



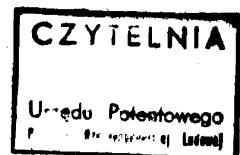
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.07.78 (P. 208432)

Pierwszeństwo: 19.07.77 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981



Int. Cl.⁸
C25B 1/46

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Diamond Shamrock Corporation, Cleveland (Sta-
ny Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania węglanów metali alkalicznych drogą elektrolizy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania węglanów metali alkalicznych drogą hydrolizy wodnych roztworów chlorków metali alkalicznych w elektrolizerze mającym kationitową przeponę o selektywnej przepuszczalności.

Z opisu patentowego polskiego nr 102 926 znany jest sposób wytwarzania węglanów metali alkalicznych drogą elektrolizy polegający na tym, że do przedziału anodowego przeponowego elektrolizera mającego anodę, katodę i kationitową przeponę o selektywnej przepuszczalności, hydraulicznie nieprzepuszczalną, umieszczoną pomiędzy anodą i katodą w pewnej od nich odległości tak, że tworzy się przedział anodowy i przedział katodowy zawierający początkowo wodny elektrolit, wprowadza się wodny roztwór chlorku metalu alkalicznego i poddaje go elektrolizie przy gęstości prądu większej niż 15,5 A na 1 dm² powierzchni przepony, przy czym do przedziału katodowego równocześnie wprowadza się dwutlenek węgla w takiej ilości, aby zasadniczo wszystek utworzony w katodzie wodorotlenek metalu alkalicznego przeprowadzić w węglan tego metalu. Zgodnie z tym rozwiązaniem stosuje się przeponę składającą się zasadniczo z błony z kopolimeru zawierającego powtarzające się jednostki strukturalne o ogólnym wzorze 1 i o ogólnym wzorze 2, przy czym R we wzorze 1 oznacza grupę o wzorze 3, w którym R' oznacza atom fluoru lub rodnik nad-fluoroalkilowy o 1—10 atomach węgla, Y

2

oznacza atom fluoru lub rodnik trójfluorometylowy, a m oznacza liczbę 1, 2 albo 3, zaś n we wzorze 1 oznacza liczbę zero lub 1, a we wzorze 2 symbol X oznacza atom fluoru lub chloru albo rodnik trójfluorometylowy, zaś X' ma znaczenie podane wyżej dla X lub oznacza grupę o wzorze $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$, w którym z oznacza zero albo całkowitą liczbę 1—5, przy czym powtarzające się jednostki o wzorze 1 znajdują się w kopolimerze w takiej ilości, aby jego wagowy równoważnik grup wynosił około 1000—1400 i aby kopolimer po zanurzeniu w wodzie o temperaturze 100°C absorbował co najmniej 15% wagowych wody.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że opisany wyżej proces przebiega szczególnie korzystnie, jeżeli jako przeponę stosuje się błonę o grubości nie większej niż 0,2 mm, wykonaną z kopolimeru zawierającego powtarzające się jednostki strukturalne o ogólnym wzorze 4 i o ogólnym wzorze 2, przy czym R we wzorze 4 oznacza grupę o wzorze 5, w którym Y oznacza atom fluoru lub rodnik trójfluorometylowy, m oznacza liczbę 1, 2 albo 3, e oznacza zero lub liczbę 1, m oznacza liczbę 1, 2 albo 3, e oznacza zero lub liczbę 1, zaś G oznacza grupę $-\text{CF}_2-$ albo grupę o wzorze 6, w którym a oznacza liczbę całkowitą 1—10, n we wzorze 1 oznacza zero lub liczbę 1 i A oznacza atom wodoru, sodu albo potasu, a X i X' we wzorze 2 mają wyżej podane znaczenie, przy czym powtarzające się jednostki o wzorze 4 znajdują

się w kopolimerze w takiej ilości, aby wagowy równoważnik grup $-\text{COOH}$ w tym polimerze w postaci kwasowej wynosił około 800–1400 i aby kopolimer po zanurzeniu w wodzie o temperaturze 100°C absorbował co najmniej 15% wagowych wody. Proces elektrolizy prowadzi się przy użyciu prądu o gęstości większej niż $15,5 \text{ A}$ na 1 dm^2 powierzchni przepony tak, aby zawartość chlorku metalu alkalicznego w stałej substancji katolitu wynosiła mniej niż 400 części wagowych na 1 milion.

Na rysunku fig. 1 przedstawia przekrój pionowy elektrolizera stosowanego zgodnie z wynalazkiem, a fig. 2 przedstawia przekrój pionowy podobnego elektrolizera do prowadzenia procesu według wynalazku, różniącego się od poprzedniego rozwiązaniem urządzenia do doprowadzania dwutlenku węgla do katolitu.

Jak uwidoczniono na fig. 1, elektrolizer 1 jest podzielony przeponą 2 na przedział anodowy 3 i przedział katodowy 4. W przedziale anodowym 3 anoda 5 jest umieszczona zasadniczo równolegle do przepony 2, w pewnej odległości od niej i jest połączona anodowym przewodem 6 z dodatnim biegunem źródła prądu, nie uwidocznionego na rysunku. Podobnie też, w przedziale katodowym 4 jest umieszczona katoda 7, zasadniczo równolegle do przepony 2, w pewnej odległości od niej. Katoda 7 jest za pomocą przewodu 8 połączona z ujemnym biegunem źródła prądu, nie uwidocznionego na rysunku.

