

URZĄD PATENTOWY



CO16 1/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 20610.

Kl. 12-i, 1.

120, 1/14

George François Jaubert
(Paryż, Francja).**Sposób bezpośredniego otrzymywania pod ciśnieniem wodoru i kwaśnego krzemianu sodowego oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.**

Zgłoszono 28 marca 1933 r.

Udzielono 15 października 1934 r.

Pierwszeństwo: 29 marca 1932 r. dla zastrz. I; 29 października 1932 r. dla zastrz. 2 i 9—11; 14 grudnia 1932 r. dla zastrz. 3—7 i 12 (Francja).

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób bezpośredniego otrzymywania pod ciśnieniem wodoru i kwaśnego krzemianu sodowego oraz odpowiednie urządzenie.

Proponowano już otrzymywać wodór przez działanie gorącego roztworu ługu żrącego na krzem lub stopy, bogate w krzem. Temperatura ługu powinna być dostatecznie wysoka (około 100°C), aby umożliwić zapoczątkowanie reakcji, ponieważ krzem sproszkowany, dodawany do zimnego roztworu alkaliów, t. j. do roztworu, wykazującego temperaturę zwykłą, nie wywołuje reakcji.

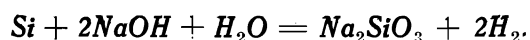
Aby więc rozpocząć reakcję, roztwór wodorotlenku sodowego trzeba ogrzać albo zużytkować ciepło rozpuszczania się stałego wodorotlenku sodowego, by w ten sposób otrzymać roztwór gorący, w którym po dodaniu krzemu sproszkowanego będzie się wywiązywał wodór, a także będzie powstawał roztwór obojętnego krzemianu sodowego Na_2SiO_3 .

W patencie francuskim Nr 698706 opisano prowadzenie tej reakcji pod ciśnieniem zapomocą kapsułki rozpuszczalnej, zawierającej krzem; kapsułkę tę rozpuszcza się lub rozdrabnia w gorącym roztworze wodorotlenku sodowego, uprzednio

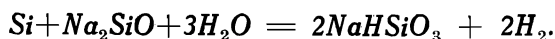
przygotowanym, dając robotnikowi w ten sposób czas na zamknięcie aparatu jeszcze przed rozpoczęciem wydzielania się gazu. Obecnie stwierdzono, że jeśli zmieszać na zimno krzem sproszkowany oraz suchy, handlowy wodorotlenek sodu (najlepiej w proszku, w łuskach, w pastylkach lub w postaci cylindrycznej względnie grubo sproszkowanej) z zimną wodą, nawet o temperaturze 0°, to następuje reakcja nadzwyczaj energiczna. Reakcja nie wymaga mieszania odczynników dla doprowadzenia jej do końca, gdyż rozpoczyna się w ciągu kilku minut i zachodzi z szybkością praktycznie momentalną tak, iż zostaje zakończona w ciągu kilku sekund.

Jak już zaznaczono, reakcja rozpoczyna się sama nawet na zimno i ma przebieg wybuchowy bez potrzeby mieszania mieszaniny, przyczem w tych warunkach reakcja trwa aż do całkowitej przemiany krzemu na kwaśny krzemian sodowy.

Reakcja zachodzi w dwóch fazach: w pierwszej powstaje obojętny krzemian sodowy Na_2SiO_3 z jednoczesnym uwolnieniem pewnej objętości wodoru w myśl równania:



W drugiej fazie krzemian obojętny działa na nadmiar krzemu i przekształca się na krzemian kwaśny $NaHSiO_3$ (który się nieco hydrolizuje, zwalniając krzem), wywiązując ponownie objętość wodoru, równą poprzedniej:



W ten sposób, w porównaniu ze znanymi procesami, z tej samej ilości wodorotlenku sodowego, wprowadzonego do reakcji, otrzymuje się podwójną objętość wodoru, dzięki czemu osiąga się znaczną oszczędność na kosztach wytwarzania wodoru tą metodą.

Krzywa (fig. 6) wykazuje, że dwie fazy OA i AB wywiązywania gazu dają równe objętości OY i YY' wodoru, przyczem druga faza wywiązywania trwa w ciągu czasu XX', stanowiącego podwójną ilość czasu fazy pierwotnej OX.

Trzy odczynniki: krzem, wodorotlenek sodowy i wodę wprowadza się w zetknięcie ze sobą bezpośrednie i całkowite, np. w butli, stanowiącej generator, i od początku reakcji w ilościach takich, żeby reakcja prawie wybuchowa mogła zajść w kierunku opisanym, t. j. żeby doprowadziła do wytworzenia kwaśnego krzemianu sodowego i podwójnej objętości wodoru pod ciśnieniem.

