



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 19 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 281 095 A7

5(51) C 25 B 1/28
C 01 B 15/08

PATENTAMT der DDR

(21) AP C 25 B / 311 679 3

(22) 29.12.87

(45) 01.08.90

(71) VEB Eilenburger Chemie-Werk, Ziegelstraße 2, Eilenburg, 7280, DD

(72) Thiele, Wolfgang, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Hesse, Ulrich, Dipl.-Chem.; Wilke, Renate, DD

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und Peroxodisulfaten

(55) anodische Oxidation; Platinanoden; Mehrfachzelle; gekoppelte Einzelzellen; Anolyt; Verbindungsleitung; Gasabtrennung; Rückstromkanäle; Elektrolytmenge; Kreislauf; Stromausbeute

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure durch anodische Oxidation von Schwefelsäure an Platinanoden. Erfindungsgemäß wird in einer elektrochemischen Mehrfachzelle mit vorzugsweise 30 bis 60 auf annähernd gleicher Niveauhöhe hydrodynamisch gekoppelter Einzelzellen elektrolysiert, wobei der Anolyt von jeder Einzelzelle unter Nutzung des Auftriebes des entwickelten Sauerstoffs aus einer gemeinsamen Verbindungsleitung entnommen und nach Gasabtrennung über gekühlte Rückstromkanäle dieser wieder zugeführt wird. Damit wird erreicht, daß in jeder Einzelzelle eine der gebildeten Sauerstoffmenge entsprechende Elektrolytmenge im Kreislauf geführt, dadurch der Spannungsabfall minimiert und insgesamt eine hohe Stromausbeute erzielt wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure oder Peroxodisulfaten durch anodische Oxidation von Schwefelsäure oder Schwefelsäure enthaltenden Sulfatlösungen an glatten Platinelektroden bei anodischen Stromdichten von 0,3 bis 1,0 A/cm² und Anolyttemperaturen unter 25°C, **gekennzeichnet dadurch**, daß in elektrochemischen Mehrfachzellen mit 10 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 auf annähernd gleicher Niveauhöhe hydrodynamisch gekoppelten, geteilten Einzelzellen elektrolysiert wird, wobei der Anolyt von jeder Einzelzelle unter Nutzung des Auftriebes des entwickelten Sauerstoffes aus einer im unteren Zellenbereich angeordneten, gemeinsamen Verbindungsleitung entnommen wird und dieser nach Abtrennung des Sauerstoffes im oberen Zellenbereich über gekühlte Rückströmkanäle wieder zugeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das aus Anodenräumen, Rückströmkanälen und Verbindungsleitung gebildete Anolyt-Gesamtvolumen auf max. 5 l je kA Strombelastung begrenzt wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Anodenräume spaltförmigen Querschnitt haben mit einer Spaltstärke von 1 bis 3 mm und einer Höhe von 1 bis 2 m.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die innerhalb der Mehrfachzelle hydrodynamisch gekoppelten Einzelzellen bipolar geschaltet sind.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die innerhalb der Mehrfachzelle hydrodynamisch gekoppelten Einzelzellen monopolar geschaltet sind.
6. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die gekühlten Rückströmkanäle in die Mehrfachzelle integriert sind.
