

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

75 893

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 421,3/05

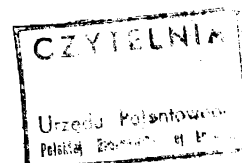
Zgłoszono: 26.07.1972 (P. 156 938)

Pierwszeństwo: _____

MKP G01n 27/42

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.05.1975



Twórca wynalazku: Witold Gnot

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,
Gliwice (Polska)

Sposób oznaczania przydatności soli do elektrolitycznej produkcji chloru

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania przydatności soli do elektrolitycznej produkcji chloru.

Obecnie stosowane sposoby oceny przydatności soli, bazujące niemal wyłącznie na klasycznej analizie jej składu, poparte sporadycznie analizą spektralną na zawartość metali szkodliwych, są wystarczające w przypadku dużej czystości i jednorodności składu soli dostarczanej do wytwórni chloru. Wystąpienie różnic w składzie soli, obecność szkodliwych zanieczyszczeń, np. związków metali ciężkich, czy konieczność rozszerzenia bazy surowcowej, powodować może w trakcie elektrolizy rtęciowej, poważne i niebezpieczne zakłócenia procesu, ujawniające się wzrostem zawartości wodoru w chlorze. Dla zapobieżenia zaistnienia potencjalnego zagrożenia eksplozji mieszaniny wodoru z chlorem, której granice wybuchowości są szerokie od 3,5–97%, oraz poprawy wydajności prądowej procesu elektrolizy, każdy zakład produkujący chlor powinien dysponować szybką i pewną metodą oceny przydatności soli do produkcji chloru. Zastosowanie wzmiankowanej metody bezpośrednio u producenta soli bądź solanki, tj. w kopalni soli, pozwolić może na wstępną ocenę eksploatowanych złóż i uniknięcie kosztownego transportu soli, która niekiedy okazuje się nieprzydatna do produkcji chloru w elektrolizerach rtęciowych, stawiających bardzo wysokie wymagania odnośnie czystości soli.

Znane obecnie metody, które są stosowane w aspekcie oceny przydatności soli jako surowca do produkcji chloru w elektrolizerach rtęciowych, są następujące: analiza spektralna bądź inna instrumentalna, określająca zawartość zanieczyszczeń szkodliwych w ilościach rzędu 10^{-6} – 10^{-4} , analiza technologiczna, analiza amperometryczna, woltometria anodowa, analiza testowa.

Wszystkie te metody posiadają szereg poważnych wad, utrudniających, bądź wręcz uniemożliwiających ich powszechne stosowanie. Szczegółowa analiza ilościowa zanieczyszczeń szkodliwych tj. mikroelementów jest, jak np. analiza spektralna, praco- i czasochłonna, a w warunkach przemysłowych trudna do realizacji. Niezależnie od tego, na podstawie dotychczasowych prac badawczych i doświadczeń przemysłowych, można stwierdzić, że

nawet dokładna znajomość składu jakościowego i ilościowego zanieczyszczeń metalicznych nie gwarantuje bezpiecznego procesu elektrolizy rtęciowej. Przyczyną tego jest inhibitujące i aktywujące działanie pewnych grup zanieczyszczeń występujących w solankach.

Jeżeli chodzi o analizę technologiczną, polegającą na ciągłej elektrolizie solanki w wielokolaboratoryjnych elektrolizerach rtęciowych, przy stosowaniu warunków i parametrów analogicznych jak w skali przemysłowej,

jest ona w zasadzie metodą skuteczną. Jednakże główną jej wadą, uniemożliwiającą powszechne stosowanie, jest długi czas trwania oznaczenia z uwagi na konieczność kilkakrotnego dosycania solanki, celem dokoncentrowania w niej zanieczyszczeń.