Roztwór chlorku metalu alkalicznego wprowadza się do przedziału anodowego 3 przewodem 9, a zużytą solankę odprowadza przewodem 10. Wytworzony wodny roztwór węglanu metalu alkalicznego odprowadza się z przedziału katodowego 4 przewodem 11, a przewodem 12 doprowadza się w miarę potrzeby wodę. Gazowy chlor odprowadza się przewodem 13, a gazowy wodór przewodem 14. Dwutlenek węgla wprowadza się do przedziału katodowego 4 albo do przestrzeni katolito-
wej 15 pomiędzy przeponą 2 i katodą 7 przewodem 16, albo do przestrzeni katolito-
wej 17 za katodą 7 przewodem 18.

Elektrolizer uwidoczniony na fig. 2 różni się od przedstawionego na fig. 1 tylko rozwiązaniem doprowadzania dwutlenku węgla. Mianowicie, ma on przewód 8a od źródła prądu do katody 7a wykonany w postaci rury, przez którą dwutlenek węgla jest wprowadzany do wydrążonej wewnątrz katody 7a, mającej liczne otwory 19 w bocznej ścianie 20, znajdującej się po stronie przepony 2. Przez otwory te dwutlenek węgla wpływa do przestrzeni katolito-
wej 15 pomiędzy przeponą 2 i katodą 7a. Boczna ściana 20 katody 7a może stanowić np. arkusz blachy lub metalową płytę z licznymi przewierconymi otworami 19, albo też może mieć postać płyty albo arkusza z cząstek metalicznego spieku, spełniających rolę szpar, stanowiących otwory 19. Na fig. 2 uwidoczniono otwory 19 na całej powierzchni ściany 20, ale nie jest to konieczne, gdyż dobre wyniki można uzyskać również i wtedy, gdy wydrążona wewnątrz katoda 7a ma liczne otwory 19 tylko w dolnej części bocznej ściany 20.

Anoda 5 może stanowić dowolną znaną anodę z tworzywa przewodzącego elektryczność i elektrolitycznie czynnego, a odpornego na działanie anolitu, np. z grafitu, a korzystnie z metalu stosowanego do wyrobu zaworów, takiego jak tytan lub tantal albo ich stopy, mającego na powierzchni metal szlachetny lub jego tlenek, ewentualnie wraz z tlenkiem metalu zaworowego. Anody takie zachowują trwałe swe kształty i są szeroko stosowane w przemyśle. Są one omówione np. w opisach patentowych St. Zj. Am. nr nr 3 117 023, 3 632 498, 3 840 443 i 3 846 273. Wprawdzie można stosować anody pełne, ale zwykle stosuje się anody z otworami, takie jak arkusze siatki, ponieważ mają one większą powierzchnię elektrolitycznie aktywną, co ułatwia wytwarzanie, przepływ i odprowadzanie gazowego chloru z przedziału anolito-
wego 3.

Katoda 7 również może być wykonana z dowolnego tworzywa przewodzącego elektryczność i odpornego na działanie katolitu, np. z żelaza, miękkiej stali, stali nierdzewnej, niklu itp. Korzystnie ma ona postać rozciągniętej siatki lub arkusza z otworami, lub też jest wykonana w postaci pionowo umieszczonych płyt nie przylegających do siebie, osadzonych prostopadle do płaszczyzny przepony, jak to opisano w opublikowanym zgłoszeniu wynalazku Pld. Rep. Afryki nr 738 433. Katody takie stosuje się w celu ułatwienia wytwarzania, przepływu i usuwania gazowego wodoru w przedziale katolito-
wym 4. Jeżeli, jak to opisano poniżej, dwutlenek węgla wprowadza się przez wtórny przewód 18 do przestrzeni 17 za katodą 7 i katoda ta ma wielkość zasadniczo równą powierzchni przekroju przedziału katolito-
wego 4, ograniczając lub uniemożliwiając przepływ katolitu, to katoda 7 powinna mieć budowę umożliwiającą przepływ gazowego dwutlenku węgla i/albo wodorowęglanu metalu alkalicznego, utworzonego w wyniku reakcji dwutlenku węgla z węglanem alkalicznego metalu, razem z katolitem przepływającym do przedziału katolito-
wego 15 pomiędzy przeponą 2 i katodą 7.

Selektywnie przepuszczalna, kationowymienna przepona 2 hydraulicznie nieprzepuszczalna ma postać błony z fluorowanego kopolimeru, zawierającego powtarzające się jednostki strukturalne o wzorach 4 i 2, w których wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, przy czym powtarzające się jednostki o wzorze 4 powinny znajdować się w kopolimerze w takiej ilości, aby wagowy równoważnik grup $-\text{COOH}$ w tym polimerze w postaci kwasowej wynosił około 800–1400 i zdolność absorbowania wody przez kopolimer, oznaczona metodą ASTM D-570-63, paragraf 6.5 dla błony kopolimeru o grubości $0,025-0,25 \text{ mm}$ w wodzie o temperaturze 100°C wynosiła co najmniej 15% wagowych, a korzystnie około 20% wagowych lub więcej. Przepony o mniejszej zdolności absorbowania wody wymagają przy takiej samej gęstości prądu stosowania wyższego napięcia w elektrolizerze, toteż sprawność ich jest mniejsza.

Korzystnie stosuje się przepony, których grubość nie laminowanej błony wynosi $0,2 \text{ mm}$ lub

mniej, gdyż przy większej grubości trzeba stosować wyższe napięcie i wówczas proces nie daje dużych korzyści ekonomicznych w porównaniu ze znanymi procesami wytwarzania węglanów metali alkalicznych. Szczególnie korzystnie stosuje się przepony z kopolimerów zawierających powtarzające się jednostki o wzorze $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ i o wzorze 7 albo 8, w których A ma wyżej podane znaczenie, zaś równoważnik wagowy grup $-\text{COOH}$ wynosi około 900—1200.