Poniżej podano przykład postępowania z zastosowaniem aparatu, opisanego w patencie Nr 698706 i uwidocznionego na fig. 1.

Aparat jest butlą o pojemności 25 litrów, zaopatrzoną w mocne zamknięcie, przyczem całość wytrzymuje ciśnienie hydrauliczne do 250 — 300 kg.

Bezpośrednio do butli wprowadza się:

handlowego wodorotlenku sodowego (łuski)	950 g
krzemu sproszkowanego (krzemu 96%)	600 g
wody zimnej	4000 g.

Następnie butlę mocno się zatyka. Jeśli uprzednio postarano się o zmieszanie zgrubszą na sucho wodorotlenku sodowego z krzemem, to reakcja rozpoczyna się pod koniec okresu trzech lub pięciu minut, zależnie od temperatury użytej zimnej wody, a następnie po upływie niecałej minuty zostaje zakończona całkowicie. Istotnie, manometr, umieszczony na butli, wskazuje ciśnienie 125 — 150 atm, przyczem w butli powstaje i zbiera się 1000 litrów wodoru (mierzonego w stanie wilgotnym w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 760 mm).

Jak widać, reakcja ta jest bardzo gwałtowna. Szybkość reakcji można zmniejszyć

kilkoma sposobami, bądź nie mieszając na sucho produktów wyjściowych, bądźto, stosując większą ilość zimnej wody, bądź też, biorąc odczynniki w grubszych ziarnach lub nawet w dużych kawałkach, bądź, wreszcie, chłodząc aparat z zewnątrz i t. d.

W każdym razie, wodór, otrzymywany w tych warunkach i odciągany natychmiast, porywa pewną ilość pary wodnej, co stanowi niedogodność mietylko wskutek tego, że woda jest porywana z wodorem, lecz także wskutek tego, że obecność pary wodnej w wodorze znacznie podnosi temperaturę tego gazu i nie pozwala na natychmiastowe użytkowanie go bez obniżenia temperatury.

Ponieważ objętość butli o ciśnieniu próbnem 300 kg do gazu sprężonego, fabrykowanych w przemyśle, jest ograniczona do kilkuset litrów i należy pozostawić w butli ponadto wolne miejsce do pomieszczenia wywiązyującego się wodoru, więc produkcja takiego aparatu jest ograniczona do małej objętości gazu, a poza tem jest nieciągła.

Sposób według wynalazku, usuwający pierwszą z tych niedogodności, polega na tem, że wodą o temperaturze otoczenia lub nawet wodą zimną działa się na przygotowaną na zimno mieszaninę krzemu sproszkowanego i suchego wodorotlenku sodowego w proszku, w łuskach, w pastylkach lub w innej postaci. W ten sposób zapewnia się żywy przebieg reakcji, która rozpoczyna się już po kilku minutach i przebiega gwałtownie w temperaturze bardzo podniesionej. Następnie, odciąga się wodę lub roztwór wodny, znajdujący się w dolnej części naczynia lub strefy, w której zachodzi reakcja. Roztwór zawiera prawie całą ilość ciepła, wywiązanego podczas reakcji, dzięki czemu otrzymuje się wodór suchy o niskiej temperaturze; można go użyć bądź natychmiast, bądź też zamagazynować bezpośrednio pod wszelkiem żądanem ciśnieniem w butlach lub zbiornikach, ewentualnie przenośnych, umożliwiając w ten sposób produkcję wodoru gazowego na miejscu zu-

życia do wszelkich celów żądanych. Odciągnięty roztwór ciepły poddaje się krystalizacji, ewentualnie po przesączeniu i stężeniu, w celu otrzymania kwaśnego krzemianu sodowego w postaci białego proszku krystalicznego.

Aby zapobiec drugiej niedogodności, proces można uczynić półciągłym albo ciągłym, działając na początku procesu zaledwie częścią odczynników, ściśle wystarczającą do zapoczątkowania reakcji, t. j. do osiągnięcia wewnątrz generatora temperatury żądanej. Aparat, wprawiony w działanie, zasila się świeżemi odczynnikiemi w taki sposób, by wywiązywanie wodoru uczynić ciągłym: powstający gaz sprężony odciąga się w miarę jego powstawania, w aparacie zaś pozostaje zamagazynowana zaledwie mała ilość gazu, ponieważ jest on natychmiast przeprowadzany pod ciśnieniem do butli typu handlowego.