Pozostałe dwie metody tj. analiza amperometryczna oraz woltometria anodowa, oparte na zasadzie polarografii, są bardzo czułe na mikrośladowe ilości zanieczyszczeń, lecz wymagają bardzo skomplikowanej aparatury a ponadto są trudne w obsłudze. Powyższe wady również eliminują je z powszechnego przemysłowego zastosowania. Stosunkowo łatwa do wykonania jest analiza testowa, polegająca na wytrząsaniu niespolaryzowanego amalgamatu sodu z solanką czystą wykonaną z chlorku sodowego, a następnie solanką badaną odpowiednio zbuforowaną.

Ilość wydzielającego się w czasie wodoru stanowi kryterium oceny przydatności solanki. Czas jednego oznaczenia przy zachowaniu stałości parametrów takich jak ilość i pH solanki, temperatura, stężenie i ilość amalgamatu, amplituda wstrząsów — nie przekracza 30 minut. Jednakże wyniki uzyskane tą metodą nie pokrywają się w pełni z wynikami w trakcie elektrolizy ze względu na fakt, że polaryzacja katodowa amalgamatu zmienia stopień szkodliwości i mechanizm działania zanieczyszczeń. Metoda ta zatem może służyć do oznaczeń orientacyjnych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu szybkiego i niezawodnego oznaczania przydatności soli i solanek, jako surowca do elektrolitycznej produkcji chloru w elektrolizerach rtęciowych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że solankę wykonaną z soli poddaje się elektrolizie wektrolizerze przeponowo-rtęciowym w warunkach wzrastającego stężenia amalgamatu sodowego od 0 do 0,8%, mierząc ilość wydzielającego się w czasie wodoru i odnosząc ją do wzorca.

W sposobie według wynalazku poddaje się elektrolizie solankę naturalną, lub przygotowaną z dowolnej soli, lub solankę obiegową z instalacji przemysłowej — w specjalnej konstrukcji elektrolizerze przeponowo-rtęciowym przedstawionym na fig. 1. Elektrolizer ten pozwala na prowadzenie procesu elektrolizy w warunkach wzrastającego stężenia amalgamatu sodu lub potasu od 0 aż do stanu nasycenia tj. do 0,8%, z równoczesnym pomiarem ilości wydzielającego się na katodzie wodoru, bez konieczności analizy gazu anodowego. W metodzie według wynalazku wykorzystano wprost proporcjonalną zależność między stężeniem amalgamatu a stopniem szkodliwości na proces zanieczyszczeń występujących w solance.

Dla lepszego zobrazowania przedstawiono na załączonych rysunkach przykład wykonania elektrolizera, gdzie fig. 1 przedstawia przekrój elektrolizera przeponowo-rtęciowego, fig. 2 instalację zasilania elektrolizera, fig. 3 instalację elektryczną, a fig. 4 wzorec do oznaczania przydatności solanki.

Elektrolizer przeponowo-rtęciowy wykonano ze szkła w postaci dwu komór — anodowej 1 i katodowej 2, oddzielonych diafragmą 3 ze spieczonego szkła porowatego. Wewnątrz komory anodowej 1 znajduje się anoda 4 platynowa, do której doprowadza się prąd przy pomocy szklanej rurki 5 wypełnionej rtęcią z zatopionym drutem platynowym. Komora 1 posiada króćce: dopływowy solanki 6 oraz odpływowy 7 chloru i solanki. Komora katodowa 2 wykonana jest w postaci zwężającego się ku górze cylindra, zakończonego szlifem 8, na biurętę kalibrowaną, służącą do pomiaru ilości wydzielającego się w czasie elektrolizy wodoru. Komora katodowa 2 umieszczona jest w płaszczu wodnym 9, połączonym z ultratermostatem dla utrzymania stałej temperatury w czasie elektrolizy. Komora 2 posiada również króćce: dopływowy 10 i odpływowy 11 solanki, doprowadzenie prądu 12 i doprowadzenie sondy 13. Katodę stanowi rtęć 14, której powierzchnia 15 powinna się znajdować pomiędzy łopatkami mieszadła propelerowego 17, służącego do mieszania solanki i rtęci. Zamknięcie komory stanowi kurek ciśnieniowy 16 służący do spuszczenia rtęci i solanki. Mieszadło 17 jest zamocowane przy pomocy prowadnicy 18 i uszczelnione od góry zamknięciem rtęciowym. Do pobierania próbek amalgamatu w czasie elektrolizy służy sonda 20.

