

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 75 (3)

IZDAN 1 NOVEMBRA 1938.

## PATENTNI SPIS BR. 14370

**Delavenna Lucien i Maillard Jean, Paris, Francuska.**

Postupak za elektrolitičko pretvaranje u rastvoru, preimućstveno u vodenom rastvoru nalazećih se soli, naročito hlorida.

Dopunski patent uz osnovni patent br. 13338.

Prijava od 7 januara 1937.

Važi od 1 maja 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 7 januara 1936 (Belgija).

Najduže vreme trajanja do 30 novembra 1951.

Pronalazak se odnosi na daljnje izvođenje osnovnog patenta br. 13338.

Prema osnovnom patentu biva elektrolit, koji sadrži so za pretvaranje, održavan u zasićenom stanju stalnim dodavanjem soli, koja se pretvara, a pod pritiskom stojeći i preimućstveno hlađeni elektrolit biva za vreme trajanja elektrolize, koja se vrši strujom velike gustoće, održavan u cirkulisanju razvijanjem gasova, koji se stvaraju pri elektrolitičnoj reakciji. Postupak prema osnovnom patentu odnosi se naročito na pretvaranje hlorida, koji se elektrolitično raspadaju, pa pomoću novih hemiskih jedinjenja obrazuju hlorate, koji se u obliku kristala talože na pogodnom mestu kružnog toka.

Glavna karakteristika ovog pronalaska sastoji se u tome, što se elektrolitima, tretiranim prema osnovnom patentu, dodaju tragovi hlorovodonične kiseline. Ova hlorovodonična kiselina dodaje se celishodno zasićenom rastvoru tretirane soli, koja se, sa svoje strane pod pritiskom, kontinualno ili postepeno, dodaje elektrolitu, preimućstveno na temperaturi elektrolitičkog radnog procesa.

Dodavanjem hlorovodonične kiseline biva znatno poboljšan postupak prema osnovnom patentu.

Prema jednom daljem obliku izvođenja ovog pronalaska biva automatski talog soli, obrazovane procesom pretvara-

nja, izazvan time, što se jedan presićeni rastvor elektrolitički tretirane tečnosti podvrgava sniženju temperature.

Naprava za izvođenje postupka prema pronalasku ima jedan elektrolitični sud, čije se anode celishodno sastoje iz grafita i koje su tako rasporedene, da se one nalaze u putanji strujanja elektrolita, koji izlazi iz dovodnog voda. Osim toga, dno suda ima takav oblik, da struja tečnosti, pošto je bila izložena elektrolitičnom dejstvu, biva upravljena prema izlaznom (odvodnom) vodu ili pak suprotno. Preporučuje se dalje, da se aparat o kome je reč, a koji služi za izvođenje elektrolize, snabde sa sredstvima za filtriranje, radi filtriranja produkata, koji se stvaraju elektrolizom. Ova sredstva za filtriranje zadržavaju (prikupljaju) nečistoće ponešene elektrolitom.

Prema daljem izvođenju pronalaska može se zasićeni nečisti soni rastvor staviti, u napred opisanom aparatu, u kontinualno kružno strujanje pod pritiskom, i bez primene elektrolitične struje, dok se ne obrazuje čisti talog soli.

Na nacrtu je pokazano više primera izvođenja naprave prema ovom pronalasku gde

Sl. 1 i 2 pokazuju vertikalni aksialni presek i presek, prema liniji II — II iz sl. 1, jednog dela, prvog oblika izvođenja naprave za izvođenje pronalaska, dok

sl. 3 i 4 pokazuju preseke dva daljnja oblika izvođenja, slična sl. 2.

U sledećem se radi primera pretpostavlja, da je reč o elektrolitičnom tretiranju vodenog rastvora jednog alkalnog ili zemnoalkalnog hlorida, na pr. da je reč o tretiranju natrijevog hlorida u cilju proizvodnje hlorata.

