



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 621

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 04 79
(21) PV 2456-79

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 01 G 55/00

(40) Zveřejněno 29 02 80
(45) Vydáno 15 10 84

(75)

Autor vynálezu VÁHALA JOSEF ing., CSc. ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob zpracování elektrodových povlaků

1

Vynález se týká způsobu zpracování elektrodových povlaků, které obsahují kysličník rutheničitý.

Při použití kovových elektrod, které sestávají z jádra z pasivovatelného kovu jako například titan a elektrochemicky aktivního povlaku jako například kysličníky ruthenia a titanu, v elektrochemické výrobě chloru a louhů, chlornanu a chlorečnanů, dochází postupně ke zhoršení kvality tohoto povlaku, což má za následek vzrůst potenciálu elektrody na hodnotu při níž je nutno z ekonomických důvodů takové elektrody vyřadit z provozu a nahradit novými.

Zhoršení kvality povlaků může mít mnoho příčin: například může v pórech elektrodového povlaku docházet k oxidaci podložky, čímž se snižuje celková elektrická vodivost, může docházet ke změnám krystalické struktury povlaku, může dojít k rozpouštění celého povlaku nebo jen k selektivnímu rozpouštění kysličníku rutheničitého a tím k ochuzování povlaku o jeho účinnou složku. Podle druhu elektrochemického procesu a technologických podmínek, za nichž je veden, probíhá deaktivace elektrody některým z uvedených mechanismů změn aktivního povlaku; obvykle však probíhají změny povlaků ze všech uvedených příčin vedle sebe, avšak v různém stupni.

Jsou známy způsoby reaktivace kovových elektrod, při nichž se deaktivovaný povlak ponechává na elektrodě; po mechanickém očištění se na opotřeбенý deaktivovaný původní povlak nanáší čerstvý aktivní roztok, ze kterého se tepelným procesem postupně vytvářejí vrstvy

nového aktivního povlaku. Tento postup je plně úspěšný jen v tom případě, kdy k deaktivaci starého, původního povlaku dochází neselektivním rozpouštěním.

V převážné většině případů je však účelné a nutné před vytvářením nového povlaku odstranit z elektrody původní deaktivovaný povlak. Toto se například provádí působením koncentrované kyseliny solné za normální i zvýšené teploty. Odtreněný opotřeбенý povlak je ve formě hrubých šupin až jemného prášku směsi kysličníku ruthenia a titanu v různém krystalickém stavu včetně směsných krystalů. Vzhledem k ceně ruthenia, které je obsaženo v odstraněném povlaku, je účelné toto ruthenium opětovně využít, nejlépe přepracováním na roztok použitelný k nové aktivaci kovových elektrod. Jedním z možných způsobů převedení kysličníku rutheničitěho na roztok vhodný k aktivaci je jeho redukce na kovové ruthenium a selektivní rozpouštění v roztoku chlornanu alkalických kovů. Redukci je možno provádět například uhlíkem, kysličníkem uhelnatým i vodíkem. Dá se očekávat, že redukce uhlíkem je reakce dvou pevných látek bude pomalá.

Nevýhodou redukce pomocí kysličníku uhelnatého je vysoká toxicita redukovadla. Je známa redukce čistého kysličníku rutheničitěho vodíkem při teplotě 400°C . Redukce deaktivovaných povlaků vodíkem při teplotách do 400°C sice probíhá, ale jen v malém měřítku. Rentgenovou difrakcí bylo zjištěno, že se redukuje pouze kysličník rutheničitý jemně krystalický a nevázaný s kysličníkem titaničitým.

Výše uvedené nevýhody nemá způsob zpracování elektrodových povlaků obsahujících kysličník rutheničitý, které byly odstraněny z opotřeбенých, deaktivovaných kovových elektrod redukcí vodíkem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se redukce provádí za teploty 420 až 790°C po dobu $0,3$ až 7 hodin, zredukovaný pyroforický materiál se po pasivaci dusíkem obsahující kyslík nebo vodou převede působením chlornanu za teploty 15 kysličník rutheničelý a případně reakcí s kyselinou solnou převede na roztok chloridu rutheničitěho.

Výhodnost předkládaného způsobu spočívá v vysoké selektivitě, neboť v teplotním intervalu 420 až 790°C nedochází k redukci kysličníku titanu. Reakční teplota umožňuje zredukovat veškerý kysličník rutheničitý bez ohledu na jeho krystalickou stavbu. Ve srovnání s redukcí grafitem je redukční teplota nižší o cca 300°C reakční doby jsou krátké a nevzniká nebezpečí znečištění různými příměsemi, obsaženými v grafitu.

Redukce veškerého kysličníku rutheničitěho přítomného v použitém elektrovodovém povlaku vyžaduje podle vynálezu zvýšenou teplotu 660°C po dobu 1 hodiny nebo 590°C po dobu 2 hodin. Současně přítomný kysličník titaničitý se za uvedených podmínek neredukuje. V ojedinělých případech může být potřebná teplota vyšší, nebo naopak nižší, což především záleží na původních podmínkách přípravy povlaku kovových elektrod, na teplotě adobě žhání těchto povlaků.

