkę przeprowadzić w wysokiej temperaturze i określonej atmosferze przed obróbką chemiczną. Najodpowiedniejsze materiały wyjściowe, stosowane przy wykonaniu tych sposobów, otrzymuje się przez zwęglanie, szczególnie w niskiej temperaturze wszelkiego rodzaju drewna, a szczególnie drewna, niezawierającego żywicy, jak drewna twardego, bukowe, dębowe i innych.

Należy zaznaczyć, że początkowe bardzo miałkie sproszkowanie jest warunkiem zasadniczym, bez zachowania którego reakcje oczyszczania nie mogą być całkowicie przeprowadzone.

Wynalazek obejmuje również sposób wytwarzania węgla, polegający na zwęglaniu drewna twardego lub nieżywicznego w temperaturze, nieprzekraczającej 300°C w celu otrzymania węgla drzewnego, na przeprowadzeniu tego ostatniego w stan zupeł-

nie miałki i na obróbce pyłu stężonym kwasem azotowym, w obecności kwasu siarkowego, poczem tak otrzymany produkt przemywa się wodą i obrabia mieszaniną stężonego kwasu azotowego ze stężonym kwasem solnym w podwyższonej temperaturze, celowo około 75 — 80°C; po wykonaniu tych zabiegów, przy ciągłym mieszaniu, produkt stały oddziela się przez dekantację, przemywa się go jeszcze raz wodą i działa nań stężonym roztworem alkaliów, wreszcie ponownie przemywa się go wodą.

Po procesie powyższym można zastosować obróbkę ostateczną, poddając produkt w stanie zupełnej miałkości działaniu gazu obojętnego albo atmosferze, pozbawionej tlenu, w temperaturze wysokiej, sięgającej mniej więcej 1000 — 1300°C.

Obróbkę alkalijską, wymienioną w ustępie poprzednim, można zastąpić reakcją w wyższej temperaturze między otrzymanym produktem a stopionym kwaśnym siarczanem sodowym lub potasowym, poczem miesza się masę stałą z wodą, albo też po obróbce tej może następować inne działanie roztworem kwasu przy ciągłym mieszaniu.

Przykład praktycznego wykonania wynalazku podano poniżej.

Węgiel drzewny proszkuje się tak miałko, żeby mógł przejść przez sito, np. zawierające 13 960 — 19 100 oczek w centymetrze kwadratowym. Następnie na pył ten działa się stężonym kwasem azotowym, najlepiej w obecności kwasu siarkowego, poczem przemywa się kilkakrotnie wodą. Otrzymany węgiel zawiera jeszcze nieco zanieczyszczeń organicznych oraz większą ilość zanieczyszczeń nieorganicznych.

Następnie węgiel poddaje się uzupełniającej obróbce kwaśnej, t. j. działaniu mieszaniny stężonego kwasu azotowego ze stężonym kwasem solnym, w temperaturze podwyższonej, sięgającej 75—80°C. Wy-

wiązujący się chlor oraz pary kwasów rozpuszczają zanieczyszczenia nieorganiczne oraz resztę zanieczyszczeń organicznych. Aby osiągnąć możliwie najlepsze wyniki obróbkę powyższą należy prowadzić przy ciągłym mieszaniu tak, żeby działanie na miałkie cząstki węgla było całkowite. Otrzymany roztwór oddziela się przez dekantację lub w inny sposób od produktu stałego, ten zaś dokładnie się przemywa. Dalej, poddaje się węgiel działaniu stężonego roztworu alkalicznego, wodorotlenku sodowego, a następnie dobrze się przemywa. Tak otrzymany węgiel jest zupełnie czysty, lecz jego budowa, jak również barwa nie są jeszcze zadowalające. Jak zaznaczono powyżej, często korzystniej jest zmieniać kolejność zabiegów przy oczyszczaniu i zacząć od obróbki alkalijską.

