

О. Кауш

Активные угли

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
О-11

О-11 **О. Кауш**
Активные угли / О. Кауш – М.: Книга по Требованию, 2017. – 302 с.

ISBN 978-5-458-53312-6

ISBN 978-5-458-53312-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2017

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2017

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

О Г Л А В Л Е Н И Е.

	Стр.
Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие к немецкому изданию	—
Глава первая. Активный уголь	7
Глава вторая. Методы испытания активных углей	22
Глава третья. Приготовление активных углей	42
а) Получение древесного угля	43
б) Получение костяного угля	49
в) Приготовление кровяного угля и угля из мяса (животного угля)	58
г) Приготовление активных углей прокаливанием углеродистых материалов без доступа воздуха	58
д) Приготовление активного угля путем прокаливания углеродистых материалов в присутствии газов и паров.	65
е) Приготовление активного угля прокаливанием углеродистых материалов в присутствии едких щелочей или щелочных земель	95
ж) Приготовление активного угля прокаливанием углеродистых материалов в присутствии кислот и солей	101
з) Приготовление активного угля путем прокаливания углеродистых материалов в присутствии силикатов, кремнекислоты и т. п. веществ	110
и) Приготовление активного угля разложением углеродистых соединений при нагревании.	116
к) Приготовление смесей обесцвечивающего угля с металлами	116
л) Новые специальные реторты для приготовления активного угля	117
м) Улучшение активного угля	119
Глава четвертая. Применение активного угля.	122
а) Применение активного угля для обесцвечивания сахара и других растворов	123
б) Применение активного угля для отбеливания и очистки жиров и масел	141
в) Применение активного угля для обесцвечивания нефти, углеводородов, парафина и т. д.	142
г) Применение активного угля для очистки воды	144
д) Применение активного угля для очистки спирта-сырца	146
е) Применение активного угля для улучшения качества вин.	148
ж) Применение активного угля для поглощения и обратного получения газов и паров	149
з) Применение активного угля для очистки газа и улавливания газов	168
и) Применение активного угля в качестве катализатора	174
к) Применение активного угля в медицине	178
л) Применение активного угля для других целей	184
Глава пятая. Регенерация активного угля	185
Глава шестая. Сведения о промышленных предприятиях, изготовляющих активный уголь	197
Фирма «В с е о б щ а я к о м п а н и я Н о р и т»	—
Приготовление норита	—
Практическое применение норита в сахарной промышленности	201
«Оживление» (регенерация) использованного угля	208
Регенерация использованного норита	209
Стоимость работы с применением норита при условии его регенерации	213
Стоимость работы с применением норита без его регенерации	214

	Стр.
Фирма «Carbo-Union»	216
Фирма «Chemische Werke Carbo»	230
Фирма «Gesellschaft für chemische Produktion m. b. H. Frankfurt a. M.»	231
Активный уголь из сульфитных щелоков	—
Состав щелоков	232
Приготовление калийного соединения лигнина	—
Процесс обугливания	233
Обратное получение поташа	—
Свойства и применение угля из сульфитных щелоков	234
Уголь для медицинских целей санасорбен (выписка из германской фармакопее)	235
Показания для применения санасорбена	237
Дозировка и применение санасорбена	238
Применение технического угля сорбоида	—
Случаи из врачебной практики, касающиеся применения «угля для медицинских целей» при отдельных заболеваниях	—
Активный уголь в качестве лечебного средства (указатель главной литературы до 1917 г.)	242
Фирма «I. G. Farbenindustrie A. G.»	243
Химический завод Мерск'а в Дармштадте	245
Общество химического и металлургического производства	249
Добавление	251
а) Свойства и торговые названия активного угля	—
б) Способы приготовления активных углей	254
в) Применение активных углей	255
д) Способы регенерации активных углей	262
Литература	264
Патенты	276
Сноски из текста	290
Предметный указатель	296

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ.

Применение активного угля в Советском союзе за последние годы приобретает все более и более широкое распространение. Ввиду этого Госнаучтехиздатом был совершенно своевременно поставлен вопрос о выпуске на русском языке монографии по активному углю.

Необходимость срочного выпуска такой монографии заставила отказаться от мысли написать оригинальную монографию, вследствие чего пришлось на первое время ограничиться переводом единственной имеющейся в мировой литературе книги Kausch «Die aktive Kohle». Книга Кауша, несмотря на ряд существенных недостатков, все же имеет то преимущество, что охватывает вопрос о получении и применении активного угля с достаточной полнотой.