Na rysunkach, uwidoczniających przykład urządzenia do wytwarzania wodoru pod ciśnieniem: fig. 1 przedstawia widok butli, w której można wykonywać reakcję; fig. 1a — widok boczny urządzenia przenośnego do natychmiastowego wywiązywania wodoru; fig. 2 — widok z tyłu butli według fig. 1; fig. 3 — w podziałce zwiększonej przekrój szczegółu aparatu i służy do wyjaśnienia, jak się odbywa odprowadzanie cieczy zużytych; fig. 4 — widok schematyczny zespołu urządzenia, umożliwiającego proces półciągły, a nawet ciągły; fig. 5 stanowi przekrój pionowy, również schematyczny, kosza, przeznaczonego do umieszczania wewnątrz butli, używanej w urządzeniu według fig. 4; fig. 6 przedstawia krzywą, charakteryzującą dwie fazy wywiązywania gazu, dające równe ilości wodoru, przyczem druga faza wymaga dwa razy tyle czasu, co pierwsza; fig. 7 — stanowi schemat odmiany urządzenia według fig. 5, mianowicie, inną postać wykonania urządzenia do pośredniego odprowadzania ługu sodowego.

W urządzeniu według fig. 1a — 3 na wózku, platformie lub innym urządzeniu dowolnego typu 1 umieszczone są butle reakcyjne 2 w liczbie dowolnej (dwie w podanym przykładzie). Każda z tych butli posiada kadłub cylindryczny 3 (fig. 3) o odporności odpowiedniej, zaopatrzony w kołnierz 4 z przylegającą doń pokrywą 5, której szczelność jest zapewniona uszczelką 6, podobną do opisanej w patencie francuskim Nr 701573. Przez pokrywkę 5 i uszczelkę 6 przechodzi nawylot króciec 7 o odpowiednio małej średnicy, w którym zapomocą uszczelki 8 osadzony jest przewód dopływowy 9 do cieczy, zaopatrzony w odpowiednią zatyczkę.

W kadłubie cylindrycznym 3 umieszczony jest zbiornik, np. kosz 10, przeznaczony do krzemu i wodorotlenku sodowego lub innego materiału reakcyjnego, zawartego najlepiej w koszach piętrowych, oznaczonych schematycznie liczbami 11, 12, 13; kosz dolny, spoczywający na dnie 14 zbiornika 10, posiada otwory bardzo małe, umożliwiające utrzymywanie w nim krzemu sproszkowanego i sproszkowanego wodorotlenku sodowego, podczas gdy kosze górne 12 zawierają jedynie krzem granulowany i wskutek tego mogą posiadać większe otwory.

Dno 14 zbiornika dolnego 10 jest odpowiednio pochyłe, jak to uwidoczniło na fig. 3, a w części najniższej tego zbiornika znajduje się koniec dolny przewodu wypustowego 15, przeprowadzonego przez ścianę kadłuba 3 za pośrednictwem wkrętki odejmowalnej 16, zaopatrzonej w zawór 17 do usuwania cieczy o wysokiej temperaturze.

Wkrętka wylotowa 18 do gazów, zaopatrzona w odpowiedni korek, jest połączona przewodem 19 z oczyszczalnikiem lub grupą odpowiednich oczyszczalników 20, połączonych z kolei przewodem 21 z rozdzielaczem 22 dowolnego typu.

Zóraw obrotowy z ramieniem 23, ułatwiający ładowanie oraz posługiwanie się

narządami, zamykającymi butle 2, jest umieszczony na platformie wózka 1. Działanie aparatu jest następujące.

W koszu 11 umieszcza się mieszaninę krzemu sproszkowanego i handlowego wodorotlenku sodowego, np. w łuskach, natomiast kosze górne 12 załadowuje się krzemem granulowanym i tak załadowane kosze wprowadza się do zbiornika dolnego 10, umieszczając w jego części dolnej kosz 11, zawierający mieszaninę krzemu i wodorotlenku sodowego.

Przewód wypustowy 15 osadza się na miejscu właściwym, ewentualnie przed umieszczeniem w zbiorniku 10 koszy 11, 12, następnie pokrywkę 5 kładzie się na miejsce, zapewniając jej szczelność przez docieszczenie uszczelki 6.

Wreszcie, przewodem 9 wprowadza się od razu całkowitą ilość wody, potrzebną do reakcji, i przewód zamyka się szybko.

Dla wytworzenia np. 10 m³ wodoru do butli wprowadza się:

handlowego wodorotlenku sodowego w łuskach	9,5 kg
krzemu sproszkowanego 96 %	6,— „
wody zimnej	40 litrów.

Reakcja rozpoczyna się po upływie 3—5 minut od chwili wprowadzenia wody, zależnie od temperatury tej wody, a w ciągu niespełna minuty po rozpoczęciu kończy się całkowicie. Istotnie, manometr, umieszczony na butli, wskazuje ciśnienie 125 — 150 atm, a w butli znajduje się 10,000 litrów wodoru.

