

Warszawa, 15 września 1933 r.

CO16 15/02²

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18311.

Kl. 12 i, 16.

Oesterreichische Chemische Werke Gesellschaft m. b. H. 12.9.15/02
(Wiedeń, Austria).

Sposób oczyszczania roztworów nadtlenu wodoru zapomocą elektrolizy.

Zgłoszono 2 kwietnia 1931 r.

Udzielono 24 kwietnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 24 lipca 1930 r. (Austria).

Oczyszczanie, zwłaszcza usuwanie kwasu z technicznego roztworu nadtlenu wodoru, który stale zawiera pochodzące z fabrykacji mniejsze lub większe ilości kwasów i zwykle metalowe zanieczyszczenia, nastręcza w praktyce znaczne trudności. W celu oczyszczenia roztworów nadtlenu wodoru stosowano dotychczas przeważnie destylację w próżni. Sposób ten wykazuje jednak pewne niedogodności: wymaga on kosztownych urządzeń i prowadzenie go jest również kosztowne, ponadto nie daje on nigdy produktów o wysokim stopniu czystości, zwłaszcza, gdy roztwory wyjściowe zawierają zanieczyszczenia lotne, np. kwasy lotne. Istota sposobu oczyszczania technicznych roztworów nadtlenu wodoru we-

dług wynalazku niniejszego polega na tem, że roztwór przeznaczony do oczyszczenia poddaje się elektrolizie, jako ciecz anodową lub katodową w ogniwach zaopatrzonych w przeponę. Skoro rozchodzi się o zanieczyszczenia, które wędrują do katody, np. jony metali, wówczas roztwór traktuje się jako ciecz anodową; o ile zaś należy usunąć aniony, np. w przypadku usuwania kwasów, wówczas roztwór poddaje się elektrolizie jako ciecz katodową. Traktując ciecz kolejno jako ciecz anodową i katodową, można z niej usunąć zanieczyszczenia o charakterze elektrododatnim i elektroujemnym. Sposób umożliwia ponadto wprowadzenie do roztworu podczas elektrolizy wskutek wędrówki jonów ciał, których o-

becność w elektrolitycznie oczyszczonym roztworze jest pożądana.

Przy stykaniu się roztworów nadtlenu wodoru z anodą lub z katodą zmniejszenie stężenia tlenu nadspodziewanie nie następuje, nawet wtedy, gdy stężenie to jest znaczne. Aby zjawisko to można było wytłumaczyć, należy przyjąć, że na elektrodach wytwarzają się poduszki z gazu, które działają jako ochronne warstwy pośrednie, wskutek czego nawet przy użyciu elektrod platynowych nie powstają straty widoczne spowodowane rozkładem katalitycznym.

Gdy oczyszczany roztwór nadtlenu wodoru tworzy ciecz katodową, wówczas jako ciecz anodową można zastosować, np., zakwaszoną wodę destylowaną. Korzystnie jest jednak jako ciecz anodową stosować roztwór nadtlenu wodoru w przybliżeniu o takim samym stężeniu, aby zapobiec spadkowi stężenia wskutek dyfuzji. Skoro roztwór nadtlenu wodoru należy oczyszczać anodowo, wówczas jako ciecz katodową można stosować również wodę destylowaną, którą w tym przypadku, np. przez dodanie alkalicznych elektrolitów, czyni się zdolną do przewodzenia, lub roztwór nadtlenu wodoru o takim samym stężeniu. Skoro roztwór H_2O_2 po usunięciu zeń kwasów przez traktowanie go jako cieczy katodowej, zechce się oczyszczać jeszcze anodowo, wówczas jako ciecz katodową zaleca się stosować czysty rozcieńczony kwas fosforowy, lub roztwór fosforanu albo pyrofosforanu; elektrolit wywołujący przewodnictwo roztworu spełnia w tym przypadku jednocześnie zadanie stabilizatora dla oczyszczanego roztworu, do którego wprowadza się przez wędrówkę jonów.

Napięcie i natężenie prądu w ogniwie zależą od użytej aparatury i własności roztworu wyjściowego i należy je określić za pomocą prób odpowiednio do zamierzonego celu.

