

KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 10 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 1. MARTA 1929.

PATENTNI SPIS BR. 5634.

Chemische Werke Carbon Gesellschaft m. b. H. Ratibor, Nemačka.

Postupak za izradu visoko-aktivnih ugljenih kalupljenih predmeta.

Prijava od 26. marta. 1927.

Važi od 1. novembra 1927.

Ovaj se pronalazak odnosi na proizvodnju visoko-aktivnih ugljenih predmeta, pod kojim se, po pronalasku, podrazumeva svaki liveni (kalupljeni) ili na drugi način složeni ugalj, u zrnastom, grudvastom ili drugom proizvodnjom obliku a na suprot prahastom obliku; ovakvi predmeti, od svih u ovoj oblasti poznatih, razlikuju se izvanredno velikom tvrdoćom i imaju vrlo veliku otpornost protiv svih mehaničkih uticaja i hemiskih dejstva, koji se, dalje, pri upotrebi ne troše i ne praše, tako da se ne kvare u velikoj meri, dok se s druge strane, opet vrlo dobro mogu oživeti i imaju vrlo znatnu adsorpcionu moć za svaku vrstu gasne adsorpcije, kako u pogledu razbojadsavanja (dekolorisanja) tako i drugog čišćenja tečnosti.

Već su do sad predlagali nekoliko postupaka za izradu zrna ili drugih izlivanja od aktivnog uglja, ali bez obzira na to, što opšte ili neodređeno izlaganje nije omogućavalo stručnjaku izvodjenje određene i tehnički ostvarljivog postupka, a tehničari je bilo nemoguće izradjivati kalupljene predmete tako izrazitog i svestranog aktiviteta pored velike tvrdoće i otpornosti.

Po pronalasku se polazi od ma kog uglja, ugljenične materije ili njenih ugljenisanih proizvoda. Drveni ugalj, na pr. brezov, bukov ili jelov, pokazao se kao podesan, kao i ugljenisana zrna plodova i ljuske istih, na pr. ljuske kokosovog ora-ha; tako isto je zgodan i svaki drugi ugalj na pr. tresetni, karbonizacioni ili proizvo-

di švelovanja (destilacije) organskih materija svake vrste; tako isto se mogu upotrebiti ne ugljenisane ili nepotpuno karbonisane sirovine, na pr. treset, mrki ugalj, kameni ugalj, antracit. Eventualno se može početi sa jednim ranije aktiviranim ugljem ili sa proizvodima ugljenisanja, koji su proizvedeni dejstvom hemikalije, koje ugljenišu i oduzimaju vodu.

Početni materijal upotrebljuje se u fino razdeljenom obliku, na pr. mleven, ili dobiven neposredno u ovom obliku (sulfitni ugalj, iz gasova dobiveni ugalj i t. d.), prvenstveno sa veličinom zrna finih čestica od 1—10 m, pri čem glavna masa može imati na pr. finoću od 2—5 m. Pod ovim okolnostima može kod izvesnog dela mlenog proizvoda postojati Brown-ovo kretanje.

Ipak se može, ako je namera da se upotrebi kalupljeni ugalj za dekolorisanje ili druge primene na tečnosti, preporučiti, da se početni materijal ne melje suviše fino, i u ovom se slučaju dobijaju izlivci sa grubljom unutarnjom kapilarnošću.

Fino razdeljeni materijal se homogeno meša sa kakvim podesnim organskim vezačem, koji prvenstveno sadrži izvesnu uopšte malu količinu organske materije, odnosno, koji je impregniran ili emulgiran sa izvesnom malom količinom hemikalija. Smeša se potom pod visokim pritiskom kalupi u predmete, ovi potom suše, šveluju, kalciniraju i na koji poznati način aktiviraju.

Sulfitna izradjena lužina je primer jed-

nog zgodnog organskog vezača, koja već sadrži potrebnu anorgansku materiju. Ova lužina se može zatim odmah sa fino podeľjenim ugljem mešati homogeno sa usitnjenim ugljem ili kakvim drugim fino usitnjenim ugljениčnim materijalom.