Temperatura wewnątrz butli 2, mierzona w mieszaninie zapomocą pyrometru, podnosi się do 225 — 250°C. Następnie otwiera się ostrożnie zawór 17, przez który uchodzi nazewnątrz butli ciecz o wysokiej temperaturze, zawarta w części dolnej butli i wypierana ciśnieniem gazu, znajdującego się ponad tą cieczą. Wypierając tę ciecz, usuwa się z nią również większość

ciepła, wytworzonego podczas reakcji. Istotnie, przyjmując, że aparat — generator daje 10000 litrów wodoru z każdego ładunku, można stwierdzić, że woda albo czynnik, wprowadzone do zbiornika 10, ważą 50 kg, a ponieważ ich ciepło właściwe jest zbliżone do 1, więc ilość całkowita ciepła, w nich zawartego, wynosi 50 jednostek. 10 m³ wytworzonego wodoru waży zaledwie około 900 g przy cieple właściwym 3,4. Stąd wynika, że jeśli ciecz zawiera 50 jednostek ciepła, to gaz zawiera ich tylko 3, wskutek czego, odciągając ciecz, odprowadza się z aparatu prawie całą ilość ciepła, a skuteczniejszy to opróżnianie na gorąco, zaworem 18 można usunąć gaz, praktycznie biorąc, zimny lub w każdym razie bardzo oziębiony i niezawierający pary wodnej.

Zanieczyszczenia, zawarte w wytworzonym wodorze, usuwa się w oczyszczalniku 20 przed przeprowadzeniem tego wodoru przez rozdzielacz 22 do miejsca jego zużycia albo do butli, w które gaz zbiera się już pod ciśnieniem zwiększonym.

Po opróżnieniu butli 2 z gazu, w niej zawartego, usuwa się pokrywę 5, w celu ponownego załadowania koszu 11, 12 w zbiorniku 10, a sam kadłub 3 butli można również ewentualnie przechylić zapomocą żorawia 23, w celu oczyszczenia i sprawdzenia.

Zastosowanie opisanego urządzenia pozwala osiągać całkowite wywiązanie wodoru w czasie bardzo krótkim, prawie momentalnie, przy jednoczesnym magazynowaniu wodoru suchego i, praktycznie biorąc, zimnego, ponieważ prawie wszystko ciepło reakcyjne zostaje odprowadzone wraz z cieczą.

Ważna zaleta wynalazku polega na tem, że, dzięki wysokiej temperaturze, w jakiej zachodzi reakcja, umożliwia on wytwarzanie kwaśnego krzemianu sodowego NaHSiO_3 zamiast znanego krzemianu obojętnego.

Wytwarzanie kwaśnego krzemianu so-

dowego wymaga zaledwie połowy ilości wodorotlenku alkalicznego, potrzebnej do wytworzenia krzemianu obojętnego, co, w porównaniu ze znanymi procesami, powoduje zaoszczędzenie połowy wodorotlenku sodowego, przyczem otrzymuje się produkt bezpośrednio zdalny do użytku zamiast odpadu, jakim był krzemian obojętny.

Reakcję można zwolnić, nie mieszając produktów reakcji, albo też, stosując odczynniki w postaci ziarn grubszych, a nawet w dużych kawałkach, albo wreszcie, oziębiając aparat z zewnątrz.

Stosując urządzenie według fig. 4 do 7, można osiągnąć wytwarzanie wodoru półciągle, a nawet całkowicie ciągle.

W butli stalowej, np. o pojemności 100 litrów i wypróbowanej na ciśnienie 300 kg, typu butli 2 (fig. 1 do 3), umieszcza się kosz metalowy 24 (fig. 5), zajmujący większą część objętości butli; kosz ten jest podzielony na swej wysokości przedziurawionymi przegrodami poprzecznymi 25, zastosowanymi w liczbie dowolnej.

W przedziale dolnym umieszcza się mieszaninę 36 wodorotlenku sodowego, np. w łuskach, i krzemu sproszkowanego albo stopu krzemowego. Ta mieszanina 36 stanowi ładunek początkowy.

Należy zaznaczyć, że dla wywołania reakcji według wynalazku trzeba użyć na 1 część czystego krzemu około 1½ części handlowego wodorotlenku sodowego 90 — 95 %.

Proporcje te należy zachować w celu przygotowania ładunku 36, na każdej zaś z przegród górnych 25 umieszcza się dziesięć, a nawet dwudziesto-krotną lub większą ilość krzemu, nie dodając doń jednak wodorotlenku, potrzebnego do reakcji.

