

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047029**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.05.27

(51) Int. Cl. **C01B 32/05 (2017.01)**
C09C 1/56 (2006.01)

(21) Номер заявки
202290147

(22) Дата подачи заявки
2020.07.08

(54) **ОБРАБОТКА И ОЧИСТКА УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(31) **102019210217.4**

(32) **2019.07.10**

(33) **DE**

(43) **2022.04.25**

(86) **PCT/EP2020/069292**

(87) **WO 2021/005124 2021.01.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФРАУНГОФЕР-ГЕЗЕЛЬШАФТ ЦУР
ФЁРДЕРУНГ ДЕР АНГЕВАНДТЕН
ФОРШУНГ Э.Ф. (DE)**

(72) Изобретатель:

**Кайзер Кристиан, Томе Фолькер,
Зайферт Зеферин, Дитрих Себастьян
(DE)**

(74) Представитель:

**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(56) US-B2-8921600
CA-A1-2836399
DE-B4-10297077
EP-A1-1914276
EP-A2-2831182
US-A1-2014311921
WO-A2-2005090233

(57) Изобретение относится к способу обработки и/или очистки углеродистых твердых веществ, который включает следующие стадии: а) предоставление смеси, содержащей углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение; б) предоставление водной текучей среды, содержащей гидрид азота; с) предоставление гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла; d) приведение в контакт смеси стадии (а), текучей среды стадии (b) и гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла стадии (с); е) воздействие на композицию, полученную на стадии (d), пониженной или повышенной температуры и/или пониженного или повышенного давления; f) отделение углеродистого твердого вещества от композиции, полученной на стадии (е). Изобретение также относится к применению гидроксида азота в качестве диспергирующего агента для получения и/или стабилизации водной суспензии.

047029
B1

047029
B1

Настоящее изобретение относится к способу обработки и/или очистки углеродистых твердых веществ и к применению гидрида азота в качестве диспергирующего агента для получения и/или стабилизации водной суспензии.

Богатые углеродом материалы, такие как сажа, активированный уголь, некоторые продукты пиролиза, графитовые электроды и многие другие материалы на основе графита, имеют большое промышленное значение.

Важным богатым углеродом материалом является, например, промышленная сажа, также известная как технический углерод. В отличие от обычной сажи, технический углерод получают путем целенаправленного пиролиза углеродистых материалов. Эти особые производственные процессы позволяют синтезировать частицы технического углерода в нанометровом диапазоне, размер первичных частиц и структура поверхности которых могут быть адаптированы к соответствующим областям применения. Годовое производство технического углерода составляло около 8 миллионов тонн в 1996 году и, по оценкам, увеличится до более чем 15 миллионов тонн к 2022 году. Технический углерод используют в основном в качестве добавки во многих резиновых изделиях (сажа для резиновой смеси) и в качестве красителя для пластмасс, красок, покрытий и чернил (черный пигмент). С почти 85% годового производства в мире большая часть его применения приходится на шинную промышленность. Производство нового технического углерода (первичного технического углерода) требует значительного количества сырья и энергии, а также генерирует значительное количество углекислого газа. В то же время Европейский Союз, например, выдает около 3,2 миллиона тонн отработанных шин в год, а Соединенные Штаты Америки даже выдают 4,4 миллиона тонн отработанных шин в год. Уже были предприняты усилия по переработке технического углерода из старых материалов, таких как отработанные шины. Обычно известные процессы рециркуляции основаны на пиролизе отходов с последующей переработкой полученного остатка пиролиза. Однако полученный таким образом технический углерод (извлеченный технический углерод) имеет содержание углерода только приблизительно 80% по сравнению с вновь произведенным техническим углеродом, и это не адекватная альтернатива. В частности, извлеченный технический углерод часто содержит высокую долю золы, которая обычно состоит из сульфида цинка, оксида цинка, диоксида кремния и/или оксида алюминия. Такое высокое содержание золы ограничивает возможные применения и, таким образом, снижает ценность переработанного продукта. При повторном использовании в производстве шин зольные компоненты в извлеченном техническом углероде вызывают, например, снижение прочности и долговечности резины. При использовании в качестве красителя для пластмасс, красок, лаков или чернил меньшее значение интенсивности цвета или степени черноты извлеченного технического углерода является ограничением.

Например, способ удаления золы из отработанных шин известен из заявки на патент США US 20150307714 A1. Заявка на патент Китая CN 109266376 относится к способу переработки и растворения отработанных шин с использованием пероксидов и органических растворителей при повышенных температуре и давлении. Заявка на патент Китая CN108384287 также относится к способу переработки и растворения отработанных шин. Заявка на патент США US 2018320082 A1 относится к способу переработки отработанных шин с использованием микроволнового излучения. Из международной заявки на патент WO 2013/175488 A2 известен способ получения технического углерода с пониженным содержанием серы.

Одним из недостатков известных способов является, например, использование высоких концентраций кислоты или органических растворителей, что является проблематичным с точки зрения здоровья, экологии или обращения с ними. Кроме того, способы предшествующего уровня техники часто имеют длительное время экстракции и/или позволяют извлекать только структурно и морфологически модифицированный технический углерод низкого качества.

Желательна разработка нового способа обработки и очистки углеродистых материалов, который не имеет существовавших ранее недостатков. Существует потребность в способе эффективной обработки и очистки углеродистых материалов, особенно технического углерода. Также существует потребность в способе обработки и очистки углеродистых материалов, особенно технического углерода, который не требует высоких концентраций кислоты или органических растворителей. Также существует потребность в способе обработки и очистки углеродистых материалов, особенно технического углерода, который не требует длительного времени экстракции и/или позволяет извлекать в значительной степени неизмененные структурно и морфологически богатые углеродом материалы, особенно технический углерод. Кроме того, требуется способ обработки и очистки углеродистых материалов, особенно технического углерода, который обеспечивает продукт высокой чистоты и/или с низким содержанием золы. В частности, существует потребность в способе извлечения и очистки технического углерода из отработанных шин, который обеспечивает извлеченный технический углерод, который аналогичен или, в идеале, имеет такое же качество, что и вновь полученный технический углерод, и в частности, имеет низкую зольность и/или содержание серы и практически в значительной степени не измененные физические свойства по сравнению с первоначально использованным техническим углеродом.

Таким образом, целью настоящего изобретения является создание способа обработки и очистки углеродистых материалов, который не имеет существовавших ранее недостатков. Еще одной целью явля-

ется создание способа эффективной обработки и очистки углеродистых материалов, особенно технического углерода. Еще одной целью является создание способа обработки и очистки углеродистых материалов, в частности, технического углерода, который не требует использования высоких концентраций кислоты или органических растворителей. Другой целью является создание способа обработки и очистки углеродистых материалов, особенно технического углерода, который не требует длительного времени экстракции и/или позволяет извлекать в значительной степени не измененный структурно и морфологически технический углерод. Еще одной целью является создание способа обработки и очистки углеродистых материалов, особенно технического углерода, который обеспечивает продукт высокой чистоты и/или с низким содержанием золы. В частности, одной целью настоящего изобретения является создание способа извлечения и очистки технического углерода из отработанных шин, который обеспечивает извлеченный технический углерод, который имеет аналогичное или, в идеале, такое же качество, что и вновь полученный технический углерод, и в частности, имеет низкое содержание золы и/или серы, а также в значительной степени не измененные физические свойства по сравнению с первоначально используемым техническим углеродом.