К недостаткам книги Кауша относятся недостаточная систематизация материала, отсутствие изложения теоретического обоснования процесса активации, свойств активных углей и сущности явления адсорбции.

В настоящем переводе полностью сохранены все описания патентов ввиду того, что это дает представление о всем разнообразии как исходных продуктов и методов активации, так и способов применения активного угля в промышленности. Обилие приведенного материала может облегчить начинающим исследователям самостоятельную работу по пути получения и применения активных углей.

В последней своей части книга содержит сообщения фирм по изготовлению и применению активных углей.

Здесь понятна некоторая «конкурентность» описания, ибо автор поместил этот материал, очевидно, не подвергая его переработке.

Одним из серьезных недостатков книги Кауша является также почти полное отсутствие описания методов испытания и изучения свойств активных углей. Этот пробел мы надеемся пополнить в ближайшее время переводом на русский язык книги Krczil'я: «Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe».

Редакция.

ПРЕДИСЛОВИЕ К НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ.

Активный уголь является важным техническим продуктом. В настоящее время он употребляется в целом ряде отраслей промышленности, с течением же времени область его применения будет, вне всякого сомнения, все расширяться.

Поэтому нет ничего удивительного в том, что как исследователи, так и практики проявляют живой интерес к этому предмету, результатом чего

явилось значительное количество научных работ и патентов, опубликованных как в Германии, так и в других странах.

Все сведения, имеющиеся в литературе по этому вопросу, весьма разбросаны и отрывочны, а потому трудно доступны для всякого, кому приходится работать в этой области. Последнее обстоятельство и побудило составителя настоящего труда свести в одно целое всю литературу по этому предмету, какую только удалось разыскать, и в систематизированном виде предложить ее вниманию всех работающих на этом поприще.

В заключительной главе книги даны описания промышленных предприятий занимающихся производством активного угля. Из этой главы практик может почерпнуть некоторое количество полезных сведений.

Автор настоящего труда обращается с просьбой ко всем работникам данной специальности сообщать о всех литературных источниках, не нашедших себе отражения в этой книге, для пополнения в следующем издании возможных пробелов.

Берлин, Грюневальд, 1928.

Автор.

— — — — —

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

АКТИВНЫЙ УГОЛЬ*.

Бесспорным является тот факт, что углерод принадлежит к числу распространеннейших и важнейших элементов нашей планеты. Он является наиболее существенной составной частью всех соединений, обуславливающих собою и поддерживающих животную и растительную жизнь, тех соединений, которые подводились прежде под одно понятие «органических» и простейшим представителем которых являются углеводороды. Подобного рода соединения имеются в природе в жидкой и твердой форме в виде нефти, горного воска, озокерита, асфальта и т. д. В царстве минералов мы также находим углерод в огромных количествах в карбонатах (меле, известняке, доломите и т. д.). Наконец, углерод встречается и в виде угольной кислоты (диоксида углерода) в воздушной оболочке, окружающей землю.

Кроме того, углерод присутствует на земле не только в связанной форме, но и в виде свободного элемента.

Наиболее благородная его форма—алмаз, кристаллическая модификация углерода—является наиболее высоко стоящим драгоценным камнем, применяемым благодаря его твердости для бурения и шлифования. До сих пор природа оказывалась в состоянии доставлять нам алмазы удобной для практического применения величины.

Следующую форму углерода представляет собой графит, встречающийся в природе уже в значительных количествах, обладающий кристаллическим строением и нашедший себе в промышленности и технике разностороннее и широкое применение благодаря способности проводить тепло и электричество, понижать трение машинных частей, а также, наконец, вследствие внешнего своего вида, характеризующегося металлическим блеском. Существует целый ряд способов искусственного приготовления графита.

Наиболее известной модификацией углерода, применяемой в больших размерах, является аморфный уголь. В природе в мощных накоплениях он находится в виде антрацита, каменного угля, бурого угля и торфа. В технике же аморфный уголь готовится в виде древесного угля, кокса, угольной черни и сажи.

Различные сорта добываемых углей произошли в результате обугливания растительных веществ без доступа воздуха. Поэтому они содержат

* На русском языке принято также выражение «активированный уголь»
Прим. ред.

некоторое количество соединений углерода с водородом и кислородом, а также и минеральные примеси.

Древесный уголь получается обугливанием дерева без доступа воздуха. Кокс получается в результате подобной же обработки каменного угля. Сажа и угольная чернь являются продуктами, происшедшими в результате неполного сгорания, сухой перегонки или обугливания углеродистых материалов. Для получения сажи углеродистые соединения переводятся сначала в газообразное состояние, а затем эти газообразные вещества подвергаются неполному сжиганию (происходит одновременная возгонка твердого углерода).