7. Verfahren nach den Punkten 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die gekühlten Rückströmkanäle extern, außerhalb der Mehrfachzelle angeordnet sind.
8. Verfahren nach den Punkten 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß neben der Kühlung der Rückströmkanäle eine weitere Kühlung direkt in den Anodenräumen und/oder in den Katodenräumen angeordnet ist.
9. Verfahren nach den Punkten 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß auch die Katolytlösungen über intern oder extern angeordnete Rückströmkanäle im Kreislauf geführt werden.
10. Verfahren nach den Punkten 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Anolyten bekannte potentialerhöhende Zusätze wie Salzsäure, Thiocyanat, Thioharnstoff, Thiocarbinat, Hexamethylentetramin u. a. zugegeben werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure oder Peroxodisulfaten durch anodische Oxidation von Schwefelsäure oder von Schwefelsäure enthaltenden Sulfatlösungen an Anoden aus glattem Platin. Peroxodischwefelsäure und Peroxodisulfate finden als Zwischenprodukte für die elektrochemische Herstellung von Wasserstoffperoxid, als Oxidationsmittel z. B. bei der Entschwefelung von Rauchgasen – als Ätz- und Bleichmittel sowie als Polymerisationsinitiatoren – z. B. bei der Herstellung von Polyacrylnitril – vielseitige technische Anwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Elektrosynthese von Peroxodisulfaten, insbesondere von Peroxodischwefelsäure, ist es zur Erreichung hoher Stromausbeuten bei niedrigen Zellspannungen notwendig, bestimmte reaktionstechnische Erfordernisse zu beachten und einzuhalten (s. z. B. Balej, J. u. Vogt, H. Fortschr. Verfahrenst. 22 [1984] 361). So führt die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure, die im stark schwefelsauren Elektrolyten bereits bei Raumtemperatur mit nennenswerter Geschwindigkeit abläuft, zu einer Stromausbeuteminderung, insbesondere infolge Depolarisation der Pt-Elektrode durch die gebildete Peroxomonoschwefelsäure. Ihre Minimierung erfordert die Einhaltung niedriger Temperaturen bei gleichzeitig geringer Verweilzeit bis zur Erreichung der gewünschten Endkonzentration. Das führte zu der Forderung, bei der Zellenkonstruktion große Wärmeaustauschflächen bei gleichzeitig geringstmöglichem Anodenraumvolumen zu realisieren. Da aber die möglichen konstruktiven Lösungen für die Unterbringung großer Wärmeaustauschflächen direkt im Anodenraum zumeist im Widerspruch zu den Erfordernissen für die optimale Führung des Elektrodenprozesses im Hinblick auf hohe Stromausbeuten und niedrige Zellspannungen stehen, haben es die Zellenkonstrukteure oft sogar für günstiger angesehen, auf eine direkte Kühlung des Anolyten zu verzichten. So erfolgt beim Degussa-Weißensteiner-Elektrolyseverfahren die Wärmeabführung aus dem Anolyten ausschließlich über das Diaphragma als Wärmeaustauschfläche zum direkt gekühlten Katolyten (DE-PS 922 945, Müller, J. Chemie Ing. Techn. 35 [1963] 389). In ähnlicher Weise wird auch beim Eilenburger Elektrolyseverfahren (Thiele, W. Chem. Techn. 39 [1987] 279) auf eine direkte Anolytkühlung im Interesse einer günstigeren Gestaltung des Anodenraumes verzichtet.

