

НЕПРЕРЫВНО ДЕЙСТВУЮЩИЙ АППАРАТ ДЛЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА СУЛЕМЫ¹

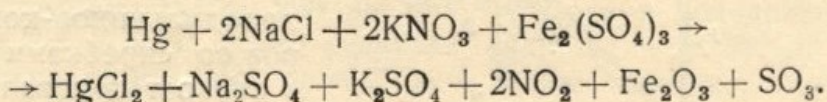
Э. И. Креч

1. Краткий обзор важнейших методов получения сулемы

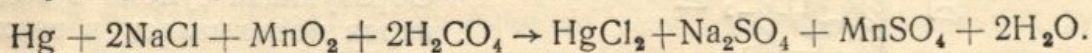
Хлорная ртуть или сулема служит основным сырьем для получения многих соединений ртути, как например, каломели, желтой окиси ртути, родной ртути и других. Сулема используется также в качестве антисептика в медицине и для других целей.

В литературе описаны методы получения сулемы мокрым и сухим способами. На некоторых из них следует остановиться.

1. Растирают и сублимируют в стеклянной реторте 3 ч. ртути с 2 ч. поваренной соли, 2 ч. азотнокислого калия и 4 ч. обезвоженного сульфата железа. Реакция идет по уравнению, предложенному авторами [1]:

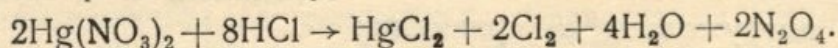


2. Смешивают, нагревают и возгоняют в фарфоровой чаше 10 ч. ртути, 8 ч. поваренной соли, 6 ч. двуокиси марганца, 11 ч. концентрированной серной кислоты и 3 ч. воды, причем реакция, согласно данным авторов [2], протекает по уравнению:



3. Растворяют ртуть в царской водке или азотнокислую ртуть — в кипящей соляной кислоте, пока выпадающий осадок не растворится, а затем кристаллизуют.

Реакция протекает по уравнению, предложенному авторами [3]:



4. Сублимируют высушенную смесь из азотнокислой ртути и поваренной соли с прокаленным сульфатом железа [4].

5. В реторте прокаливают равные части сухой сернокислой ртути с поваренной солью в атмосфере хлористого водорода [5], в результате чего образующаяся сулема свободна от каломели [6].

6. Лучшим из перечисленных методов получения сулемы является синтетический способ сжигания ртути в хлоре [7]. Сжигание производят в огнеупорной реторте, обогреваемой песчаной баней. Образующиеся пары сулемы поступают в конденсационную камеру, охлаждаемую холодным воздухом. Взаимодействие хлора со ртутью происходит при обычном давлении.

¹ Работа выполнена в порядке помощи производству.

Сжиганием ртути в хлоре получают сулему и на заводе им. Карпова в Москве. Существующая заводская аппаратура для производства сулемы из ртути и хлора этим методом имеет следующие недостатки:

- 1) прерывность процесса производства;
- 2) ручная выгрузка готовой сулемы из конденсатора, причем рабочему приходится работать в ипритном костюме при температуре 30—40°;
- 3) большие потери хлора (до 200%), причем избыточный хлор выпускается в атмосферу, окружающую завод;
- 4) необходимость работы в противогазах на протяжении всего цикла производства сулемы, исключая выгрузку, когда работают в ипритных костюмах;
- 5) частое растрескивание конденсаторов — керамиковых турил, вызывающее остановку работы цеха и опасность падения конденсатора с конденсировавшейся сулемой (общим весом до двух тонн) на выгружающего рабочего.

Кроме этих крупных недостатков имеется еще ряд более мелких.

Для устранения основных недостатков работы установки на заводе им. Карпова мы задались целью сконструировать непрерывно действующий аппарат для синтетического получения сулемы.

II. Опыты с первой моделью аппарата¹

Для получения сулемы был предложен аппарат (рис. 1), состоящий из реактора 1, емкостью 3 л, изготовленного из молибденового стекла, 2-х холодильников-конденсаторов со скребками 2. Ртуть в аппарат подавалась через фарфоровую трубку 3, ту же, через вторую трубку 4 подавался газообразный хлор из баллона 5.

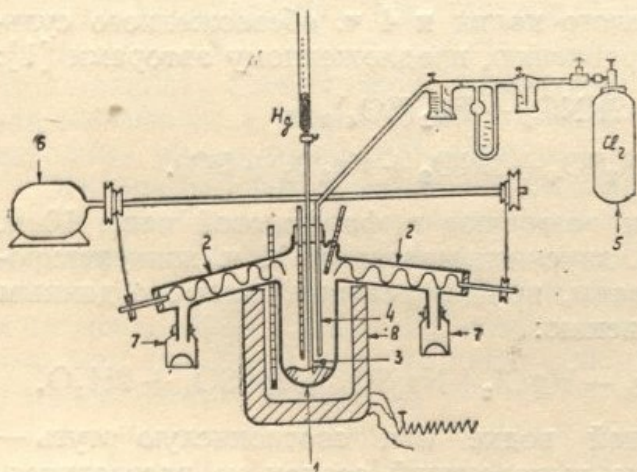


Рис. 1. Схема модели № 1.