Kod jednog drugog oblika izvodjenja pronalaska vrlo su podesne razne vrste katrana kao organski vezač. Naročito drveni katran i slični biljni katrani, kao i oni, koji su postali pri destilaciji ispod 45° C, četinarski katrani i t. d. Vrlo podesan odnos mešanja je na pr. 60—70% drvenog uglja i 30—40% katrana. Umesto katrana mogu se upotrebiti, tako isto, oksidisani katrani ili u benzinu rastvorljive ili pak u benzinu nerastvorljive frakcije katrana (sastojci smole).

U ovom poslednjem slučaju se vezač pre svoga mešanja sa ugljem obrazuje sa srazmerno malom količinom anorganskih materija, koje su nerastvorljive u vezaču, ili čiji se rastvori mešaju sa vezačima, odnosno sa kojima se vezač može impregnirati ili emulgirati. Cilj je primese (odnosno prisustvu) ovih materija dobijanje ravnomernog do jezgra dejstvujućeg aktiviranja, jer bi bez ove obrade više bilo površno aktiviranje. Ovo treba smatrati kao bitno za proizvodnju tvrdih proizvoda. Kao organske materije uzimaju se uopšte one, koje same po sebi mogu vršiti aktivirajuće dejstvo na ugalj. Na pr. nadjeno je, da je cedj kaustične sode zajedno sa katranom podesan, — isto dejstvo mogu vršiti i druge soli, hidroksidi i kiseline — na pr. karbonati, bikarbonati, sulfati, bisulfati, cink ili drugi hloridi, sulfidi, sulfiti, organske kiseline, fosforne kiseline i t. d.

U izvesnim slučajevima, na pr. ako se počinje sa već aktiviranim ugljem, onda se ovaj može prvo impregnirati sa kakvom organskom materijom na pr. natronovom cedji i potom mešati sa organskim vezačem.

Drugi organski vezači su: polimolekularne ugljovodoničke smeše, ugljeni hidrati, melasa, sirup skroba, belančevine, smole, lepak ili materije, koje mogu razlagati drvo, celulozu, i t. d. na pr. oni koji se upotrebljuju u industriji veštačke svile, i svi drugi vezači, koji se upotrebljuju za metalurgiske, električne, hemiske ili kakve druge svrhe.

Kao vezači se, prvenstveno upotrebljuju organske materije, koje se pri ugljenisanju skupljaју. Pri upotrebi aktivnog uglja kao sirovine, ovo je vrlo povoljna okolnost, jer aktivirani ugalj ne menja ni pak samo vrlo malo menja svoju zapreminu. Prethodno aktiviranje materijala za aglomerisanje može kad-kad biti vrlo korisno

za dobijanje vrlo aktiviranog proizvoda. Ali u praksi primena aktiviranog uglja kao sirovine ima izvesne nezgode. Naime utvrvezača mora biti veća, jer pore aktiviranog uglja potrebna količina organskog vezača mora biti veća, jer pore aktiviranog uglja absorbuju više vezač nego inače. Na ovaj se način uspeh aktiviranja delimično ništi, te se po aglomerisanju naknadnim merenjem ili aktiviranjem, — pri čem ugljениčna materija propada — mora ukloniti veća količina organskog vezača, da bi se dobio proizvod veće poroznosti.

Druga činjenica, koja se je pri praktičnom izvodjenju pronalaska pokazala kao vrlo važna, jeste stvaranje izvesne kapilarnosti u unutrašnjosti ugljениčnih predmeta. Više ili manje porozna kapilarnost aktiviranog uglja odnosno predmeta određuje većim delom adsorbirajuće osobine proizvoda i, prema tome da li se predmeti rade za gasnu adsorpciju ili za obradu tečnosti, korisno je veličinu pora izabrati u saglasnosti sa nameravanom primenom uglja.