Углерод представляет собой твердое тело без вкуса и запаха, испаряющееся только при температуре вольтовой дуги и нерастворимое во всех известных нам растворителях. Химические реагенты, за незначительными исключениями, при обычной температуре на него не действуют. Углерод вступает в соединение с другими элементами лишь при повышенной температуре.

Все три модификации сгорают в кислороде, выделяя тепло, и это свойство обуславливает весьма широкое применение аморфной модификации углерода в домашнем обиходе и технике для добывания тепла и силовой энергии.

Более чистые аморфные угли, получаемые искусственно, как то: сажа, угольная чернь, а также древесный уголь и кокс, находят себе применение при изготовлении красок (типографские чернила) и для других целей.

Уже в XV столетии было известно, что древесный уголь обладает способностью излекать из окрашенных растворов вещества, обуславливающие окраску; но только в 1785 г. Lowitz воспользовался этим свойством при приготовлении кристаллической винной кислоты. В 1777 г. Scheele наблюдал адсорбцию различных газов древесным углем. В 1794 г., как это было установлено Lippmann'ом, древесный уголь был применен на одном английском сахарофабричном заводе для осветления сахара-сырца. В 1805 г. Guillon воспользовался древесным углем при производстве сахара. В 1812 г. Constant в Англии получил первый патент на применение древесного угля при производстве сахара.

В 1811 г. Figuiet указал на то, что животный уголь обладает лучшей обесцвечивающей способностью для сахарных растворов, после чего этот уголь (костяной) нашел себе повсеместное применение для данной цели вместо древесного угля.

Уже около 50 лет тому назад всеми было признано, что также и другие аморфные угли—а некоторые даже в повышенной степени—обнаруживают это свойство, важное для сахарной, нефтяной, жировой, парафиновой и озокеритовой промышленности.

В дальнейшем было установлено, что аморфный уголь оказывается способным удерживать в себе газы, отдавая их снова лишь при особой обработке, и это свойство угля нашло себе применение для получения вакуума высокой степени. На этом свойстве некоторых углей основывается производимое теперь в больших размерах очищение газов. Недавно было открыто, что аморфный уголь после особой обработки оказывается способным содействовать газовым реакциям и служить в силу этого в качестве катализатора.

Поэтому с полным правом можно назвать тот уголь, который обладает свойством проявлять описанную выше активность, «активным» углем.

Как показали все произведенные до сих пор исследования, внимания заслуживает лишь аморфный углерод, и именно углерод, обладающий большой поверхностью.

Обнаружение того обстоятельства, что аморфный уголь при определенных условиях может проявлять большую или меньшую активность в упомянутом выше смысле, породило стремление переводить аморфный уголь в такое состояние, которое в наибольшей степени благоприятствовало бы этой активности.

Большое число исследователей и практиков пыталось подойти к решению этой задачи путем применения самых различных средств и получило при этом результаты большого научного и технического значения.

При обзоре целого ряда предложений, сделанных для этой цели, а также способов, применяемых технически в большом масштабе (особое описание их будет дано ниже), мы должны прийти к тому убеждению, что все эти способы—сознательно или бессознательно—более или менее решительным образом стремятся к освобождению аморфного углерода от поглощенных им углеродистых соединений (углеводородов и т. д.), образовавшихся в результате обугливания исходных углеродосодержащих материалов.

Как показывают нам результаты современных исследований, активность аморфного угля повышается с возрастанием содержащегося в нем свободного углерода. При этом можно утверждать, что наиболее активным углем должен являться такой аморфный уголь, который содержит возможно меньше углеродистых соединений и обладает по возможности наибольшей поверхностью.

Это требование—чтобы наиболее деятельный активный уголь был возможно свободнее от углеродистых соединений—находится в противоречии с воззрениями различных исследователей.

Так, напр., Zoloziecki¹ на основании опытов установил, что чистый уголь не обнаруживает особой способности вбирать в себя красящие вещества.

Далее, Rosenthal² придерживается того взгляда, что проявляемые углем обесцвечивающее действие и адсорбционные свойства представляют собою процессы, основанные на реакциях между составными частями угля, с одной стороны, и адсорбируемыми веществами,—с другой.

Glassner и Suida³ приписывают поглотительную способность активных углей наличию в них азота, который должен находиться в них в форме нерастворимого цианистого соединения.

Подобного взгляда придерживаются Knecht и Hibbert⁴. Против этого утверждения возражает Pollet⁵.

Воззрению Lurgi⁶, что ни один уголь не содержит свободного углерода, противоречат исследования последнего времени*.