Zazwyczaj, ze względu na dużą powierzchnię właściwą przepom w znanych elektrolizerach, błonę przeponową laminuje się i impregnuje na hydraulicznie przepuszczalnym, nie przewodzącym elektryczności i obojętnym podłożu wzmacniającym, takim jak tkane lub nie tkane wyroby z włókien azbestowych, szkła, teflonu itp. W przeponach składających się z błony i tkaniny korzystnie jest prowadzić laminowanie tak, aby po obu stronach tkaniny znajdowała się ciągła powierzchnia błony, umożliwiającą przeciekanie przez przeponę na skutek przesączenia się cieczy wzdłuż włókien. Sposób wytwarzania takich przepon jest znany np. z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 770 567. Kopolimerem stosowanym do wytwarzania przepon według wynalazku można też laminować obie strony tkaniny i wówczas grubość przepony jest równa sumie grubości obu błon. Jeżeli dysponuje się kopolimerem w postaci estru, wówczas przeprowadza się go w stosowany zgodnie z wynalazkiem wolny kwas albo sól tego kwasu poddając ester po laminowaniu procesowi hydrolizy za pomocą wody albo wodorotlenku metalu alkalicznego.

Kopolimery zawierające powtarzające się jednostki o wzorze 4, w którym A i n mają wyżej podane znaczenie i R oznacza grupę o wzorze 5, w którym e oznacza liczbę 1, a Y, m i G mają wyżej podane znaczenie, można wytwarzać kopolimeryzując etylenowo nienasycone monomery zawierające grupy o wzorach 4 i 2 (monomer z grupą o wzorze 4 stosuje się w postaci estru metylowego). Proces kopolimeryzacji prowadzi się w środowisku wyczerpująco fluorowanego węglowodoru lub też jako polimeryzację blokową, stosując wyczerpująco fluorowany inicjator, np. sposobem znanym z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 282 875. Wyjściowy ester metylowy z jednostką o wzorze 4 można wytwarzać w sposób analogiczny do przedstawionego na schemacie 1 sposobu wytwarzania estru monomeru z grupą o wzorze 8.

Przepony z kopolimerów zawierających powtarzające się jednostki o wzorze 4, w którym A i n mają wyżej podane znaczenie i R oznacza grupę o wzorze 5, w którym e oznacza zero, a Y, m i G mają wyżej podane znaczenie, można wytwarzać z kopolimerów o żądanym składzie zawierających grupy $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ drogą reakcji, których przebieg przedstawia schemat 2. Pierwsze stadium tego procesu, którego czas trwania może być różny, polega na tym, że na wyjściowy produkt działa się mieszaniną zawierającą 10—15% N_2H_4 , 10% wody, 25% trójetylaminy i około 50% sulfofluorku dwumetylu. Drugie stadium pro-

cesu trwa 1 godzinę, przy czym na produkt otrzymany w pierwszym stadium działa się w temperaturze 40—70°C powietrzem w obecności VO^{++} jako katalizatora, albo też działa się podchlorynem sodowym w temperaturze 50—80°C.

W procesie tym można stosować błony i laminaty zawierające grupy $-\text{SO}_2\text{F}$ znane z opisów patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 3 041 317, 3 282 875, 2 624 053 i 4 025 405. Zmieniając czas trwania reakcji z N_2H_4 w pierwszym etapie i działając na jedną lub na obie strony błony można tylko część lub wszystkie grupy $-\text{SO}_2\text{F}$ w błonie przeprowadzać w grupy $-\text{COOH}$. Korzystnie jest przeprowadzać w grupy $-\text{COOH}$ tylko grupy $-\text{SO}_2\text{F}$ znajdujące się po jednej stronie przepony i zwykle na głębokość 0,005—0,010 mm oraz umieszczać przeponę tą stroną zwróconą do katody.

Jako kation A w grupach $-\text{COOA}$ i ewentualnie obecnych grupach $-\text{SO}_3\text{A}$ zwykle stosuje się taki sam metal alkaliczny jak w chlorku, który ma być elektrolitycznie przeprowadzany w węglan. Kopolimer w przeponie może być w postaci kwasu albo soli z metalem alkalicznym innym niż w chlorku poddawanym elektrolizie, ale już w ciągu krótkiego czasu po rozpoczęciu procesu elektrolizy wytwarza się sól z metalem podawanym elektrolizie. Z tego też względu korzystnie jest prowadzić elektrolizę z użyciem przepon zawierających jony sodu w przypadku elektrolizy NaCl , a jony potasu przy elektrolizie KCl .

