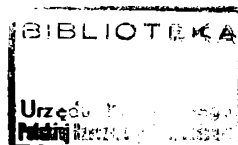


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY *Colb 11/06*

Nr 2801.

Meyer Wildermann
(Bonn, Niemcy).Kl. ~~12 i 6.~~*120, 11/06***Udoskonalenia sposobu wytwarzania podchlorynów i chloranów
oraz przyrządy do tego używane.**

Zgłoszono 28 kwietnia 1921 r.

Udzielono 8 września 1925 r.

Wynalazek dotyczy wytwarzania podchlorynu wapniowego lub magnezowego i chloranów alkalicznych przez chlorowanie wodorotlenku wapniowego lub magnezowego i przez późniejsze przetwarzanie w chloran alkaliczny.

Przy znanych procesach wytwarzania chloranów używa się mleka wapiennego o takim stężeniu, że po chlorowaniu otrzymuje się roztwór 24 do 44 Twaddell, lub 15,4 Baumé (patrz Lunge 1911, wyd. ang.). Podług Lunge'go i innych powag są to najwyższe otrzymywane stężenia, ponieważ przy jeszcze wyższych stężeniach jest bardzo utrudnione pochłanianie chloru, a zawieszone ciała stałe osiadają nader powolnie.

Przedcedzone roztwory przechodzą przez

prasę sączkową do zbiornika, są potem odparowywane w panwiach lub kotłach i przetwarzane w chloran alkaliczny. Dla stężania i przetwarzania w sposób techniczny jest konieczne duże i drogie urządzenie, bardzo nietrwałe, a więc wymagające znacznej amortyzacji.

Są stosowane dwie metody stężania i przetwarzania. Pierwsza polega na zgęszczaniu na gorąco roztworów, aż do 37, 4 Bé, przyczem roztwór osiąga temperaturę około 133° C, poczem gorący roztwór chloranu wapniowego jest przetwarzany w chloran alkaliczny przez dodanie chlorku alkalicznego, np. KCl, przyczem rozkłada się około 15% chloranu wapniowego.

Druga metoda polega na tem, że roz-

twory są z początku stężane na 28,8 do 31,1 Bé, przetwarzane w chloran potasowy, poczem ostudza się roztwór, aż do temperatury zwykłej; pozostały po wydzieleniu chloranu ług macierzysty ulega później stężeniu na mniej więcej 37,4 Tw. Również i tu następuje znaczny rozkład chloranu. Dla stężania roztworów i przetwarzania w chloran potasowy potrzeba w praktyce na tonnę chloranu potasowego 3,5 do 5 tonn węgla. Dla odzyskania części 20% do 28% chloranu potasowego, pozostałych w ługu macierzystym, oziębia się ługi macierzyste do -20° C, przyczem wydziela się $\frac{2}{3}$ chloranu potasowego. Produkt ten jest jednak zanieczyszczony przez chlorek wapniowy $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, który, wskutek swoistego przebiegu krzywej rozpuszczalności i krzywej punktu zamarzania chlorków wapniowych, wydziela się wraz z chloranem.

Przy tych znanych procesach wydajność wynosi, nawet przy zastosowaniu chłodzenia, nie więcej, niż w przybliżeniu 74%.

Co więcej wskutek rozkładu chloranu potasowego trzeba około 33% wapna i chloru i około 12% więcej chlorku potasowego na tonnę chloranu potasowego; wyniki są jeszcze mniej zadawalniające przy chloranie sodowym.

Wynalazek ma zapobiec wszystkim powyższym niedogodnościom procesów dotychczas stosowanych.

Celem wynalazku jest bezpośrednie wytwarzanie zarówno roztworów podchlorynów o wysokim stężeniu, jak również chloranów, według sposobu Liebig'a, bez wyparowywania, przy temperaturach, przy których chlorany rozkładają się jedynie nieznacznie, oraz wytwarzanie roztworów, przy których możebne jest odzyskanie chloranu potasowego, przy jego fabrykacji, w stanie bardziej czystym z ochładzanych do niskich temperatur ługów macierzystych.