Одной или более из вышеуказанных целей достигают посредством способа обработки и/или очистки углеродистых твердых веществ согласно настоящему изобретению. Способ обработки и/или очистки углеродистых твердых веществ по изобретению включает стадии:

- a) предоставление смеси, содержащей углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение;
- b) предоставление водной текучей среды, содержащей гидрид азота;
- c) предоставление гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла;
- d) приведение в контакт смеси стадии (a), текучей среды стадии (b) и гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла стадии (c).
- e) воздействие на композицию, полученную на стадии (d), пониженной или повышенной температуры и/или пониженного или повышенного давления.

e) отделение углеродистого твердого вещества от композиции, полученной на стадии (e).

Неожиданно было обнаружено, что способ по настоящему изобретению можно использовать для селективного удаления неорганических соединений, таких как минералы и/или соли, из богатой углеродом твердой смеси или суспензии из нее. Кроме того, было обнаружено, что физические свойства углерода, присутствующего в исходной смеси, не изменяются или существенно не меняются при выполнении способа по настоящему изобретению. Таким образом, способ по изобретению позволяет получать твердое вещество с очень высоким содержанием углерода и высокой функциональностью для дальнейшей обработки или применения на более поздней стадии.

Стадия (a).

На стадии (a) способа по настоящему изобретению предоставляют смесь, которая включает углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение.

Для целей данного изобретения "неорганическое соединение" представляет собой соединение, которое не содержит связей углерод-водород и предпочтительно не содержит углерода.

Для целей настоящего изобретения под углеродным "твердым веществом" понимают углеродистый материал, который плохо растворим в воде, предпочтительно очень плохо растворим в воде и более предпочтительно не растворим в воде. Используемый здесь термин "плохо растворимый в воде" относится к материалу, который растворяется до 1-10 г/л (H₂O) при 25°C. Используемый здесь термин "очень плохо растворимый в воде" относится к материалу, который растворяется до 0,1-1 г/л (H₂O) при 25°C, а "нерастворимый в воде" в контексте настоящего описания относится к материалу, который растворяется до менее 0,1 г/л (H₂O) при 25°C (например, от 0,0001 до 0,1 г/л (H₂O)).

Углеродистое твердое вещество может состоять по меньшей мере на 80% (например, от 80,0 до 99,8%), предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% (например, от 95,0 до 99,8%) из углерода. В одном из воплощений настоящего изобретения углеродистое твердое вещество присутствует в кристаллической модификации графита.

Особенно предпочтительно углеродистое твердое вещество содержит технический углерод или состоит из технического углерода. Например, углеродистое твердое вещество может состоять по меньшей мере на 90%, предпочтительно по меньшей мере на 95% из технического углерода. Первичные частицы технического углерода могут иметь диаметр от 1 до 600 нм, предпочтительно от 10 до 300 нм. Диаметр зерна первичных частиц можно измерить методом лазерной дифракции. Первичные частицы технического углерода могут объединяться с образованием агрегатов технического углерода, которые могут иметь диаметр от 80 до 800 нм. Эти агрегаты технического углерода, в свою очередь, могут образовывать сверхструктуры в виде агломератов технического углерода. Кроме того, технический углерод может иметь удельную поверхность от 5 до 1500 м²/г, предпочтительно от 15 до 600 м²/г, измеренную в соответствии с методом БЭТ. В одном воплощении настоящего изобретения углеродистое твердое вещество согласно стадии (a) состоит из технического углерода, включающего элементный состав от 90,0 до 99,7% C, от 0,1 до 0,6% H, от 0,01 до 0,8% S и от 0,2 до 3,5% O.

По меньшей мере одно неорганическое соединение предпочтительно представляет собой два или

более неорганических соединений. По меньшей мере одно неорганическое соединение может представлять собой минерал и/или соль, и предпочтительно представляет собой смесь минералов и/или солей. В одном воплощении настоящего изобретения по меньшей мере одно неорганическое соединение выбирают из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов, и их смесей. Например, по меньшей мере одно неорганическое соединение может содержать сульфид цинка, оксид цинка, диоксид кремния, силикаты, оксид алюминия или их смеси или состоять из них.

По меньшей мере одно неорганическое соединение может быть плохо растворимым в воде, предпочтительно очень плохо растворимым в воде и наиболее предпочтительно нерастворимым в воде. Применяют приведенные выше определения выражений "плохо растворимый в воде", "очень плохо растворимый в воде" и "нерастворимый в воде".

По меньшей мере одно неорганическое соединение предпочтительно представляет собой неорганическое соединение, выбираемое из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов, и их смесей, где по меньшей мере одно неорганическое соединение является по меньшей мере плохо растворимым в воде, более предпочтительно по меньшей мере очень плохо растворимым в воде и наиболее предпочтительно нерастворимым в воде.

Смесь может находиться в форме твердой смеси или суспензии. В одном воплощении смесь присутствует в виде суспензии, предпочтительно водной суспензии. В другом воплощении смесь присутствует в виде твердой смеси.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения смесь стадии (а) содержит углеродистое твердое вещество с молярной долей более 50% (например, от 50 до 99%), предпочтительно более 70% и более предпочтительно более 80% (например, от 80 до 95%), исходя из общего молярного количества смеси, и/или смесь стадии (а) включает по меньшей мере одно неорганическое соединение с молярной долей от 1 до 30%, предпочтительно от 5 до 20% от общего молярного количества смеси.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения смесь стадии (а) содержит углеродистое твердое вещество с молярной долей более 50% (например, от 50 до 99%), предпочтительно более 70% и более предпочтительно более 80% (например, от 80 до 95%), исходя из общего молярного количества смеси, и по меньшей мере одно неорганическое соединение с молярной долей от 1 до 30%, предпочтительно от 5 до 20% от общего молярного количества смеси.

В другом воплощении настоящего изобретения смесь стадии (а) содержит углеродистое твердое вещество в количестве более 50 мас.% (например, от 50 до 99%), предпочтительно более 70 мас.% и более предпочтительно более 80 мас.% (например, от 80 до 95%), исходя из общей массы смеси, и/или смесь стадии (а) включает по меньшей мере одно неорганическое соединение в количестве от 1 до 30 мас.%, предпочтительно от 5 до 20 мас.% от общей массы смеси.

В одном воплощении настоящего изобретения смесь стадии (а) содержит углеродистое твердое вещество в количестве от 70 до 99 мас.% и более предпочтительно от 80 до 98 мас.%, исходя из общей массы углеродистого твердого вещества и по меньшей мере одного неорганического соединения, и/или смесь стадии (а) включает по меньшей мере одно неорганическое соединение в количестве от 1 до 30 мас.%, предпочтительно от 2 до 20 мас.% от общей массы углеродистого твердого вещества и по меньшей мере одного неорганического соединения.

В одном воплощении настоящего изобретения смесь стадии (а) содержит углеродистое твердое вещество в количестве от 70 до 99 мас.% и более предпочтительно от 80 до 98 мас.%, исходя из общей массы углеродистого твердого вещества и по меньшей мере одного неорганического соединения, и по меньшей мере одно неорганическое соединение в количестве от 1 до 30 мас.%, предпочтительно от 2 до 20 мас.% от общей массы углеродистого твердого вещества и по меньшей мере одного неорганического соединения.