* Приводимые автором по этому вопросу мнения разных исследователей не имеют в настоящее время значения, так как рядом позднейших работ совершенно определенно доказано, что чистый углерод может обладать очень большой активностью. *Прим. ред.*

Chapey⁷ в 1919 г. пришел к тому убеждению, что активный уголь представляет собой аморфный продукт, свободный от углеводородов.

Недавно Herbst⁸ опубликовал работы, из которых явствует, что при процессе получения чистого углерода, с возрастанием содержания углерода и уменьшением содержания водорода, истинный удельный вес вполне естественно подымается до предельной величины (2,2), отвечающей значению для чистого углерода. При удельном весе в 2,1—2,38 угли являются в большей или меньшей степени графитированными.

Адсорбционная способность активного угля по Herbst'у зависит от числа имеющихся в наличии активных молекул углерода, являющихся вполне доступно расположенными и ненасыщенными. Молекула же углерода представляет из себя пространственное образование, и исходящие от нее силы притяжения не пропорциональны ее поверхности, но находятся в зависимости от расположения атомов и колебательного состояния, в котором находятся части молекулы.

Следовательно, согласно изложенному взгляду, активность является свойством не поверхности, но пространственного строения молекулы углерода. Чем свободнее и доступнее расположены молекулы, тем пористее уголь. Поэтому у плотных (менее пористых) углей, как, напр., у угля из скорлупы кокосового ореха, грецкого ореха или графитированного угля и т. д., наблюдается «падение эффекта ультрапористости». Под последним подразумевается явление, когда у плотных и мало пористых углей мелкие молекулы адсорбируемого вещества проникают сквозь тончайшие поры к активным молекулам углерода, в то время как более крупные молекулы задерживаются (явление ультрафильтрации). Адсорбционная способность при испытании по отношению к молекулам большего размера оказывается меньшею, и для активности в таком случае получается меньшее значение.

Истинная активность угля может быть определена путем испытания его адсорбционной способности по отношению к газу, обладающему по возможности наименьшим размером молекул (напр., по водороду). Результат испытания по водороду является для каждого сорта угля основной константой, дающей нам представление о том, в какой степени имеются в наличии свободные активные молекулы углерода.

Если активность наиболее чистого активного углерода принять равной 100, то активность каждого данного сорта угля может быть выражена числом, представляющим долю этой активности в процентах.

Испытание углей по отношению к газам с большими молекулами, напр., в следующем ряду: по гелию, азоту, кислороду, аргону, окиси углерода, аммиаку, сернистому газу, бромистому метилу и т. д., показывает, что, смотря по свойствам того или другого сорта угля, обнаруживается большее или меньшее падение активности, уменьшение «эффекта ультрапористости». При испытании по янтарной кислоте или фенолу и т. д. мы, вследствие уменьшения эффекта ультрапористости, получаем лишь кажущуюся активность данного сорта угля по данному адсорбируемому веществу. Для определения «истинной» активности необходимо производить испытания по водороду.

Для идентификации угля всегда необходимо указывать «истинную» и «кажущуюся» активности и этим самым уменьшение эффекта ультрапористости, затем его пористость, соответствующий «истинный» и «кажущийся» удельный вес, степень его чистоты и т. д.

Неактивные угли не содержат в себе активного углерода, а заключают лишь углерод насыщенный (обычные химические соединения, т. е. активные молекулы в насыщенном состоянии). Степень активности угля зависит от способа его приготовления. При обугливании в угольных кучах или же в ретортах без доступа воздуха получаются по большей части угли с очень малой активностью, так как внутри они оказываются в большей или меньшей степени покрытыми смолистыми соединениями и частично графитированными.

Правда, мало активные препараты могут быть дополнительно активированы, но это не ведет к получению такого доброкачественного продукта, который получается при условии правильного первоначального проведения процесса обугливания.

При графитировании свободные активные молекулы углерода насыщаются, очевидно, за счет друг друга и ближе примыкают одна к другой, что происходит при более высоких температурах (при 1100—1400°).

Для определения степени пористости определяют кажущийся удельный вес угля, включая поры (в особом приборе, изображенном в «Chem. Zeitung» за 1926 г. стр. 49). Он оказывается лежащим между 0,05 и 2,3. Естественно, что чем меньше удельный вес, тем больше степень пористости угля. У плотных углей кажущийся удельный вес приближается к истинному.

Вес литра различных сортов активных углей колеблется между 30 и 1000 г.

