

20 sierpnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



COI d, 1/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 3678.

Meyer Wildermann
(Bonn, Niemcy).

Kl. 1219.

12.2.1/14

Innowacje i ulepszenia w sposobie i przyrządach do elektrolitycznego rozkładu soli alkalicznych, przy pomocy katod rtęciowych.

Zgłoszono 14 kwietnia 1921 r.

Udzielono 12 grudnia 1925 r.

Wynalazek dotyczy sposobu elektrolitycznego rozkładu soli alkalicznych, stosującego katodę rtęciową, zwłaszcza szeregu katod rtęciowych, umieszczonych w izolowanych korytach lub naczyniach, pionowo jedno nad drugim lub w poziomej płaszczyźnie jedno obok drugiego, tworzących komorę rozkładową lub komorę wytwarzającą. Wynalazek ten ma na celu zapobiec utlenianiu rtęci, jak również tworzeniu stałej ortęci; w przeciwnym bowiem razie racjonalne wytwarzanie techniczne jest niemożliwe. Wynalazek będzie najdośćniej wyjaśniony w związku z patentem niemieckim Nr 172403 lub z patentem angielskim Nr 9803 z roku 1902.

Gastner i Kellner w roku 1892 dali przez „katodę wtórną”, pierwszy raz możność

stosowania prądu o niewielkiej gęstości. Przy tym sposobie rtęć się jednak utlenia, jeżeli przez kaustyczny roztwór przechodzi do wtórnej katody więcej prądu, bądź tworzy się ortęć, jeśli ku wtórnej katodzie płynie mniej prądu, aniżeli odpowiada wydajności ogniwa. W wyżej wspomnianym patencie niemieckim Nr 172403 wynalazca opisał ogniwo, w którym ortęć sodu lub potasu, po stronie chloru, w wąskich korytach skutecznie zmieszana, zostaje tak doprowadzana pod przegrodę rozdzielczą koryta, że ortęć wskutek szybko działającego prądu, skierowanego do góry, wznosi się szybko ku powierzchni, a sól lub potas szybko się wydziela z ortęci przez miejscowe działanie, znajdujących się na powierzchni rtęci prętów grafitu. Ta ba-

terja lokalna, składająca się z ortęci, kaustycznej sody, grafitu i wodoru ma różnicę potencjału tylko około 0,75 wolt (teoretycznie około 0,91 wolt), niedostateczną do elektrolizowania roztworu kaustycznego i do utleniania rtęci, jeśli w rtęci nie ma więcej sodu lub potasu. Węgiel i grafit są prawdopodobnie jedynymi ciałami, w znaczeniu technicznym, przewodzącymi elektryczność, a nie amalgowaniami przez ortęć, zatem nie mającymi przy zetknięciu się z ortęcią jej potencjału. Pręty grafitu można przeto układać bezpośrednio na ortęci. Opór sody kaustycznej pomiędzy ortęcią i grafitem może być zredukowany do cienkiej warstwy cieczy; z 0,75 woltów można otrzymać znacznie więcej amperów, t. j. w jednostkę czasu można z ortęci wyciągnąć znacznie więcej sodu, aniżeli to jest możliwe przy użyciu katody wtórnej; ortęć nie może stwardnieć.

Wynalazca miał rzeczywiście możność operowania z ogniwnem laboratoryjnym o gęstości prądu do 70 A na 10 cm² katody rtęciowej, przyczem rtęć się nigdy nie utleniała i nie tworzyła ortęci stałej. Lecz gdy wynalazca zamierzał zastosować zasady małego ogniwa do większego ogniwa technicznego, to okazało się, wbrew wszelkim przewidywaniom i pozornie wbrew wszelkim rozważaniom fizycznym, że, pomimo stosowania działania lokalnego, występowały w różnym czasie, na stronie kaustycznej, różne formy utleniania rtęci:

1) bądź wszystkie katody rtęciowe zostały utlenione jednocześnie, lub

2) tylko kilka katod rtęciowych było utlenionych, gdy inne nie wykazywały śladu utleniania, lub

3) tylko części jednej lub kilku katod rtęciowych były utlenione, gdy pozostała część innych katod rtęciowych nie wykazywała śladu utleniania.