Массовое процентное содержание углеродистого твердого вещества в смеси стадии (а) и/или по меньшей мере одного неорганического соединения в смеси стадии (а) может быть определено в соответствии со стандартным методом ASTM D150615; Стандартные методы испытаний технического углерода на содержание золы".

В одном воплощении настоящего изобретения смесь стадии (а) получают пиролизом углеродистого материала. Предпочтительно смесь стадии (а) получают пиролизом отработанных шин или биомассы, предпочтительно отработанных шин. Таким образом, согласно предпочтительному воплощению смесь стадии (а) получают пиролизом отработанных шин. Согласно другому воплощению смесь стадии (а) получают пиролизом биомассы.

Согласно другому предпочтительному воплощению смесь стадии (а) получают при пиролизе отработанных шин, и она содержит углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение, где углеродистое твердое вещество включает технический углерод, а по меньшей мере одно неорганическое соединение представляет собой неорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов, и их смесей.

Согласно другому предпочтительному воплощению смесь стадии (а) получают при пиролизе отра-

ботанных шин, и она содержит углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение, где углеродистое твердое вещество включает технический углерод, а по меньшей мере одно неорганическое соединение представляет собой неорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов, и их смесей, и по меньшей мере одно неорганическое соединение является по меньшей мере плохо растворимым в воде, более предпочтительно по меньшей мере очень плохо растворимым в воде и более предпочтительно нерастворимым в воде.

Согласно другому предпочтительному воплощению смесь стадии (а) получают при пиролизе отработанных шин, и она включает углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение, причем углеродистое твердое вещество состоит из более чем 90% углерода (например, от 90 до 99,8%), а по меньшей мере одно неорганическое соединение представляет собой неорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов, и их смесей, и смесь включает углеродистое твердое вещество с молярной долей более 70% и по меньшей мере одно неорганическое соединение с молярной долей от 5 до 20%, исходя из общего молярного количества смеси.

Согласно другому предпочтительному воплощению смесь стадии (а) получают при пиролизе отработанных шин, и она включает углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение, причем углеродистое твердое вещество состоит из более чем 90% технического углерода (например, от 90 до 99,8%), и по меньшей мере одно неорганическое соединение представляет собой неорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов, и их смесей, где смесь включает углеродистое твердое вещество с молярной долей более 70% (например, от 70 до 95%) и по меньшей мере одно неорганическое соединение с молярной долей от 5 до 20%, исходя из общего молярного количества смеси.

Согласно другому предпочтительному воплощению смесь стадии (а) получают при пиролизе отработанных шин, и она содержит углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение, причем углеродистое твердое вещество состоит из более чем 90% углерода (например, от 90 до 99,8%), и по меньшей мере одно неорганическое соединение представляет собой неорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов, и их смесей, причем смесь включает углеродистое твердое вещество в количестве более 70 мас.% (например, от 70 до 95%) и по меньшей мере одно неорганическое соединение в количестве от 5 до 20 мас.% в расчете на общую массу смеси.

Согласно другому предпочтительному воплощению смесь стадии (а) получают при пиролизе отработанных шин, и она содержит углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение, причем углеродистое твердое вещество состоит из более чем 90% технического углерода (например, от 90 до 99,8%), и по меньшей мере одно неорганическое соединение представляет собой неорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов, и их смесей, причем смесь включает углеродистое твердое вещество в количестве более 70 мас.% (например, от 70 до 95%) и по меньшей мере одно неорганическое соединение в количестве от 5 до 20 мас.%, исходя из общей массы смеси.

Стадия (b).

На стадии (b) способа по настоящему изобретению предоставляют водную текучую среду, содержащую гидрид азота. "Гидрид азота" в контексте настоящего изобретения представляет собой химическое вещество, имеющее по меньшей мере одну связь азот-водород. Водная "текучая среда" в контексте настоящего изобретения представляет собой водную суспензию, эмульсию, раствор или дисперсию, предпочтительно водный раствор. "Водная" текучая среда в контексте настоящего изобретения представляет собой текучую среду на водной основе, которая предпочтительно состоит по меньшей мере на 50 мас.% (например, от 50 до 95 мас.%), более предпочтительно на 75 мас.% из воды, исходя из общей массы текучей среды.

Неожиданно было обнаружено, что использование водной текучей среды, содержащей гидрид азота, предоставляет преимущество для стабильности суспензии углеродистого исходного материала и технологических реагентов. Кроме того, неожиданно было обнаружено, что использование текучей среды, описанной в этом документе, приводит к улучшенному извлечению неорганических соединений из углеродистого исходного материала.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения текучая среда стадии (b) содержит гидрид азота, выбранный из группы, состоящей из аммиака, неорганических солей аммония, первичных или вторичных органических аминов и их аммониевых солей, и их смесей.

Предпочтительно текучая среда включает гидрид азота, выбранный из группы, состоящей из аммиака, гидроксида аммония, галогенидов аммония, гуанидина, производных гуанидина и их аммониевых солей, и их смесей. Более предпочтительно текучая среда включает гидрид(ы) азота, аммиак и/или гидроксид аммония и наиболее предпочтительно гидроксид аммония.

В одном воплощении водная текучая среда содержит гидрид азота в концентрации от 0,001 до

16,5 моль/л, предпочтительно от 0,05 до 5 моль/л и более предпочтительно от 0,09 до 0,9 моль/л. Например, водная текучая среда может содержать гидрид азота в концентрации от 0,05 до 0,25 моль/л.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения водную текучую среду стадии (b) обеспечивают в количестве от 2 до 200 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)), предпочтительно от 5 до 150 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)) и более предпочтительно от до 100 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)).

Согласно одному воплощению настоящего изобретения водную текучую среду стадии (b) обеспечивают в количестве от 2 до 200 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)), предпочтительно от 5 до 150 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)), и более предпочтительно от 10 до 100 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)), где водная текучая среда содержит гидрид азота в концентрации от 0,001 до 16,5 моль/л, предпочтительно от 0,05 до 5 моль/л и более предпочтительно от 0,09 до 0,9 моль/л.

Текучая среда стадии (b) может содержать одно или более веществ в дополнение к гидриду азота. Эти вещества могут быть адаптированы к природе неорганических соединений и/или к количеству неорганических соединений в смеси стадии (a).

Согласно одному воплощению настоящего изобретения текучая среда содержит одно или более веществ, выбранных из группы, состоящей из спиртов, окислителей, кислот, нитратов и карбонатов.

Например, текучая среда может содержать один или более спиртов. Подходящим спиртом является смешивающийся с водой спирт, такой как этанол.

Текучая среда также может содержать один или более окислителей. Подходящими окислителями являются, например, озон, йодаты, перманганаты, пероксиды или дихроматы.

Текучая среда также может содержать одну или более кислот. Подходящими кислотами являются, например, органические кислоты, такие как уксусная кислота и/или щавелевая кислота, или неорганические кислоты, такие как соляная кислота, серная кислота и/или фосфорная кислота. Однако в предпочтительном воплощении в текучую среду не добавляют кислоту.

Стадия (c).

