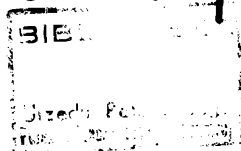


Warszawa, 30 kwietnia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



CO/b 17/62



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26260.

17/66
Kl. 12 i, 22.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania podsiarczynów za pomocą elektrolizy.

Zgłoszono 9 maja 1936 r.

Udzielono 25 lutego 1938 r.

Pierwszeństwo: 10 maja 1935 r. dla zastrz. 1; 7 czerwca 1935 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Wynalazek dotyczy elektrolitycznego wytwarzania podsiarczynów przez redukcję katodową roztworów zawierających dwusiarczyny.

Znane jest wytwarzanie podsiarczynów potasowców lub wapniowców za pomocą elektrolizy roztworów zawierających dwusiarczyn, jako ciecz katodową, w komorze elektrolitycznej podzielonej na przestrzeń anodową i katodową za pomocą przepony. Jednakże sposobami znanymi nie można osiągnąć ani stężonych roztworów podsiarczynów, ani też dostatecznej wydajności. Najtrudniej rozpuszczalne podsiarczyny, np. podsiarczyn wapniowy, można było dotychczas otrzymywać zaledwie z wydajnością nie przekraczającą 60%. W pewnych

przypadkach nie można było prowadzić elektrolizy w sposób ciągły, gdyż stwierdzono, że przy pracy według dotychczasowych sposobów następuje w krótkim czasie taki wzrost napięcia, iż przepona zostaje przebita.

Zgodnie z wynalazkiem wytwarza się podsiarczyny przez katodową redukcję roztworów zawierających dwusiarczyn prowadząc elektrolityczną redukcję przy stężeniu prądu przewyższającym 1 amp na 100 cm³, a korzystnie 5 — 50 amp na 100 cm³ cieczy katodowej przy jednoczesnym mieszaniu cieczy katodowej oraz przy użyciu zasady reagującej cieczy anodowej, przy czym część cieczy anodowej przeprowadza się przez przeponę do przestrzeni katodowej.

Przeprowadzanie części cieczy anodowej przez przeponę do przestrzeni katodowej można skutecznie wywołać nadciśnienie w przestrzeni anodowej albo obniżając ciśnienie w przestrzeni katodowej albo też łącząc oba te środki. Przeprowadzanie części cieczy anodowej skutecznie się w prosty sposób stosując w przestrzeni anodowej poziom cieczy wyższy od jej poziomu w przestrzeni katodowej. Dzięki temu unika się znaczniejszej dyfuzji podsiarczynu do cieczy anodowej. Ponadto pracując tym sposobem unika się przebicia przepony i umożliwia proces ciągły.

Odpowiednimi zasadowo reagującymi cieczami anodowymi są roztwory soli zawierające wodorotlenki potasowców albo węglany potasowców. Najlepiej jest stosować roztwory wodorotlenków lub węglanów potasowców. SO_2 należy wprowadzać do cieczy katodowej bez przerwy nawet w tym przypadku, gdy zawiera ona dwusiarczyn. SO_2 należy wprowadzać w ilości odpowiadającej ilości ługu przeniesionego do cieczy katodowej częściowo pod działaniem prądu, częściowo przez dyfuzję.

Jako ciecz anodową można stosować roztwór siarczynu potasowca. Roztwór taki reaguje zasadowo. Jest on zresztą chemicznie mniej czynny, niż roztwory zawierające wodorotlenek potasowca, dzięki czemu przepony są mniej narażone na zniszczenie. Roztwór siarczynu potasowca pod działaniem elektrolizy przekształca się na dwusiarczyn i siarczan. Otrzymuje się technicznie cenny roztwór, zawierający obie sole w równej proporcji. Ponieważ zawartość siarczanu nie przeszkadza katodowemu wytwarzaniu podsiarczynu, więc ciecz anodową, zawierającą dwusiarczyn, można stosować bezpośrednio, jako ciecz katodową. Pozostałą część można przerobić na SO_2 i siarczan przez dodanie kwasu siarkowego. Otrzymany SO_2 można zastosować ponownie w procesie.

Przy wykonywaniu elektrolitycznej re-

dukcji według wynalazku można stosować znane katody z cienkich drutów. Cienkimi drutami w tym przypadku są druty o średnicy nie większej od 2 mm, a korzystnie o średnicy od 0,1 do 0,5 mm. Druty umieszcza się w taki sposób, iż przestrzenie pośrednie między poszczególnymi drutami są takie, iż ciecz katodowa przechodzi przez nie i w ten sposób styka się dokładnie z powierzchnią drutów. Przerwy między drutami albo, jeśli druty są rozmieszczone w postaci siatki, średnica oczek przewyższa 0,5 mm.