Zgodnie z wynalazkiem proces można prowadzić metodą periodyczną lub ciągłą. W praktyce zwykle stosuje się metodę ciągłą, toteż poniżej opisano proces prowadzony w sposób ciągły, przy czym podane w opisie parametry i inne dane ogólnie biorąc odnoszą się również do procesu periodycznego.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać węglan dowolnego metalu alkalicznego, wychodząc z odpowiedniego chlorku metalu alkalicznego i np. węglany sodu, potasu albo litu wytwarza się odpowiednio z chlorku sodu, potasu albo litu. Można wprowadzić wytwarzać równocześnie mieszaniny węglanów metali alkalicznych, ale ponieważ zapotrzebowanie na takie mieszaniny jest małe, przeto przeważnie wytwarza się pojedyncze węglany. Tak jak przy wytwarzaniu chloru, wodoru i wodorotlenku metalu alkalicznego drogą zwykłej elektrolizy, zgodnie z wynalazkiem chlorek metalu alkalicznego wprowadza się do przedziału anodowego, w którym staje się anolitem jako roztwór wodny, zwykle nazywany solanką. Solankę z reguły zakwasza się kwasem, takim jak kwas solny, do wartości pH około 3 lub mniejszej, w celu zmniejszenia wytwarzania tlenu na anodzie i ograniczenia wytwarzania zanieczyszczeń z wielowartościowych kationów, ewentualnie zawartych w solance, takich jak Ca^{++} i Mg^{++} w postaci nierozpuszczalnych osadów w anodzie w pobliżu powierzchni przepony.

Jeżeli solanka zawiera niewiele takich zanieczyszczeń, np. 1 część wagową na milion lub mniej, wówczas można prowadzić elektrolizę przy

niedużym napięciu, utrzymując wartość pH solanki około 3,1—4,0, zwłaszcza jeżeli stosuje się przepony mające grupy —COOH po stronie zwróconej ku anodzie.

Zamiast lub oprócz opisanego wyżej sposobu regulowania wartości pH solanki, szkodliwy wpływ zanieczyszczeń powodowanych przez wielowartościowe kationy można ograniczać przez dodawanie do solanki związku, który przy wartości pH wyższej niż 5,5 może z tymi wielowartościowymi kationami tworzyć nierozpuszczalny żel na granicy przepony i anody, przy czym żel taki jest odwracalny przy wartości pH mniejszej niż 3,0, jak to omówiono w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 793 163. Przykładami takich związków dających żel, które można stosować w procesie według wynalazku, są fosforany, ortofosforany i metafosforany metali alkalicznych, korzystnie metalu zawartego w solance. Fosforany te można też stosować w postaci ich wolnych kwasów. Stosowanie takich związków tworzących żel jest szczególnie korzystne w przypadku błon przeponowych o grubości około 0,2 mm lub mniejszej, ponieważ uważa się, że żele te mogą pomagać przy zmniejszaniu stopnia zanieczyszczenia ostatecznego produktu chlorkiem.

Proces według wynalazku zwykle prowadzi się w ten sposób, że w celu zmniejszenia napięcia niezbędnego dla elektrolizy stosuje się solankę nasyconą lub prawie nasyconą. Na stężenie anody ma również wpływ prędkość doprowadzania solanki i gęstość prądu w elektrolizerze. Szybsze doprowadzanie solanki zwiększa zawartość stałych substancji w anodzie, podczas gdy większe gęstości prądu powodują szybszy ubytek substancji stałych. Te trzy parametry są ze sobą związane i trzeba je regulować tak, aby stężenie stałych substancji w anodzie wynosiło zawsze co najmniej około 75% stężenia w stanie nasycenia. Oczywiście można stosować stężenie mniejsze, ale wówczas napięcie elektrolizera musi być odpowiednio wyższe.

Przy rozpoczynaniu procesu do przedziału katodowego 4 wprowadza się elektrolit, wytwarzając wyjściowy katolit. Zwykle elektrolit ten zawiera taki sam metal alkaliczny jak solanka i zostaje przeprowadzony w węglan, ułatwiając szybkie osiągnięcie stanu równowagi. Po osiągnięciu tego stanu uzupełnia się katolit w sposób ciągły jonami alkalicznego metalu z solanki przenikającymi przez przeponę.

W procesie według wynalazku gazowy dwutlenek węgla wprowadza się do katolitu tak, aby zarówno dwutlenek węgla jak i wodorowęglan wytworzony przez reakcję dwutlenku węgla z węglanem metalu alkalicznego reagowały z wodorotlenkiem metalu alkalicznego głównie w przestrzeni katodowej 15 pomiędzy przeponą 2 i katodą 7, do której do przestrzeni przenikają jony metalu alkalicznego oraz wytworzone na katodzie 7 jony hydroksylowe.

Dwutlenek węgla korzystnie wprowadza się do przestrzeni katodowej 15 przy dnie lub w pobliżu dna elektrolizera. W elektrolizerze przedstawionym na fig. 1 dwutlenek węgla wprowadza się

do przedziału katodowego 4 przewodem 16. Można go też wprowadzać przewodem 18 do przestrzeni katodowej 17, w której dwutlenek węgla i albo wytworzony wodorowęglan metalu alkalicznego są przenoszone do przestrzeni katodowej 15 przez prądy katolitu wywoływane wydzielaniem się wodoru i wrzeniem. Prądy te opływają katodę 7 i przenikają przez nią, gdyż jak wyżej podano zwykle jest ona porowata. Można też doprowadzać CO₂ oboma przewodami 16 i 18. Niekiedy jednak, np. gdy pożądane jest wytwarzanie czystego wodoru, albo gdy przepływ katolitu jest słaby, wprowadzanie części lub całości dwutlenku węgla za katodę nie jest korzystne. W elektrolizerze przedstawionym na fig. 2, jak opisano wyżej, dwutlenek węgla wprowadza się do przestrzeni katodowej 15 przez liczne otwory 19 w ścianie 20 wydrążonej wewnątrz katody 7a zwrócony w stronę przepony 2. We wszystkich opisanych wyżej rozwiązaniach dwutlenek węgla korzystnie wprowadza się przy dnie lub w pobliżu dna elektrolizera, w celu zmniejszenia jego absorbowania i ograniczenia reakcji z katolitem.