Kod elektrolitičnog postupka tretiranja samog rastvora, opisanog u osnovnom patentu, biva elektrolitična redukcija, tako rekuć skoro potpuno sprečena, neobično brzim i konstantnim izdvajanjem vodonika, neposredno posle njegovog stvaranja. Ovo izdvajanje vodonika vrši se prema osnovnom patentu time, što se elektrolit u njegovoj elektrolitičnoj ćeliji, čija se anoda primerice sastoji iz korpe od pletiva iz platine, održava stalno u optičaju. Pri tome se u gornjem delu suda završava bar jedan vod za dovodenje tretirane tečnosti i bar jedan vod za odvođenje produkata dobivenih elektrolizom. Oba pomenuta voda spojena su međusobno, prema osnovnom patentu, na njihovom gornjem delu, jednim prijemnim sudom (zdelom), u kome se prikuplja elektrolizom obrazovana so, i koji se dalje puni solju, koja se ima raspasti, odn. sonim rastvorom, a koji dozvoljava ispuštanje obrazovanog vodonika i iz kog se konačno vadi dobivena so.

Na priloženom nacrtu pokazani uređaji predstavljaju izmenjene oblike izvođenja elektrolitične ćelije, koja se upotrebljava kod uređaja, detaljnije opisanog u osnovnom patentu.

Prema ovim izmenjenim oblicima izvođenja sastoji se elektrolitični sud 1 iz betona, keramičnog materijala ili neke druge aglomerisane materije. Poklopac 3 suda 1 snabdeven je otvorima, pa prema sl. 1 i 2 nosi bar jedan odvodni vod 7. Ovi vodovi mogu imati jednake ili različite prečnike. Anoda 2 sastoji se iz šipki iz sprovodljivog materijala, na pr. iz grafita. Ove šipke priključene su za izvor struje jednom zajedničkom postranom stezaljkom 2<sup>1</sup>. Ove šipke, koje obrazuju anodu postavljene su u redu, naizmenično, sa sprovodljivim šipkama (letvama), koje obrazuju katodu 17, a koje su pomoću zajedničke postrane stezaljke 17<sup>1</sup> priključene na isti izvor struje.

Kod oblika izvođenja prema sl. 1 i 2 leži napajajući vod 6, u suprotnosti sa onim što je opisano u osnovnom patentu, izvan sedišta suda. Osim toga je delovima 2 i 17 obrazovana i anoda i katodu obuhvatajuća celina, raspoređena simetrično prema ušću privodnog voda 6. Dno 18 suda 1 ima takav nesimetričan oblik, da tečnost, pošto je elektrolitički tretirana,

biva upravljana u pravcu odvodnog voda 7. Ovaj oblik dna dobija se time, što je dno suda sa one strane delova 2 — 17 u pravcu ka ušću vodova 7 ili 6 produženo jednim zakrivljenim zidom.

Kod primera izvođenja prema sl. 3 završava se vod 6, koji privodi tečnost za tretiranje, u dnu suda 1 naspram elektroda 2 — 17, dok se vod 7 nalazi iznad srednjeg dela elektrodama 2 — 17 obrazovane celine. Na taj način vrši se u aparatu strujanje tečnosti bez mrtvog ugla i bez mrtvog prostora.

Kod oblika izvođenja prema sl. 4 završava se privodni vod 6 tretirane tečnosti postrance u sudu 1, ispod elektroda 2 — 17, dok je odvodni vod 7 raspoređen kao kod oblika izvođenja prema sl. 3. Stezaljke 2<sup>1</sup> i 17<sup>1</sup>, pomoću kojih je anoda i katoda priključena za izvor struje nisu kod oblika izvođenja prema sl. 4 raspoređene postrance, već su povučene kroz poklopac 3 suda, tako da su elektrode 2 — 17 ošene samo poklopcem.

Rasporedom privodnih i odvodnih vodova prema sl. 3 i 4 poboljšava se kontinualno i jednakomerno (pravilno) strujanje tečnosti kroz aparat.

Istovremeno povećava se elektrolitični koeficijent dejstva.