Przy wskazanej pojemności butli ładunek początkowy składa się z 5 kg krzemu sproszkowanego i 7,5 kg wodorotlenku sodowego w łuskach; do tego dodaje się ostatecznie 25 litrów wody zimnej.

Butla reakcyjna 2, oprócz przewodu wy-

pustowego 5 do wody i króćca 18, odprowadzającego wodór, posiada także przewód 26, kończący się w końcu górnym butli i będący przewodem odpływowym pompy 27 typu dowolnego, której przewód ssawczy 28 sięga do kadzi lub zbiornika 29, zawierającego ług sodowy i zaopatrzonego w wodomierz 30 z odpowiednią podziałką 31.

Przewód odpływowy 26 pompy ma wyłot wewnątrz butli 2, najlepiej ponad talerzami bełkotkowymi 32 (fig. 5).

W celu wprawienia w działanie urządzenia, po załadowaniu kosza 24, zamyka się butlę 2 i dodaje wody do ładunku początkowego 36 w sposób, wyjaśniony na fig. 1, 1a — 3. Po upływie bardzo krótkiego czasu trwania reakcji w przedziale dolnym powstaje wodór i para wodna, ciśnienie podnosi się do około 100 kg/cm^2 i można uważać, że w przedziale 36 reakcja została zakończona.

W tej chwili wprawia się w działanie pompę 27, która dostarcza do butli 2 ług sodowy, spadający na talerze bełkotkowe 32.

Ten ług alkaliczny (np. 20 — 25% ług sodowy) w zetknięciu z wodorem (zawierającym parę wodną o temperaturze 225°), odciganym przez zawór 18 i bełkocącym w przeciwnym kierunku z ługiem alkalicznym, dostarczonym zapomocą pompy, osiąga bardzo szybko temperaturę, potrzebną do reakcji z krzemem w kawałkach, znajdującym się w przedziałach, umieszczonych ponad przedziałem, zawierającym ładunek początkowy.

W tych warunkach wytwarzanie wodoru pod ciśnieniem odbywa się tak długo, jak długo pompa dostarcza ługu żrącego i jak długo przedziały, umieszczone nad sobą, zawierają jeszcze krzem, mogący wchodzić w reakcję.

Dotychczas we wszystkich procesach otrzymywania wodoru zapomocą krzemu i wodorotlenku sodowego zwykle dodawano stopniowo krzem w proszku, przeprowa-

dając całą ilość wodorotlenku do roztworu i umieszczając go uprzednio w generatorze.

Sposób według wynalazku i opisanego przykładu polega na postępowaniu wręcz odwrotnem, w tem znaczeniu, że całą ilość krzemu w kawałkach umieszcza się w generatorze, do którego dostarcza się powoli i stopniowo roztworu wodorotlenku sodowego, mającego reagować z krzemem.

Słowem, w kolumnie, napełnionej krzemem w kawałkach, stosuje się metodyczne krążenie aż do całkowitego wyczerpania roztworu wodorotlenku sodowego o odpowiednim stężeniu i wysokiej temperaturze. Mianowicie, roztwór wodorotlenku uchodzi od dołu, całkowicie przekształcony na kwaśny krzemian sodowy, podczas gdy u góry kolumny odciąga się wodór pod ciśnieniem.

Oczywiście, w ciągu całego czasu trwania reakcji odciąga się bez przerwy (lub z przerwami) zaworem spustowym 17 ciecz zużyta, która, o ile ładunek krzemu jest dość duży, a krążenie cieczy istotnie skuteczne, t. j. dostatecznie powolne, zawiera wyłącznie kwaśny krzemian sodowy NaHSiO_3 .

Gdyby w opisanym przykładzie gorący roztwór krzemianu, uchodzący z aparatu przez zawór 17, nie był całkowicie przemieniony w kwaśny krzemian sodowy, a więc jeżeli kolumna krzemowa, przez którą przepływa roztwór, ma niedostateczną długość albo krążenie cieczy jest zbyt szybkie, ten roztwór gorący można przeprowadzić do drugiego lub do większej liczby generatorów, zawierających świeży ładunek krzemu, w których ciecz wyczerpuje się ostatecznie.

Zapoczątkowanie reakcji w aparacie można uskutecznić innymi środkami, niż zapomocą ładunku początkowego, którego stosowanie wymaga użycia krzemu drobno sproszkowanego, można więc np. ogrzewać wodorotlenek sodowy w samym aparacie (lub nazewnątrz) zapomocą opornika elektrycznego, wężownicy parowej, przez ogrze-

wanie bezpośrednie lub zapomocą wszelkiego innego środka odpowiedniego.