Sposób wykazuje bardzo umiarkowane zużycie prądu i mniejsze straty czynnego

tlenu, niż przy oczyszczaniu za pomocą destylacji. Traktowanie roztworu H_2O_2 jako cieczy katodowej, prowadzi do całkowitego usunięcia kwasów, czego osiągnąć nie można, nawet za pomocą oczyszczania elektroosmotycznego, w rodzaju oczyszczania wody, przy którym ciecz podlegająca oczyszczaniu znajduje się w komorze pośredniej oddzielonej od komór anodowej i katodowej przeponami. Roztwory w tym przypadku są jednocześnie uwalniane od zanieczyszczeń metalicznych, np. żelaza, które osadza się na katodzie. Również można usunąć w wysokim stopniu z roztworu wszystkie kationy, zwłaszcza żelazo.

Sposób można przeprowadzić w jednym jedynym ogniwie lub można stosować pewną ilość ogniw połączonych serjami. W tym ostatnim przypadku w celu oczyszczenia anodowego roztwór nadtlenu wodoru przepływa z jednej komory anodowej do komory anodowej ogniwa włączonego za niem, podczas gdy ciecz katodowa zostaje uzupełniana najkorzystniej tylko przez dyfuzję i elektrolityczne przenoszenie. Oczyszczony roztwór odprowadza się z komory anodowej ostatniego ogniwa; w cieczy katodowej ostatniego ogniwa znajdują się zanieczyszczenia usunięte elektrolitycznie. Przy oczyszczaniu katodowym cały proces przebiega w kierunku odwrotnym.

Szybkość przepływu ustala się najkorzystniej w ten sposób, że roztwór traktowany opuszcza ostatnie ogniwo w stanie całkowicie oczyszczonym. Napięcie wzrasta od ogniwa do ogniwa stale, aby w ostatnim ogniwie, gdzie osiąga się całkowite oczyszczenie roztworu, wzrosnąć nagle. Gdyby jednak napięcie w ostatnim ogniwie nie wzrosło w stopniu dostatecznym, tak iżby można uniknąć niebezpieczeństwa dyfuzji w kierunku odwrotnym, wówczas należy wywołać odpowiedni wzrost napięcia przez zmianę elektrolitycznych warunków, np. przez wyłączenie z szeregu jednego z ogniw poprzedzających.

Skoro w przypadku oczyszczania katodowego roztworów zanieczyszczonych kwasami niema w nich dostatecznej ilości kationów, któreby po wyładowaniu elektrolitycznym przechodziły ponownie do roztworu, lub w przypadku oczyszczania anodowego roztworów zanieczyszczonych metalami aniony są obecne w ilości niedostatecznej, wówczas miałoby to ten skutek, że przewodnictwo odnośnych elektrolitów w miarę wzrastania stopnia czystości roztworu spadłoby poniżej niezbędnej wartości. Według wynalazku w jednym przypadku wprowadza się do elektrolitu odpowiednie kationy, w drugim zaś dodatkowe aniony, a mianowicie w ilościach nieznacznych i w postaci związków, których jon przeciwny nie zanieczyszcza roztworu. Skoro, np., należy uwolnić całkowicie od kwasów roztwór kwaśny H_2O_2 , który przytem nie zawiera jonów alkalicznych lub ziem alkalicznych, wówczas należy, dodając bardzo nieznaczne ilości jonów alkalicznych lub ziem alkalicznych, np. w postaci wodorotlenków, baczyć, aby pod koniec elektrolizy roztwór posiadał dostateczne przewodnictwo.

Przykład I. Oczyszczanie katodowe roztworu nadtlenu wodoru zawierającego około 30% H_2O_2 i wykazującego ogólną kwasowość (kwas siarkowy i kwas solny) 0,1%. Do elektrolizy służy ogniwo przepompowe z komorą katodową o pojemności 400 cm^3 i komorą anodową o pojemności 100 cm^3 . Komorę katodową napełnia się roztworem, do którego dodaje się $NaCH$ w ilości bardzo małej (ślady). Do komory anodowej wprowadza się roztwór w wodzie destylowanej chemicznie czystego kwasu siarkowego 1 — 2% lub taką samą ilość roztworu nadtlenu wodoru o stężeniu równem stężeniu roztworu oczyszczanego. Jako katoda służy pręt grafitowy, jako anoda blacha platynowa. Również cyna, glin, nikiel lub stal specjalna dają się stosować jako katody. Przez ogniwo przepuszcza się prąd o-