Roztwory podchlorynu wapniowego lub magnezowego są wytwarzane o takim stę-

żeniu bezpośrednio w urządzeniu absorbcyjnym, że przy dalszem oddziaływaniu na nie chloru (i po rozcieńczeniu wodą dla szybszego oziębienia roztworów, podczas czego podchloryny przeważnie przechodzą w chlorany) otrzymuje się, bez uprzedniego stężania roztworów, mieszaniny z chloranów i chlorków wapniowych i magnezowych ponad 26,4 Bé, przeważnie 33,3 do 34,2 Bé. Podczas chlorowania i następnego przetwarzania chloranu wapniowego lub magnezowego w chloran alkaliczny, temperatury są niższe, niż temperatury (60° do 70° C), przy których chlorany znacznie się rozkładają. Przyczem po wykrystalizowaniu głównej ilości chloranu potasowego przy zwykłej temperaturze (gdy zostaje on wytwarzany), otrzymuje się bezpośrednio lub wytwarza się przez rozcieńczanie ługi macierzyste, zawierające 30 do 50 g chlorku wapniowego na 100 g wody. Mają one właściwość, że przy niskiem oziębianiu wydzielają tylko KClO_3 i mogą być bardziej oziębiane, co umożliwia zupełniejsze wydzielanie KClO_3 .

Wynalazek dotyczy również niektórych udoskonaleń w przyrządach do chlorowania wodorotlenku wapniowego i magnezowego, zapomocą których osiąga się cel powyższy. Ponieważ szybkość pochłaniania chloru przez wodorotlenek wapniowy lub magnezowy jest wprost proporcjonalna do powierzchni cieczy, stykającej się z gazem (przyjąwszy, że stężenie i moc roztworu wodorotlenkowego jest ta sama), wynalazek zwraca szczególną uwagę na to, by roztwór wodorotlenku wapniowego lub magnezowego lub wodorotlenków i podchlorynów lub chloranów, które się w międzyczasie utworzyły, zajmował dużą powierzchnię, aby powierzchnia zetknięcia się z chlorem była możliwie wielka; w tym celu z chlorem styka się roztwór bardzo rozdrobniony.

Aby można było otrzymać wyżej wspomniane wysokie stężenia, dodaje się

stopniowo do roztworu podczas chlorowania tlenek wapniowy lub magnezowy, lub jeszcze lepiej wodorotlenek (np. wapno gaszone, przesiane i oziębione), lecz nie należy używać stężonych roztworów mleka wapiennego lub tlenku magnezowego, które z łatwością wydzielają w aparatach wodorotlenek wapniowy lub magnezowy.

Ługi macierzyste, otrzymywane po oddzielaniu chloranu potasowego przy zwykłej temperaturze, powinny zawierać na 100 g wody około 30 do 50 g, przeważnie 45 do 50 g chlorku wapniowego, w przeciwnym bowiem razie należy wysokie stężenia odpowiednio rozcieńczać. Wskutek tego roztwory można oziębiać do -20°C i niżej, przyczem prócz chloranu potasowego nie wydziela się też chlorek wapniowy lub lód albo jedno i drugie, zaś chloran potasowy zostaje zupełnie wydzielony.

Dla lepszego zrozumienia wynalazku będzie on wyjaśniony według załączonego rysunku schematycznego, przedstawiającego przykład wykonania odpowiednich przyrządów.

Na rysunku a i a_1 oznacza wieże absorbcyjne, b — naczynie je łączące, c i c_1 — naczynia, w których miesza się roztwory.