На стадии (c) способа по настоящему изобретению предоставляют гидроксид щелочного металла и/или щелочной металл.

Предпочтительно на стадии (c) предоставляют гидроксид щелочного металла. Гидроксид щелочного металла может быть предоставлен в виде твердого вещества или в форме раствора или суспензии. Предпочтительно гидроксид щелочного металла находится в виде твердого вещества. В принципе, гидроксид щелочного металла может представлять собой любой известный гидроксид щелочного металла. Однако предпочтительно гидроксид щелочного металла выбран из группы, состоящей из LiOH, NaOH, KOH или их смеси, более предпочтительно из группы, состоящей из NaOH, KOH или их смеси. Наиболее предпочтительно в качестве гидроксида щелочного металла используют NaOH.

В другом воплощении на стадии (c) используют щелочной металл, предпочтительно натрий.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения гидроксид щелочного металла и/или щелочной металл на стадии (c) предоставляют в молярном отношении к неорганическим соединениям смеси стадии (a) от 0,25:1 до 2:1, предпочтительно от 0,5:1 до 1,5:1, более предпочтительно от 0,75:1 до 1,25:1 и наиболее предпочтительно от 0,95:1 до 1,05:1.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения гидроксид щелочного металла, предпочтительно NaOH, предоставляют на стадии (c) в молярном отношении к неорганическим соединениям смеси стадии (a) от 0,25:1 до 2:1, предпочтительно от 0,5:1 до 1,5:1, более предпочтительно от 0,75:1 до 1,25:1 и наиболее предпочтительно от 0,95:1 до 1,05:1.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения гидроксид щелочного металла, предпочтительно NaOH, предоставляют на стадии (c) в молярном отношении к силикатам, присутствующим в смеси стадии (a), от 0,25:1 до 2:1, предпочтительно от 0,5:1 до 1,5:1, более предпочтительно от 0,75:1 до 1,25:1 и наиболее предпочтительно от 0,95:1 до 1,05:1.

Согласно другому воплощению гидроксид щелочного металла, предпочтительно NaOH, предоставляют на стадии (c) в стехиометрическом количестве по отношению к неорганическим соединениям смеси согласно стадии (a). Согласно другому воплощению гидроксид щелочного металла, предпочтительно NaOH, предоставляют на стадии (c) в стехиометрическом количестве по отношению к силикатам, присутствующим в смеси согласно стадии (a).

Стадия (d).

На стадии (d) способа по изобретению приводят в контакт смесь стадии (a), водную текучую среду стадии (b) и гидроксид щелочного металла и/или щелочной металл стадии (c).

Что касается возможных и предпочтительных воплощений смеси согласно стадии (a), водной текучей среды согласно стадии (b) и гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла согласно стадии (c), сделана ссылка на пояснения в предыдущих разделах.

Предоставленные вещества можно привести в контакт на стадии (d) без активного перемешивания, например без использования устройства для перемешивания. Однако предоставленные вещества также можно перемешивать на стадии (d). В предпочтительном воплощении стадия (d) настоящего изобретения

включает перемешивание смеси стадии (а), текучей среды стадии (b) и гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла стадии (с).

Контакт предоставленных веществ можно осуществлять в любом порядке или одновременно. В одном воплощении смесь стадии (а) сначала вводят в контакт с водной текучей средой стадии (b), а затем с гидроксидом щелочного металла и/или щелочным металлом стадии (с). В другом воплощении водную текучую среду стадии (b) сначала приводят в контакт с гидроксидом щелочного металла и/или щелочным металлом стадии (с), а затем со смесью стадии (а). В одном воплощении смесь стадии (а) одновременно приводят в контакт с водной текучей средой стадии (b) и гидроксидом щелочного металла и/или щелочным металлом стадии (с).

Можно достичь преимущества, если сначала привести смесь стадии (а) в контакт с водной текучей средой стадии (b), а затем добавить гидроксид щелочного металла и/или щелочной металл стадии (с). Таким образом, согласно предпочтительному варианту осуществления стадии (d) сначала смесь стадии (а) приводят в контакт с водной текучей средой стадии (b), а затем с гидроксидом щелочного металла и/или щелочным металлом стадии (с). Согласно более предпочтительному воплощению стадии (d) сначала смесь стадии (а) смешивают с водной текучей средой стадии (b), а затем с гидроксидом щелочного металла и/или щелочным металлом стадии (с).

Предоставленные вещества можно приводить в контакт в одном или более реакторах. Например, предоставленные вещества можно смешивать в смесительном блоке. Также возможно смешивать вещества одно за другим в двух разных смесительных блоках. Соответствующие реакторы и устройства знакомы специалисту. Согласно одному воплощению настоящего изобретения смесь стадии (а) сначала смешивают с водной текучей средой стадии (b) в первом смесительном блоке с последующим смешиванием полученной композиции с гидроксидом щелочного металла и/или щелочным металлом стадии (с) во втором смесительном блоке.

Предпочтительно реактор (реакторы) снабжен перемешивающим устройством. Кроме того, реактор (реакторы) может быть оборудован одним или более насосными устройствами и/или устройствами для добавления твердых веществ. Такие реакторы и устройства знакомы специалисту.

Также возможно привести предоставленные материалы непосредственно в контакт в реакторе, который затем также можно использовать в условиях стадии (е). Он может представлять собой, например, реактор высокого давления или гидротермальный реактор.

Также может быть преимущественным нагревание композиции, полученной на стадии (d), для повышения однородности композиции, полученной на стадии (d), и/или растворимости добавленных твердых веществ. Следовательно, стадия (d) включает, согласно одному из воплощений, нагрев полученной композиции. Например, полученная композиция может быть нагрета до температуры от 25 до 100°C.

Стадия (е).

На стадии (е) способа по настоящему изобретению композицию, полученную на стадии (d), подвергают воздействию пониженной или повышенной температуры и/или пониженного или повышенного давления. Выражение "пониженный" или "повышенный" следует понимать как относящееся к температуре 20°C и/или давлению 1,013 бар (0,1МПа) в качестве контрольных точек.

Стадию (е) можно описать как процесс выщелачивания, т.е. тип твердо-жидкостной экстракции, при котором более растворимая фракция, т.е. неорганические соединения, полностью или частично удаляют из нерастворимой, проницаемой твердой фазы, в которой присутствует углеродистое твердое вещество. Для такого процесса могут быть указаны различные условия в зависимости от исходных материалов и реагентов, используемых для процесса.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения композицию на стадии (е) подвергают воздействию температуры от -35 до 400°C, предпочтительно от 25 до 300°C и более предпочтительно от 80 до 240°C, и/или композицию на стадии (е) подвергают воздействию давления от 100 Па до 20 МПа (от 0,001 до 200 бар), предпочтительно от 0,1 до 10 МПа (от 1 до 100 бар) и более предпочтительно от 0,5 до 5 МПа (от 5 до 50 бар), и/или рН композиции на стадии (е) регулируют до значения от 0 до 14, предпочтительно от 7 до 14 и более предпочтительно от 9 до 13.