Dodavanjem malih količina anorganske materije, koja vrši emulgirajuće ili aktivirajuće dejstvo, moguće je odrediti stepen kapilariteta u kalupljenim predmetima. Kako se anorganske materije mogu isprati iz gotovog proizvoda, to se porozitet predmeta još više povećava. Tako isto se može tačnim izborom organskog vezača ili koje druge primese, po volji, menjati porozitet i kapilaritet.

Tako se može, ako se podje od jednog prethodno aktiviranog uglja, fino usitnjenih ili po sebi sitnih čestica vršiti prvo impregniranje sa jednom materijom, koja se po aktiviranju ekstrahira, luži, ispira, ili isparava za vreme žarenja i aktiviranja ili preobraća u lako uklonljive materije. Ove materije mogu biti potpuno indiferentne ili vršiti kakvo aktivirajuće dejstvo.

Na ovaj način impregnirane čestice mešaju se potom sa kakvim organskim vezačem, čime se adsorpcija ovog vezača u porama čestica uglja potpuno ili delimično uklanja. Na ovaj način može se proći sa manjom količinom vezača i ne ništi se rezultat prethodnog aktiviranja, jer po uklanjanju ili isparenju vezača ugalj opet dobija svoj aktivitet. Eventualno se može početi sa proizvodom, koji je samo delimično aktiviran, pri čem u materijalu zaostali vezači igraju ulogu srestva za popunu. Za impregniranje uglja za aglomerisanje mogu se tako isto upotrebiti anorganske materije, koje se dodaju zbog emulsiranja ili homogeniziranja vezača.

Kao sredstva za impregniranje mogu se izabrati na pr. tečnosti, koje isparavaju za

vreme zagrevanja, rastvori anorganskih ili organskih soli, kiseline ili lužine, kao na pr. hloridi, sulfati acetati, sulfidi, fosforna kiselina, sirćetna kiselina, natronska cedj, amonijumove soli, alkoholi i t. d.; sve hemikalije, koje mogu vršiti aktivirajuće dejstvo na materijal i uopšte sve podesne materije, koje mogu doprineti da se ne zatvore pore, obrazovane dodavanjem katrana ili tome slično ili one koje već postoje u uglju.

Mešanje se vrši prvenstveno pomoću kakve mašine za mešanje do potpune homogenosti i eventualno na povišenoj temperaturi.

Posle mešanja dolazi presovanje, gde se radi bolje tvrdoće upotrebljuju vrlo visoki pritisci. Za izradu uglja za adsorpciju gasova mogu se upotrebiti pritisci od 300 atm. a i više, dok se za ugalj za dekolorisanje preporučuju manji pritisci. Temperaturu za vreme presovanja treba udesiti tako da se potrebni visoki pritisak može zadržati.

Kod jednog oblika izvodjenja predmeta se radi pomoću jedne prese, u kojoj se prave pune lopte ili cilindri ili glatke ili izolucene cevi, koje se mogu tako rezati, da njihov prečnik bude koliko i njihova dužina (Raschig-prstenovi). Kao veličinu jezgra treba birati oko 2—5 mm. Naravno mogu se primeniti i svi drugi podesni oblici.

Dobra strana pronalaska leži u tome, što pri presovanju dobiveni oblik prestavlja već oblik primene, usled čega je dalja obrada vrlo ekonomična.

Kalupljeni predmeti izlažu se potom sušenju. Sušenje se vrši prvenstveno pod oksidišućim okolnostima; korisno je ako se tu radi sa provodom vreloug vazduha, što se nastavlja do stvrdnjavanja. Proces stvrdnjavanja se poboljšava oksidacijom. Eventualno se za ubrzanje oksidacije mogu vezaču pridodati katalitične materije kao sikativi.

Osušeni predmeti se potom izlažu procesu žarenja i aktiviranja. Prvo se vrši švelovanje do oko 50° C sa ili bez upusta vazduha, gasova ili para, prvenstveno u stalnom kretanju pri brzom odvodu destilacionih proizvoda. Proces destilacije (švelovanja) vrši se lagano, što je od vrlo velike koristi za osobine proizvoda. Potom se destilisani materijal žari duže vremena oko 950° C, pri čem je korisno da se temperatura manje ili više brzo penje, što zavisi od veličine zrna materijala, na pr. kod manjih zrna može penjanje ići brže nego kod većih. Žarenje se vrši bez dovoda vazduha i bez uvoda ga-

sova, čemu je cilj povećanje zapreminske težine, gustine i tvrdoće uglja.