Wieże, nieprzepuszczalne dla gazów, są wykonane z polewanych rur glinianych, nasadzanych jedna na drugą lub z cegieł, z żelazobetonu lub innego odpowiedniego materiału. Są one zdołu otwarte, a u góry zamknięte zapomocą pokryw d i d_1 , mających rury g i g_1 dla roztworu i hermetycznie zamykane otwory, przez które można wejść do wieży. Otwory te są na rysunku nieprzedstawione. Gaz chlorowy wchodzi do wież u dołu przez rury e i e_1 i wychodzi u góry przez rury f i f_1 . Przeważnie łączy się dwie lub kilka wież w ten sposób, że rura f jednej wieży jest łączona w szeregu z rurą e_1 wieży sąsiedniej.

Wewnątrz każdej wieży znajduje się stosowne urządzenie, dzięki któremu roztwór obiegający zostaje rozdzielony na

możliwie dużą powierzchnię w ten sposób, że wchodzi do wieży rozdrobniony bądź ścieka z dużej powierzchni rozdzielczej, by płaszczyzna zetknięcia pomiędzy cieczą i gazem chlorowym była możliwie duża i można było racjonalnie chlorować wyższe stężenia.

Urządzenie to składa się z płyty rozdzielczej, osadzonej u góry w pokrywie, mającej odpowiednie otwory dla rozdzielania cieczy. Nad tą płytą może być umieszczone (na rysunku nie przedstawione) mieszałko, zapobiegające wydzielaniu się stałego wodorotlenku. Używa się odpowiednich środków, by roztwór obiegający ściekał do dużej powierzchni. W przyrządzie, stosowanym przez wynalazcę, rozdziela się ciecz zapomocą szeregu drążków lub łańcuchów, drutów i t. p. przyrządów, pokrytych, odpornym na działanie chloru, ebonitem Wildermann'a, na których osadzone są kule, polewane lub szklane, bądź inne części stosownego kształtu, oznaczone na rysunku przez i . Zamiast kul można oczywiście użyć również innych ciał odpowiedniej formy. Najważniwszem jest, aby roztwory ściekały w tak zwanych linjach pionowych, osiadały z trudem lub zupełnie osiadać nie mogły. Obliczenie wykazuje, że w ten sposób można z łatwością utworzyć powierzchnię dziesięć lub dwadzieścia razy większą, niż ta, którą zwykle używa się w urządzeniach fabryk celulozy, wytwarzających podchloryny o mniejszym stężeniu. Przy takim urządzeniu nie oddzielają się stałe wodorotlenki i t. d. na płytach, umieszczonych w wieży, lub gdy wieża jest zapełniona cegłą, koksem i tym podobnymi materiałami.

Jeżeli roztwory ściekają przez rozdzielacz w stanie rozdrobnionym lub w cienkich strugach, to powyższe urządzenia są oczywiście niepotrzebne; na górze w przykrywie wieży umieszcza się wtedy injektor lub inne stosowne urządzenie.

Dolne otwarte części wież a są zanurzo-

ne w zamknięciu wodnem, które tworzą roztwory obiegające, w naczyniu łącznem b . Naczynie to jest tak zbudowane, że nie przepuszcza gazów; by zapobiec możliwości osiadania ciał stałych, zawieszonych w obiegającym roztworze, i zatykania rur odpływowych, znajduje się w naczyniu miesadło j . W ten sposób zostaje ominięta główna trudność pracy z roztworami wodorotlenku wapniowego lub magnezowego w stanie zawieszonym i umożliwione wytwarzanie wyższych stężeń.

Naczynie łączne b ma włącz, który można zamykać oraz rury odpływowe k i k_1 , w rodzaju syfonów, zaopatrzone w zawory lub kurki r i r_1 ; jedna z rur prowadzi do naczynia c , druga do naczynia c_1 , przyczem zabezpieczają one zamknięcie wodne w naczyniu łącznem.