Согласно другому воплощению настоящего изобретения композицию на стадии (е) подвергают воздействию температуры от -35 до 400°C, предпочтительно от 25 до 300°C и более предпочтительно от 80 до 240°C, и давления от 100 Па до 20 МПа (от 0,001 до 200 бар), предпочтительно от 0,1 до 10 МПа (от 1 до 100 бар) и более предпочтительно от 0,5 до 5 МПа (от 5 до 50 бар) и рН композиции на стадии (е) регулируют до значения от 0 до 14, предпочтительно от 7 до 14 и более предпочтительно от 9 до 13.

Согласно предпочтительному воплощению композицию, полученную на стадии (d), подвергают повышенной температуре и/или давлению. Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения композицию на стадии (е) подвергают воздействию температуры от 50 до 400°C и давления от 0,2 до 20 МПа (от 2 до 200 бар). Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения композицию на стадии (е) подвергают воздействию температуры от 80 до 400°C и давления от 0,5 до 20 МПа (от 2 до 200 бар).

Согласно предпочтительному воплощению настоящего изобретения композицию на стадии (е) под-

вергают воздействию температуры от 80 до 240°C и давления от 0,5 до 20 МПа (от 5 до 200 бар) и рН композиции регулируют до значения от 9 до 13.

Период времени для полной обработки композиции согласно стадии (е) может быть определен специалистом в данной области. Для этой цели можно использовать обычные количественные и качественные аналитические методы, такие как измерение проводимости, измерение рН, масс-спектрометрия, порошковая дифракция и т.д.

В одном воплощении стадию (е) выполняют в течение периода времени от 1 мин до 24 ч, предпочтительно от 5 мин до 10 ч и более предпочтительно от 15 мин до 2 ч.

Стадию (е) согласно изобретению также можно выполнять поэтапно. Это означает, что композицию, полученную на стадии (d), можно сначала подвергать воздействию первого условия температуры и/или давления, а затем второго условия другой температуры и/или давления. Понятно, что такой поэтапный процесс не ограничивается двумя стадиями, но может также включать три или более стадий. Неожиданно было обнаружено, что двух- или более стадийный процесс может улучшить экстракцию определенных неорганических соединений из обрабатываемой композиции. Например, аморфный диоксид кремния может быть извлечен из композиции на одной стадии, а кристаллический диоксид кремния - на другой стадии процесса.

В одном воплощении настоящего изобретения стадию (е) осуществляют поэтапно, по меньшей мере при двух различных условиях температуры, давления и/или рН, предпочтительно по меньшей мере при двух различных условиях температуры и давления.

В одном воплощении настоящего изобретения стадию (е) выполняют в две или более стадий, причем каждая стадия имеет различную температуру и/или давление. Например, стадия (е) может представлять собой двухстадийный процесс, в котором на первой стадии композицию, полученную на стадии (d), подвергают воздействию температуры от 100 до 200°C, предпочтительно от 160 до 180°C и давления от 1 кПа до 5 МПа (от 0,01 до 50 бар) (например, от 0,2 до 5 МПа (от 2 до 50 бар)), предпочтительно от 10 кПа до 1,5 МПа (от 0,1 до 15 бар) (например, от 0,2 до 1,5 МПа (от 2 до 15 бар)), за которым следует вторая стадия при температуре от 150 до 300°C, предпочтительно от 180 до 200°C и давлении от 1 кПа до 5 МПа (от 0,01 до 50 бар) (например, от 0,2 до 5 МПа (от 2 до 50 бар)), предпочтительно от 1 до 2 МПа (от 10 до 20 бар).

Также возможно добавлять дополнительное количество водной текучей среды стадии (b) и/или дополнительное количество гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла стадии (c) к композиции на стадии (е). Согласно одному воплощению стадия (е) включает добавление дополнительного количества водной текучей среды согласно стадии (b) и/или дополнительного количества гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла согласно стадии (c).

Также возможно удалять водную фазу перед добавлением дополнительного количества водной текучей среды согласно стадии (b) и/или дополнительного количества гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла согласно стадии (c). Согласно одному воплощению стадия (е) включает удаление водной фазы с последующим добавлением дополнительного количества водной текучей среды согласно стадии (b) и/или дополнительного количества гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла согласно стадии (c).

Стадию (е) можно осуществлять в реакторе, рассчитанном на температуру от -35 до 400°C и давление от 100 Па до 20 МПа (от 0,001 до 200 бар). Такие реакторы известны специалисту. Например, стадию (е) можно проводить в реакторе высокого давления или гидротермальном реакторе. Кроме того, стадию (е) можно проводить в реакторе периодического действия, в реакторе полупериодического действия или в проточном реакторе, предпочтительно в реакторе периодического действия или в реакторе полупериодического действия.

Стадия (f).

На стадии (f) способа согласно изобретению углеродистое твердое вещество отделяют от композиции, полученной на стадии (е).

Углеродистое твердое вещество можно отделять фильтрованием. Согласно предпочтительному воплощению стадия (f) включает фильтрацию углеродистого твердого вещества. В таком случае углеродистое твердое вещество получают в виде остатка и получают водный фильтрат.

Специалист в данной области техники выбирает подходящие средства фильтрации. Например, углеродистые твердые частицы можно отделить механической фильтрацией через фильтрующую мембрану. Подходящими фильтрующими мембранами являются, например, мембраны для микрофильтрации. В одном воплощении используют фильтрующую мембрану, которая имеет средний диаметр пор более 1 мкм, предпочтительно от 1 до 100 мкм, более предпочтительно от 1 до 50 мкм и наиболее предпочтительно от 1 до 20 мкм.

Неожиданно было обнаружено, что углеродистое твердое вещество, полученное на стадии (f), имеет такие же физические свойства или лишь немного другие физические свойства, чем углеродистое твердое вещество, присутствующее в смеси стадии (a). Следовательно, углеродистое твердое вещество, присутствующее в смеси стадии (a), может быть получено на стадии (f) в неизменном виде или только в слегка модифицированной форме.

Согласно одному воплощению углеродистое твердое вещество стадии (f) имеет такие же физические характеристики или лишь немного другие физические характеристики, чем углеродистое твердое вещество, присутствующее в смеси стадии (a). Согласно одному воплощению, углеродистое твердое вещество стадии (f), имеет такую же или лишь немного отличающуюся морфологию от углеродистого твердого вещества, присутствующего в смеси стадии (a). "Морфология" углеродистого твердого вещества в смысле настоящего изобретения относится к структуре и/или форме материала. Структура и/или форма материала могут быть определены, например, с помощью сканирующей электронной микроскопии (морфология), лазерной дифракции (размер частиц) или рамановской спектроскопии (структура).

