

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64 954

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.VI.1968 (P 127 762)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.V.1972

Kl. 12 h, 1

MKP B 01 k 3/00

CZYTELNIA

UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Janusz Krawczyk, Marian Wiluś, Jerzy Płachta, Adam Korczyński

Właściciel patentu: Zakłady Elektrochemiczne „Ząbkowice”, Ząbkowice Będzińskie (Polska)

Elektrolizer do wytwarzania nadsiarczanów

1

Przedmiotem wynalazku jest elektrolizer do wytwarzania nadsiarczanów zwłaszcza nadsiarczanu amonowego w roztworze wodnym, przeznaczonym do dalszej przeróbki na wodę utlenioną.

Zasady prowadzenia elektrolizy kwasu siarkowego i siarczanów, zwłaszcza siarczanu amonowego są od dawna znane. Dąży się do uzyskania roztworu nadsiarczanu o wymaganym stężeniu w czasie jak najkrótszym i bez przekraczania wzwzrostu określonej temperatury, aby wpływ reakcji ubocznych zachodzących ze stałą prędkością zależną od temperatury był jak najmniejszy. Szybkość uzyskania wymaganego stężenia nadsiarczanu zależy od stężenia prądu, które wyraża się ilością amperów na litr anolitu, a to wiąże się z wielkością powierzchni anody, gęstością prądu na tej powierzchni oraz objętością przestrzeni anodowej. Ponieważ osiągnięcie wysokiej gęstości jest ograniczone w danych warunkach aparaturowych, należy dbać o to, aby osiągnięta gęstość panowała stale na całej powierzchni anody.

W myśl powyższych zasad są budowane znane elektrolizery. Postęp w ciągu ostatnich dziesiątków lat wyrażający się coraz większą wydajnością energetyczną elektrolizy jest wynikiem stosowania coraz to doskonalszych elektrolizerów umożliwiających osiągnięcie coraz wyższych wartości wymienionych parametrów prądowych z zachowaniem wymaganej temperatury.

W znanym elektrolizerze, opisanym w artykule

2

J. Müller, Chemie Ing. Technik, **35**, 389 (1963) anodę stanowią druty swobodnie zwisające wewnątrz bardzo cienkich, pionowych porowatych rurek ceramicznych, służących jako przepona. Rurki są zanurzone w katolicie, a prowadzą wewnątrz anolit z dołu do góry. Są one usytuowane w elektrolizerze w podwójnych rzędach. Między parami tych rzędów znajdują się ołowiane katody stanowiące zarazem chłodnice wodne do chłodzenia katolitu, który chłodzi anolit poprzez cienkie ściany rurek. Wadę tego elektrolizera stanowi zbyt duża ilość elementów, zwłaszcza cienkich rurek i ich wzajemnych połączeń. Równie poważną wadą jest doprowadzenie prądu do zwisających drutów anodowych jedynie od góry. Wobec dużego natężenia prądu nieunikniony jest spadek napięcia wzdłuż drutu w kierunku ku dołowi, a więc i spadek gęstości prądu. Aby zmniejszyć ten spadek bez zwiększania ilości platyny, której powierzchnia przy danej elektrolizie jest do zastąpienia powierzchnią innego metalu, stosuje się druty srebrne, powierzchnie pokryte platyną, zwłaszcza na pośredniej warstwie tantalu. Technologia tych drutów jest skomplikowana i nie opisana w literaturze. Użytkownik elektrolizerów musi się liczyć z koniecznością ich naprawy i wymiany.

Z dawniejszych rozwiązań elektrolizerów z platynowymi elektrodami znane jest prowadzenie wzdłuż drutu platynowego, stanowiącego elektrodę znacznie grubszego pręta miedzianego pokryte-

go gumą, tworzywem sztucznym, lub inną substancją ochronną, połączonego z elektrodą szeregiem krótkich drutów z metalu szlachetnego. Tą drogą, przy oszczędności platyny unika się spadku napięcia wzdłuż elektrody. W miejscu łączenia tych drutów z miedzią następuje korozja miedzi na skutek przenikania elektrolitu wzdłuż powierzchni styku tworzywa ochronnego z metalem szlachetnym, z którym tworzywo to się nie wiąże. Aby tego uniknąć, osadza się przy końcu drutu, który ma być przyłączony do miedzi, perełkę szklaną utworzoną z kropki szkła zastygłej na drucie. Miejsce łączenia wraz z perełką pokrywa się tworzywem ochronnym, tworząc w tym miejscu wzgórek warstwy ochronnej na miedzi.

