

Warszawa, 19 listopada 1938 r.

URZĄD PATENTOWY

A 21 d 2 102



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27325.

Kl. 53 c, 6/02.

Naamlooze Vennootschap Industriele Maatschappij
v. h. Noury & van der Lande
(Deventer, Niderlandy).

Sposób traktowania mąki i produktów podobnych związkami chlorowco-azotowymi.

Zgłoszono 23 listopada 1935 r.

Udzielono 30 września 1938 r.

Pierwszeństwo: 4 grudnia 1934 r. dla zastrz. 1—3, 5, 7 i 8; 13 maja 1935 r. dla zastrz. 4 i 6 (Niemcy).

Wiadomo, że do uszlachetniania mąki i innych produktów mlewnych stosuje się chlorowco - aminy, a mianowicie chlorek lub dwuchlorek aminowy względnie mieszaninę tych związków, ewentualnie w połączeniu z trójdłorkiem azotu. Zastosowanie trójdłorku azotu do bielenia mąki jest również nienowe. Poza tym stosuje się wspomniane związki chlorowco - azotowe również do wyjaławiania wody oraz wyjaławiania i bielenia zbóż, owoców, roztworów cukrowych i podobnych.

Do wszystkich tych celów wytwarza się związki chlorowco - azotowe na drodze czysto chemicznej. Stosowanie tak otrzy-

manyh związków jest niedogodne z tego względu, że dawkowanie ich jest nadzwyczaj utrudnione, wymaga bowiem skomplikowanych i bardzo drogich urządzeń, nie zawsze poza tym dobrze działających.

Dawkowanie to winno być bardzo ścisłe, gdyż związki chlorowco - azotowe, bardzo czynne chemicznie, zastosowane w nadmiarze ujemnie wpływają na produkt. Tak np. przy traktowaniu mąki trójdłorkiem azotu zauważono, że przekroczenie właściwej dawki tylko o kilka dziesiątych grama na 100 kg mąki odbija się niekorzystnie zarówno na barwie, jak i wartości mąki wypiekowej.

Względy te stały na przeszkodzie stosowaniu wspomnianych związków w szerokim zakresie.

Zauważono, że dawkowanie można przeprowadzać bardzo prosto i zupełnie ściśle przez elektrolityczne wytwarzanie wspomnianych związków i natychmiastowe traktowanie nimi produktów spożywczych. Okazało się bowiem nadspodziewanie, że wytwarzanie elektrolityczne tych związków odbywa się bardzo prosto, przy czym przy wytwarzaniu np. tróchlorku azotu można regulować z matematyczną prawie ścisłością ilość wytwarzanego związku w jednostce czasu przez zmianę natężenia prądu przy zachowaniu innych warunków bez zmian. Zamiast złożonej aparatury do dawkowania przy niniejszym sposobie wystarcza zwykły opornik regulacyjny, który umożliwia nadzwyczaj dokładne dozowanie wytwarzanych ilości. Ponadto nowy ten sposób jest tak prosty do przeprowadzenia, że zastosowanie związków chlorowco - azotowych do różnych celów w małych przedsiębiorstwach, dla których dotychczas używana złożona aparatura była za droga i za trudna do obsługi, staje się obecnie umożliwione.

Wreszcie przy nowym tym sposobie odpada również stosowanie chloru sprężone-

go w butlach; poza tym sposób według wynalazku daje możliwość natychmiastowego wstrzymywania procesu wytwarzania związków chlorowco - azotowych przez wyłączenie prądu, przez co unika się gromadzenia łatwo wybuchowego tróchlorku azotu. Daje się to łatwo uskutecznić przez zastosowanie urządzenia elektrycznego, które przy każdej przeszkodzie w działaniu całości urządzenia zatrzymuje elektrolizę, a po usunięciu przeszkody ponownie wznowia ją samoczynnie.

Jest rzeczą zrozumiałą, że skład elektrolitu należy dostosować do tego, jaki związek chlorowco - azotowy lub jaką ich mieszaninę zamierza się wytwarzać. Najkorzystniej jest wytwarzać związki chlorowco - azotowe przez elektrolizę roztworów zawierających salmiak.