Naczynia c i c_1 są przeważnie wykonane z żelazobetonu pokrytego ceglami. Mają one miesadła m przeważnie o kształcie łańcuchów, naciągniętych na ramy, bądź o kształcie płaskich listew i tym podobnych z odpowiedniego materiału, by zapobiec osiadaniu zawieszonych w roztworze ciał stałych i utrzymywaniu ich wszędzie o jednakowym składzie i przy jednakowej temperaturze. Każde naczynie ma włącz n , przez który od czasu do czasu wprowadza się wodorotlenek wapniowy lub magnezowy. Naczynia mają stojaki rurowe, wskazujące poziom roztworu w naczyniach oraz rury odpływowe o i o_1 , zaopatrzone w kurki s i s_1 . Rury prowadzą do pompy p , przepompowującej przez rury g lub g_1 do wież roztwór z naczyni c lub c_1 . Przy pompie p znajduje się druga pompa, jako rezerwa, która może być uruchomiona w każdej chwili.

Przy wytwarzaniu chloranu potasowego z wodorotlenku wapniowego i chloru, rozpoczyna się pracę, otwierając zawory lub kurki r i s i odpływową rurę o , a zamykając r_1 , s_1 i o_1 .

Z początku wytwarza się mleko wa-

pienne w naczyniu c , które było napelnione wodą, wprawiając w ruch miesadła i wprowadzając do naczynia wapno gaszone, przesiane i ostudzone. Mleko wapienne pożądanego stężenia zostaje później przepompowane przez pompę p do wież a , a_1 , obiega w wieżach, wychodzi z naczynia łącznego b , ciecze przez rurę odpływową k do naczynia c , z którego zostaje zapomocą pompy p przepompowane do wieży w procesie okrężnym. Chlor odpowiedniego stężenia (przeważnie 10 do 15% przestrzennych chloru), pochodzący z jakiegokolwiek źródła, np. z ogni elektrolitycznych, przechodzi przez rurę e pierwszej wieży absorpcyjnej a , stamtąd wychodzi przez rurę f , wchodzi do rury e_1 drugiej wieży, którą opuszcza przez rurę f_1 , by wejść do rury e pierwszej wieży drugiego zespołu, z której powietrze jest odssawane zapomocą wentylatora. W ten sposób chlor idzie do góry w kierunku odwrotnym do cieczy, ściekającej w wieżach ku dołowi.

Jest więc charakterystyczne dla powyższych urządzeń, że chociaż są wytwarzane wysokie stężenia podchlorynów lub chloranów, podczas chlorowania nie używa się zbyt silnych stężeń wodorotlenku wapniowego lub magnezowego i że w każdej części przebiegu są stosowane środki zapobiegające temu, by podczas cyrkulacji w którejkolwiek części urządzenia mógł się wydzielać stały wodorotlenek wapniowy lub magnezowy.

Na rysunku jest przedstawiony zespół, składający się z dwóch wież. Można również użyć tylko jednej wieży o większej wydajności lub więcej, niż dwie wieże. Zwykle łączy się dwa lub więcej takich zespołów w ten sposób, że chlor przechodzi z pierwszego zespołu do drugiego. Przy stosowaniu trzech zespołów, dwa są połączone i w nich kończy się chlorowanie częściowo już chlorowanych roztworów, a jeden zespół pracuje sam świeżo wytworzonym mlekiem wapiennym. W ten sposób

urządzenie zostaje zupełnie wykorzystane. Im mniejsza ilość wodorotlenku wapniowego pozostaje w roztworze przy chlorowaniu, wskutek tworzenia się chlorku i podchlorynu wapniowego, tem wolniej chlor zostaje pochłaniany; opuszcza on wieżę przez rurę f_1 . Chlor zostaje tem trudniej pochłaniany, im wyższe jest stężenie podchlorynów i chloranów. Nim to jednak nastąpi rura f_1 pierwszego zespołu zostaje połączona z rurą e drugiego, gdzie obiega świeże mleko wapienne, zupełnie pochłaniające chlor.

Podczas przebiegu chlorowania temperatura stopniowo wzrasta; przy wytwarzaniu chloranów należy zwrócić uwagę na to, aby temperatura nie przekraczała 60° do 70° C.