Ilość dwutlenku węgla wprowadzanego do katolitu powinna być dostateczna do wytworzenia w katolicie co najmniej 90% wagowych żadanego węglanu z wysoką wydajnością prądową, to jest około 90% lub wyższą. Korzystniej jest jednak stosować dwutlenek węgla w ilości umożliwiającej wytwarzanie co najmniej 95% wagowych węglanu metalu alkalicznego w przeliczeniu na suchą substancję katolitu, ponieważ wówczas wydajność prądowa jest wyższa i przeważnie większa niż 95%. Z tych względów najkorzystniej jest stosować dwutlenek węgla w ilości dokładnie równej tej, która według obliczeń stechiometrycznych jest potrzebna do wytwarzania zasadniczo tylko soli węglanowej. Przy użyciu ilości mniejszej od obliczonej stechiometrycznie produkt zawiera małe ilości wodorotlenku metalu alkalicznego, a przy nadmiarze dwutlenku węgla zawiera małe ilości wodorowęglanu metalu alkalicznego.

W procesie według wynalazku można stosować dwutlenek węgla o czystości zasadniczo 100% albo zmieszany z innymi gazami, takimi jak azot i tlen, np. w postaci gazów otrzymanych w wyniku spalania węgla, gazu, olejów itp. Gdy jako produkt uboczny elektrolizy ma być wytwarzany wodór o wysokiej czystości, wówczas jednak stosowanie gazów spalinowych nie jest wskazane.

Szerokość przestrzeni katodowej 15 pomiędzy przeponą 2 i katodą 7 powinna stanowić taką odległość, przy której wymagane napięcie elektrolizera jest najmniejsze i utrzymana jest żądana gęstość prądu. Ogólnie biorąc, przy danych warunkach pracy elektrolizera napięcie zmienia się w zależności od tej odległości, przy czym najkorzystniejsza odległość zależy przede wszystkim od gęstości prądu w elektrolizerze i następnie od czystości stosowanego dwutlenku węgla. Ze względu na przesłanianie katody 7 przez wydzielany gazowy wodór i na skutek wrzenia oraz ze względu na obecność gazowego dwutlenku węgla w przestrzeni katodowej 15 wzrastającą w miarę wzrostu gęstości prądu, szerokość przestrzeni ka-

tolitowej 15 powinna być zwiększana w miarę wzrostu gęstości prądu, jeżeli chce się osiągnąć najmniejsze napięcie elektrolizera. Jeżeli stosuje się dwutlenek węgla zawierający inne gazy, takie jak gazy spalinalne, to odległość tę również należy powiększać, aby skompensować skutki przesłaniania katody przez te gazy.

Innym czynnikiem mającym wpływ na optymalną szerokość przestrzeni katolitytowej jest kształt elektrolizera, zwłaszcza gdy dwutlenek węgla wprowadza się tylko lub prawie tylko przy dnie elektrolizera. W elektrolizerach o wysokim stosunku wysokości do szerokości zwykle trzeba stosować większe szerokości przestrzeni katolitytowej. Ze względów praktycznych i biorąc pod uwagę wszystkie te powiązane czynniki należy odległość pomiędzy przeponą 2 i katodą 7 w przestrzeni katolitytowej 15 dobierać tak, aby robocze napięcie elektrolizera nie było wyższe więcej niż około 10% od najmniejszego napięcia, obserwowanego przy optymalnej odległości. Dla gęstości prądu około 15,5–77,5 A/dm² szerokość przestrzeni katolitytowej 15 odpowiadająca tym warunkom wynosi zwykle 2,5–25,4 mm.

Odległość anody 5 od przepony 2 powinna być najmniejszą odległością, przy której wydajność prądowa procesu wytwarzania chloru jest najwyższa, a napięcie elektrolizera najniższe. W zależności od kształtu i cech elektrolizera i anody osiąga się to zazwyczaj gdy anoda przylega do przepony, chociaż niekiedy odpowiedniejszy jest mały odstęp, wynoszący około 1,3–5,8 mm.

Zawartość stałych substancji w katolicy, mianowicie węglanu i ewentualnie wodorotlenku lub wodorowęglanu jako produktów ubocznych, zależy oczywiście od warunków pracy elektrolizera i w celu zmniejszenia koniecznego napięcia oraz kosztu usuwania wody z wytworzonego węglanu powinna wynosić około 75–100% stężenia w stanie nasycenia. W razie potrzeby, w celu zapobiegania wytrącaniu się węglanu, można do katolityt doprowadzać z zewnątrz wodę. Stosuje się to zwykle wtedy, gdy węglany wytwarza się z solanek o stężeniu zbliżonym lub równym stężeniu w stanie nasycenia.

Temperatury anolitu i katolityt w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku nie mają decydującego znaczenia dla uzyskania wysokiej wydajności prądowej, ale ponieważ napięcie maleje przy wzroście temperatury, przeto korzystnie jest stosować temperaturę około 90°C lub wyższą. Podobnie też hydrostatyczne ciśnienie anolitu i katolityt nie ma decydującego wpływu na wydajność prądową, ale w praktyce utrzymuje się pewną nadwyżkę ciśnienia po stronie katolityt, w celu zapewnieniażądanego odstępu pomiędzy katodą i przeponą, a zwłaszcza, gdy anoda i przepona mają jednakowy kształt i dotyczą do siebie.