Образующая сулема в виде паров поднималась в верхнюю часть реактора, поступала в холодильник-конденсатор, конденсировалась и при помощи скребков, приводимых в движение мотором 6, выгружалась в приемники 7.

Во время опыта измерялась температура пламени ртути, над пламенем ртути, у входа в холодильник-конденсатор и у дна реактора снаружи.

Реактор подогревался при помощи электрической печи с реостатом.

В каждом опыте сжигалось 200 г ртути. Хлор во всех опытах подавался в избытке. В этом аппарате были проведены следующие опыты.

В первых трех опытах над подогретой выше 320° ртутью пропускался газообразный хлор в избытке, причем ртуть загоралась при 330—340° и горела желтовато-зеленым пламенем.

Температура пламени ртути колебалась от 300 до 400°, над пламенем ртути — от 225 до 330°, у входа в холодильник-конденсатор — от 150 до 240° и у дна снаружи реактора — от 340 до 480°. Образующаяся

¹ В выполнении экспериментальной части принимала участие Г. А. Чижикова.

сулема в большом количестве конденсировалась в верхней части реактора, не попадая в холодильник-конденсатор.

Вследствие высокой температуры у входа в холодильник-конденсатор образовавшаяся сулема плавилась и конденсировалась снова на один сантиметр ниже входа в холодильник-конденсатор. Скребки работали нерегулярно.

Во избежание конденсации паров сулемы в реакторе мы решили поставить опыты с продувкой газообразного хлора в реактор. Для этого был изготовлен из молибденового стекла шарик с десятью отверстиями, который вставляли в реактор у входа в конденсатор. С продуванием хлора для охлаждения паров сулемы мы провели два опыта.

Эти два опыта проходили при следующих температурах: температура пламени ртути колебалась от 360 до 460°, над пламенем ртути — от 240 до 375°, у входа в холодильник-конденсатор — от 200 до 375° и у дна реактора снаружи — от 340 до 450°.

Образовавшаяся сулема, как и в предыдущих опытах, снова конденсировалась в реакторе. Количество выгруженной скребками сулемы было весьма незначительно. В одном конденсаторе, у входа часть сулемы приплавилась, что тормозило нормальную выгрузку. Таким образом, охлаждение хлором не дало положительных результатов и было решено применить двойное охлаждение.

Следующий опыт мы провели, применив охлаждение хлором изнутри, как и в предыдущих двух опытах, и введя наружное охлаждение (вентилятором) воздухом входной части конденсатора-холодильника. Наблюдаемые температуры во время этого опыта были ниже, чем в предыдущих, а именно: температура пламени ртути была от 360 до 400°, над пламенем ртути — от 260 до 340°, у входа в холодильник-конденсатор — от 80 до 215°, у дна реактора, снаружи — от 280 до 440°.

При проведении этого опыта было также замечено, что сулема не успевала конденсироваться и выделялась в виде дыма из приемника. В приемниках было очень мало сулемы, что можно объяснить тем же, чем и в прежних опытах (образующаяся сулема конденсировалась в верхней части реактора и только частично попадала в конденсатор).

Полученная в этом аппарате сулема представляла собой очень легкий, пушистый, белоснежный порошок. Для определения качества продукта, полученного в первой модели, были произведены испытания на чистоту продукта: раствор препарата 1 : 20 был прозрачным, содержание сулемы равнялось 100%.

На основании проведенных опытов мы пришли к заключению, что наш аппарат имел недостаток, состоявший в том, что в том месте конденсатора-выгрузателя, где температура паров сулемы достигала 200—277° (температура плавления сулемы равна 277°), происходило прилипание, наслаивание сулемы на стенки, и скребки конденсатора-выгрузателя вращались с трудом, даже останавливались. Следовательно, нужно было избежать этой нежелательной температуры и построить такой аппарат, в котором бы пары сулемы проходили эту зону температур вне контакта со стенками аппарата, иначе вмешательство рук человека для снятия сулемы со стенок конденсатора стало бы неизбежным, и рабочие продолжали бы выгружать ее в ипритных костюмах.