Solanka oczyszczona i zakwaszona do właściwego pH, doprowadzona jest do elektrolizera 21 ze zbiornika naporowego 22 poprzez układ grzejny, składający się z grzejnika elektrycznego 24 włączonego do sieci poprzez termometr kontaktowy 25. Wodór z komory katodowej 2 zbierany jest i mierzony w kalibrowanej biurecie 26. Chlor z komory anodowej 1 kierowany jest do dwu płuczek z których jedna 27 jest pusta a druga 28 wypełniona wodnym roztworem wodorotlenku sodowego. Niezbędne podciśnienie w płuszkach oraz w kolbie ssawkowej 30 stanowiącej zbiornik solanki, uzyskuje się przy pomocy pompki wodnych 29.

Elektrolizer 21 zasilany jest prądem elektrycznym z sieci 32 prądu zmiennego 220 V przy pomocy czterozakresowego dzielnika napięcia tzw. autotransformatora 33. Transformator 33 zasilą grzejnik solanki 24 podłączony poprzez termometr kontaktowy 25 oraz przełącznik rtęciowy kołkowy 34 i prostownik selenowy 35 o napięciu znamionowym 24 V i natężeniu 25 A. Bezpośrednio z sieci zasilany jest ultratermostat UTU 31, służący do utrzymania stałej temperatury w elektrolizerze 21 poprzez cyrkulację cieczy w płaszczu wodnym 9 komory katodowej 2 oraz silnik 36 mieszadła propelerowego 17.

Doprowadzenie prądu stałego do anody 4 odbywa się poprzez rurkę szklaną 5 z zatopionym drutem platynowym i wypełnionym rtęcią. Doprowadzenie prądu 12 do katody rtęciowej 14 następuje przy pomocy

drutu platynowego umieszczonego w korku gumowym. Do pomiaru spadku napięcia na zaciskach elektrolizera 21 służy woltomierz 37 prądu stałego o zakresie do 12 A do pomiaru natężenia amperomierz 38 prądu stałego w zakresie do 12 A, a ładunku elektrycznego — licznik amperogodzin 39.

Przykład Dla zbadania przydatności solanki do produkcji chloru wykonano jej elektrolizę w elektrolizerze przeponowo-rtęciowym w czasie 2 godzin, stosując parametry zestawione w tablicy oraz mierząc ilość wydzielającego się wodoru w odniesieniu do ładunku elektrycznego.

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
Natężenie prądu	I	A /	6,17
Temperatura	t	°C	50
Stężenie NaCl w solance	$^{\circ}\text{CNaCl}$	g/dm ³	310
Natężenie przepływu solanki	V_s	dm ³ /h	0,308
Kwasowość solanki	pH	—	6,0
Szybkość obrotów mieszadła	n	obr/min	350

Na podstawie wyników wykreślono krzywą zależności ilości wydzielonego wodoru od ładunku elektrycznego na kalce technicznej i przyłożono ją do wzorca według fig. 4. Jeżeli krzywa leży w obszarze A solankę kwalifikuje się jako przydatną do elektrolizy, natomiast jeżeli jest w obszarze C kwalifikuje się ją jako nieprzydatną. W przypadku przebiegu krzywej w obszarze B solanka jest wątpliwej przydatności, a definitywne wyjaśnienie wymaga dodatkowych badań technologicznych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oznaczania przydatności soli do elektrolitycznej produkcji chloru, znamienny tym, że solankę wykonaną z soli poddaje się elektrolizie w elektrolizerze przeponowo-rtęciowym w warunkach wzrastającego stężenia amalgamatu sodowego od 0 do 0,8%, mierząc ilość wydzielającego się w czasie wodoru i odnosząc ją do wzorca.