Przy dalszem działaniu osiąga się taki stopień chlorowania, że podchloryn wapniowy w wielkiej ilości przetwarza się, przy znacznem wytwarzaniu ciepła w chloran i w chlorek wapniowy. By zapobiec wzrastaniu temperatury roztworu mniej więcej ponad 60 do 70° C, należy go szybko oziębiać, co najlepiej można zrobić dodając do roztworu w naczyniu c zimnej wody. Z tego powodu roztwory w urządzeniu absorbcyjnym powinny być mocniejsze o 2 do 3° Bé, aniżeli stężenie ostateczne.

Roztwór w naczyniu c stale miesza się, po zakończeniu chlorowania jeszcze gorący wpompowuje się przez prasę sączkową do naczynia z mieszałem i węzownicą (na rysunku nie przedstawionemi), w którym odbywa się przetwarzanie. W tym przyrządzie dodaje się do roztworu chlorek potasowy w nadmiarze 2%, o ile to jest niezbędne do przetworzenia chloranu wapniowego w chloran potasowy, przyczem temperaturę utrzymuje się mniej więcej na 60° do 70° C. W ten sposób z łatwością wytwarza się chloran potasowy.

Roztwór gorący wypuszcza się do panwi krystalizacyjnych, gdzie się oziębia do zwykłej temperatury; chloran potasowy

oddziela się w większych kryształach, co daje produkt bardziej czysty. Odpływający ług macierzysty winien w 100 g wody zawierać tylko około 30 do 50 g, przeważnie 40 do 50 g $Ca Cl_2$, ażeby przy oziębianiu do -20° C i niżej wydzielał się chloran potasowy bez $Ca Cl_2 \cdot 6H_2O$ i lód i aby oddzielanie się chloranu było zupełniejsze.

Przy wytwarzaniu tylko podchlorynów o wysokiem stężeniu, podług powyższej metody i zapomocą wyżej opisanych przyrządów roztwór musi być zawsze, jak wiadomo, dostatecznie alkaliczny, a temperatura zawsze poniżej 38° do 40° C.

Zalety niniejszego procesu w porównaniu ze znanymi procesami są liczne:

1) Otrzymuje się wydajność 90 do 92%, co przewyższa mniej więcej o 18% wydajność otrzymywaną przy znanym sposobie Liebig'a. Wskutek czego oszczędza się gaz chlorowy, wapno i chlorek potasu na każdej tonnie chloranu.

2) Wszystkie przyrządy do chlorowania są znacznie trwalsze, najprostszej i najtańszej konstrukcji.

3) Urządzenie jest znacznie prostsze, gdyż niema urządzenia do wyparowywania, które jest bardzo drogie i nietrwałe, co zmniejsza koszty produkcji; przytem zaoszczędza się około 3 do 5 tonn węgla na tonnie chloranów.

4) Przy silnem oziębianiu chloran potasowy w stanie dosyć czystym wydziela się zupełnie.

5) Wytwarza się w aparatach podchloryny o wysokiem stężeniu, które niekiedy są dogodniejsze, niż podchloryny wapniowe stałe, gdyż osiąga się wydajność większą mniej więcej o 8%, dużą oszczędność palnego wapna i nie potrzeba drogiego opakowania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania chloranów alkalicznych z chloru i wodorotlenku wapniowego.

wego lub magnezowego, znamienny bezpośrednim wytwarzaniem z roztworów chloranu wapniowego lub chloranu magnezowego, chlorku oraz niedużej ilości podchlorynu mieszanin o stężeniu ponad 33,5^o Bé, bądź 60^o Twaddell, przyczem roztwory nie zostają wyparowywane.

2. Sposób wytwarzania chloranów alkalicznych z wodorotlenku wapniowego i chloru i następnie przetwarzania chloranu wapniowego w chloran alkaliczny, znamienny wydzielaniem chloranu potasowego z ługów macierzystych, otrzymywanych przy zwykłej temperaturze po pierwszym wydzielaniu chloranu potasowego przez bezpośrednie ich wytwarzanie lub przez rozcieńczenie o takim stężeniu, że zawierają tylko około 40 do 50 g, przeważnie 45 do 50 g CaCl_2 na 100 g wody, aby przy oziębianiu do —20^o C i poniżej w miarę możliwości zapobiec jednocześnie wydzielaniu się $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i lodu wraz z chloranem potasowym i aby chloran zupełnie wydzielić.