Można również odzyskiwać nie tylko ciepło zawarte w wodorze, opuszczającym aparat, lecz także ciepło zawarte w roztworze krzemianu, przyczem odzyskiwanie to może służyć do ogrzewania do żądanej temperatury zimnego roztworu wodorotlenku sodowego, przeznaczonego do zabiegu końcowego.

Ze względu na gwałtowność reakcji i na wysoką temperaturę, w jakiej odbywa się reakcja początkowa, a więc temperaturę, która w razie przypadkowo niedostatecznej ilości wody może osiągnąć temperatury żaru, zaleca się wykonywać proces nie w samym generatorze, lecz w koszu, zbudowanym z pewnego rodzaju szczelnego płaszcza metalowego z blachy, którego ściany nie stykają się bezpośrednio ze ścianami generatora, lecz między ścianami temi pozostaje warstwa gazu, służąca za izolację cieplną. Przewidując niedokładne ustawienie pionowe generatora, kosz ten można zaopatrzyć w listwy z materiału izolacyjnego, odpornego na działanie ciepła (porcelany, azbestu i t. d.), utrzymujące kosz generatora w jego położeniu środkowym w odpowiednim oddaleniu od ścian.

Proces półciągły jest umożliwiony dzięki załadunkowi generatora pewną ilością krzemu, znacznie większą od ilości, odpowiadającej ilości wodorotlenku, wprowadzanego początkowo do aparatu, oraz dzięki zasilaniu aparatu wodorotlenkiem sodowym przez wtryskiwanie go pod ciśnieniem dopóty, aż ilość ługu będzie równoważna ilości krzemu, wprowadzonego do generatora.

Proces można uczynić ciągłym, umieszczając na pokrywie generatora rozdzielacz, np. w postaci skrzyni 33 i zaworów 34, 35, pozwalających na odnawianie perjodycznie ładunku krzemu.

W tych warunkach aparat jest zasilany bez przerwy świeżymi odczynnikami, a pro-

dukty zużyte usuwa się regularnie przez zawór wypustowy 17, wobec czego aparat pracuje bez przerwy, dostarczając stale wodoru we wszelkiej żądanej ilości i pod każdym ciśnieniem żądanym. W tych warunkach ponad ładunkiem początkowym znajduje się tylko ruszt, a reszta przedziałów jest zniesiona.

Aby ułatwić manipulację wodorotlenkiem sodowym i uniknąć jego zetknięcia z pompą odprowadzającą, wodorotlenek sodowy najlepiej jest umieścić w zbiorniku 37 (fig. 7), który w tym przypadku najlepiej jest ustawić ponad zbiornikiem pośrednim 38, posiadającym ściany dostatecznie wytrzymałe i połączonym z drugiej strony z butlą 2 przewodem 39. Zawory lub kurki 40 i 41 służą do przerywania połączenia zbiornika 38 ze zbiornikiem 37, bądź też z butlą 2.

Na końcu przeciwniegiem zbiornik 38 można połączyć kurkami lub zaworami 42, 43 z przewodem odpływowym 44 pompy 45, zasysającej ze zbiornika 46, zawierającego np. olej mineralny. Zawór 43 reguluje połączenie zbiornika 38 ze zbiornikiem 46 przez przewód zwrotny 47.

Widać więc, że takie urządzenie umożliwia zapomocą pompy 45 regulowanie odpływu, pod odpowiednim ciśnieniem, roztworu wodorotlenku sodowego, spływającego, dzięki swemu ciężarowi, ze zbiornika 37 do zbiornika 38 bez jakiegokolwiek zetknięcia tej pompy z wodorotlenkiem, jedynie pod ciśnieniem oleju, przeprowadzanego do zbiornika 38.

Zalety wynalazku są następujące.

Przy danej wielkości generatora, bez potrzeby jego otwierania, co stanowi zwykle zabieg stosunkowo długi, można wytwarzać ilość wodoru znacznie większą niż sposobem, opisanym w związku z fig. 1, 1^a do 3, przy którym zespół trzech odczynników (ług sodowy, krzem i woda) reaguje jednocześnie i całkowicie, stykając się ze sobą w całości od początku zabiegu, i przy każdym

odnawianiu ładunku traci się objętość wodoru, odpowiadającą objętości generatora.

Aparat pracuje w sposób półciągły ze względu na odnawianie ładunku krzemu, wprowadzanego do aparatu, ponieważ generator opróżnia się z zużytych cieczy, odpowiednio do ilości cieczy świeżej, dostarczanej zapomocą pompy.

Proces można również uczynić ciągłym, stosując zasilanie aparatu krzemem podczas działania aparatu.