При определении истинного удельного веса необходимо работать с материалом, превращенным в очень тонкий порошок, применяя воду или какое-нибудь органическое вещество, размер молекул которого очень мал. Во избежание всплывания частичек угля и прилипания их к шейке пикнометра нужно перед измерением применять кипячение или вакуум.

Чем активнее уголь, тем больше тепловой эффект адсорбции. По величине этого теплового эффекта можно поэтому судить об активности угля. Точно так же критерием для суждения об активности угля может служить теплота смачивания, происходящая в результате смачивания угля водой или другими жидкостями.

С устранением содержащихся частично в угле углеродистых соединений, свободная деятельная его поверхность становится больше, и активность угля поэтому должна повышаться.

Согласно этой теории, активный уголь уже при самом начале своего приготовления имеется налицо, именно в виде чистого аморфного углерода. Однако последний по окончании процесса обугливания оказывается частично покрытым с поверхности оболочкой из углеродистых соединений, образовавшейся во время процесса обугливания и уменьшающей его деятельную поверхность.

Уголь из ореховой скорлупы, экстрагированный посредством хлорокси селена, показывает почти такую же адсорбционную способность, как активированный уголь; это может рассматриваться как доказательство того, что содержание углеводов понижает адсорбционную способность угля (Lenhe)⁹.

Поэтому способ, допускающий наиболее полное удаление этих соединений, должен вести к получению активного угля с наивысшей адсорбционной способностью.

Чем больше измельчен уголь, тем доступнее его внутренняя поверхность для адсорбируемого соединения, и тем больше активность угля*.

Естественно, что для многих технических целей нельзя применять уголь в такой (порошкообразной) форме, а напротив, приходится обращаться к другой форме, обладающей сильно пористым строением и, следовательно, большою внутренней поверхностью.

Относительно обесцвечивающего действия угля были выдвинуты на основании исследований различные теории.

Так, Zaloziecki¹⁰, в результате своих исследований над обесцвечивающим действием веществ на озокерит, высказал следующие положения.

Обесцвечивающее действие основано:

1) на способности поверхности адсорбировать и уплотнять на себе адсорбируемое вещество,

2) на присутствии в обесцвечивающих веществах оснований и основных солей,

3) на взаимном притяжении, действующем между красителем и поверхностью обесцвечивающего вещества,

4) на комбинированном действии причин второй и третьей.

Подобного взгляда придерживались Glassner и Suida¹¹, но они в качестве дальнейшей причины обесцвечивающего действия выдвигают еще адсорбированный на поверхности кислород, разрушающий красители и другие вещества посредством окисления.

Химические взаимодействия при обесцвечивании жидкостей посредством углей принимают Bussy¹³, Payen¹⁴, Graham¹⁵, Weppen¹⁶, Hoffmann и Krüss¹⁷, Mixter¹⁸, Lemoine¹⁹, Senderens²⁰, Knecht и Hibbert²¹. Этому взгляду противоречат результаты работ Mozzoli и Pollet²², а также Cazeneuve²³.

Новейшие исследования Honig'a²⁴, который подверг полному анализу различные применяемые в настоящее время активные угли, показали, что все эти продукты состоят не из чистого углерода, а содержат большее или меньшее количество соединений, заключающих в качестве составных частей водород и кислород. Эти соединения при адсорбции могут, конечно, играть некоторую роль.

Как говорилось уже выше, поверхность угля имеет очень важное значение для его активности. Угли представляют собою тела, пронизанные порами и капиллярными пустотами (Wohryzek²⁵). Следует предполагать, что здесь имеют место явления адсорбции (поверхность) и конденсации (в капиллярах).

Поглотительная способность активного угля вследствие этого зависит от величины поверхности и объема капилляров, приходящихся на единицу веса, так же как и от поперечного сечения капилляров, вели-

* Измельчение различных углей неодинаково влияет на их адсорбционную способность. Если измельчить неактивированный уголь, внутренняя поверхность которого мало доступна для адсорбируемых молекул, то его поглотительная способность возрастает очень сильно. Если же измельчению подвергать хорошо активированные угли, внутренняя поверхность которых значительно доступнее, то его поглотительная способность увеличивается в меньшей степени. Увеличение адсорбционной способности угля при измельчении тем больше, чем больше молекулярный объем адсорбируемого соединения. Так, при измельчении неактивированного угля адсорбция фенола возрастает в несколько десятков раз, в то время как адсорбция благородных газов возрастает всего в 2—3 раза. «Ogawa. Bioch. Zeit.», 172, 249, 1926, 161, 275, 1925, «Herbst. Kolizeit», 38, 314, 1926. *Прим. ред.*