Согласно одному воплощению настоящего изобретения углеродистое твердое вещество стадии (f) состоит по меньшей мере на 80% (например, от 80 до 99,8%), предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% (например, от 95 до 99,8%) из углерода, и предпочтительно технического углерода, и/или отделенное углеродистое твердое вещество стадии (f) присутствует с неорганическими соединениями в количестве менее 5,0 мас.% (например, от 0,01 до менее 5,0 мас.%), предпочтительно менее 2,0 мас.% и более предпочтительно менее 1,0 мас.%, исходя из общей массы отделенного углеродистого твердого вещества и неорганических соединений.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения углеродистое твердое вещество стадии (f) состоит по меньшей мере на 80% (например, от 80 до 99,8%), предпочтительно по меньшей мере 90%, более предпочтительно по меньшей мере, 95% (например, от 95 до 99,8%) из углерода.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения углеродистое твердое вещество стадии (f) состоит по меньшей мере на 80% (например, от 80 до 99,8%), предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% (например, от 95 до 99,8%) из углерода, и предпочтительно технического углерода, и присутствует вместе с неорганическими соединениями в количестве менее 5,0 мас.% (например, от 0,01 до менее 5,0 мас.%), предпочтительно менее 2,0 мас.%, а более предпочтительно менее 1,0 мас.%, исходя из общей массы отделенных углеродистого твердого вещества и неорганических соединений.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения углеродистое твердое вещество стадии (f) состоит по меньшей мере на 80% (например, от 80 до 99,8%), предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% (например, от 95 до 99,8%) из технического углерода.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения углеродистое твердое вещество стадии (f) состоит по меньшей мере на 80%, предпочтительно по меньшей мере на 90% (например, от 80 до 99,8%), более предпочтительно по меньшей мере на 95% (например, от 95 до 99,8%) из углерода, и предпочтительно технического углерода, и

присутствует вместе с неорганическими соединениями в количестве менее 5,0 мас.% (например, от 0,01 до менее 5,0 мас.%), предпочтительно менее 2,0 мас.%, а более предпочтительно менее 1,0 мас.%, исходя из общей массы отделенных углеродистого твердого вещества и неорганических соединений.

Согласно одному воплощению настоящего изобретения углеродистое твердое вещество стадии (f) состоит по меньшей мере на 80% (например, от 80 до 99,8%), предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% из углерода (например, от 95 до 99,8%), и предпочтительно технического углерода, и присутствует вместе с неорганическими соединениями в количестве менее 5,0 мас.% (например, от 0,01 до менее 5,0 мас.%), предпочтительно менее 2,0 мас.% и более предпочтительно менее 1,0 мас.%, исходя из общей массы отделенных углеродистого твердого вещества и неорганических соединений, где неорганические соединения выбраны из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов и их смесей.

Особенно предпочтительно углеродистое твердое вещество, отделенное на стадии (f), содержит технический углерод или состоит из технического углерода. Например, углеродистое твердое вещество может состоять по меньшей мере на 90%, предпочтительно по меньшей мере на 95% (например, от 95 до 99,8%) из технического углерода. Физические и химические свойства технического углерода известны специалисту. Например, первичные частицы технического углерода могут иметь диаметр от 1 до 600 нм, предпочтительно от 10 до 300 нм. Диаметр зерна первичных частиц можно измерить с помощью лазерной дифракции. Первичные частицы технического углерода могут объединяться с образованием агрегатов технического углерода, которые могут иметь диаметр от 80 до 800 нм. Эти агрегаты технического углерода, в свою очередь, могут образовывать сверхструктуры в виде агломератов технического углерода. Кроме того, технический углерод может иметь удельную поверхность от 5 до 1500 м²/г, предпочтительно от 15 до 600 м²/г, измеренную в соответствии с методом БЭТ. В одном воплощении настоящего изобретения углеродистое твердое вещество согласно стадии (f) состоит из технического углерода, имеющего элементный состав от 90,0 до 99,7% С, от 0,1 до 0,6% Н, от 0,01 до 0,8% S и от 0,2 до 3,5% О.

Возможные стадии способа.

В дополнение к стадиям (a)-(f), способ по настоящему изобретению может включать дополнительные стадии способа.

На стадии (f) настоящего изобретения после отделения углеродистого твердого вещества образуется водная фаза. Способ может включать дополнительные стадии обработки водной фазы. Таким образом,

можно получить и/или извлечь дополнительные сырьевые материалы. Обычно эта водная фаза, полученная на стадии (f), содержит по меньшей мере гидрид азота и/или продукты его реакции, гидроксидные соединения и неорганические соединения и/или их продукты реакции. В зависимости от того, какой состав выбран для водной текучей среды, водная фаза, полученная на стадии (f), может также содержать другие вещества. По экологическим и/или экономическим причинам может оказаться целесообразным отделить гидрид азота и/или его продукты реакции, гидроксидные соединения и неорганические соединения и/или их продукты реакции от полученной водной фазы.

Согласно одному воплощению способ дополнительно включает стадию (g) обработки и/или рециркуляции водной фазы, полученной на стадии (f).

Согласно одному воплощению стадия (g) включает следующие этапы:

g1) отделение гидрида азота согласно стадии (b) и/или его продуктов реакции, и/или

g2) отделение одного или более неорганических соединений согласно стадии (a) и/или продуктов их реакции, и/или

g3) извлечение технологической воды.

Согласно одному воплощению стадия (g) включает следующие этапы:

g1) отделение гидрида азота согласно стадии (b) и/или его продуктов реакции, и

g2) отделение одного или более неорганических соединений согласно стадии (a) и/или продуктов их реакции, и

g3) извлечение технологической воды.

Согласно одному воплощению стадия (g) включает следующие этапы:

g1) отделение гидрида азота согласно стадии (b) и/или его продуктов реакции, и

g2) отделение одного или более неорганических соединений согласно стадии (a) и/или продуктов их реакции от композиции, полученной на этапе (g1), и

g3) извлечение технологической воды из композиции, полученной на этапе (g2).

Согласно одному воплощению стадия (g) включает следующие этапы:

g1) отделение гидрида азота и/или его продуктов реакции, а именно, одной или более аммониевых солей, и

g2) отделение одного или более неорганических соединений согласно стадии (a) и/или продуктов их реакции, а именно одного или более силикатов натрия от композиции, полученной на этапе (g1), и

g3) извлечение технологической воды из композиции, полученной на этапе (g2).

Этапы (g1), (g2) и/или (g3) можно осуществлять с помощью технических приемов и устройств, известных специалисту.

Применение

Другим аспектом настоящего изобретения является применение гидрида азота в качестве диспергирующего агента для получения и/или стабилизации водной суспензии, включающей углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение.

Термин "получение и/или стабилизация водной суспензии" в значении настоящего изобретения означает, что может быть образована смесь твердой и жидкой фаз, в которой твердая фаза может быть смешана с диспергирующей средой без осаждения, образования более крупных агрегатов и/или оседания.

Неожиданно было обнаружено, что гидрид азота можно использовать для стабилизации водной дисперсии или суспензии, которая содержит смесь, содержащую углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение.

Предпочтительные воплощения водной текучей среды и смеси, содержащей твердое углеродистое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение, описаны выше в описании стадии (a) и стадии (b) способа по настоящему изобретению.

В одном воплощении гидрид азота используют в качестве диспергирующего агента для образования и/или стабилизации водной суспензии, содержащей углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение, где углеродистое твердое вещество представляет собой по меньшей мере на 90% технический углерод (например, от 90 до 99,5%), и по меньшей мере одно неорганическое соединение относится к множеству неорганических соединений, выбранных из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов и их смесей.

В одном воплощении гидрид азота используют в качестве диспергирующего агента для получения и/или стабилизации водной суспензии, содержащей углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение, где углеродистое твердое вещество представляет собой по меньшей мере на 90% технический углерод (например, от 90 до 99,5%), где по меньшей мере одно неорганическое соединение относится к множеству неорганических соединений, выбранных из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов и их смесей, и гидрид азота выбран из группы, состоящей из аммиака, неорганических аммониевых солей, первичных или вторичных органических аминов и их аммониевых солей, и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из аммиака, гидроксида аммония, галогенидов аммония, гуанидина, произ-

водных гуанидина и их аммониевых солей, и их смесей, более предпочтительно один гидрид азота представляет собой аммиак и/или гидроксид аммония и наиболее предпочтительно гидроксид аммония.