Stwierdzono, że tróchlorok azotu daje się najlepiej wytworzyć z zakwaszonego roztworu salmiaku. Do zakwaszenia można użyć kwasu solnego. Szereg doświadczeń ze wzrastającymi ilościami kwasu solnego dał następujące wyniki:

400 cm³ elektrolitu zawierały we wszystkich przypadkach 110 gramów salmiaku; natężenie i napięcie prądu były podczas wszystkich doświadczeń jednakowe. Na godzinę wytworzono:

bez dodatku kwasu solnego

z 6 cm ³ kwasu solnego	
o ciężarze właściwym	1,19
z 16 cm ³ " "	1,19
z 66 cm ³ " "	1,19
z 116 cm ³ " "	1,19

0,055 g tróchlorku azotu

(na 400 cm ³ elektrolitu)	0,42	"
(„ 400 cm ³ „)	0,53	"
(„ 400 cm ³ „)	0,84	"
(„ 400 cm ³ „)	1,62	"

Ilość kwasu, użyta na cząsteczkę gramową salmiaku, może wahać się w szerokich granicach. Na przykład, zarówno z 1/10, jak i z 2 równoważnikami gramowymi kwasu na cząsteczkę gramową salmiaku otrzymuje się wyniki dobre. W ogólności jednak

większe ilości kwasu powiększają wydajność.

Stwierdzono następnie, że podczas przebiegu procesu elektrolizy stopień kwasowości roztworu zmniejsza się. Z tego powodu w celu osiągnięcia dobrych wyników,

zwłaszcza przy dłuższym trwaniu procesu elektrolizy, jest rzeczą korzystną dodawanie od razu większej ilości kwasu; np. zgodnie z powyższą tabelą można rozpocząć elektrolizę w obecności przynajmniej 116 cm³ kwasu solnego o ciężarze właściwym 1,19 na 400 cm³ elektrolitu. Następnie należy w zależności od potrzeby dodawać świeżego kwasu. Ponieważ stopień kwasowości zbliża się do pewnej wartości granicznej, lecz nie do „0”, można więc zacząć elektrolizę przy nadmiarze kwasu i nie dodawać go w czasie pracy lub dodawać rzadko.

Do zakwaszania roztworu chlorku amonowego można stosować różne kwasy, np. kwas solny, siarkowy, fosforowy i podobne. Zaleca się jednak stosowanie kwasu solnego, gdyż w tym przypadku również jon chloru, związany z jonem wodoru, bierze udział w reakcji elektrolitycznej.

Zamiast salmiaku i kwasu solnego mogą być stosowane również i inne materiały wyjściowe, np. siarczan amonu i kwas solny lub amoniak i kwas solny w takim stosunku, aby po wytworzeniu chlorku amonowego pozostał nadmiar kwasu solnego. Do zobojętniania amoniaku można również użyć mieszanin np. kwasu solnego i kwasu siarkowego. Głównym warunkiem jest tylko to, aby zarówno jony amonowe, jak i chlorowe znajdowały się w dostatecznej liczbie w elektrolicie i elektrolit wykazywał odpowiedni stopień kwasowości.

Gdy elektrolizę przeprowadza się w ten sposób, że wytworzony trójtłorek azotu ciągle jest usuwany z roztworu, np. przez przedmuchiwanie powietrza bardzo rozrzedzonego lub innego gazu, przez obniżanie ciśnienia ponad elektrolitem lub za pomocą obydwóch tych zabiegów, to można zapobiec wydzielaniu się trójtłorku azotu w stanie ciekłym i usunąć w ten sposób niebezpieczeństwo wybuchowego rozkładu trójtłorku azotu.

Stwierdzono, że z roztworu chlorku amonowego bez żadnych dodatków wydziela

się głównie trójtłorek azotu i chlorki aminowe. Po dodaniu kwasu do roztworu chlorku amonowego zmniejsza się szybko ilość tworzących się chlorków aminowych $NHCl_2$ i NH_2Cl , a wzrasta ilość trójtłorku azotu. Natomiast ilość tworzącego się trójtłorku azotu spada praktycznie biorąc do zera, jeżeli do roztworu chlorku amonowego, który zależnie od stopnia czystości użytej wody wykazuje $p_H = 4,5$ do 6, doda się zasady nawet w małej ilości. Produktami reakcji w tych warunkach będą tylko chlorki aminowe NH_2Cl i $NHCl_2$. Z elektrolitu, składającego się np. z 250 g chlorku amonowego, 1 000 cm³ wody i 1¼ grama bezwodnej sody oraz wykazującego $p_H = 7,5$, wytwarza się obok chlorku aminowego nieco trójtłorku azotu, natomiast po podwojeniu ilości sody, gdy p_H wzrośnie do 7,7, trójtłorek azotu nie tworzy się zupełnie. Z drugiej znów strony nie należy dodawać zbyt wiele zasad, gdyż jak wykazały doświadczenia, przy wysokim p_H ilość wytwarzanych związków chlorowco - azotowych na jednostkę zużytego prądu jest zbyt mała. Osiąga się najlepsze wyniki, gdy p_H jest zawarte w granicach 7,5 — 9,0.