W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku przy stosowaniu gęstości prądu powyżej 15,5 A/dm² zawartość chlorku metalu alkalicznego w substancjach stałych zawartych w katolicy wynosi mniej niż 400 części na milion. Nieoczekiwanie stwierdzono, że przy stosowaniu przepo-

opisanych wyżej zanieczyszczenie produktu chlorkiem maleje ze wzrostem gęstości prądu, przy czym gęstość prądu niezbędna do uzyskiwania tak niewielkiej pozostałości chlorku zależy od grubości przepony i jej równoważnika wagowego. Ogólnie biorąc, przepony bardzo cienkie, np. o grubości 0,09 mm, mające wagowy równoważnik 1100 lub mniejszy, dla zmniejszenia zawartości chlorku do mniej niż 400 części na milion części substancji stałej katolityt wymagają stosowania przeważnie prądu o gęstości 46,5 A na 1 dm² powierzchni przepony, natomiast w przypadku przepo- o grubości 0,13 mm i takim samym równoważniku wagowym oraz przepo- o grubości 0,18 mm i równoważniku wagowym około 1200 wynik taki uzyskuje się przy gęstości prądu 23,2–31,0 A/dm². Nie można wprowadzić określić dokładnie tej zależności, ale podane w opisie i przykładach dane umożliwiają określenie gęstości prądu, jakie korzystnie jest stosować dla danej przepony w celu uzyskania produktu o żądanej czystości.

Katolityt zwykle odprowadza się z przedziału katodowego z prędkością proporcjonalną do tej, z jaką odbywa się przepływ uwodnionych jonów alkalicznego metalu przez przepo- (proporcjonalnie do gęstości prądu) i do prędkości dodawania ewentualnie wody z zewnątrz do katolityt.

Katolityt odprowadza się do zasobnika, z którego kieruje się go do dalszej przeróbki, np. do stężenia lub pakowania. W tej fazie procesu można z produktu usuwać drogą chemiczną ewentualnie zawarte w nim uboczne produkty, mianowicie wodorotlenek lub wodorowęglan, jeżeli ich obecność w końcowym produkcie jest niepożądana. Usuwanie tych zanieczyszczeń jest opisane w opisie patentowym nr 102 226, w którym też podano różne dziedziny, w których stosuje się wytwarzane sposobem według wynalazku węglany metali alkalicznych.

Powyżej w opisie oraz w zamieszczonych niżej przykładach opisano proces według wynalazku prowadzony w pojedynczych elektrolizerach, ale w pracy na skalę techniczną można oczywiście łączyć pojedyncze elektrolizery w wielokomorowe jednostki szeregowo z użyciem elektrod dwubiegunowych albo równolegle, stosując elektrody jednobiegunowe.

Przykłady I–IV. Próby prowadzono w laboratoryjnym elektrolizerze o wewnętrznej średnicy walca 50,8 mm, wyposażonym w anodę i katodę o nieco mniejszej średnicy, z anodą umieszczoną w odległości 3–2 mm i katodą w odległości 1,6 mm od przepony. Anodę stanowiła rozciągnięta siatka z tytanu mającego powłokę z 2TiO₂:RuO₂, a katoda miała postać rozciągniętej siatki z nierdzewnej stali. Dwutlenek węgla wprowadzano w tylnej części przedziału katodowego u dna elektrolizera w ilości teoretycznie wystarczającej do przeprowadzenia wodorotlenku metalu alkalicznego na drodze elektrolizy w całości w węglan metalu.

W przykładach I–III stosowano nie mającą podłoża błonę o średniej grubości 0,14 mm, wykonaną z kopolimeru zawierającego powtarzające

się jednostki $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ i jednostki o wzorze 7, w którym A oznacza atom wodoru, mającego równoważnik wagowy grup $-\text{COOH}$ wynoszący 1160.

W przykładach IV—VI stosowano przepone w postaci błony o grubości 0,178 mm, składającej się z dwóch połączonych warstw różnych kopolimerów, laminowanych na tkaninie z teflonu (T-900G) o oczkach kwadratowych. Warstwa laminowana na tkaninie miała grubość około 0,155 mm i składała się z kopolimeru zawierającego powtarzające się jednostki $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ i jednostki o wzorze 10, w którym A oznacza atom wodoru, przy czym wagowy równoważnik grup $-\text{SO}_3\text{H}$ wynosił 1100. Druga warstwa miała grubość około 0,023 mm i składała się z kopolimeru zawierającego powtarzające się jednostki o wzorze $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ i jednostki o wzorze 8, w którym A oznacza atom wodoru, przy czym wagowy równoważnik grup $-\text{COOH}$ wynosił 1014 i przepona była zwrócona ku katodzie stroną zawierającą grupy karboksylowe.

We wszystkich przykładach nasycony roztwór wodny chlorku potasu z dodatkiem H_3PO_4 w ilości 300 części wagowych na milion części roztworu, mający wartość pH około 4,0, wprowadzano do przedziału anodowego z prędkością dostateczną do utrzymania stężenia roztworu około 280 g/litr, zaś do przedziału katodowego dodawano wodę w ilości niezbędnej do zapobieżenia wytrącaniu się K_2CO_3 . W przykładach IV—VI solankę dodatkowo zakwaszano kwasem solnym do wartości pH około 2,0. Temperaturę anody regulowano tak, aby wynosiła około 90°C , zaś temperatura katody wynosiła $70-90^\circ\text{C}$, w zależności od stosowanej gęstości prądu. Inne parametry procesu oraz uzyskane wyniki podano w tabeli.