Naprava za elektrolizu može biti snabdevena i sredstvima za filtriranje. Ova sredstva za filtriranje sastoje se na pr. iz jednog filtra, koji se u izvesnoj meri sastoji iz amalgama soli (hlorata), koje se imaju dobiti. Sni filter ili t. sl. tako je raspoređen na pogodnom mestu odvodnog voda 7 ili u otoci sa tim vodom, da on može primiti sve tragove mehaničkog abanja ili t. sl., naročito tragove grafita, koji se mogu nalaziti suspendovani u optičućej tečnosti, i koji bi mogli onečistiti taloženjem dobiveni hlorat. Skreće se pažnja na to, da se dezagregiranjem dobiveni grafit ne nalazi u jednom uvek koloidalnom stanju, tako da tečnost ima zelenkastu boju, kao što se to dešava kod običnih naprava za elektrolizu, već on obrazuje mala, jedna od drugog odvojena zrnca, koja se u tečnosti nalaze u suspenziji, ili koja u njoj plivaju, tako da je bez daljnega moguće, da se ovi delići grafita izdvoje filtriranjem.

Sredstvima za filtriranje, ne izdvajaju se samo nečistoće i desagregirani grafit, već se neposredno i na kontinualan način dobija natrijev hlorat i to primerice u čistom i od vode slobodnom stanju.

Kod napred navedenih izvođenja uzeta je radi primera primena pronalaska za elektrolitičku proizvodnju natrijevog hlorata, pri čemu kao polazni produkt služi

natrijev hlorid. Ali postupak i naprava prema pronalasku mogu se upotrebiti i za proizvodnju jednog hipohlorita, primerice natrijevog hipohlorita, pri čemu hipohlorit odgovara hloridu, koji služi kao polazna tačka. Kao što je poznato, hipohlorit je međuprodukt elektrolitičkog tretiranja hlorida, koje ima za cilj proizvodnju nekog odgovarajućeg hlorita. Hipohlorit postaje (obrazuje se) u rastućim količinama pomoću elektrolize, pre nego što se u znatnijim količinama obrazuje hlorat. Dovoljno je dakle, ako se hipohlorit kontinualno vadi iz aparata, čim obrazovane količine dostignu doprinos, koji po količini odgovara pogodnoj industrijskoj proizvodnji. Na taj način se istovremeno sprečava pretvaranje hipohlorita u hlorat.

Kod poslednje navedene primene pronalaska mogu se upotrebiti anode iz platine ili grafita, pod uslovom, da se rad vrši kod niske temperature i da se gusta tečnost kontinualno uklanja čim je dostigla maksimalnu sadržinu hipohlorita. Istovremeno se u aparat mora doleivati kontinualno nova gusta tečnost koja je prethodno hladena i čija se količina poklapa sa količinom odvedene tečnosti.

Ako se primerice upotrebi grafitna anoda, a temperatura održava na  $-3^{\circ}$  do  $0^{\circ}\text{C}$ , to se dobija sadržina aktivnog hlorata, u količini od 25 — 23 grama na svaki litar. Ovaj iznos odgovara sadržini od 52—58 grama Na-Cl-O na litar, pri čemu se mora staviti primedba, da se aktivni hlorat, obrazovan pomoću ovog postupka, stvarno nalazi u poslednje pomenutom stanju.

Kod pomenute proizvodnje hipohlorita može se hlađenje vršiti opticanjem hladnog sonog rastvora (Sole), pri čemu se taj rastvor ne nalazi samo na spoljnoj strani cevi 6 i 7, već i u unutrašnjosti spiralnih cevi, koje su rasporedene u sudu 1 ili u unutrašnjosti pomenutih cevi.

Za napajanje naprave prema pronalasku služi zasićen soni rastvor (Sole) natrijevog hlorida, čija je temperatura celishodno jednaka radnoj temperaturi elektrolita, i koji je zakiseljen tragovima hlorovodonične kiseline, odn. koji sadrži izvesne količine ove kiseline. Dodavanjem po prilici  $1\text{ cm}^3$  čas hlorovodonične kiseline na svaki Amper čas, ne primećuje se nikakvo razvijanje hlorata, ako pritisak istovremeno odgovara po pr. 400 grama vodenog stuba i ako je koncentracija hlorovodonične kiseline dana time, što je  $30\text{ cm}^3$  rastvara hlorovodonične kiseline, od  $20^{\circ}\text{Bé}$  sadržine u  $100\text{ cm}^3$  dodavajuće tečnosti.