Wynalazek polega na nowym rozwiązaniu elektrolizera, które umożliwia dalsze podwyższenie parametrów prądowych, a dzięki temu osiąganie lepszej wydajności energetycznej przy czym elektrolizer jest prosty i łatwo wykonalny włącznie z anodą.

Elektrolizer według wynalazku jest podłużnym, prostokątnym naczyniem rozdzielonym wzdłużną ścianą na dwie komory: główną i pomocniczą przeznaczoną do umieszczania chłodnic anolitu. Możliwe jest łączenie dwóch lub większej ilości takich naczyń w jedną całość. W głównej komorze naczynia są umieszczone pakiety elektrod w położeniu poprzecznym. W skład każdego z nich wchodzi dwie katody. Są to płaskie węzownice ołowiane uchwycone w ołowianej ramce. Węzownice te służą zarazem do chłodzenia katolitu.

Między katodami umieszczona jest ramka z tworzywa sztucznego. Wewnątrz tej ramki znajduje się przestrzeń zamknięta płytami porowatymi, stanowiącymi przepony. Przestrzeń ta jest podzielona na szereg prostokątnych pionowych kanałów przez umieszczenie w ramce szeregu pionowych płaskowników miedzianych, pokrytych warstwą tworzywa ochronnego. W kanałach umieszczone są w położeniu pionowym taśmy platynowe, które nie zwisają swobodnie, lecz są zamocowane na licznych poziomych drutach platynowych lub tantalowych, wystających w równych odstępach z miedzianych płaskowników. Płaskowniki są w górze połączone z szyną doprowadzającą prąd. Ich stosunkowo duży przekrój zapewnia, że spadek napięcia wzdłuż nich może być praktycznie pominięty, dzięki czemu taśma platynowa ma stałe napięcie na całej długości oraz stałą gęstość prądową na całej powierzchni po obu stronach zwróconych do dwóch katod znajdujących się w równych odległościach.

Ponieważ, jak już zaznaczono, stosowanie elementów miedzianych pokrytych warstwą ochronną w celu doprowadzenia prądu w szeregu punktów do równolegle przebiegającej elektrody platynowej jest znane, nowością jest tu wykorzystanie elementów miedzianych do podziału płaskiej, pionowej przestrzeni na pionowe kanały przez nadanie tym elementom przekroju prostokątnego o jednym z wymiarów równym odległości między przeponami.

Katolit przepływa całą długość naczynia. Aby omywał on wszystkie katody, pakiety elektrod ustawione są na przemian, z dosunięciem kolej-

no — do jednej ściany bocznej a następnie do drugiej. Powoduje to przepływ katolitu linią węzową.

Można również wszystkie pakiety elektrod umieszczać jednakowo przy tej samej ścianie, zaś przepływ katolitu po linii węzowej osiągnięty jest przez umieszczenie dodatkowych niepełnych, poprzecznych ścianek zwanych szykanami. Katolit po przepłynięciu całego naczynia jest prowadzony do pierwszej ramki z anodami, z tą chwilą staje się on anolitem. Pionowe kanały anodowe połączone są w obrębie jednej ramki w górze i w dole. Dolny kanał łączący te pionowe kanały służy do wprowadzania anolitu, a górny do wyprowadzania go z ramki poprzez chłodnicę odpowiadającą danej ramce. Anolit wypływający z chłodnicy, kierowany jest od dołu do następnej ramki.