Potom se materijal definitivno aktivira, i tu se može postupati na poznati način, na pr. uvođenjem vodene pare (pregrejane ili nepregrejane) i pomoću poznatih naprava, na pr. u rotacionoj peći. Korisno je ako se destilacija, žarenje i aktiviranje vrši u jednom toku rada i neprekidno jedno za drugim i uz stalno kretanje materijala. Da bi se dobio vrlo tvrd ugalj važno je, da se aktiviranje vrši vrlo lagano. Opaženo je, da je za proizvodnju uglja za gasnu adsorpciju vrlo podesno višecasovno aktiviranje sa vrlo malo vodene pare, pri čem se može raditi u obrtnoj peći sa obrtnom brzinom od oko 4 obrta u minuti. Ako je cilj izrada uglja koji vrlo dobro dekoloriše, onda je korisna obrada sa većom količinom vodene pare uz brže kretanje.

Po završenom aktiviranju ugalj se može ekstrahirati radi uklanjanja anorganske primese i prirodnog pepelnog sastojka sirovine. Ekstrakcija se može vršiti vodom a za tu svrhu poznatim hemikalijama, kao što je klorovodonična kiselina, lužine i t. d.

Ako se kao sirovina uzme već aktivirani ugalj, onda može kao što je gore rečeno, izostati naknadno aktiviranje pri čem se zadovoljava na pr. žarenjem sa ili bez provodjenja gasova. Naravno u ovom slučaju vezač može imati i aktivirajuće dejstvo za vreme žarenja.

Kao što je gore rečeno omogućava ovaj pronalazak proizvodnju kalupljenog ili presovanog visoko-aktivnog uglja sa tako specialnim fizičkim osobinama i visokom svestranom moći adsorpcije, tako da se ovaj može smatrati kao nov proizvod prema poznatim ugljima. Ove dragocene osobine, naročito i prvenstveno izvanredna tvrdoća uglja, posledica su pridržavanja određenih uslova i mera pri proizvodnji tog uglja, pod ovim uslovima valja naročito pomenuti — uzev u obzir gornje — stepen finoće i strukturu polaznog materijala, srazmerno veliku primesu vezača, kao što je katran ili što drugo, naročite osobine vezača, homogenu smešu uz potpuno probiranje iste anorganskom primesom, visoki pritisak presovanja, pri sušenju nastupelu oksidaciju i način destiliranja, žarenja i aktiviranja.

U sledećem opisaćemo nekoliko važnih i karakterističnih osobina uglja kalupljenog po pronalasku.

Pri iznalaženju tvrdoće pomoću skleroskopa po postupku reakcije (reperkuzije), ugalj u cilindričnom obliku imao je tvrdoću od oko 10—20—30—40—50 Shores-ovih stepena pa čak i više. Kao uporedjenje napominjemo, da dosadanji prodajni uglji

ispitivani na ovaj način pokazuju tvrdoću od samo 5 Shores-ovih stepena.

U cilindru za merenje od 1000 m³ zapremine ispitivana tvrdoća, da ugalj izdrži pritiske od 1—2—3—4 kg. na m² a i više i to bez štete. Visina pada računa se na 48—80 cm. i više.

Cilindrična pojedinačna zrna od 4 mm. visine i istog prečnika, pokazuju čvrstoću na kidanje od oko 200—300—400—500—600—700 kg. na m² a i više između olovnih ploča.

Predmeti se mogu shodno ciljevima primene izradjivati sa raznom težinom na litar, naime oko 200—300—400—500—600 gr. na litar. Pronalazak omogućava tako isto izradu vrlo debelih uglja, koji imaju odličnu adsorpciju na jedinicu zapremine u odnosu na adsorpciju na težinsku jedinicu.