Ovako obrazovana tečnost uvodi se kontinualno ili postepeno u aparat, pod pritiskom (na pr. pomoću jedne crpke), ta-

ko da je aparat za elektrolizu uvek dovoljno napajan sa produktima, koji se imaju raspasti. Uvođenje ove tečnosti vrši se celishodno u visini gornjeg nivoa tečnosti u napravu za elektrolizu, i to naročito u napajajući vod 6, pri čemu se primenjuje jedan ventil. Ali pronalazak nije ograničen na ovaj način napajanja naprave za elektrolizu. Potrebno je da se ukaže na to, da hlorovodonična kiselina, isto tako i natrijev hlorid, sudeluju u elektrolitičkom raspadanju i na obrazovanju hlorata, koji se proizvodi. Prilikom takvog načina rada ne razvija se hlor niti se dobija kvantitativni Faraday-ev koeficijent dejstva, i to kako kod radova na niskoj temperaturi ili na hladnoći, tako i kod radova na običnoj temperaturi sa platinskom anodom.

Pronalazak je pokazao, da grafitna anoda, koja je upotrebljena na napred opisan način, daje takode vrlo velik koeficijent dejstva od po pr. 90%, a da se pri tome ne razvija hlor, pa se taj rezultat dobija čak i kod normalnih temperatura i bez ikakve opasnosti od eksplozije.

Upozorava se na to, da je već kod do sada uobičajene fabrikacije natrijevog hlorata predlagano, da se razređena hlorovodonična kiselina dodaje jednom elektrolitu postepeno, ili kontinualno, a koji se elektrolit sastoji iz sonog rastvora (Sole) natrijevog hlorida. Kod do sada uobičajenih aparata, koji ne rade pod pritiskom i sa kontinualnim opticanjem, ima dodavanje hlorovodonične kiseline taj veliki nedostatak, što se pri tome elektrolit raspada i daje povod za jako razvijanje hlorata.

U aparatu optičuća tečnost mora biti uvek zasićena natrijevim hloridom. Prekid ravnoteže sastojka, koji se nalaze u tečnosti može se izazvati ne samo dodavanjem natrijevog hlorida, kome je u danom slučaju dodana još i hlorovodična kiselina, već i opadanjem temperature optičuće tečnosti. Pošto je tečnost prošla stanje prezasićenosti, vrši se automatsko taloženje. Prezasićenost se može poništiti i dodavanjem male količine natrijevog hlorata, primerice u obliku malih kristala. Na taj način mogu se dobiti iz aparata, u pravilnim ili nepravilnim razmacima, velike količine kristalizovanog natrijevog hlorata u vrlo finom i u vrlo čistom stanju, pri čemu se bez presovanja i bez pranja dobija neposredno jedan produkt, koji sadrži vrlo neznatne količine nečistoće natrijevog hlorida, primerice u iznosu od 0,5%.

Proces elektrolitičkog proizvodjenja hipohlorita i hlorata teže obrazovanju kaustične sode; dakle, poznato je da elek-

troliza kakvog elektrolita sa alkalnom reakcijom daje rdave rezultate (vidi n. pr. Foerster und Müller Zt. f. Elektr. VIII, str. 633 od 1903.).

Iz ovog razloga su Léderlin i Corbin predložili da se elektrolitu doda kakav katalizator, koji je malo kiseo, na primer natrium-bihromat. Ali je dejstvo ovog dodavanja bilo delom neutralisano relativno brzim preobražajem kiselog hromata u neutralni hromat, pod dejstvom obrazovane kaustične sode. Da bi se otklonila ova nezgoda, oni su pokušali da lagano dodaju hlorovodoničnu kiselinu razblaženu u elektrolitičkim sudovima, ali su ubrzo morali odustati od ovog načina rada koji je stvarao samo nezgode usled raspadanja hipohlorita, koji je oslobađao velike količine štetnog hlora i koji je znatno smanjivao dobit.

Uz vodenje obzira, kao što je napred navedeno, da se veoma lagano i na kontinualan način dodaje veoma razblažena hlorovodonična kiselina, u visini elektrolizatora, tako, da se stalno neutrališe obrazovani natrium hidroksid, katalizator se održava u stalnom stanju kiselog hromata koji je stvarno aktivan. S druge strane, veoma razblažena HCl je u potpuno jonizovanom stanju i tako deluje povoljno za suzbijanje tragova kiseonika u stanju stvaranja, koji ostaju u emulziji u elektrolitu da bi direktno dali ClOH. Ovo u ostalom objašnjava to, da se ne primećuje nikakvo oslobađanje hlora, što se ne bi proizvelo da je hlorovodonična kiselina ostala u početnom stanju, jer pošto je HCl jaka kiselina, ona bi veoma lako rastavila ClOH i ClONa, što se ne vrši. HCl učestvuje efektivno u izvodenju reakcije.