Małe ogniwo używane do doświadcz-

nia, o którym mowa w patencie niemieckim 172403, składało się z sześciu nasadzonych jedna nad drugą katod rtęciowych, w wąskich korytach ebonitowych, których długość każdego wynosiła 20 cm. Ogniwa techniczne, któremi wynalazca robił doświadczenia późniejsze, składały się z 28 do 30 nasadzonych jedna nad drugą katod rtęciowych, długości każda od 1 do 4,5 m, przyczem zewnętrzne duże ściany, pomiędzy którymi a katodami rtęciowymi znajdował się roztwór kaustyczny, ze względów oszczędnościowych nie były izolowane ebonitem.

Teoria oraz doświadczenia wynalazcy doprowadziły do następujących wyników:

1) Przy pierwszym rodzaju utleniania wszystkie katody rtęciowe działają, jako anody, względem jakiegokolwiek katody wtórnej, jak na przykład żelaznych ścian ogniwa lub temu podobnych części, przyczem jony wodorotlenowe przechodzą ku katodom rtęciowym i utleniając rtęć (utlenianie elektrolityczne).

Jest to możliwe:

a) jeżeli następuje krótkie spięcie (również zwarcie z ziemią) przez ścianki żelazne pomiędzy jednym ogniwnem, a następnem w szeregu,

b) jeżeli przez roztwór kaustyczny od katod rtęciowych ku żelaznym ściankom ogniwa, działającym jako katody wtórne, płynie więcej prądu aniżeli jest możliwe ze względu na sól w ortęci, który jest zawsze bardzo rozcieńczony w obecności prętów grafitowych.

2) Drugi rodzaj utleniania następuje, gdy prąd przechodzi przez roztwór kaustyczny od jednej katody rtęciowej ku drugiej. Jest to możliwe:

a) jeżeli potencjał katod rtęciowych w różnych korytach jest różny i prąd płynie od jednego koryta, działającego jako anoda, przez roztwór kaustyczny ku drugiemu

korytu, działającemu jako katoda, przyczem rtęć pierwszego koryta utlenia jony wodorotlenowe, gdy jony sodu i potasu przechodzą do drugiego koryta i tam wzmacniają ortęć lub

b) jeżeli prąd ma od koryt wygodniejszą drogę (mniejszy opór) przez roztwór kaustyczny ku żelaznym ścianom ogniwa, aniżeli do rtęci koryt sąsiednich.

W wypadkach 2 a) i b) mamy znów utlenianie elektrolityczne. Prąd płynie głównie na stronie kaustycznej od jednego koryta ku drugiemu, ponieważ opór roztworu kaustycznego jest mniejszy, aniżeli opór solanki; przepływa on również na stronie chloru pomiędzy jednym korytem a drugim. Wskutek tego jony chloru przechodzą do koryta z największym oporem stykowym, zmniejszają koncentrację sodu w ortęci (a zatem również wydajność ogniwa), gdy jony sodu lub potasu przechodzą do koryta z mniejszym oporem stykowym i zwiększają koncentrację sodu w ortęci, która przy innych procesach powodowałaby tworzenie się ortęci stałej.

Na skutek tego koncentracja sodu w ortęci jest w różnych korytach różna i nierównomierna. Przez to zostaje ułatwione utlenianie rtęci w korycie z większym oporem stykowym. By zapobiec wszystkim tym niedogodnościom, należy zastosować środki, dzięki którym potencjał we wszystkich korytach rtęciowych byłby możliwie jednakowy, aby prąd nie przechodził przez roztwór kaustyczny.