III. Опыты со второй моделью (без механических выгрузателей)

Дальнейшие исследования проводились в аппарате другой конструкции (рис. 2), а именно: реактор 1 представлял собой реторту из жароупорного стекла, в которой происходило сжигание ртути в избытке

хлора. Реактор соединялся при помощи тубуса с конденсатором 3, изготовленным также из жароупорного стекла в виде конического сосуда, емкостью 3 л. Конденсатор узкой частью соединялся с приемником 4. Для улавливания сулемы, уносимой избытком хлора, ставилась ловушка 5. В реторту во всех опытах загружалось 200 г ртути и туда же, через стеклянный тройник 6, из баллона подавался хлор. Для измерения температуры пламени ртути в реторту помещался термометр 7. Температура также измерялась и в конденсаторе над местами выхода паров сулемы из реактора.

При такой конструкции отпала необходимость в скребках-выгрузателях, так как выгрузка происходила автоматически и без скребков. Реторта подогревалась газовой горелкой. Образующиеся пары сулемы из реторты, попадая в конденсатор, охлаждались на стенках и внутри его, и сулема осыпалась в приемник, без встряхивания или постукиваний по конденсатору.

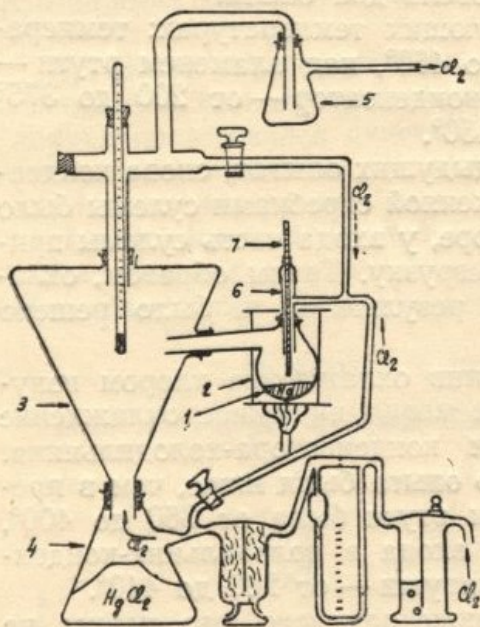


Рис. 2. Схема модели № 2.

При работе со второй моделью нам необходимо было найти ту температуру конденсатора, при которой сулема легко высыпалась бы в приемник без постороннего вмешательства.

Первые четыре опыта проводились таким образом, что поступающий хлор в большом количестве использовался для хлорирования, а меньшая часть его шла на охлаждение паров сулемы, причем хлор для охлаждения подавался через приемник снизу вверх. При проведении этих опытов температура колебалась от 352 до 360°.

температура конденсатора была равной 40—50°. Образовавшаяся сулема конденсировалась в верхней части конденсатора в виде рыхлого, белого, очень легкого порошка и осыпалась в приемник, не прилипая к стенкам.

Эта серия опытов (5 опытов) проводилась без очистки конденсатора, так как мы задались целью проверить наши предположения о возможности непрерывной работы конденсатора длительное время, без очистки вручную.

После проведения этих опытов мы пришли к выводу, что охлаждение хлором способствует выгрузке сулемы без вмешательства скребков. Для нахождения оптимальной температуры высыпания сулемы из конденсатора мы применили другие способы охлаждения, а именно:

- 1) охлаждение воздухом, вводимым в конденсатор при помощи насоса,
- 2) охлаждение конденсатора снаружи воздушным вентилятором или водой и
- 3) охлаждение конденсатора воздухом, имеющим температуру 40—50 градусов.

Опыты (3 опыта) с охлаждением воздухом паров сулемы внутри конденсатора. Температура в реакторе колебалась от 360 до 440°, а температура конденсатора — от 80 до 200°.

Во время этих опытов температура конденсатора была гораздо выше, чем в предыдущих опытах, а сильное разогревание конденсатора привело

к тому, что образовавшаяся сулема почти вся оставалась на стенках конденсатора и почти не высыпалась в приемник. Высыпавшаяся часть сулемы представляла собой более плотную массу, чем обычно. После проведения этих опытов конденсатор легко очищался при постукивании его по стенке; причем почти вся сулема выгрузилась легко, и только на стенке находящейся против выхода сулемы из реактора, образовался припавший слой, величиной с ладонь, который нельзя было снять, даже соскребывая деревянной палочкой.

Следовательно, высокая температура конденсатора не способствует, а наоборот, тормозит автоматическое осыпание сулемы из конденсатора, а поэтому применение воздушного охлаждения внутри реактора можно рекомендовать при условии поддержания температуры в конденсаторе в пределах $40-100^{\circ}$.

Следующие два опыта были проведены с применением наружного охлаждения конденсатора воздушным вентилятором при одновременном введении в реактор избытка хлора. Температура в реакторе колебалась от 320 до 380° и в конденсаторе была гораздо ниже, чем в предыдущих опытах, а именно колебалась от 20 до 60° . Пары сулемы из реактора поступали в конденсатор, охлаждались, и сулема высыпалась в виде легкого пушистого порошка в приемник.