Zamiast sody można dodać do roztworu innego związku dającego odczyn zasadowy, np. amoniaku. Dobre wyniki daje elektrolit składający się z 50 gramów chlorku amonowego, 1 000 cm³ wody i 5 cm³ amoniaku o ciężarze właściwym 0,91. Stosowano z dobrym rezultatem wodorotlenki potasowców, węglany zasadowe, fosforany zasadowe i borany zasadowe. Jest rzeczą zrozumiałą, że należy znaleźć na drodze doświadczalnej, jaki skład ilościowy danych związków i w jakich warunkach (przy jakim stężeniu elektrolitu, natężeniu prądu, temperaturze i t. d.) daje najlepsze wyniki.

Przez dodanie odpowiednich materiałów można utrzymać stopień kwasowości elektrolitu w określonych granicach.

Chlorki aminowe wykazują stosunkowo nieznaczną lotność, tak iż nie dają się one, jak trójtlenek azotu, usunąć przez przepuszczanie przez elektrolit powietrza lub innego gazu lub też przez zmniejszenie ciśnienia. Z tego powodu do traktowania ciał sposobem według wynalazku najlepiej jest stosować elektrolizowane ciecze zawierające chlorki aminowe.

Na podstawie dokonanych badań można wytwarzać związki chlorowco - azotowe za pomocą elektrolizy elektrolitu przepływającego lub znajdującego się w stanie spokoju. W pierwszym przypadku, który wchodzi w rachubę głównie przy wytwarzaniu trudno lotnych chlorków azotowych, można elektrolit w pewnym miejscu wprowadzić do komory, a w innym miejscu wprowadzać elektrolit już wzbogacony w chlorek azotowy i używać go do traktowania produktów spożywczych.

Gdy się zamierza użyć mieszaniny związków chlorowco - aminowych, to wytwarza się ją bezpośrednio o odpowiednim składzie przez regulowanie stężenia jonów wodorowych, albo też oddzielnie wytwarza się poszczególne związki i następnie miesza się je ze sobą.

Wytwarzanie związków chlorowco - azotowych może być przeprowadzane w komorach elektrolizacyjnych różnego kształtu. Bardzo dobre wyniki osiągnięto w wysokich, a stosunkowo wąskich komorach, w których grubość warstwy cieczy jest duża. Jako elektrody stosuje się celowo pręty grafitowe, gęsto rozmieszczone, przy czym katoda może być owinięta sznurem azbestowym, ażeby zapobiec na tej elektrodzie zjawiskom redukcyjnym, obniżającym wydajność procesu elektrolizy. Inne środki mogą być również z korzyścią stosowane w celu zmniejszenia redukcji katodowej. Zamiast prętów grafitowych mogą być stosowane elektrody platynowe lub z magnetytu (Fe_3O_4), jak również różne typy elektrod węglowych. Zastosowanie błon

jest niepotrzebne, natomiast korzystnie jest utrzymywać elektrolit w ruchu podczas elektrolizy, np. przez mieszanie, przeprowadzanie powietrza lub w inny sposób.

Traktowanie materiałów związkami chlorowco - azotowymi, wytworzonymi według sposobu niniejszego, daje ponadto tę dużą korzyść, że oczyszczanie produktów reakcji przed dodaniem ich do mąki i podobnych produktów nie jest konieczne. Ten fakt jest godny uwagi tym bardziej, że stwierdzono pomiędzy ubocznymi produktami elektrolizy obecność wodoru. Należałoby się wskutek tego spodziewać osłabienia utleniającego, a tym samym bielącego działania chlorku azotu w obecności silnie redukująco działającego wodoru.

Bielące działanie chlorku azotowego na mąkę polega na utlenianiu karotyny — barwnika mąki. Próby wykazują jednak, że ilość związków chlorowco - azotowych, jaka według nowego tego sposobu daje pożądaną wynik, jest ściśle ta sama, jak przy stosowaniu czystych związków chlorowco - azotowych, przy założeniu, że dawkowanie w obydwóch przypadkach odbywa się przy jednakowej zawartości chloru w produktach reakcji. Fakt, że stosunek ilościowy chloru do azotu w cieczach reakcyjnych nie zawsze odpowiada teoretycznemu składowi określonego związku chlorowco - azotowego, jest również według przeprowadzonych prób bez znaczenia dla działania związków. Oddzielanie produktów reakcji, wydzielonych na anodzie, od tych, które powstają na katodzie, jest zatem niepotrzebne.