Другие воплощения

В предпочтительном воплощении способ обработки и/или очистки углеродистых твердых веществ по изобретению включает стадии:

а) предоставление смеси, содержащей углеродистое твердое вещество, предпочтительно технический углерод, и по меньшей мере одно неорганическое соединение, где смесь включает углеродистое твердое вещество в количестве от 70 до 99 мас.% и более предпочтительно от 80 до 98 мас.%, исходя из общей массы углеродистого твердого вещества и по меньшей мере одного неорганического соединения, и включает по меньшей мере одно неорганическое соединение в количестве от 1 до 30 мас.%, предпочтительно от 2 до 20 мас.%, исходя из общей массы углеродистого твердого вещества и по меньшей мере одного неорганического соединения;

b) предоставление водной текучей среды, содержащей гидрид азота;

c) предоставление гидроксида щелочного металла, предпочтительно NaOH;

d) приведение в контакт смеси стадии (а), текучей среды стадии (b) и гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла стадии (с);

e) воздействие на композицию, полученную на стадии (d) повышенной температуры в интервале от 80 до 240°C и повышенного давления в интервале от 0,5 до 5 МПа (от 5 до 50 бар);

f) отделение углеродистого твердого вещества от композиции, полученной на этапе (e), где углеродистое твердое вещество, полученное на стадии (f), состоит по меньшей мере на 80%, предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% (например, от 95 до 99,5%) из углерода, и предпочтительно технического углерода, и присутствует вместе с неорганическими соединениями в количестве менее 5,0 мас.% (например, от 0,01 до 5 мас.%), предпочтительно менее 2,0 мас.% и более предпочтительно менее 1,0 мас.%, исходя из общей массы отделенных углеродистого твердого вещества и неорганических соединений.

Другими аспектами и воплощениями настоящего изобретения являются следующие.

[1] Способ обработки и/или очистки углеродистых твердых веществ, включающий стадии:

а) предоставление смеси, содержащей углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение;

b) предоставление водной текучей среды, содержащей гидрид азота;

c) предоставление гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла;

d) приведение в контакт смеси стадии (а), текучей среды стадии (b) и гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла стадии (с);

e) воздействие на композицию, полученную на стадии (d), пониженной или повышенной температуры и/или пониженного или повышенного давления;

f) отделение углеродистого твердого вещества от композиции, полученной на стадии (e).

[2] Способ согласно абзацу [1], в котором смесь стадии (а) включает углеродистое твердое вещество в количестве более 50 мас.%, предпочтительно более 70 мас.% и более предпочтительно более 80 мас.%, исходя из общей массы смеси, и/или смесь стадии (а) включает по меньшей мере одно неорганическое соединение в количестве от 1 до 30 мас.%, предпочтительно от 5 до 20 мас.%, исходя из общей массы смеси.

[3] Способ согласно абзацу [1] или [2], в котором смесь стадии (а) представляет собой твердую смесь и/или смесь стадии (а) получают пиролизом углеродистого материала, предпочтительно отработанных шин или биомассы.

[4] Способ согласно любому из предшествующих абзацев [1]-[3], где углеродистое твердое вещество состоит по меньшей мере на 80%, предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% углерода, и предпочтительно технического углерода, и/или по меньшей мере одно неорганическое соединение представляет собой по меньшей мере один минерал и/или соль, предпочтительно выбираемую из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов и их смесей.

[5] Способ согласно любому из предшествующих абзацев [1]-[4], в котором текучая среда стадии (b) включает гидрид азота, выбираемый из группы, состоящей из аммиака, неорганических аммониевых солей, первичных или вторичных органических аминов и их аммониевых солей и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из аммиака, гидроксида аммония, галогенидов аммония, гуанидина, производных гуанидина и их аммониевых солей и их смесей, более предпочтительно гидрид азота представляет собой аммиак и/или гидроксид аммония и наиболее предпочтительно гидроксид аммония, и/или текучая среда стадии (b) дополнительно содержит одно или более веществ, выбираемых из группы, состоящей из спиртов, окислителей, кислот, нитратов и карбонатов.

[6] Способ согласно любому из предшествующих абзацев [1]-[5], в котором гидроксид щелочного металла и/или щелочной металл стадии (с) представляют в молярном отношении к неорганическим соединениям смеси стадии (а) от 0,25:1 до 2:1, предпочтительно от 0,5:1 до 1,5:1, более предпочтительно от 0,75:1 до 1,25:1 и наиболее предпочтительно от 0,95:1 до 1,05:1, и/или текучую среду

на стадии (b) предоставляют в количестве от 2 до 200 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)), предпочтительно от 5 до 150 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)) и более предпочтительно от 10 до 100 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)).

[7] Способ согласно любому из предшествующих абзацев [1]-[6], в котором композицию на стадии (e) подвергают воздействию температуры от -35 до 400°C, предпочтительно от 25 до 300°C и более предпочтительно от 80 до 240°C, и/или композицию на стадии (e) подвергают воздействию давления от 0,1 кПа до 20 МПа (от 0,001 до 200 бар), предпочтительно от 0,1 до 10 МПа (от 1 до 100 бар) и более предпочтительно от 0,5 до 5 МПа (от 5 до 50 бар), и/или pH композиции на стадии (e) доводят до значения от 0 до 14, предпочтительно от 7 до 14 и более предпочтительно от 9 до 13.

[8] Способ согласно любому из предшествующих абзацев [1]-[7], в котором стадию (e) проводят поэтапно, по меньшей мере при двух различных условиях температуры, давления и/или pH, предпочтительно по меньшей мере при двух различных условиях температуры и давления, и/или стадия (f) включает фильтрацию углеродистого твердого вещества.

[9] Способ согласно любому из предшествующих абзацев [1]-[8], в котором углеродистое твердое вещество стадии (f) состоит по меньшей мере на 80%, предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% из углерода, и предпочтительно технического углерода, и/или отделенное углеродистое твердое вещество стадии (f) присутствует вместе с неорганическими соединениями в количестве по меньшей мере 5,0 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 2,0 мас.% и более предпочтительно по меньшей мере 1,0 мас.%, исходя из общей массы отделенного углеродистого твердого вещества и неорганических соединений.

[10] Применение гидрида азота в качестве диспергирующего агента для получения и/или стабилизации водной суспензии, включающей углеродистое твердое вещество и по меньшей мере одно неорганическое соединение.

Примеры

Настоящее изобретение дополнительно описано следующими примерами.