Eine große Bedeutung ist darüber hinaus auch dem hydrodynamischen Verhalten der einzelnen Elektrolysezellen beizumessen. So wird es zur Erzielung einer hohen Stromausbeute für unerlässlich angesehen, innerhalb der Anodenräume eine vorzugsweise gerichtete Strömung einzustellen und eine schädliche axiale Rückvermischung zu minimieren. Deshalb wurden stets Zellenkonstruktionen bevorzugt, bei denen die Anodenräume die Form enger senkrechter Röhren, Spalten bzw. Ringspalten aufweisen, die durch den Anolyten von unten nach oben durchströmt werden.

Trotz dieser konstruktiven Maßnahmen ist es zur Erreichung hoher Stromausbeuten bei geringer Zellspannung unerlässlich, mehrere solcher Einzelzellen im Sinne einer Reaktorkaskade hydrodynamisch zu koppeln und nacheinander vom Anolyten durchströmen zu lassen. Beim Weißensteiner Elektrolyseverfahren mit den Schnellelektrolyseuren nach Teichner, Baum (DRP 567 542) beispielsweise wurden bis zu 28 Einzelzellen mit Anodenräumen in Form von Ringspalten in Treppenform angeordnet und zu einer Reaktorkaskade gekoppelt. Die aufwendige Bauweise einer solchen Kaskadenanordnung zwang zu einer Minimierung der Anzahl der auf diese Weise zu koppelnden Einzelzellen bzw. Elektrolyseuren. Beim Eilenburger Elektrolyseverfahren mit spaltförmigen, in parallel durchströmte Kanäle unterteilten, Anodenräumen konnte die Anzahl der in Kaskadenform angeordneten Elektrolyseure auf vier reduziert werden. Auf die aufwendige Kaskadenanordnung kann gänzlich verzichtet werden, wenn die hydrodynamische Kopplung der Anodenräume mehrerer Einzelzellen innerhalb eines Elektrolyseurs, also auf gleicher Niveauhöhe unter Nutzung des Auftriebes des anodisch in einer Nebenreaktion gebildeten Sauerstoffs erfolgt, nachfolgend als innere Kaskade bezeichnet. Eine derartige technische Lösung wird beispielsweise beim Degussa-Weißensteiner-Elektrolyse-Verfahren angewandt, bei dem sieben röhrenförmige Anodenräume innerhalb eines Elektrolyseurs nacheinander vom Anolyten durchströmt werden (DE-PS 975 825). Bei einer solchen Verfahrensweise, die auch bei einem UdSSR-Elektrolyseverfahren (SU-PS 311 502) angewandt wird, kann jedoch das zu fördernde Elektrolytvolumen und damit die Anzahl der hydrodynamisch in Form einer inneren Kaskade koppelbaren Einzelzellen nicht beliebig gewählt werden. Sie wird vielmehr durch die geringe Gasentwicklung zu Beginn der Reaktion, also in den ersten Einzelzellen, bestimmt. Bekanntlich nimmt die Stromausbeute mit zunehmender Peroxodisulfatkonzentration ab, besonders stark im Bereich hoher Endkonzentration um 300 g/l $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Damit verbunden ist eine starke Zunahme der Sauerstoffentwicklung, die in der letzten Zelle das 5- bis 10fache der Sauerstoffentwicklung in der ersten Zelle der inneren Kaskade betragen kann. Das bringt es aber zwangsläufig mit sich, daß bei einer solchen hydrodynamischen Kopplung mehrerer Einzelzellen gleicher geometrischer Abmessungen die maximal förderbare Elektrolytmenge von der niedrigsten Gasbildungsichte in der ersten Zelle bestimmt wird. In den nachfolgenden Zellen, zunehmend bis zur letzten Einzelzelle mit der größten Gasbildungsichte, stellt sich damit zwangsläufig auch ein zunehmend größer werdender stationärer Gasphasenanteil im Anolyten ein, verbunden mit einem höheren elektrischen Widerstand und damit einem größeren Spannungsabfall im Anodenraum. Eine Minimierung dieses negativen Effektes würde die Vergrößerung der gekoppelten Zellenanzahl erforderlich machen, da dann bei gleicher Endkonzentration die Strömungsgeschwindigkeit in den Einzelzellen proportional zunimmt. Dies scheitert jedoch an der bei gleicher Niveauhöhe begrenzten Fördermenge, bedingt durch die geringe Gasbildungsichte in der ersten Einzelzelle. Auch in einer Kaskadenanordnung muß man beim Bemühen, die Anzahl der so zu koppelnden Einzelzellen oder Elektrolyseure zur Senkung des Aufwands zu minimieren, höhere stationäre Gasphasenanteile insgesamt und besonders in den letzten Zellen in Kauf nehmen. Da nach dem Durchlaufen jeder einzelnen der zur Kaskade gekoppelten Zellen auch eine Entgasung des Anolyten erfolgt, führt eine Verringerung der Anzahl zwangsläufig auch zu einem größeren Anteil der mit dem Anolyten aus jeder Einzelzelle abzuführender Gasmenge. Im Extremfall, wenn die Endkonzentration in nur einer Einzelzelle erreicht werden soll (z. B. gemäß DE-PS 916 407), erhöht sich das Verhältnis der austretenden Volumenströme Gas – Elektrolyt auf 4:1 bis 5:1. Das führt wiederum zu hohen mittleren Gasphasenanteilen im Anolyten und damit zu einem unverträglich großen Spannungsabfall im Anodenraum.