3. Sposób wytwarzania chloranów alkalicznych według zastrz. 1 i 2, znamienny działaniem chlorowodoru na roztwór, który w celu wysokiego stężenia zajmuje bardzo dużą powierzchnię lub jest w stanie rozdrobnionym, by przyspieszyć w ten sposób chlorowanie zwłaszcza wyższych stężeń, tak jak to jest konieczne dla procesu technicznego, przyczem są zastosowane środki, zapobiegające szkodliwemu dla procesu wydzielaniu gdziekolwiek w przyrządzie stałego wodorotlenku wapniowego lub magnezowego, co przeszkadzałoby ciągłości procesu.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny stopniowem dodawaniem w czasie chlorowania do mieszaniny roztworów tlenku przeważnie wodorotlenku wapniowego lub magnezowego (np. gaszonego, przesianego i oziębionego wapna), by nie używać wysokich stężeń wodorotlenku wapniowego lub magnezowego, powodujących wydzie-

lanie stałego wodorotlenku w różnych częściach przyrządu.

5. Sposób według zastrz. 1, 3 i 4, znamienny utrzymywaniem temperatury roztworu podczas chlorowania lub następnego przetwarzania chloranu wapniowca w chloran alkaliczny, poniżej temperatury, przy której podchloryny i chlorany znacznie się rozkładają, zazwyczaj niżej 60^o do 70^o C.

6. Urządzenie do wykonania sposobu wytwarzania podchlorynów lub chloranów, według zastrz. 1—5, znamienne tem, że ma kilka zespołów, z których każdy składa się z jednej lub kilku wież absorbcyjnych, naczynia łącznego i dwóch naczyń do mieszania, wykonanych z odpornego na działanie chloru materiału, w których krążą roztwory, przyczem chlor jest prowadzony przez wieże w kierunku odwrotnym do opadającej cieczy, a zarówno naczynie łączne, jak każde z dwóch naczyń do mieszania mają właz i mieszadło, by zapobiec osiadaniu stałego wodorotlenku wapniowego lub magnezowego w naczyniach lub w rurach odpływowych, w których roztwory obiegają.

7. Urządzenie według zastrz. 6, znamienne tem, że obiegający w wieży roztwór zostaje rozdzielony na bardzo dużą powierzchnię; że wieża jest u dołu otwarta, a u góry zamknięta, że ma na górze rurę dla dopływu obiegającego roztworu, płytę rozdzielczą lub inne stosowne urządzenia rozdzielcze dla cieczy obiegającej, względnie również mieszadło, uszczelniony otwór nad płytą rozdzielczą, pod nią szereg izolowanych, zapomocą odpornego na działanie chloru materiału, prętów, lin, drutów, łańcuchów i t. d., na których są osadzone polewane kule gliniane, kule szklane bądź inne części stosownego kształtu, przyczem dolna otwarta część wieży jest zanurzona w zamykającym chlorowodor, płynący w wieży, roztworze obiegającym w naczyniu łącznem, które znajduje się pod wieżami, a naczynie ma u dołu właz i mieszadło, zapobiegające osiadaniu stałego wodoro-

tlenku wapniowego lub magnezowego i umożliwiające ściekanie bez przeszkód roztworu obiegającego.

8. Wykonanie wieży absorpcyjnej z naczyń u dołu według zastrz. 7, znamienne tem, że zamiast płyty rozdzielczej, pionowych prętów i t. p. urządzeń, na których są csadzone polewane kule gliniane

lub inne części stosownego kształtu, są stosowane urządzenia, zapomocą których roztwór obiegający spada w wieży w stanie rozdrobnionym, jako deszcz lub w cienkich strugach i t. d.

Meyer Wildermann.
Zastępca: S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