Podczas elektrolizy ciecz katodową można poruszać za pomocą strumienia gazu obojętnego. Jako gaz obojętny można zastosować np. dwutlenek węgla, wodór lub azot. Poruszanie cieczy katodowej podczas przepuszczania przez nią gazu obojętnego jest tak mocne, iż praktycznie biorąc unika się reakcji wtórnych, tak iż nawet przy użyciu jako materiału wyjściowego rozcieńczonych roztworów dwusiarczynu, zawierających zaledwie około 6% NaHSO_3 , otrzymuje się około 100%-ową wydajność prądu.

Przykład I. W komorze elektrolitycznej, która jest podzielona na przestrzeń anodową i katodową za pomocą przepony glinkowej, i w której katoda i anoda są wykonane z ołowiu, prowadzi się bez przerwy przez przestrzeń katodową 20%-owy roztwór dwusiarczynu, a przez przestrzeń anodową prowadzi się również bez przerwy 20%-owy roztwór kwasu siarkowego i elektrolizuje prądem o gęstości 10 amp na 1 dm^2 . Mieszanie cieczy katodowej skutkuje się przez powodowanie szybkiego krążenia. Napięcie wynosi początkowo 7 V. Po upływie godziny wzrasta do 7,5 V, po następnej godzinie do 8,5 V, a po trzeciej godzinie do 12 V, jeśli przepływ roztworu dwusiarczynu ureguje się tak, aby z przestrzeni katodowej uchodził 12%-owy roztwór podsiarczynu.

Jeśli w tej samej komorze po zastąpie-

niu użytej przepony glinowej nową przeponą oraz zastąpieniu anody ołowianej anodą wykonaną ze stali V_2A prowadzi się proces z roztworem wodorotlenku potasowca, jako cieczą anodową, przy czym do cieczy katodowej wprowadza się SO_2 , to napięcie utrzymuje się na poziomie 7,2 V, nawet wtedy, gdy proces trwa całe miesiące, przy czym z komory odpływa 13%-owy roztwór podsiarczyny. Jeśli między zewnętrzną rurą ołowianą a przeponą umieści się siatkę z drutu srebrnego o średnicy oczek 2 mm oraz o grubości drutu 0,25 mm i połączy ją z biegunem ujemnym, a jednocześnie przez ciecz katodową poprowadzi się strumień dwutlenku węgla, to roztwór podsiarczyny, uchodzący z komory, ma stężenie 15% przy takiejże szybkości przepływu, przy czym wydajność prądu wynosi 85%. Zmniejszając szybkość przepływu można zwiększyć stężenie roztworu podsiarczyny do 200 g w litrze bez obniżenia wydajności prądu poniżej 80%.

Przykład II. Komora elektrolityczna do elektrolitycznego wytwarzania podsiarczyny jest zaopatrzona w katodę z drutu srebrnego, przeponę oraz anodę ołowianą. W celu mieszania cieczy katodowej przepuszcza się ciągły strumień dwutlenku węgla. Elektrolizę prowadzi się bez przerwy w ciągu 3 godzin 38 minut prądem o stężeniu 20 amp na 100 cm^3 przy natężeniu 500 amp i napięciu 5,5 V. Podczas procesu nie wprowadza się cieczy katodowej, lecz tylko ciecz anodową. Ciecz potrzebną w

przestrzeni katodowej przenosi się za pomocą ciśnienia hydrostatycznego z komory anodowej przez przeponę do komory katodowej. Razem stosuje się 22,2 kg siarczyny sodowego, który dodaje się do cieczy anodowej w postaci roztworu 13,7%-owego. Otrzymuje się 5,4 kg podsiarczyny w postaci 13%-owego roztworu oraz 9 kg dwusiarczyny w postaci 7%-owego roztworu. Podczas procesu wprowadza się do cieczy katodowej 4,1 kg gazowego SO_2 razem z gazem mieszającym. SO_2 odzyskuje się z powrotem przez zakwaszenie roztworu kwaśnego siarczyny, otrzymanego jako produkt uboczny. Wydajność prądu wynosi nieco więcej niż 90%.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania podsiarczynów za pomocą redukcji katodowej roztworów zawierających dwusiarczyny, znamienny tym, że do przestrzeni anodowej wprowadza się jako ciecz anodową ciecz reagującą zasadowo i podczas elektrolizy część cieczy anodowej przepuszcza poprzez przeponę do przestrzeni katodowej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako zasadową ciecz anodową stosuje się roztwór siarczyny potasowca.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.