	Пример 1	Пример 2
Количество смеси согласно стадии (a) (извлеченный технический углерод)	1 г	60 г
Количество текучей среды согласно стадии (b) (водный раствор NH ₄ OH)	50 мл	2,5 л
Концентрация текучей среды (NH ₄ OH моль/л)	0,09 моль/л	0,1 моль/л
Гидроксид щелочного металла согласно стадии (c)	0,135 г NaOH	12 г NaOH
Давление	0,82 МПа (8,2 бар)	1,12 МПа (11,2 бар)
Температура (T _{max})	160°C	180°C
Время выдержки T _{max}	30 мин	30 мин

Смесь согласно стадии (a) представляла собой смесь, полученную пиролизом отработанных шин.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ очистки углеродистых твердых веществ, включающий стадии:
 - предоставление смеси, содержащей углеродистое твердое вещество и два или более неорганических соединений, где углеродистое твердое вещество включает технический углерод;
 - предоставление водной текучей среды, содержащей гидрид азота;
 - предоставление гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла;
 - приведение в контакт смеси стадии (a), текучей среды стадии (b) и гидроксида щелочного металла и/или щелочного металла стадии (c);
 - воздействие на композицию, полученную на стадии (d), повышенной температуры и повышенного давления по отношению к температуре 20°C и давлению 1,013 бар (0,1 МПа) в качестве контрольных точек;
 - отделение углеродистого твердого вещества от композиции, полученной на стадии (e).
- Способ по п.1, в котором смесь стадии (a) включает углеродистое твердое вещество в количестве более 50 мас.%, предпочтительно более 70 мас.% и более предпочтительно более 80 мас.%, исходя из общей массы смеси, и/или смесь стадии (a) включает два или более неорганических соединений в количестве от 1 до 30 мас.%, предпочтительно от 5 до 20 мас.%, исходя из общей массы смеси.
- Способ по п.1 или 2, в котором смесь стадии (a) представляет собой твердую смесь и/или смесь стадии (a) получают пиролизом углеродистого материала, предпочтительно отработанных шин или биомассы.
- Способ по любому из предшествующих пп.1-3, в котором углеродистое твердое вещество состо-

ит по меньшей мере на 80%, предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% из углерода, и предпочтительно технического углерода, и/или два или более неорганических соединений выбирают из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов и их смесей.

5. Способ по любому из предшествующих пп.1-4, в котором

текучая среда стадии (b) включает гидрид азота, выбираемый из группы, состоящей из аммиака, неорганических аммониевых солей, первичных или вторичных органических аминов и их аммониевых солей и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из аммиака, гидроксида аммония, галогенидов аммония, гуанидина, производных гуанидина и их аммониевых солей, и их смесей, более предпочтительно гидрид азота представляет собой аммиак и/или гидроксид аммония, и наиболее предпочтительно гидроксид аммония, и/или

текучая среда стадии (b) дополнительно содержит одно или более веществ, выбираемых из группы, состоящей из спиртов, окислителей, кислот, нитратов и карбонатов.

6. Способ по любому из предшествующих пп.1-5, в котором

гидроксид щелочного металла и/или щелочной металл стадии (c) предоставляют в молярном отношении к неорганическим соединениям смеси стадии (a) от 0,25:1 до 2:1, предпочтительно от 0,5:1 до 1,5:1, более предпочтительно от 0,75:1 до 1,25:1 и наиболее предпочтительно от 0,95:1 до 1,05:1 и/или

текущую среду на стадии (b) предоставляют в количестве от 2 до 200 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)), предпочтительно от 5 до 150 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)) и более предпочтительно от 10 до 100 л (текучая среда)/1 кг (смесь стадии (a)).

7. Способ по любому из предшествующих пп.1-6, в котором

композицию на стадии (e) подвергают воздействию температуры от 25 до 300°C и более предпочтительно от 80 до 240°C, и/или

композицию на стадии (e) подвергают воздействию давления от 0,1 до 10 МПа (от 1 до 100 бар) и более предпочтительно от 0,5 до 5 МПа (от 5 до 50 бар), и/или

pH композиции на стадии (e) доводят до значения от 7 до 14 и более предпочтительно от 9 до 13.

8. Способ по любому из предшествующих пп.1-7, в котором стадию (e) проводят поэтапно, по меньшей мере при двух различных условиях температуры, давления и/или pH, предпочтительно по меньшей мере при двух различных условиях температуры и давления.

9. Способ по любому из предшествующих пп.1-8, в котором

углеродистое твердое вещество стадии (f) состоит по меньшей мере на 80%, предпочтительно по меньшей мере на 90%, более предпочтительно по меньшей мере на 95% из углерода, предпочтительно технического углерода, и/или

отделенное углеродистое твердое вещество стадии (f) присутствует вместе с неорганическими соединениями в количестве от 0,001 до 5,0 мас.%, предпочтительно от 0,001 до 2,0 мас.% и более предпочтительно от 0,001 до 1,0 мас.%, исходя из общей массы отделенного углеродистого твердого вещества и неорганических соединений.

10. Способ по любому из предшествующих пп.1-9, дополнительно включающий стадию (g) очистки и/или обработки водной фазы, полученной на стадии (f), включающую следующие этапы:

g1) отделение гидрида азота согласно стадии (b) и/или его продуктов реакции, и/или

g2) отделение одного или более неорганических соединений согласно стадии (a) и/или продуктов их реакции, и/или

g3) извлечение технологической воды.

11. Способ по любому из предшествующих пп.1-10, в котором два или более неорганических соединений стадии (a) включают два или более неорганических соединений, которые по меньшей мере плохо растворимы в воде, предпочтительно очень плохо растворимы в воде и наиболее предпочтительно нерастворимы в воде.

12. Способ по любому из предшествующих пп.1-11, в котором водная текущая среда стадии (b) имеет концентрацию гидрида азота от 0,001 до 16,5 моль/л, предпочтительно от 0,05 до 5 моль/л и более предпочтительно от 0,09 до 0,9 моль/л.

13. Способ по п.10, в котором

этап (g1) включает отделение одной или более солей аммония, и

этап (g2) включает отделение одного или более силикатов натрия от композиции, полученной на этапе (g1), и

этап (g3) включает извлечение технологической воды из композиции, полученной на этапе (g2).

14. Способ по любому из предшествующих пп.1-13, в котором

углеродистое твердое вещество стадии (a) состоит из от 90 до 99,8%, предпочтительно от 95 до 99,8% углерода, предпочтительно технического углерода;

два или более неорганических соединений стадии (a) включают два или более неорганических соединений, выбираемых из группы, состоящей из одного или более сульфидов металлов, одного или более оксидов металлов, одного или более силикатов и их смесей;

водная текущая среда стадии (b) включает гидрид азота, выбираемый из группы, состоящей из ам-

миака, гидроксида аммония, галогенидов аммония, гуанидина, производных гуанидина и их аммониевых солей, и их смесей, предпочтительно состоящей из аммиака, гидроксида аммония и их смесей;

на стадии (с) предоставляют гидроксид щелочного металла, предпочтительно выбранный из NaOH, KOH и их смеси;

на стадии (d) смешивают смесь стадии (а), текучую среду стадии (b) и гидроксид щелочного металла стадии (с);

на стадии (е) композицию, полученную на стадии (d), подвергают воздействию повышенной температуры и повышенного давления, предпочтительно температуры от 80 до 240°C и давления от 0,2 до 10 МПа (от 2 до 100 бар); и

на стадии (f) отделяют углеродистое твердое вещество, которое состоит из от 90 до 99,8%, предпочтительно от 95 до 99,8% углерода, предпочтительно технического углерода.

15. Способ по п.1, в котором композицию на стадии (е) подвергают воздействию температуры от 50 до 400°C и давления от 0,2 до 20 МПа (от 2 до 200 бар).