Aus dem Dargestellten ist ersichtlich, daß aus reaktions-technischer Sicht eine größere Anzahl gekoppelter Einzelzellen durchaus Vorteile mit sich bringen würde. Allerdings wird diese Anzahl bei einer Kaskadenanordnung durch den hohen zu betreibenden Aufwand, bei einer inneren Kaskade durch die zu Reaktionsbeginn maximal förderbare Elektrolytmenge begrenzt. Der Stand der Technik ist somit dadurch gekennzeichnet, daß hinsichtlich des zu betreibenden apparativen Aufwandes, der angestrebten Annäherung an das Strömungsverhalten eines idealen Strömungsreaktors sowie des gewünschten geringen Spannungsabfalls in den Anodenräumen ein Optimum angestrebt wird, welches bei einer Anzahl von 3 bis 10 hydrodynamisch gekoppelter Anodenräume mit gerichteter Elektrolytströmung innerhalb eines Elektrolyseurs bzw. zwischen verschiedenen Elektrolyseuren oder Einzelzellen liegt. Dabei muß im Interesse einer günstigen Geometrie des Anodenraumes die direkte Anolytkühlung begrenzt werden oder es wird auf sie sogar gänzlich verzichtet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Peroxidischwefelsäure oder Peroxodisulfaten, welches die dargestellten Mängel der bekannten Verfahren vermeidet und eine weitere Verbesserung wichtiger technisch-ökonomischer Kennziffern bei einfachem apparativen Aufbau ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Anodenräume einer größeren Anzahl von Einzelzellen auf annähernd gleicher Niveauhöhe in einfacher Weise so hydrodynamisch miteinander zu koppeln, daß in jeder Einzelzelle eine der örtlichen Gasbildungsichte angepaßte größtmögliche Anolytmenge gasblasenbedingt gefördert wird und dadurch bei minimalem Spannungsabfall in den Elektrodenräumen insgesamt eine hohe Stromausbeute erreicht wird. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in elektrochemischen Mehrfachzellen mit 10 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 auf annähernd gleicher Niveauhöhe hydrodynamisch gekoppelten, geteilten Einzelzellen elektrolysiert wird, wobei der Anolyt von jeder Einzelzelle unter Nutzung des Auftriebes des entwickelten Sauerstoffes aus einer im unteren Zellenbereich angeordneten gemeinsamen Verbindungsleitung entnommen wird und dieser nach Abtrennung des Sauerstoffes im oberen Zellenbereich über gekühlte Rückströmkäme wieder zugeführt wird. Eine wesentliche Voraussetzung für hohe Stromausbeuten ist auch beim

erfindungsgemäßen Verfahren die Einhaltung geringer Verweilzeiten bis zur Erreichung der gewünschten Endkonzentration an Peroxodischwefelsäure bzw. Peroxodisulfaten. Es wurde gefunden, daß dazu das aus Anodenräumen, Rückströmkanälen und Verbindungsleitung gebildete Anolyt-Gesamtvolumen auf max. 5l je kA Strombelastung begrenzt werden muß.