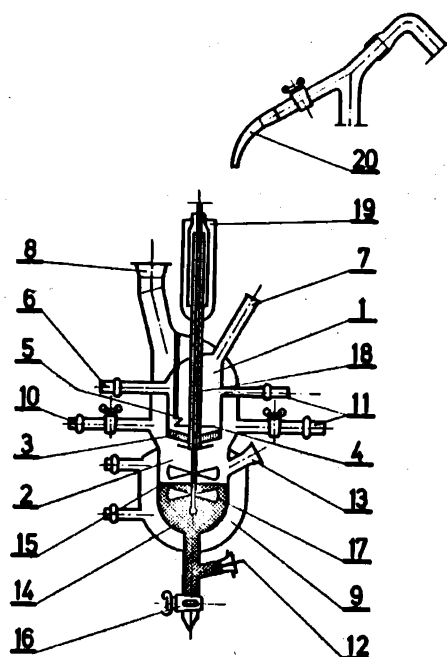


Fig. 1

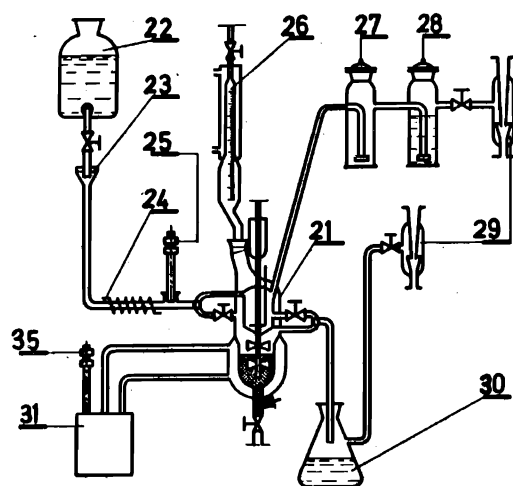


Fig. 2

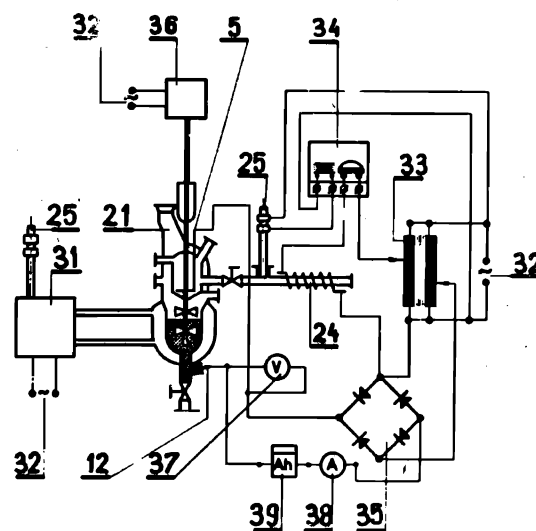


Fig. 3

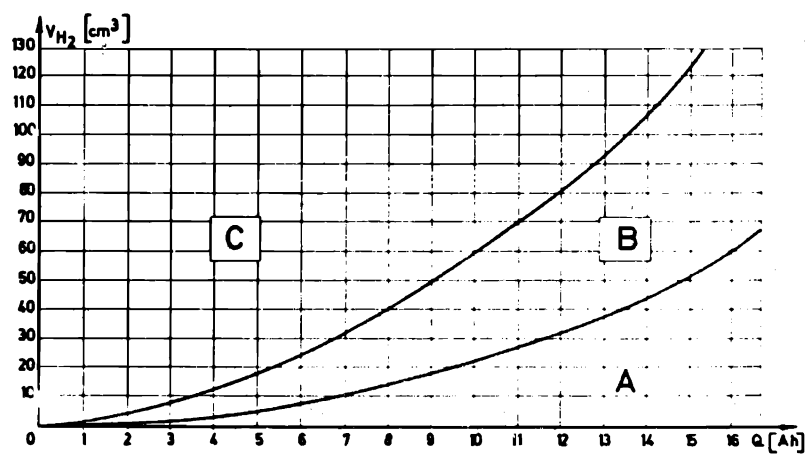


Fig. 4