koło 0,25 amp., który zachowuje swe natężenie, dopóki ciecz katodowa nie uwolni się od kwasów. Napięcie ogniwa w warunkach przytoczonych wynosi na początku elektrolity, np., 15 woltów i wzrasta przy całkowitem oczyszczeniu w przybliżeniu do 45 woltów. Roztwór nadtlenu wodoru, wykazujący przed oczyszczaniem pozostałość po żarzeniu około 0,25%, wykazał po oczyszczeniu 0,01%, przyczem w roztworze nie można było analitycznie stwierdzić ani kwasu solnego ani siarkowego.

Przykład II. Oczyszczanie anodowe roztworu nadtlenu wodoru o 15% H_2O_2 , zawierającego, jako zanieczyszczenia, katalitycznie czynne jony metalów. Stosuje się taką samą aparaturę, jak w przykładzie I, z tą tylko różnicą, że blacha platynowa służy jako anoda i jako katoda; również i siła prądu jest taka sama. Roztwór H_2O_2 w tym przypadku wprowadza się do komory anodowej, którą tu stanowi większa komora elektrodowa. Do komory katodowej wprowadza się destylowaną wodę, zawierającą nieco kwasu fosforowego. Jony metalów wędrują do katody i w ten sposób są usuwane z cieczy anodowej. Wskutek wędrowki jonów przechodzi do cieczy anodowej jednocześnie nieco kwasu fosforowego, którego obecność w roztworze wzmacnia jego trwałość. W ten sposób z roztworów wyjściowych, nawet bardzo bogatych w metale, dają się usunąć jony metalów tak dalece, iż potem roztwory posiadają znakomitą trwałość.

Przykład III. Zapomocą kolejnego traktowania roztworów według przykładu I i II otrzymuje się je w stanie nadzwyczaj czystym. Nadają się one zwłaszcza do celów leczniczych i przytem są nieograniczenie trwałe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oczyszczania roztworów nadtlenu wodoru, znamieny tem, że roztwór

przeznaczony do oczyszczania poddaje się elektrolizie w ogniwie przeponowym, jako ciecz katodową lub anodową.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że roztwór poddaje się elektrolizie w dowolnej kolejności, jako ciecz katodową i jako ciecz anodową.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że ciała, których obecność w oczyszczonym elektrolitycznie roztworze jest pożądana, wprowadza się doń podczas elektrolizy zapomocą wędrówki jonów.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że jako drugi elektrolit stosuje się roztwór nadtlenu wodoru o stężeniu roztworu takim samym, jak i roztwór, który ma się oczyszczać, a to w celu możliwego zapobieżenia stratom stężenia przez dyfuzję.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że jako ciecz katodową stosuje się rozcieńczony kwas fosforowy lub roztwór fosforanu albo pyrofosforanu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że roztwór oczyszczany przepuszcza się, zasilając go stale, przez kilka włączonych w szereg ogniw, przeprowadzając go z komory anodowej do komory anodowej, względnie z komory katodowej do komory katodowej.

7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tem, że elektrolit gromadzący zanieczyszczenia dopełnia się jedynie na skutek dyfuzji i elektrolitycznego przenoszenia.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że w ogniwie ostatniem otrzymuje się napięcie, zapomocą którego zapobiega się dyfuzji powrotnej zanieczyszczeń do oczyszczonego roztworu.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tem, że w przypadku katodowego oczyszczania zanieczyszczonych przez kwasy roztworów, które nie zawierają w ilości dostatecznej kationów, któreby po wyładowaniu elektrolitycznem przechodziły zpowrotem do roztworu, lub w przypadku oczyszczania anodowego zanieczyszczonych metalami roztworów, w których niema dostatecznej ilości anionów, wprowadza się do elektrolitu w jednym przypadku odpowiednie kationy, w drugim zaś — dodatkowo aniony, mianowicie, w ilościach bardzo małych i w postaci związków, których jon przeciwny nie zanieczyszcza roztworu.

Oesterreichische Chemische
Werke Gesellschaft m. b. H.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

BIBLIOTEKA