Die Notwendigkeit der Einhaltung geringer Verweilzeiten bis zur Erreichung der Endkonzentration ist seit Einführung der Schnellelektrolyse für Peroxodischwefelsäure bekannt. Bereits im DRP 560 583 wird eine hohe anodische Stromkonzentration von 200 A je Liter Anolytlösung als wichtiges Kriterium für eine geringe Verweilzeit gefordert. Üblicherweise werden jedoch in die Berechnung der Stromkonzentration die Verbindungsleitungen zwischen den zur Reaktorkaskade verbundenen Anodenräumen nicht einbezogen, zumal ihr Volumen im Vergleich zum Anodenraumvolumen meist gering ist. Beim erfindungsgemäßen Verfahren liegen die Verhältnisse jedoch grundsätzlich anders. Hierbei müssen die Strömungsquerschnitte der Rückströmkanäle sowie der Verbindungsleitung im Interesse einer hohen Umlaufgeschwindigkeit des Anolyten so dimensioniert werden, daß der Strömungswiderstand in den Rückströmssystemen möglichst gering ist. Deshalb liegt ihr Gesamtvolumen in etwa gleicher Größenordnung wie das der Anodenräume und beeinflusst entscheidend die mittlere Verweilzeit im Elektrolyseur. Die Realisierung von Stromkonzentrationen um 200 A/l allein in den Anodenräumen reicht deshalb beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht aus, um den Erfordernissen einer hohen Stromausbeute Rechnung zu tragen. Wichtige Voraussetzung dafür ist vielmehr die erfindungsgemäße Begrenzung des Anolyt-Gesamtvolumens auf max. 5l je kA Strombelastung durch entsprechende Dimensionierung der Anodenräume, Rückströmkanäle und Verbindungsleitung. Eine wichtige Voraussetzung für eine wirkungsvolle gasblasenbedingte Anolytförderung ist eine optimale Dimensionierung der Anodenräume. Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung haben diese einen spaltförmigen Querschnitt mit einer Spaltstärke von 1 bis 3 mm und einer Höhe von 1 bis 2 m. Durch diese, für sogenannte Gas-Lift-Zellen an sich bekannte, optimale Auslegung (z.B. Thiele, W., Schleiff, M. u. Matschiner, H.: Chem. Techn. 34 [1982] 576) wird im vorliegenden speziellen Anwendungsfall einerseits die Voraussetzung für die erfindungsgemäße Anolytförderung auch bei der sehr geringen Gasbildungsichte am Anfang der Reaktion geschaffen, andererseits ermöglicht diese geringe Spaltstärke erst die Realisierung so kleiner Anolyt-Gesamtvolumina, wie sie erfindungsgemäß einzuhalten sind.

Die erfindungsgemäße hydrodynamische Kopplung der Anodenräume der Einzelzellen innerhalb einer Mehrfachzelle wird durch das Schaltschema Fig. 1 veranschaulicht. Jede der $10 \leq Q \leq 80$ Einzelzellen k entnimmt der unteren gemeinsamen Verbindungsleitung einen der örtlichen Gasbildungsichte entsprechenden Volumenstrom $\dot{V}_k$ und fördert diesen nach Abtrennung der Sauerstoff-Gasblasen über die jeder Einzelzelle zugeordneten gekühlten Rückströmkanäle in diese zurück. Dadurch stellt sich in der Verbindungsleitung von der linken Zuführungsseite beginnend eine zunehmende Konzentration an Peroxodischwefelsäure bzw. Peroxodisulfat ein, bis auf der rechten Ausführungsseite die dem vorgegebenen Anolyt-Volumenstrom $\dot{V}_A$ entsprechende Endkonzentration erreicht wird. Die linke Zuführungsseite ist mit einem Dosierrohr, die rechte Abführungsseite mit einem Überlaufröhr in Höhe des sich in der letzten Einzelzelle einstellenden Anolytniveaus ausgerüstet. Der abgetrennte Sauerstoff kann über eine oberhalb des Anolytniveaus angeordnete gemeinsame Verbindungsleitung abgeleitet werden (Volumenstrom $\dot{V}_{O_2}$).