Ten chemicznie czysty węgiel można stosować do otrzymywania czerni aksamitnej, co jest charakterystyczną właściwością produktu, znanego pod nazwą „carbon black”, otrzymywanego z gazów naturalnych w Stanach Zjednoczonych lub przez spalanie w specjalnych warunkach naftalenu i innych węglowodorów, bogatych w węgiel.

Tak otrzymany węgiel, pozbawiony wszelkich zanieczyszczeń, można dalej poddać obróbce ostatecznej, mającej na celu wytworzenie węgla żądanego w postaci „aksamitnej” o nadzwyczajnej czarności.

Obróbka końcowa polega na działaniu w podwyższonej temperaturze, w atmosferze gazu obojętnego albo w gazie, pozbawionym tlenu, po uprzednim sproszkowaniu węgla do stanu zupełnie miałkiego.

Obróbkę tę przeprowadza się w temperaturach wysokich, szczególnie między 1 000, a 1 300°C.

W pewnych przypadkach korzystniej jest zastąpić wyżej wspomnianą obróbkę alkaliczną działaniem w wysokich temperaturach na produkt, otrzymany po obrób-

ce kwasami, stopioną solą kwaśną, jak kwaśnym siarczanem sodowym albo potasowym. Skutkiem tej obróbki zanieczyszczenia nieorganiczne stają się całkowicie rozpuszczalne w wodzie.

Tytułem odmiany można produkt po obróbce alkalicznej po przemyciu wodą potraktować jeszcze raz roztworem kwasu, przyczem całość należy stale mieszać, aby reakcja była tem skuteczniejsza.

Również jako odmianę sposobu można w niektórych przypadkach obróbkę w określonej temperaturze wykonywać przed oczyszczaniem chemicznem.

Oczywiście, wszelkie obróbki i przemycanie należy kontrolować przy pomocy analiz oraz prób spopielenia. Jeżeli badanie daje wyniki zadowalające, obróbka przez wysoką temperaturę może się okazać zbyt zbytnia z wyjątkiem przypadku, gdy pożądane jest zgrafitowanie czystego węgla, zachodzące dopiero w temperaturach wysokich, nawet przewyższających 1300°C.

Z drugiej strony, jeżeli procentowa zawartość substancyj organicznych jest zbyt wysoka, można oprócz zwykłego przemycania zastosować przemycanie alkoholem albo innym rozpuszczalnikiem organicznym.

Stwierdzono, że doskonały wynik otrzymuje się, stosując materiały wyjściowe (węgiel drzewny), otrzymane np. z dębu, buku oraz innego twardego drewna żywicznego przez zwęglanie w temperaturze stosunkowo niskiej, celowo nieprzekraczającej 300°C. Tak otrzymany węgiel drzewny proszkuje się i obrabia, jak opisano powyżej. Jednakże drewna żywiczne można również stosować i obrabiać w ten sam sposób.

Tak otrzymany produkt ma właściwości i wygląd oraz doskonałą czarność najlepszych, znanych dotychczas na rynku wszechświatowym węgli w ich postaci „aksamitnej”.

Oczywiście, sposób opisany powyżej można zmieniać w razie potrzeby, a także można go stosować nie tylko do przeróbki węgla drzewnego i koksu, lecz także wszelkich innych materiałów, zawierających węgiel, jak lignitu, węgla ziemnego i innych. Stosowane kwasy i alkalja można również zmieniać, zależnie od rodzaju zanieczyszczeń, przeznaczonych do usunięcia. Temperatury różnych stadiów obróbki oraz miąższość pyłu mogą się, oczywiście, również zmieniać, zależnie od rodzaju i właściwości materiałów wyjściowych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania czystego węgla, pozbawionego zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, przy użyciu, jako wyjściowych wszelkich materiałów, zawierających węgiel, znamienny tem, że materiały te proszkuje się do stanu zupełnej miąższości, poddaje się je działaniu kwasu, następnie działaniu mieszaniny kwasów, poczem po oddzieleniu cieczy przemycywa się tak otrzymany produkt stały, poddaje się go działaniu roztworu alkalicznego i ostatecznie przemycywa wodą.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że po obróbce alkalkjami można na otrzymany produkt ponownie działać roztworem kwasu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że obróbkę alkalkjami można zastąpić przez reakcję w wyższej temperaturze między produktem, otrzymanym po obróbce kwaśnej a stopioną kwaśną solą, poczem tak otrzymany produkt przemycywa się dużą ilością wody.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ostateczna obróbka może polegać na poddawaniu węgla wysokiej temperaturze, w atmosferze gazu obojętnego albo pozbawionego tlenu.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że kolejność zabiegów, wskaza-