Przeprowadzanie sposobu w praktyce jest uzależnione od rodzaju wytwarzanych związków chlorowco - azotowych i od rodzaju produktów poddawanych traktowaniu. Przy traktowaniu np. mąki trójtlenkiem azotu według nowego tego sposobu elektrolizę najkorzystniej jest przeprowa-

dzać w wysokim i wąskim zbiorniku zawierającym pewną liczbę prętów grafitowych; $\frac{2}{3}$ ogólnej liczby tych prętów są katodami a $\frac{1}{3}$ — anodami; katody są owinięte azbestem. Pręty mają średnicę około 1 cm, a każda anoda jest obciążona prądem 20 amp.

Naczynie do elektrolizy jest zamknięte pokrywą z otworem na elektrody. Elektrolit stanowi zakwaszony roztwór chlorku amonowego. Od dołu do elektrolitu wdmuchiwanie jest powietrze za pomocą dmuchawy, lotne zaś produkty reakcji są wysysane u góry i doprowadzane do miejsca traktowania nimi mąki. Traktowanie uskutecznia się przez wdmuchiwanie gazu do długiego cylindra, w którym mąka jest mieszana za pomocą ślimaka. Odpowiednie urządzenia wstrzymują samoczynnie elektrolizę, gdy tylko dopływ powietrza do naczynia elektrolizacyjnego zostaje przerwany albo gdy w przewodzie odpływowym powstaje zbyt duże lub zbyt małe ciśnienie. Poza tym można zostosować urządzenie, wyłączające prąd wtedy, gdy w ślimaku nie ma mąki.

Przy traktowaniu wody albo wód ściekowych zakładów przemysłowych lub gospodarstwa domowego chlorkiem aminowym sposobem według wynalazku roztwór chlorku amonowego z nieznacznyim dodatkiem związków zasadowych zostaje wzbogacony podczas przepływu przez komorę elektrolizacyjną w chlorek aminowy i wtedy dodany do wody. Traktowanie to może być przeprowadzane w ten sposób, że pompę, tłoczącą elektrolit przez komorę, napędza się tym samym wałem, który napędza pompę doprowadzającą wodę. W ten sposób reguluje się dozowanie elektrolitu na jednostkę objętości wody.

Traktowanie sposobem według wynalazku jest przedsięwzięte według tych samych linii wytycznych, według których stosuje się związki chlorowco - azotowe, wytwarzane inną metodą z uwzględnieniem

warunków związanych z elektrolitycznym sposobem wytwarzania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania mąki i produktów podobnych związkami chlorowco - azotowymi, znamienny tym, że związki te wytwarza się na drodze elektrolitycznej i natychmiast dodaje się do materiałów poddawanych traktowaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że związki chlorowco - azotowe stosuje się wraz z elektrolitem, w którym związki te zostały wytworzone.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się lotne związki chlorowco - azotowe, odpędzone za pomocą powietrza lub innego gazu z elektrolitu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że odpędzanie lotnych związków chlorowco - azotowych uskutecznia się pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że dawkowanie stosowanych związków chlorowco - azotowych uskutecznia się przez regulowanie natężenia prądu elektrycznego.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że trójsklorek azotu uzyskuje się przez elektrolizę zakwaszonego roztworem chlorku amonu, przy czym na jedną cząsteczkę gramową chlorku amonu bierze się przynajmniej $\frac{1}{10}$ równoważnika gramowego kwasu solnego.

7. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że chlorek aminowy względnie związek zawierający chlorek aminowy wytwarza się za pomocą elektrolizy roztworu chlorku amonu zawierającego związek dający odczyn zasadowy.

8. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 7, znamienne tym, że składa się z przyrządu do wytwarzania związków chlorowco - azotowych na dro-

dze elektrolitycznej, zaopatrzonego w przewody do odpływu produktów elektrolizy i w przewody do dopływu traktowanych materiałów, oraz z manometrów stykowych względnie stykowych mierników szybkości lub podobnych przyrządów, które w razie przerw w dostarczaniu materiałów traktowanych względnie przerw w odprowadzaniu produktów elektrolizy przerywają

samoczynnie elektrolizę i po ustaniu tych przeszkód samoczynnie ją wznowiają.

Naamlooze Vennootschap
Industrieel Maatschappij
v. h. Noury & van der Lande.

Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.