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß eine minimale stationäre Gasbeladung in allen Einzelzellen nur dann erreicht werden kann, wenn in jeder der hydrodynamisch gekoppelten Einzelzellen eine der örtlichen Gasbildungsichte angepaßte unterschiedliche Anolytmenge durch den Auftrieb der entwickelten Gase gefördert wird. Die sonst übliche hydrodynamische Zwangskopplung in der Weise, daß der vorgegebene Anolyt-Volumenstrom nacheinander die Anodenräume aller Einzelzellen durchläuft, mußte dazu zwangsläufig verlassen werden. Das war aber nur möglich, indem gleichzeitig das allen bisher bekannte, technisch betriebenen, Elektrolyseverfahren für Peroxodischwefelsäure zugrunde liegende Konzept einer minimierten Rückvermischung innerhalb der Anodenräume der Einzelzellen verlassen wurde und je nach den sich einstellenden Strömungsgeschwindigkeiten eine mehr oder weniger große Anolytmenge im Kreislauf geführt wurde. Damit erforderte die erfindungsgemäße verfahrenstechnische Lösung die Überwindung eines in der Fachwelt weitverbreiteten Vorurteils. Es wurde gefunden, daß bei der beanspruchten besonderen hydrodynamischen Kopplung einer größeren Anzahl von 10 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Einzelzellen bei gleichzeitiger Dimensionierung der Elektrolyse-, Rückström- und Verbindungskanäle in der Weise, daß die mittlere Verweilzeit bis zur Erreichung der Endkonzentration an Peroxodischwefelsäure von vorzugsweise 260 bis 300 g/l auf höchstens 30 min begrenzt wird, durchaus vertretbar hohe Stromausbeuten von 75 bis 85% je nach den übrigen Elektrolysebedingungen erreicht werden können. Besonders vorteilhaft wirkt sich dabei aus, daß die Rückströmkanäle im Sinne der Erfindung mit zusätzlichen Wärmeaustauschflächen ausgestattet sind, wodurch es ohne konstruktive Probleme möglich wurde, eine ausreichend große Gesamtkühlfläche unterzubringen und damit günstige Voraussetzungen für eine schnelle und direkte Abführung der im Anodenraum gebildeten Jouleschen Wärme zu schaffen.

Dabei war es keinesfalls voraussehbar und deshalb überraschend, daß bei den hohen Stromausbeuten in den ersten Einzelzellen und den damit verbundenen sehr geringen Gasbildungsichten der Auftrieb der Gasphase noch ausreichend groß ist, um die erfindungsgemäße hydrodynamische Kopplung und Anolytumlaufförderung zu realisieren. Dabei spielt es keine Rolle, daß in diesen ersten Zellen ein wesentlich geringerer Anolyt-Volumenstrom der gemeinsamen Verbindungsleitung entnommen und in diese wieder rückgeführt wird, als in den letzten Zellen. Es wirkt sich im Gegenteil besonders günstig auf die erreichbare Stromausbeute aus, daß im Bereich hoher Peroxodisulfatkonzentrationen die Strömungsgeschwindigkeiten in den Anodenräumen und Rückströmkanälen höher sind, werden doch dadurch die Stoff- und Wärmetransportprozesse zusätzlich beschleunigt.

Bei der erfindungsgemäßen verfahrenstechnischen Lösung wird der Auftrieb der entwickelten Gase in doppelter Hinsicht vorteilhaft ausgenutzt.

Erstens bewirkt er die Förderung aus der gemeinsamen Verbindungsleitung über die gekühlten Rückströmkanäle in diese zurück, wobei sowohl der stationäre Gasphasenanteil im Elektrolyten als wichtige Voraussetzung für eine niedrige Zellspannung minimiert wird, als auch eine gute Wärmeabführung als wichtige Voraussetzung für eine hohe Stromausbeute unterstützt wird. Zweitens dient er der Förderung des Anolyten durch die relativ große Anzahl der gekoppelten Einzelzellen auf annähernd gleicher Niveauhöhe, wodurch ein solches Konzentrationsgefälle in der gemeinsamen Verbindungsleitung erzeugt wird, daß aus reaktionstechnischer Sicht in der Mehrfachzelle das Strömungsverhalten eines idealen Strömungsreaktors weitgehend angenähert wird und damit eine wichtige Voraussetzung für die erreichte hohe Stromausbeute geschaffen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in verschiedenen Mehrfachzellen verwirklichen. So können die gekoppelten Einzelzellen nach weiteren Merkmalen der Erfindung sowohl bipolar, als auch monopolar geschaltet werden. Auch eine gemischte Schaltung ist möglich. Besonders günstig anzuwenden sind solche Filterpressenzellen mit innen angeordneten Elektrolytleitungen, die sich durch hohe Packungsdichte der Einzelzellen auszeichnen. Als Kathoden können sowohl solche aus graphitischem Material, als auch aus Nickel, Nickellegierungen oder Titan bzw. Zirkonium eingesetzt werden. Als Anoden kommen Elektroden mit einer wirksamen Oberfläche aus glattem Platin, vorzugsweise verbunden mit Tantal oder Titanstromzuführungen, zur Anwendung.