Wodór, odciągany przez zawór 18, uchodzi z aparatu znacznie zimniejszy i suchszy, ponieważ oddaje swoje ciepło i parę wodną, którą jest obciążony, zimnemu ługowi sodowemu, spływającemu po talerzach bełkotkowych, umieszczonych w części górnej generatora.

Reakcję można bardzo ściśle regulować tak, że wodór może się wytwarzać jedynie proporcjonalnie do ilości wodorotlenku sodowego, wprowadzonego w reakcję z krzemem, przyczem ilość tego wodorotlenku zależy od działania pompy; jeśli działanie to jest szybkie lub powolne, to wywiązywanie wodoru jest również gwałtowne lub powolne.

W ten sposób można osiągnąć produkcję, prawie dokładnie odpowiadającą ilości gazu odprowadzanego, dzięki czemu osiąga się korzystne stałe ciśnienie, co znowu ma duże znaczenie przy zasilaniu rampy, na której ustawione są liczne butle handlowe, przeznaczone do napełnienia wodorem.

Ponieważ wszelkie zachodzące reakcje odbywają się, jak już zaznaczono na fig. 1 do 3, w koszu, izolowanym cieplnie od ścian generatora, więc stal, z jakiej zbudowany jest generator, w żadnym momencie nie jest narażona na uszkodzenie przez działanie ciepła w wysokiej temperaturze, mogącej wystąpić przypadkowo podczas reakcji.

Możność stosowania żelazo-krzemu w dużych kawałkach, bez konieczności proszkowania tego bardzo twardego stopu, pozwala oczywiście osiągnąć znaczną oszczędność.

Zasadnicza korzyść wynika z wyzyskiwania wodorotlenku sodowego aż do wytworzenia krzemianu kwaśnego, zdolnego do bielenia, przyczem przy tym samym nakładzie alkaliów otrzymuje się podwójną ilość wodoru w porównaniu ze znanym procesem, nieprzekraczającym wytwarzania krzemianu obojętnego Na_2SiO_3 . Poza tem zastosowanie urządzeń według wynalazku nie wymaga:

1. mechanicznego mieszania odczynników;

2. stosowania aparatu z rozdzielaniem wewnętrznym, w celu zapewnienia stopniowego rozprowadzenia żelazo-krzemu sproszkowanego;

3. stosowania krzemu w proszku, gdyż sposób według wynalazku zastępuje go produktem w kawałkach, dosięgających wielkości pięści.

Procesy, stosowane dotychczas, odpowiadają zaledwie pierwszej części krzywej (fig. 6), t. j. dochodzą tylko do wytworzenia krzemianu obojętnego Na_2SiO_3 , ponieważ reakcja ta jest mocno egzotermiczna; natomiast sposób według wynalazku odpowiada również i drugiej części krzywej, gdyż dochodzi do wytworzenia kwaśnego krzemianu $NaHSiO_3$, przyczem ta ostatnia część reakcji pod ciśnieniem zwykłym może się odbywać jedynie przy zastosowaniu ogrzewania z zewnątrz.

W przeciwieństwie do tego, zgodnie ze sposobem według wynalazku, zapobiegającym stracie ciepła, wywiązanego w pierwszej części reakcji (przez uniemożliwienie parowania wody), ma się do rozporządzenia dostateczną ilość ciepła ześrodkowanego, zatrzymanego w produktach procesu (krzemianie obojętnym), aby móc drugą część reakcji doprowadzić aż do końca.

Nowym efektem technicznym jest tutaj możliwość; zupełnie nieprzewidziana, usuwania pod ciśnieniem 150 — 200 atm cieczy pozostałościowych, zawierających dość duże ilości błota, bez wpływu na szczelność

kurków. Należy zaznaczyć, istotnie, że przy stosowaniu stopów krzemowych, zawierających 20 — 30% materiałów obojętnych, osiąga się znaczną korzyść, ponieważ cena jednostki krzemu w stopie jest tem niższa, im niższa jest jego zawartość w stopie. Otóż w stopach, zawierających 60 — 80% krzemu i 20 — 40% żelaza krzem kosztuje najmniej. Z możliwości stosowania stopów o słabej zawartości krzemu, bez żadnej przeszkody w odciąganiu zużytych cieczy, zawierających tak duże ilości błota, wynika znaczna korzyść stosowania tego procesu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób bezpośredniego otrzymywania pod ciśnieniem wodoru i kwaśnego krzemianu sodowego, znamieny tem, że mieszaninę krzemu sproszkowanego i suchego wodorotlenku sodowego w proszku, w łuskach, w pastylkach lub innej postaci, przygotowaną na zimno, poddaje się działaniu wody o zwykłej temperaturze, wywołując już po kilku minutach gwałtowną reakcję egzotermiczną, poczem wodny roztwór o wysokiej temperaturze odciąga się z dolnej części lub strefy urządzenia, w którym odbywa się reakcja, w celu otrzymania suchego wodoru o niskiej temperaturze oraz wytworzenia kwaśnego krzemianu sodowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że krzem albo stop krzemowy w nadmiarze wprowadza się kolejno w reakcję najpierw z gorącym roztworem wodorotlenku sodowego, w celu wytworzenia gorącego roztworu obojętnego krzemianu sodowego Na_2SiO_3 i wodoru, a następnie — z otrzymanym gorącym roztworem obojętnego krzemianu, w celu przemiany go na kwaśny krzemian sodowy $NaHSiO_3$ z nowem wywiązaniem wodoru w ilości równej wywiązanej poprzednio, przyczem wodór, otrzymany w obydwóch fazach procesu, zbiera się (najlepiej) pod ciśnieniem.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, zna-