Količine, u kojima se hlorovodonična kiselina dodaje elektrolitu, navedene su napred.

S druge strane, sprečavajući alkalnu reakciju u elektrolitičkom procesu, sprečava se raspadanje anoda iz grafita koje su, kao što je poznato, veoma osetljive na alkalno dejstvo. Dakle, hipohlorit se poništava materijama u prahu u suspenziji, koje rezultuju iz raspadanja grafita u alkalnoj sredini. Sprečavajući uzrok ovoga raspadanja uvećava se dakle veoma jako dobit.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za elektrolitično pretvaranje u rastvoru, preimućstveno u vodenom rastvoru nalazećih se soli, naročito

hlorida, prema osnovnom patentu br. 13338 naznačen time, što se elektrolitično tretiranom rastvoru dodaju male količine hlorovodonične kiseline.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se kiselina dodaje zasićenom rastvoru tretirane soli, pri čemu ovaj rastvor biva uveden u aparat za elektrolizu postepeno ili kontinualno, celishodno pomoću jednog ventila.

3. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što talog, elektrolizom proizvedenog novog produkta, primerice pretvaranjem hloriga proizvedenog hloriga, biva izazvan snižavanjem temperature jednog prezasićenog rastvora pomenutog produkta.

4. Naprava za izvodenje postupka prema zahtevu 1, naznačena time, što su preimućstveno iz grafita sastojeće se anode rasporedene u putanji strujanja, po kojoj tretirajuća tečnost teče kroz sud.

5. Naprava prema zahtevu 4, naznačena time, što se anode sastoje iz više, elektrolitično međusobno spojenih i poprečno u sudu raspoređenih šipki iz sprovodljivog materijala, primerice iz grafita i što su anode šipke naizmenično poredane sa sprovodljivim letvama (17), koje obrazuju katodu.

6. Naprava prema zahtevu 5, naznačena time, što je privodni vod (6), kroz koji se u sud (1), privodi tretirajuća tečnost, raspoređen simetrično prema celini obrazovanoj od anode i katode.

7. Naprava prema zahtevu 6, naznačena time, što se privodni vod (6) tretirajuće tečnosti završava išpod celine, obrazovane od anode i katode, na pr. u dnu ili na postranom zidu suda.

8. Naprava prema zahtevu 4, naznačena time, što dno suda ima takav oblik, da se struja kroz sud protičuće tečnosti upravlja u pravcu odvodnog voda.

9. Naprava za izvodenje postupka prema zahtevu 1, naznačena time, što je naprava snabdevena jednim filterom, koji se preimućstveno obrazuje pomoću kristala soli, koja se dobija u napravi za elektrolizu.

10. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se elektrolizom kao međuprodukt obrazovani hipohlorit, u cilju njegovog dobijanja, uklanja iz naprave za elektrolizu pre obrazovanja hloriga.

11. Naprava za izvodenje jednog postupka prema zahtevu 10, naznačena time, što se kao anode primenjuju platinske ili grafitne anode, i što se elektrolitično tretiranje vrši na niskoj temperaturi.