Результаты этих опытов позволили сделать вывод, что температура конденсатора в пределах $20-60^{\circ}$ является именно той температурой, при которой полностью без постороннего вмешательства происходит выгрузка сулемы.

С целью проверки влияния более низкой температуры стенок конденсатора на автоматичность осыпания ее в приемник было проведено два опыта с водяным охлаждением путем орошения водопроводной водой конденсатора.

При охлаждении водой конденсатора, в начале опыта часть сулемы осыпалась, а затем значительное количество ее оставалось на стенках конденсатора, в виде очень мелких липких кристаллов.

Эти опыты показали, что охлаждение водой до 10° конденсатора не создает условий для полной автоматической выгрузки сулемы, и охлаждение конденсатора воздухом снаружи дает лучшие результаты, чем охлаждение водой.

В заключение был проведен опыт с охлаждением конденсатора подогретым воздухом. Для подогрева воздуха вентилятор обдувал включенную электрическую плитку. Температура внутри конденсатора колебалась от 40 до 80° , температура у стенки конденсатора снаружи — от 40 до 50° и температура в реакторе — от 230 до 360° .

Опыт проводился так же, как и все остальные, при избытке хлора.

Пары сулемы в виде белого тумана поступали в конденсатор. Сконденсировавшаяся сулема осыпалась со стенок конденсатора со стороны, которая горячим воздухом не обдувалась, а в местах обдувки прилипала к стенке конденсатора и только при постукивании по стенке осыпалась в приемник.

Таким образом, охлаждение горячим воздухом не дало нужных результатов для решения нашей задачи.

Полученная во всех опытах сулема представляла собой очень легкий, пушистый, рыхлый белоснежный порошок. При испытании на чистоту раствор препарата $1:20$ оставался прозрачным и при количественном определении сулемы [8] содержание ее колебалось около 100% .

В результате проведенных опытов со второй моделью поставленная

нами задача была решена путем охлаждения паров сулемы в центре конденсатора (у нас 3-литровой конической колбы) в 10—20 см от стенок его. В конденсаторе такого типа пары сулемы из реактора успевают пройти нежелательную зону температур до того, как коснутся стенок конденсатора и, будучи уже в кристаллическом состоянии, легко осыпаются (удельный вес сулемы = 5,4) со стенок конденсатора в приемник, который может выгружаться в любое заданное время.

Выгрузка была достигнута и без скребков.

Таким образом был сконструирован непрерывно действующий¹ (а после небольшой реконструкции — замкнутый) аппарат для синтетического получения сулемы из ртути и хлора, имеющий следующие преимущества перед аппаратом, действующим на заводе им. Карпова в Москве:

- 1) действие его непрерывно,
- 2) имеет большую производительность и
- 3) не требует выгрузки вручную, в ипритных костюмах.

Вся полученная нами сулема была переработана с целью регенерации ртути. Для этого в кипящий водный раствор сулемы (300 г на литр) помещалось механически и химически очищенное с поверхности кровельное железо. Выделившаяся ртуть промывалась, фильтровалась, проверялась на чистоту и снова применялась для хлорирования.

ВЫВОДЫ

Существующая установка на заводе им. Карпова для производства сулемы, как указывалось в начале статьи, имеет ряд недостатков.

Предложенный нами непрерывно действующий аппарат для производства сулемы отличается от установки на заводе им. Карпова тем, что выгрузка сулемы производится непрерывно без применения ручного труда, а весь процесс производства может быть осуществлен как замкнутый.

Предложенный аппарат позволит:

- 1) резко повысить производительность цеха производства сулемы;
- 2) резко снизить потери хлора, что улучшит санитарное состояние окрестностей завода и на территории самого завода;
- 3) снизится частая смена конденсатора — турил, что создаст условия для бесперебойной работы цеха;
- 4) выгрузка готовой сулемы будет производиться не вручную, вследствие чего отпадет необходимость пользоваться ипритными костюмами.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. F. Hildebrandt. Chem. u. miner. Geschichte des Quecksilber, Braunschweig, 1793, 193.
2. Tourneroj. Ann. Chim., 14, 34 (1792).
3. Berthelot. C. r., 77, 389 (1873).
4. Boerhave. Elm. Chem., II, Proc., 198, 425; Hildebrandt. L. c., Quecksilber, s. 194.
5. Kunkel. Laborot. Chemicum, 242; Bouedus. Met. Acad. Sb, 359, 1730. J. a. Gmelin. Chemie, h. 595; Wigleb. Chemie, h. 1009.
6. Fleck. J. prakt. chem., 99, 247; J. B., 858 (1856).
7. Gmelin-Kraut's. Handbuch der anorg. Chem., Bd. V, Abt. 2; s.s.394—404, 644—665.
8. Госфармакопоя СССР, 8-е изд. (1946), 259.

¹ На рисунке 2 вместо сменяемой тары показана колба-приемник