nych w zastrz. 4, można zmieniać, t. j. że można zacząć od obróbki alkalicznej, a po przemyciu działać kwasem i następnie przemywać ponownie.

6. Sposób według zastrz. 1, 4 i 5 oraz ewentualnie 2 i 3, znamienny tem, że obróbka w wyższej temperaturze, wymieniona w zastrz. 5, może poprzedzać obróbkę chemiczną.

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że materiały wyjściowe, stosowane przy wykonaniu tego sposobu, otrzymuje się przez zwęglanie, przede wszystkim w niskiej temperaturze wszelkiego rodzaju drewna, a szczególnie drewna nieżywicznego, jak drewna twardego, bukowego, dębowego i innych.

8. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 1—7, znamienna tem, że drewno zwęglą się w temperaturze, nieprzekraczającej np. 300°C, aby otrzymać węgiel drzewny, który się przeprowadza w stan zupełnej miałkości, a na otrzymany pył działa się stężonym kwasem azotowym w obecności kwasu siarkowego, tak otrzymany produkt przemywa się wodą, działa nań mieszaniną kwasu azotowego stężonego ze stężonym kwasem solnym w temperaturze podwyższonej, mniej więcej od 75°—80°C, przyczem zabiegi te wykonywa się przy ciągłym mieszaniu materiałów, następnie produkt stały oddziela się przez dekantację, przemywa się go jeszcze wodą, działa nań stężonym roztworem alkalicznym i jeszcze raz przemywa wodą.

9. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 8, znamienna tem, że kolejność zabiegów, wymienionych w zastrz. 8, można zmienić i zacząć od obróbki alkalicznej.

10. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 9, znamienna tem, że po wykonaniu procesu może następować obróbka ostateczna przez poddanie produktu zupełnie miałkiego działaniu gazu obojętnego lub w atmosferze, pozbawionej tlenu,

w temperaturze wysokiej, od 1000 — 1300°C.

11. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 9, znamienna tem, że obróbkę alkaliczną można zastąpić przez reakcję w wyższej temperaturze między otrzymanym produktem a stopionym kwaśnym siarczanem sodu lub potasu, poczem miesza się w sposób ciągły z wodą, albo też po obróbce tej może następować inne działanie roztworem kwasu przy ciągłym mieszaniu.

12. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 9 i 11 oraz ewentualnie 10, znamienna tem, że można zmienić kolejność tych zabiegów i zacząć od obróbki termicznej w wysokiej temperaturze w określonej atmosferze.

13. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 3—11, znamienna tem, że każdą obróbkę i przemywanie należy sprawdzać zapomocą analiz oraz prób spopielań.

14. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 8—12, znamienna tem, że jeżeli sprawdzenie, wskazane w zastrz. 13, daje wyniki zadowalające, obróbka termiczna może się okazać zbyteczna z wyjątkiem przypadku, gdy pożądane jest zgrafitowanie węgla czystego, które następuje dopiero w temperaturze wysokich, nawet przekraczających 1300°C.

15. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 9—12, znamienna tem, że w razie, gdy zawartość procentowa materiałów organicznych jest zbyt wysoka, to do zabiegów przemywania można włączyć przemywanie zapomocą alkoholu lub innych rozpuszczalników organicznych.

Société Anonyme
Le Carbone Pur et Ses
Applications.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.