Die Rückströmkanäle können sowohl in die Mehrfachzelle integriert werden, als auch extern angeordnet werden. Neben einer Kühlung der Rückströmkanäle kann eine weitere Kühlung direkt in den Anodenräumen und/oder in den Kathodenräumen angeordnet werden.

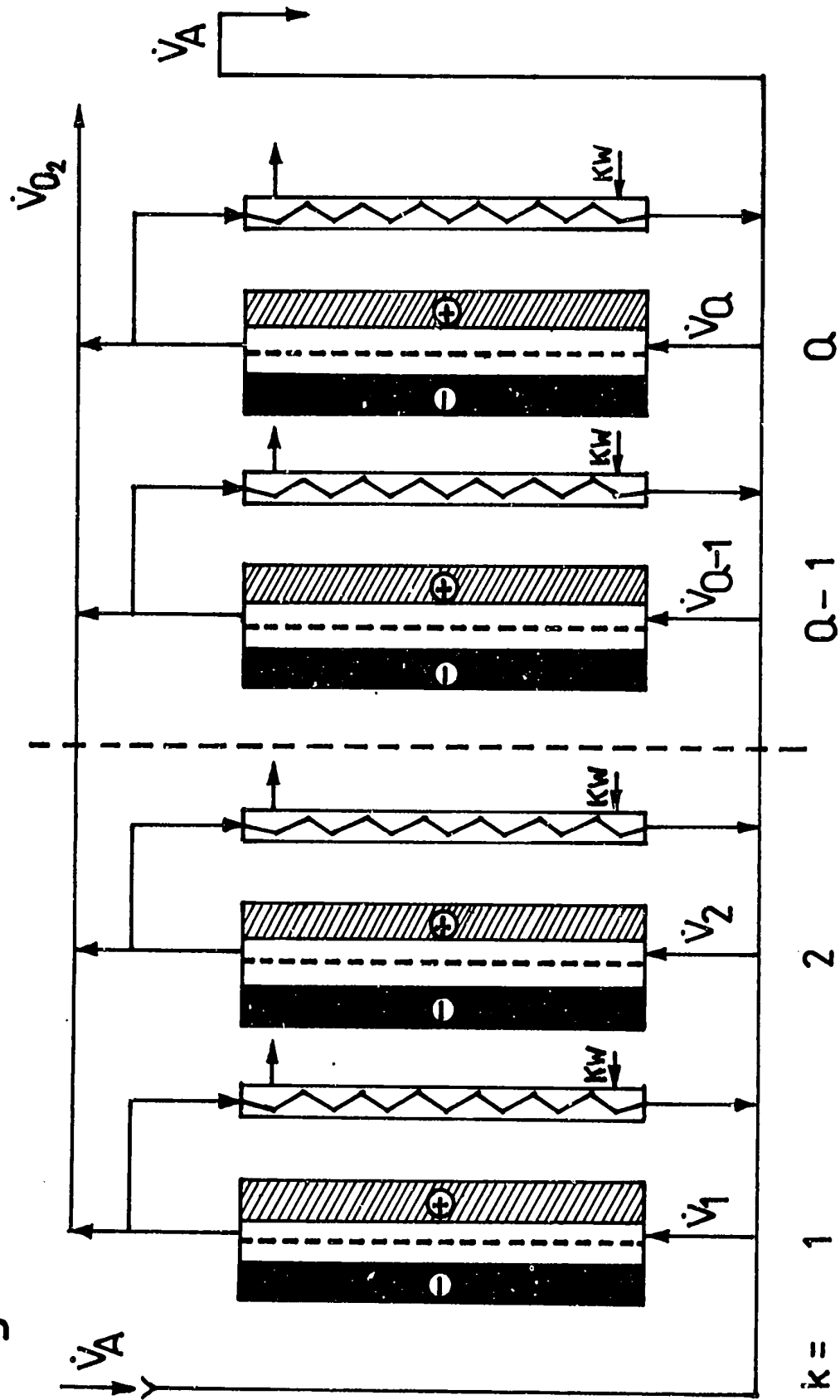
Zur Minimierung des Spannungsabfalls in den Kathodenräumen ist es vorteilhaft, auch die Katolytlösungen über intern oder extern angeordnete Rückströmkanäle im Kreislauf zu führen.