Tabela

Numer przykładu	Pomiary w dniach pracy	Gęstość prądu A/dm^2	Napięcie V	Stężenie K_2CO_3 g/litr	Wydajność prądowa %	Zawartość KCl g/litr
I	92—102	15,5	3,7	470	87	3990
II	75—87	31,0	4,7	490	94	445
III	88—91	62,0	6,6	470	88	350
IV	17—28	15,5	4,0	570	95	505
V	1—13	31,0	4,9	590	98	37
VI	14—16	62,0	6,4	530	96	15

Dane zamieszczone w tabeli świadczą o tym, że przy użyciu obu wyżej opisanych rodzajów przepony i odpowiedniej gęstości prądu otrzymuje się z wysoką wydajnością prądową węglan potasowy zawierający mniej niż 400 części wagowych chlorku na milion części węglanu. Nieco gorsze wyniki uzyskane w próbach I—III, przy użyciu nie laminowanych przepon, przypisuje się niekorzystnym warunkom pracy elektrolizera w ciągu pierwszych 74 dni jego pracy, które spowodowały nagromadzenie się składnika mineralnego w przeponie. Pojedyncza próba pobrana po 20 dniach

pracy przy gęstości prądu $31,0 \text{ A/dm}^2$ i napięciu 4,1 V wykazała jednak, że otrzymany węglan potasowy zawierał tylko 115 części wagowych chlorku potasowego na milion części, a wydajność prądowa wynosiła 94%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania węglanów metali alkalicznych drogą hydrolizy w elektrolizerze mającym anodę i katodę w przedziałach rozdzielonych kationitową przeponą o selektywnej przepuszczalności, hydraulicznie nieprzepuszczalną, umieszczoną w pewnej odległości od katody, przy czym do przedziału katodowego wprowadza się dwutlenek węgla, powodując przeprowadzanie zawartego w katolicy wodorotlenku metalu alkalicznego; zasadniczo całkowicie w węglan metalu alkalicznego, który wraz z katolitem odprowadza się z przedziału katodowego, **znamienny tym**, że jako przepone stosuje się błonę o grubości wynoszącej najwyżej 0,2 mm, wykonaną z kopolimeru zawierającego powtarzające się jednostki strukturalne o ogólnym wzorze 4 i o ogólnym wzorze 2, przy czym A we wzorze 4 oznacza atom wodoru, sodu lub potasu, n oznacza zero lub liczbę 1, a R oznacza grupę o ogólnym wzorze 5, w którym Y oznacza atom fluoru albo rodnik trójfluorometylowy, m oznacza liczbę 1, 2 albo 3, e oznacza zero lub liczbę 1, a G oznacza grupę $-\text{CF}_2-$ albo grupę o wzorze 6, w którym a oznacza liczbę całkowitą 1—10, zaś we wzorze 2 X oznacza atom fluoru lub chloru albo rodnik trójfluorometylowy, zaś X' ma znaczenie podane wyżej dla X lub oznacza grupę o wzorze $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_z$, w którym z oznacza 0 albo liczbę całkowitą 1—5, przy czym powtarzające się jednostki o wzorze 4 znajdują się w kopolimerze w takiej ilości, aby wagowy równoważnik grup $-\text{COOH}$ w tym polimerze w postaci kwasowej wynosił około 800—1400 i kopolimer po zanurzeniu w wodzie o temperaturze 100°C absorbuje co najmniej 15% wagowych wody, zaś proces elektrolizy prowadzi się przy gęstości prądu wynoszącej więcej niż $15,5 \text{ A}$ na 1 dm^2 powierzchni przepony, dostatecznej do spowodowania zmniejszenia zawartości chlorku metalu alkalicznego do mniej niż 400 części wagowych na milion części stałych substancji w katolicy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu dostatecznej do spowodowania ograniczenia zawartości chlorku metalu alkalicznego do mniej niż 200 części wagowych na milion części stałych substancji w katolicy.

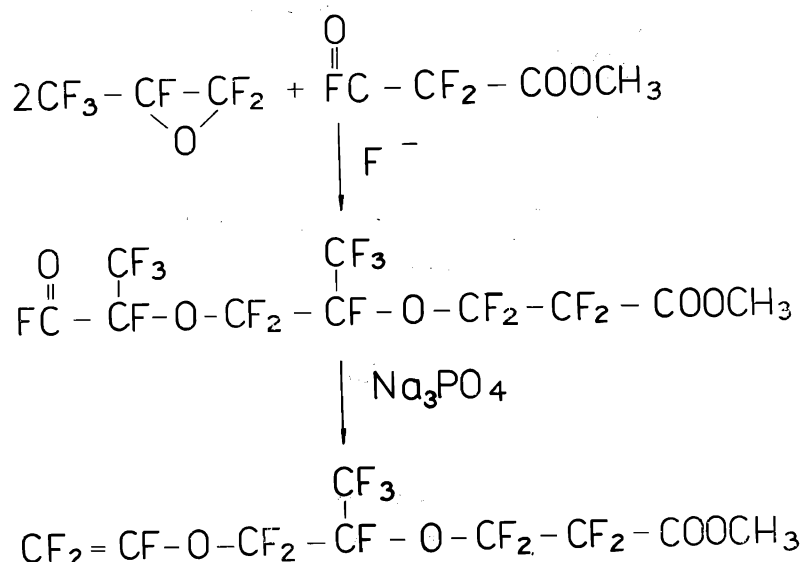
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako przepone stosuje się błonę z kopolimeru o grubości wynoszącej najwyżej 0,13 mm.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu dostatecznej do spowodowania ograniczenia zawartości chlorku metalu alkalicznego do mniej niż 200 części wagowych na milion części stałych substancji w katolicy.