3) Jeżeli rtęć utlenia się w oddzielnych korytach lub też tylko w części ich, to odbywa się utlenianie chemiczne. Następuje to, gdy nasycona chlorem solanka, przy nienormalnych warunkach pracy (uszkodzeniach w przewodach chloru, w aparatach z wapnem chlorowem i t. d.) jest, wskutek dużego ciśnienia chloru w ogniwie, wtłaczana na stronę kaustyczną przez zamknięcie rtęciowe: mianowicie w kory-

tach lub w ich częściach, w których zamknięcie rtęciowe jest najmniejsze. Roztwór zmywa przedewszystkiem ług sodowy z rtęci, chlor zmienia na powierzchni sól ortęci w sól kuchenną, a potem zamienia rtęć w chlorki i podchloryny. Powracający roztwór kaustyczny zamienia je potem w tlenki i podtlenki rtęci, przyczem mieszanina tlenków ma barwę od ciemno-brązowej aż do blado-żółtej, w zależności od składu. To wyjaśnienie jest, zdaniem wynalazcy, zgodne z rzeczywistością, ponieważ stwierdził on, że podchloryny (które chlor przedewszystkiem wytwarza z wodorotlenkiem sodowym) mogą utleniać rtęć tylko wtedy, jeśli jej koncentracja nie jest zbyt mała.

Jeżeli rtęć na stronie kaustycznej utlenia się z jakiegokolwiek powodu, to na powierzchni jej tworzy się stała skorupa, którą pręty grafitowe oddzielają od rtęci i w ten sposób przeszkadzają wydzielaniu się sodu z ortęci. Powoduje to tworzenie się na stronie chloru stałej ortęci i następuje tem łatwiej, im wyższa jest gęstość stosowanego prądu.

W małym ogniwie nie zauważa się utleniania z następującego powodu: W wypadku 1-ym: W małym ogniwie, używanem do doświadczeń, opór roztworu kaustycznego pomiędzy katodami rtęciowemi i ścianą żelazną był $5 \times 22,5 = 112,5$ razy większy, aniżeli w ogniwie, używanem do celów technicznych, wtedy gdy opór stykowy pomiędzy odprowadzaczem i katodami rtęciowemi był tylko 5 razy większy, przeto w ogniwie używanem do doświadczeń płynął ku ściance ogniwa prąd o gęstości, która była 22 razy mniejsza aniżeli w ogniwie dużem. Dlatego w ogniwie małym było mało wolt i rtęć nie mogła się utleniać.

W wypadku 2-im: Zostało stwierdzone, że opory stykowe, pomiędzy rtęcią i zębami odprowadzacza prądu lub pręta bocznego, są w różnych korytach różne, w zależności od tego czy ząb przy obecności

roztworu nie jest wcale amalgamowany, czy jest amalgamowany tylko częściowo, czy też zupełnie. Wskutek tego różnica pomiędzy dwoma oporami stykowymi dwóch koryt sąsiednich może być większa, aniżeli opór kaustycznego roztworu pomiędzy nimi, jeśli koryta są dostatecznie długie i znajdują się na nieznacznej od siebie odległości. W tym wypadku prąd z koryta z rtęcią o większym oporze stykowym nie płynie ku niemu, lecz przez roztwór ku korytu o mniejszym oporze stykowym, przyczem jony wodorotlenowe przechodzą do pierwszego koryta i utleniają rtęć.

W małym ogniwie opór roztworu kaustycznego był 22,5 razy większy aniżeli w dużym ogniwie, skutkiem tego prąd nie mógł przechodzić z jednego koryta do drugiego i utleniać rtęć.

W wypadku 3-im: Utlenianie tego rodzaju nie mogło być zaobserwowane przy małym ogniwie, ponieważ wysokość cieczy w ogniwie była 5 razy mniejsza i przeszkody, które powodowały dużą nadprężność chloru gazowego w ogniwie, były dopiero widoczne przy pracy technicznej.