Korzystnie jest, aby w elektrolizerze według wynalazku zastosować do uszczelnienia miejsc łączenia metalu szlachetnego z miedzią układ z perełką szklaną, ulepszony przez wykonanie w płaskowniku miedzianym wzdłużnego rowka takich wymiarów, aby w nim mieściło się miejsce połączenia wraz z perełką. Przez całkowite wypełnienie rowka tworzywem ochronnym uzyskuje się gładkość ściany kanału anodowego, w którym ze względu na małe wymiary, wszelkie nierówności powierzchni ściany są niepożądane, gdyż utrudniają przepływ anolitu i wywołują nierówność stężenia prądu.

Elektrolizer według wynalazku uwidoczniony jest na rysunku schematycznym, na którym fig. 1 przedstawia część elektrolizera w przekroju poziomym, a fig. 2, szczegół anody w znacznym powiększeniu w przekroju poziomym.

Podłużne naczynie ma wzdłużne ściany 1 i 2, oraz jest przegrodzone na dwie komory ścianą 3, do nich równoległą. Między ścianami 2 i 3 znajduje się główna komora elektrolizera, a między ścianami 1 i 3 komora boczna przeznaczona na umieszczenie chłodnic 4 anolitu. W poprzek głównej komory umieszczone są pakiety elektrod, z których każdy składa się z dwóch zewnętrznych ramek 5 oraz z zewnętrznej ramki 6. Ramki 5 są wykonane z ołowiu i zawierają płaskie węzownice ołowiane, które stanowią katody 7, chłodzone od wewnątrz. Ramki 6 są wykonane z tworzywa sztucznego i mają po obu stronach przymocowane porowate płyty 8, stanowiące przepony. W ramach tych umieszczone są w równych odstępach pionowe płaskowniki 9 miedziane, pokryte warstwą tworzywa ochronnego. Poprzez warstwę ochronną z płaskowników 9 wystają w równych odstępach na różnych poziomach druty 10 platynowe lub tantalowe. Do tych drutów są przymocowane taśmy platynowe stanowiące właściwe anody 11. W każdym pionowym kanale, którego dwie przeciwległe ściany tworzą płaskownik 9, a pozostałe dwie tworzą płyty 8, umieszczona jest pojedyncza anoda 11.

Ramki w pakiecie przylegają do siebie ściśle dla zapewnienia równej odległości między każdą anodą 11, a dwiema katodami 7. Pakiet elektrod uwidoczniony na rysunku w przekroju ma celowo narysowane poszczególne ramki w pewnym oddaleniu od siebie, aby rysunek był bardziej czy-

telny. Pakiet ten przylega do ściany 2, zaś drugi pakiet zaznaczony jedynie prostokątem 12 przylega do ściany 3. Taki układ pakietów na przemian zapewnia przepływ katolitu po linii węzowej.

Każdej ramce 6 zawierającej anody 11 odpowiada chłodnica 4 anolitu. Wlot anolitu do każdej ramki prowadzony jest do dolnego kanału nie uwidocznionego na rysunku, który łączy pionowe kanały zawierające anody. Wylot anolitu prowadzi nie uwidocznionym na rysunku górnym kanałem łączącym pionowe kanały. Anolit wypływa z jednej ramki 6 do odpowiadającej jej chłodnicy 4, a w dalszym ciągu płynie do następnej ramki 6. Przewody przechodzące poprzez ścianę 3 zaznaczone są symbolicznie strzałkami. Strzałki rysowane linią ciągłą oznaczają połączenia z dołem ramki, a rysowane linią przerywaną, z górą ramki.

Połączenie drutów 10 z płaskownikami 9 jest uwidocznione na fig. 2.