mienny tem, że co najmniej jeden z odczynników, potrzebnych do otrzymywania wodoru, wprowadza się dopiero po zapoczątkowaniu reakcji oraz w miarę wywiązania wodoru, w celu nadania temu wywiązaniu się ciągłości połowicznej lub całkowitej oraz umożliwienia regulowania szybkości reakcji.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że reakcję wodorotlenku sodowego na krzem zapoczątkowuje się, działając drobną ilością krzemu, najlepiej sproszkowanego, na odpowiednią ilość wodorotlenku sodowego w obecności wody, a następnie, po osiągnięciu temperatury żądanej, do strefy reakcji wtryskuje się ług sodowy pod odpowiednim ciśnieniem.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że większą część krzemu, używanego do reakcji, stosuje się w kawałkach, wsypywanych bezładnie do strefy reakcyjnej.

6. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że krzem wprowadza się do strefy reakcyjnej w miarę zapotrzebowania zapomocą sita, zaopatrzonego w odpowiednie kurki, przyczem ług sodowy do tej strefy dostarcza się pod żądanem ciśnieniem zapomocą odpowiedniej pompy, dzięki czemu, odpowiednio do potrzeby, można regulować szybkość reakcji i ciśnienie wodoru otrzymywanego.

7. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że temperaturę, potrzebną do zapoczątkowania reakcji, osiąga się przez doprowadzenie ciepła z zewnątrz przez ogrzewanie strefy reakcyjnej opornikiem elektrycznym, węzownicą parową, bądź też przez wprowadzanie do tej strefy ługu sodowego o temperaturze odpowiedniej.

8. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że pozostałość ciekłą z procesu wytwarzania wodoru sący się, ewentualnie stęża, a następnie poddaje krystalizacji, w celu otrzymania kwaśnego krzemianu sodowego w postaci białego proszku.

9. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że jest zaopatrzone w jedną grupę butli (2) lub jedną butlę o mocnych ściankach, umieszczoną na odpowiednim wózku (1) i posiadającą szczelne i wytrzymałe zamknięcie (4, 5, 6), a wewnątrz butli w zbiorniki (11, 12, 13), odpowiednio podziurawione, przeznaczone do pomieszczenia substancji lub mieszanin substancji, mających wejść w zetknięcie z wodą, przyczem do usuwania wody, która służy do reakcji, przeznaczona jest rura (15).

10. Urządzenie według zastrz. 9, znamienne tem, że zbiornik wewnętrzny butli o ścianach wytrzymałych mieści w swej części dolnej kosz (11), zawierający suchą mieszaninę krzemu sproszkowanego i wodorotlenku sodowego, przyczem ponad koszem (11) umieszczone są kosze (12, 13), zawierające krzem granulowany lub w kawałkach.

11. Urządzenie według zastrz. 1, znamienne tem, że każda z butli zamknięta jest

pokrywą ruchomą 5, zaopatrzoną w szczelny korek (6), przez który przechodzi nawylot rura środkowa (7) o mniejszej średnicy, zaopatrzona również w odpowiedni korek (8, 9), przyczem rura ta umożliwia ładowanie butli w dwóch zabiegach, najpierw za pomocą kosza, zawierającego ciała stałe i sproszkowane, poczem następuje zamknięcie generatora przed wprowadzeniem do tej butli przez otwór o małych rozmiarach wody, potrzebnej do reakcji.

12. Urządzenie według zastrz. 9 — 11, znamienne tem, że produkty, mające reagować ze sobą, są umieszczone w koszu lub zbiorniku wewnętrznym, w którym odbywa się reakcja, przyczem między koszem a ścianką komory reakcyjnej istnieje odpowiedni luz, zapobiegający przegrzewaniu się ścianki i ułatwiający usuwanie produktów zużytych.

George François Jaubert.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