Kao što se vidi iz postupka izrade, novo kalupljeni ugalj odlikuje se još i svojim velikim procentom ugljenika.

Toplota iskorišćavanja, t. j. razvijanje toplote pri izradi uglja sa tečnošću u ovom slučaju sa benzolom, iznosi od prilike 30 do 40 i više.

Adsorpcija gazolina iznosi — s obzirom na upijanje bez ostatka — preko 20 posto i kad-kad se penje na oko 40—60 posto i više. U odnosu na benzol adsorpciona vrednost je još veća i iznosi žta više 60—80—100—120—140—160 posto.

Sa obzirom na primenu novog uglja kao uglja za gasne maske odredjuje se za hloropikrin prema metodi »ubrzano vreme izdržljivosti« na taj način, što se pri 0° sa hloropikrinom zasićeni vazduh propušta da teče kroz sloj uglja od 10 cm. sa brzinom od 500 kub. cm. na m² preseka cevi i na minut. Vreme trajanja jednog uglja sa težinom na litar od oko 0.46 iznosi pri tom oko 40—60—80—100 minuta i vise (tačka probiranja). Upijanje bez ostatka hlorpikrina iznosilo je tad oko 30—40—50—60—70—80 posto od težine uglja a i više.

U odnosu na tetrahlor-ugljenik iznosi vreme trajanja pri provodu na 20 stupnjeva sa tetrahlor-ugljenikom zasićenog vazduha kroz sloj uglja od 10 cm. sa brzinom struje od 100 kub. cm. na m² preseka cevi u minuti oko 60—80—100—120 minuta i više i apsorpcija bez ostatka oko 50—60—70—80—100—120 posto i više težinskih procenata.

Za adsorpciju metilen-plavog mučkaju se 0.2 gr. uglja oko 20 minuta sa količinama koje raste rastvora metilen-plavog od 2 gr. na litar vode. Adsorpciona moć na ovaj način je od 20—40—60 posto i više.

Adsorpcija uglja iznosi oko 50—70—

90—120 kub. cm. 0,1 joda i više na gram uglja.

Za fenol iznose adsorpcione vrednosti 20—50 težinskih procenata i više.

I za vodenu paru je adsorpcija bila vrlo znatna; ista je varirala sa stepenom vlažnosti tretiranog vazduha ili drugih gasova. Na pr. suvi ugalj je sa stepenom vlage od 60 stupnjeva adsorbirao oko 20—30 posto i više od težine uglja.

Pod ovim okolnostima jasno je, da je novi ugalj vrlo podesan za svaku vrstu gasne adsorpcije, zaključno sa stvaranjem, ubrzavanjem, sprečavanjem ili celishodnim upravljanjem reakcije, za odvajanje odnosno mešanje raznih tela i između drugog za primenu kod gasnih maski. Za odvajanje gasnih smeša, da bi se dobili sastojci iz iste, ili izdvojile nečiste primese, kao pare, magla i druge materije, kao na pr. sušio vazduh i drugi gasovi, čistila prašina, prečišćavali gasovi za katalitične svrhe (uklanjanje katalitičnih otrova, kontaktni čepovi i tome slično), dobio gazolin iz barskih gasova, benzol iz svetlećeg gasa i drugih gasnih smeša, kao i iz odlazecih gasova iz raznih industrija, dobili isparljivi rastvarači, izdvojio sumpor-vodonik, akumulirali gasovi u kompresionim sudovima, proizvodio vakum i t. d. tako isto ostvarivače se katalitične reakcije.

Tako isto je novi ugalj izvrstan za primenu kod tečnosti, kao na pr. za dekolorisanje i druge svrhe čišćenja — uključno za steriliziranje i filtriranje. Ugljeni kalupljeni predmeti imaju takvu kapilarnost, da se svako adsorpciono dejstvo kako natečnosti tako i na gasove može osetiti do jezgra ugljenog komada. U ostalom mogu se, kao što je gore rečeno, odnositi pri izradi regulisati tako, da se dobije ili ugalj za adsorpciju gasova ili za primenu za tečnosti ili pak za obe svrhe.