Množství použitého vodíku je závislé na tom, jaký tvar se dal redukovanému materiálu t.j. prášek nebo předlisované tablety a záleží také na tvaru aparatury, neboť je výhodné zajistit izotermní podmínky při redukci. Pro redukci práškového materiálu vyhovuje lineární rychlost vodíku $0,5$ až 3 m/min.

Po skončení redukce se zredukovaný materiál nechá vychladnout v proudu vodíku nebo dusíku, prostého kyslíku, neboť je pyroforický a nesmí přijít do styku se vzduchem. Pasivace se provede dusíkem obsahujícím malé množství kyslíku, které se postupně zvyšuje až na

koncentraci kyslíku ve vzduchu. S ohledem na následující zpracování roztokem chlornanu se jeví výhodnějším provést pasivaci prostým přelitím redukováného materiálu vodou nebo ovlhčením.

Suspenze zredukováného materiálu se převede do rozpouštěcí nádoby, kde se alkalizuje zředěným roztokem sodného louhu. Do této suspenze se za míchání a případně i za chlazení postupně připouští roztok chlornanu alkalického kovu tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 50°C . Při použití roztoku chlornanu, který obsahuje kolem 150 g aktivního chloru litr se spotřebuje 15 až 80 ml roztoku chlornanu na 1 g ruthenia obsaženého ve zpracovávaném materiálu. Touto oxidací vzniká převážně ruthenan alkalického kovu a v malém množství rovněž kysličník rutheničelý, jenž se projeví žlutým zbarvením unikajících par.

Vzniklý roztok ruthenanu alkalického kovu se v téže aparatuře dále oxiduje plynným chlorem na kysličník rutheničelý a spolu s vodní parou postupně oddestilovává za pozvolna rostoucí teploty reakční směsi.

Vzniklý kysličník rutheničelý lze v dalším kyselinou solnou převést na chlorid rutheničitý. Tato reakce je velmi rychlá a kvantitativně probíhá v přítomnosti kyseliny solné o koncentraci nad 15 %. Takto připravený chlorid rutheničitý lze po případném zahuštění a zředění alkoholem použít k aktivaci nové kovových elektrod. Je samozřejmé, že kysličník rutheničitý znovu získaný způsobem podle předkládaného vynálezu lze použít i k jiným účelům.

Příklad provedení

Povlak z opotřebené dezaktivované titanové elektrody byl odstraněn působením koncentrované kyseliny solné, promyt, dekantován a usušen. Poměr Ru: Ti byl 1 : 1 (vyjádřeno jako kov). 90 g suchého materiálu, který obsahoval 30 g Ru se vložil do svislé křemenné trubky s porézní křemennou přepážkou. Křemenná trubka byla vyhřívána vnějším odporovým topným článkem. Ke dnu vrstva se přiváděl vodík rychlostí 0,8 m/min. Vyhřívání se regulovalo tak, aby se po dvou hodinách dosahovalo teploty 660°C , při které se setrvalo 1 hodinu. Na počátku ohřívání odcházela fyzikálně vázaná voda, po dosažení 400°C . Po skončení redukce se nechala aparatura při vypnutém topení vychladnout v proudě vodíku. Po vychladnutí se odklopilo horní víko. Vyredukováný materiál byl zkrájen destilovanou vodou, uzavřel se proud vodíku a kaše redukováného materiálu byla převedena do skleněné baňky opatřené přívodem chlórů ke dnu, chladičem, míchadlem a odvodem par, který byl chlazen vodou. Suspenze se v baňce za míchání zalkalizovala přidáním 105 ml 10%ního louhu sodného, načež se postupně za stálého míchání a chlazení připustilo 1,2 l roztoku chlornanu sodného (150 g aktivního chlórů (litr) takovou rychlostí, aby teplota nepřestoupila 35°C . Po vnesení celého množství chlornanu se reakční směs během dvou hodin za stálého přívodu chloru vyhřála až k varu. Celkem se spotřebovalo 350 g chloru. Vodní pára, chlor a páry kysličníku rutheničelého se přes chladič odváděly do absorberu obsahujícího 960 ml kyseliny solné 35%ní. Získal se roztok obsahující 30 g Ru/litr ve formě chloridu rutheničitého.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zpracování elektrodových povlaků obsahujících kysličník rutheničitý, který byl odstraněn u opotřebených dezaktivovaných kovových elektrod redukcí vodíkem, vyznačený

tím, že se redukce provádí za teploty 420 až 790 °C po dobu 0,3 až 7 hodin, zredukovaný pyroforický materiál se po pasivaci dusíkem obsahující kyslík nebo vodou převede působením chlornanu za teploty 15 až 50 °C na ruthenan, který se dále oxiduje chlorem na kyslíčnick rutheničelý a případně reakcí s kyselinou solnou převede na roztok chloridu rutheničitého.