Die übrigen bekannten Elektrolysebedingungen, die vorzugsweise der Erreichung hoher Stromausbeuten dienen, sind beim erfindungsgemäßen Verfahren zu berücksichtigen. Diese sind ausreichend hohe Schwefelsäure- bzw. Sulfatkonzentration bei gleichzeitiger Zugabe bekannter potentialerhöhender Zusätze, wie Salzsäure, Thiocyanat, Thioharnstoff, Thiocarbaminat, Hexamethylentetramin u. a. Die anodische Stromdichte sollte zwischen 0,3 und 1,0 A/cm² liegen und die sich einstellenden Anolyttemperaturen sollten 25°C nicht übersteigen, bei Peroxodischwefelsäure möglichst zwischen 10 und 20°C liegen.

Anwendungsbeispiel

Eine kleintechnische Mehrfachzelle gemäß DD-PS 99 548 bestand aus 309 bipolaren Elektrodenkörpern aus imprägniertem Graphit mit je einem eingearbeiteten Kathodenkanal und einem Katolyt-Rückströmkanal. Anodenseitig waren Tantalfolien mit je einem senkrechten Pt-Streifen angeordnet. Die Anodenräume werden durch eine 2,5 mm starke PVC-Weichdichtung ausgebildet. Die spaltförmigen Anoden- und Kathodenkanäle, die eine wirksame Gesamthöhe von 1,5 m besitzen, wurden durch eine mikroporöse PVC-Folie von 0,7 mm Stärke getrennt. Gemäß Fig. 1 wurden die unteren Zuführungsstutzen für den Anolyten direkt und die oberen Austrittsstutzen über extern gekühlte Rückströmkanäle mit der ebenfalls extern angeordneten gemeinsamen Verbindungsleitung verbunden. Der im oberen Zellenbereich abgetrennte Sauerstoff wurde über eine Verbindungsleitung oberhalb des Flüssigkeitsspiegels abgeführt. Sowohl die Kathoden, als auch die Rückströmkanäle wurden mit Wasser von 10°C gekühlt. Die Mehrfachzelle wurde mit 20 A betrieben, einer anodischen Stromdichte von 0,5 A/cm² entsprechend. Der zudosierte Anolyt-Volumenstrom lag bei 6,2 l/h. Als Katolyt und Anolyt diente Schwefelsäure mit 650 g/l H₂SO₄. Dem Anolyten wurde außerdem als potentialerhöhender Zusatz 0,2 g/l Ammoniumthiocyanat und 0,1 g/l Salzsäure zugesetzt. Im stationären Betriebszustand wurden 6,6 l Peroxodischwefelsäure mit 273 g/l H₂S₂O₈ erhalten (0,4 l/h Katolytdurchtritt durch das Diaphragma). Die Anolyttemperatur lag bei 16°C, die mittlere Zellspannung bei 3,68 V. Daraus ergibt sich eine Stromausbeute von 83% und ein sehr günstiger spezifischer Gleichstromverbrauch von 1,23 kWh/kg. Die Anodenräume, die Rückströmkanäle und die gemeinsame Verbindungsleitung waren so dimensioniert, daß sich im stationären Betriebszustand ein Anolytvolumen von etwa 2,4 l einstellte. Damit ergab sich bei einer Strombelastung von 30 × 20 A ein Gesamt-Anolytvolumen von 4 l/kA und eine mittlere Verweilzeit bis zur Erreichung der Endkonzentration von 22,5 min.

Fig.1



$KW = \text{Kühlwasser}$

für $10 \leq Q \leq 80$