Fig. 1

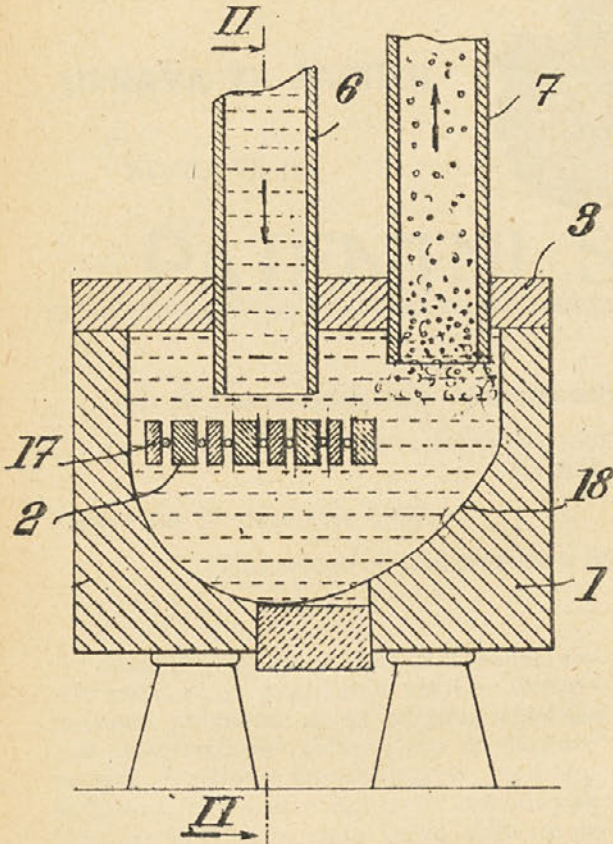


Fig. 2.

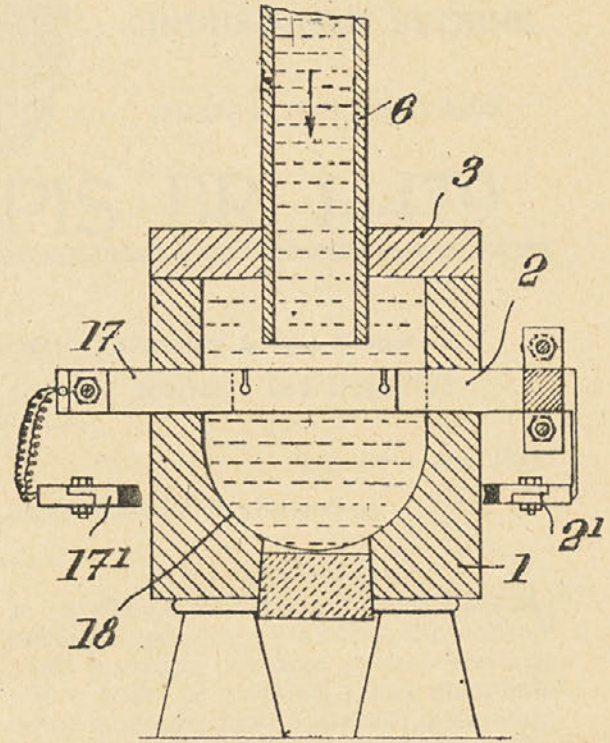


Fig. 3.

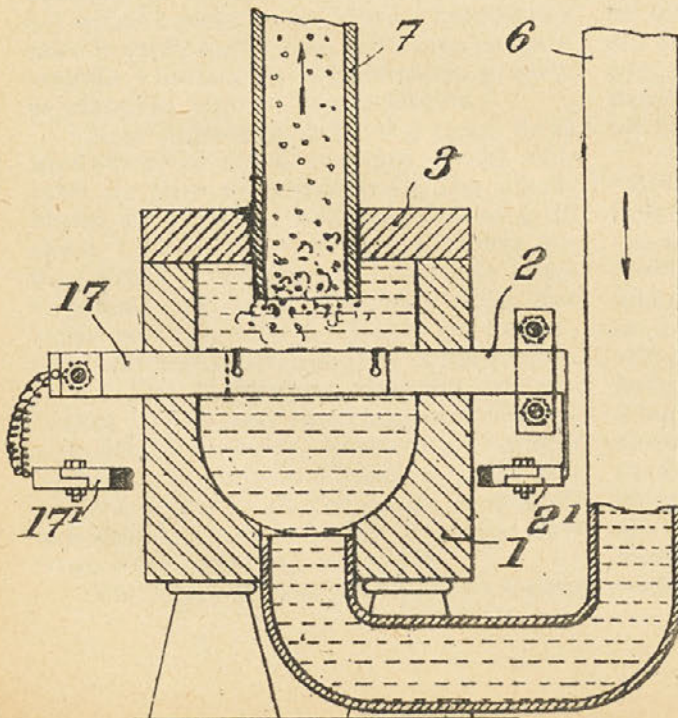


Fig. 4.