W jednej z powierzchni wzdłużnych płaskownika 9 wykonany jest rowek 13. W głębi tego rowka jest przylutowany koniec drutu 10. W bliskości końca na drucie 10 znajduje się szklana perełka 14 mieszcząca się w tym rowku. Rowek wraz z perełką zalany jest tworzywem ochronnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektrolizer do wytwarzania nadsiarczanów, stanowiący podłużne naczynie z umieszczonymi w nim poprzecznie pionowymi katodami, z których każda jest płaską węzownicą z rury ołowianej oraz z anodami w postaci pionowych taśm platynowych mających wielopunktowe doprowadzenie prądu od elementów miedzianych pokrytych tworzywem ochronnym, **znamienny tym**, że zawiera zwarte pakiety, obejmujące po dwie ramki (5) z katodami (7), a między nimi ramkę z tworzywa sztucznego, zamkniętą obustronnie płytami porowatymi (8), służącymi jako przepony, która to ramka zawiera pionowe płaskowniki (9) miedziane pokryte tworzywem ochronnym, dzielące przestrzeń wewnątrz ramki (6) na pionowe kanały, w których umieszczone są anody (11) z taśm platynowych zamocowanych na drutach (10) wystających z płaskowników (9).

2. Elektrolizer według zastrz. 1, **znamienny tym**, że płaskowniki (9) mają wyżłobiony wzdłuż rowek (13), w którym umieszczona jest szklana perełka (14) osadzone przy końcach drutów (10) przymocowanych do płaskowników (9) w głębi rowka, przy czym rowek jest wypełniony tworzywem ochronnym.

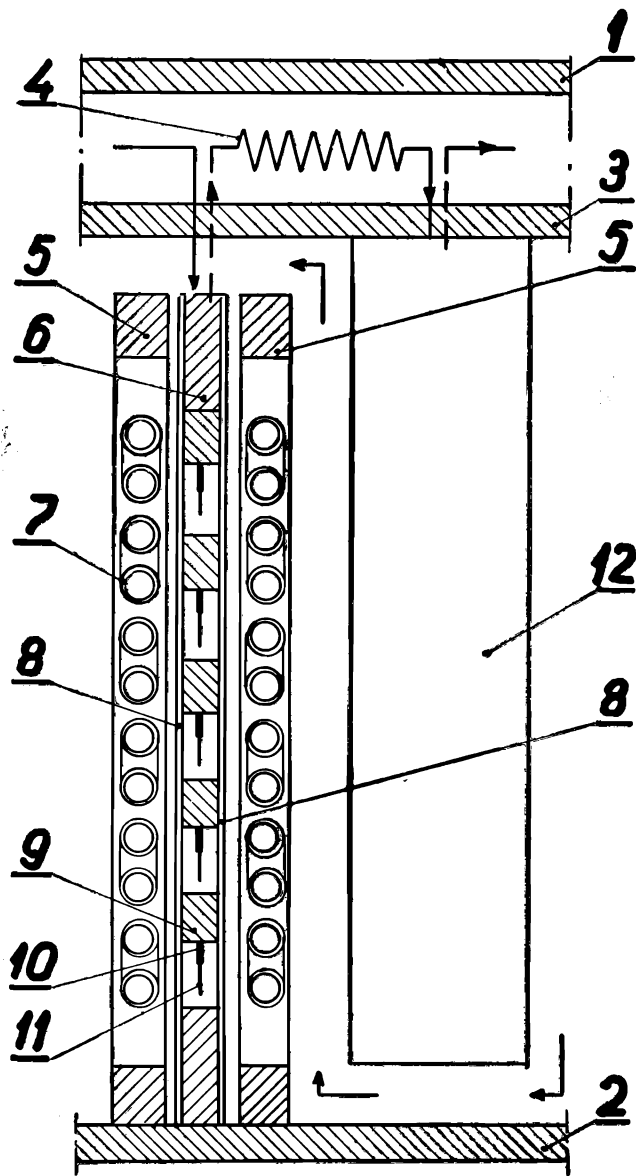


Fig. 1

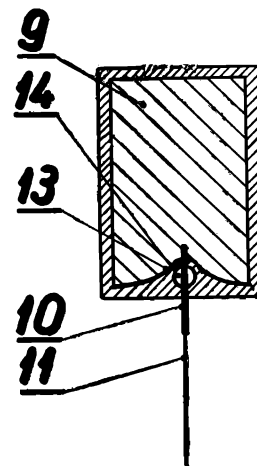


Fig. 2