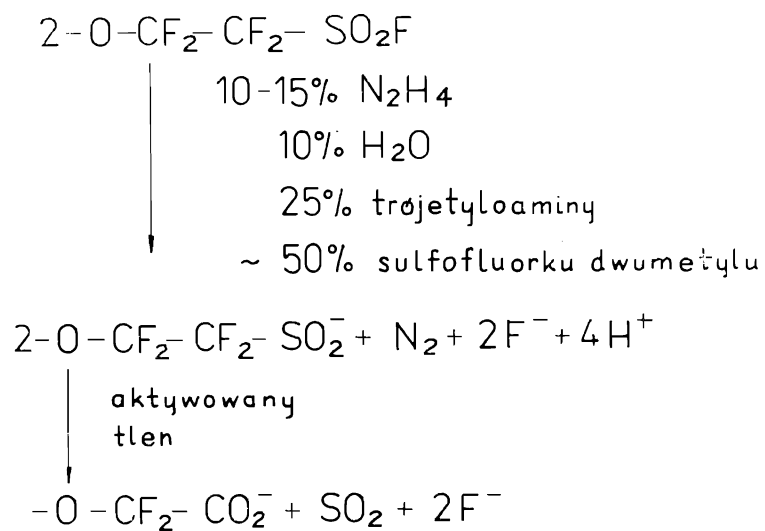
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako przeponę stosuje się błonę składającą się z dwóch warstw o łącznej grubości wynoszącej najwyżej 0,2 mm, przy czym pierwsza z tych warstw jest wykonana z kopolimeru zawierającego powtarzające się jednostki o wzorze 4 i o wzorze 2, w których to wzorach n, A, X i X' mają znaczenie podane w zastrz. 1, a R oznacza grupę o wzorze 5, w którym e oznacza zero i pozostałe

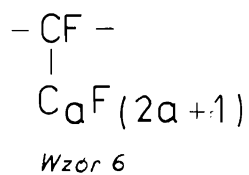
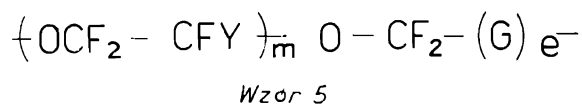
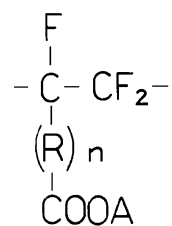
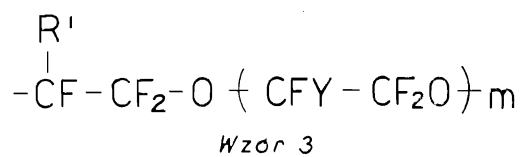
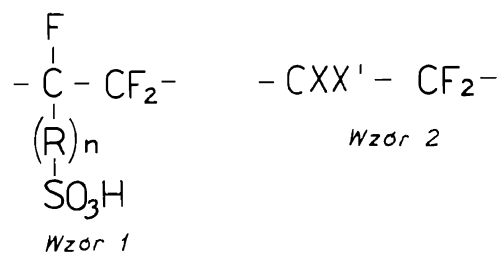
25 13. Sposób według zastrz. 10 albo 11, **znamienny**
tym, że elektrolizie poddaje się chlorek sodowy
i A oznacza atom sodu.

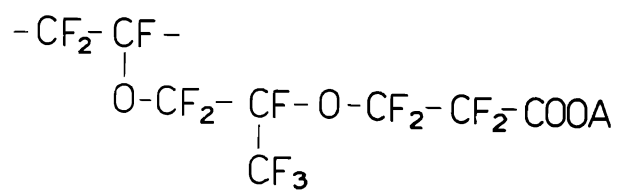


Schemat 1

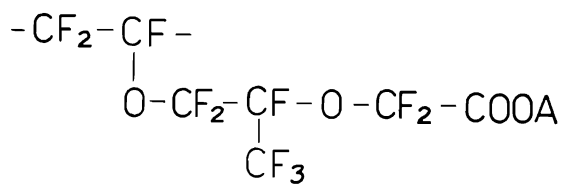


Schemat 2

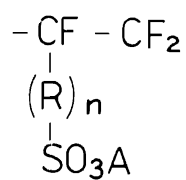




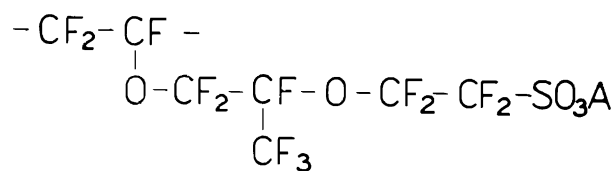
Wzór 7



Wzór 8



Wzór 9



Wzór 10

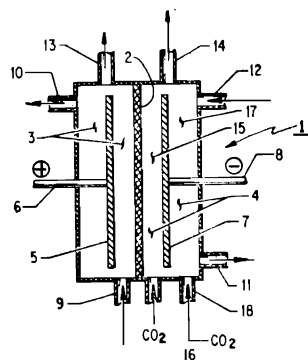


Fig. 1

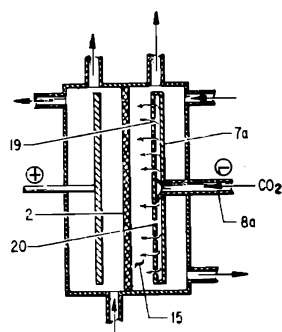


Fig. 2