Velika tvrdoća ugljenih kalupljenih predmeta čini ove vrlo otpornim protiv svih mehaničkih uticaja, tako da se pojedini komadi ne troše pri upotrebi. Ovakvi predmeti su vrlo otporni protiv trenja (kvarenja). Zatim se ugalj može opet potpuno aktivirati (oživeti), pri čem se u obzir uzima kako izganjanje adsorbovanih gasova isparavanjem ili kojim drugim procesima tako i ponovno oživljavanje žarenjem ili obradom pomoću podesnih hemikalija (kiselina, lužina, srestva za oksidisanje i redukciju) ili pomoću gasova. Ugalj ima veliku postojanost protiv svih hemiskih dejstava, na pr. grejanja sa koncentrisanom sumpornom kiselinom ili sa smešom iz sumporne kiseline i kalium-sulfata, ili sa sumporom i t. d.

Ugalj se prvenstveno upotrebljava u

stubovima i filtrima, ne samo za adsorpciju gasova već i za filtriranje (dekolorisanje, steriliziranje i t. d.) tečnosti.

Tako je na pr. utvrđeno, da je u primeni običnih filtera od koštanog uglja, šćernih rastvora bolja nego što je moć koštanog uglja, pri čem imamo i tu dobru stranu, što se nov ugalj može češće nego koštani ugalj oživljavati i to potpuno i vrlo lako.

Druga primena je čišćenje pijaće vode uključno steriliziranje i uklanjanje hlora u slučaju kombinacije sa hlornim postupkom.

Usled izvanredne tvrdoće proizvoda, po pronalasku, ovaj se, izgleda, može primeniti za izradu kalupljenih predmeta za tehničke svrhe, na pr. za elektrotehniku.

Patentni zahtevi.

1. Postupak za izradu tvrdog, kalupljenog aktivnog uglja, naznačen time, što se fino usitnjeni ugalj, koji sadrži izvesnu količinu neorganske materije odnosno, koji je prethodno impregniran ili emulgiran sa srazmerno malom količinom neorganske materije, homogeno meša, pod pritiskom kalupi, suši, destilira, žari i na poznati način aktivira.

2. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se početni materijal, prvo meša ili impregnira sa anorganskom materijom.

3. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se početni materijal fino sitni do veličine zrna čestica od 1—10 mm.

4. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se kao početni materijal upotrebljava drveni ugalj ili ugalj biljnog porekla, koji pod mikroskopom još pokazuje strukturu (vlakna ili ćelija) biljnog materijala.

5. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se kao početni materijal pri izradi aktivnog uglja upotrebljava već aktivirani ugalj.

6. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se kao vezač upotrebljava drveni katran ili drugi načinjen od biljnog materijala, prvenstveno na temperaturama ispod 45° C. postali katrani.

7. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se dodaje vezaču srazmerno male količine takvih organskih materija, čiji se rastvori homogeno mešaju sa vezačem, odnosno koji se rastvaraju u vezaču.

8. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se upotrebljavaju organske materije, koje dejstvuju aktivirajući na ugalj.

9. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se kalupljenje vrši pod vrlo visokim pritiscima prvenstveno iznad 300 atm. i pri povećanoj temperaturi.

10. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se kalupljenje vrši u presi na pr. u vidu cilindra ili cevčica, čija je dužina od prilike ravna prečniku.

11. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se sušenje kalupljenih predmeta vrši pod oksidišućim okolnostima, kao na pr. pri provodjenju vazduha.

12. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se dodaju oksidišuće materije, na pr. sikativi.

13. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se lagano, višečasovno izvodi proces destilacije, žarenja i aktiviranja.

14. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se aktiviranje vrši u rotacionoj peći.

15. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se aktiviranje vrši uz kretanje materijala i upuštanje vodene pare ili drugih aktivirajućih gasova, ili para, prvenstveno za vreme od nekoliko časova.

16. Postupak po zahtevu 1., naznačen time, što se gotovo aktivirani materijal, ekstrahira.