Zatem, stosownie do powyższych wyjaśnień otrzymanych z doświadczenia, zadanie wynalazcy polegało na zastosowaniu środków, które uniemożliwiałyby wyszczególnione rodzaje utleniania katod rtęciowych oraz wytworzenie stałej ortęci przy pracy technicznej. Środki te są następujące:

W wypadku 1-ym a) Zapobiega się zupełnie temu, by prąd mógł płynąć przez roztwór kaustyczny od katod rtęciowych ku żelaznym ściankom ogniwa i t. d., które mogą być katodami wtórnymi, pokrywając ścianki żelazne i t. d. ebonitem lub innym stosownym materiałem izolacyjnym (sposób mniej ekonomiczny).

W wypadku 1-ym b) Redukuje się prąd, płynący od katod rtęciowych ku żelaznym ściankom ogniwa i t. d. przez roztwór kaustyczny i uniemożliwia się utlenianie katod

rtęciowych, dostosowując opór roztworu, znajdującego się pomiędzy katodami rtęciowymi i żelaznymi ściankami ogniwa do oporu, przed amalgamowaniem, w roztworze styków odbieraczy prądu z rtęcią bądź katodą rtęciową:

I. Utrzymuje się dostatecznie duży opór pomiędzy anodami rtęciowymi i ściankami żelaznymi (katodą wtórną), przez większe ich od siebie oddalenie. Jest to sposób najmniej ekonomiczny ze wszystkich, ponieważ ogniwo jest wtedy zbyt duże.

II. Łączy się żelazne ścianki ogniwa (katodę wtórną) odpowiednimi krótkimi kablami o bardzo małym oporze z odprowadzaczami prądu od katod rtęciowych, ażeby elektryczna różnica potencjału pomiędzy katodą wtórną i katodami rtęciowymi (działającymi jako anody) leżała poniżej potencjału rozkładu roztworu kaustycznego i pomiędzy katodą wtórną i katodami rtęciowymi przepływało tylko mało prądu. Jest to sposób najpraktyczniejszy i najtańszy (patrz fig. 1). W tym celu należy odprowadzacze prądu jak również wyrównywacze potencjału pokryć uprzednio ortęcią przy małej gęstości prądu, gdy ogniwo zaczyna pracować (patrz przykład IV f.), co zapobiega stratom prądu (w cieczy obiegającej, w żelaznych rurach zawierających roztwór kaustyczny i t. p.).

III. Łączy się żelazne ścianki ogniwa (katodę wtórną) odpowiednio dużym oporem z odprowadzaczami prądu od katod rtęciowych, ażeby prąd, płynący ku żelaznym ściankom, był dostatecznie mały (patrz fig. 1). W tym wypadku należy ogniwo dobrze izolować od podstawy i obieg roztworów przerwać przy każdym ogniwie. Należy również pokryć uprzednio ortęcią, przy małej gęstości prądu, odprowadzacze prądu jak również wyrównywacze potencjału.

IV. Redukuje się opór w powierzchniach stykowych pomiędzy odprowadza-

czami prądu (bocznymi prętami, widelkami prądowymi i t. d.) a rtęcią katod rtęciowych, mianowicie:

a) przez zwiększenie ilości odprowadzaczy prądu lub

b) przez zwiększenie powierzchni stykowych odprowadzaczy prądu z rtęcią, przyczem koryto zostaje w miejscu styku, w razie potrzeby, odpowiednio rozszerzone;

c) przez zaopatrzenie odprowadzacza prądu w kilka odprowadzających prąd pasem metalowych lub przez elektryczne połączenie z nimi;

d) przez utlenienie odprowadzających prąd pasem metalowych, które wykonane są z metali prawie zupełnie nierozpuszczających się w rtęci (np. z niklu), by pasma metalowe odprowadzające prąd mogły szybko się pokrywać rtęcią;

e) przez amalgamowanie, przed wstawieniem do katod rtęciowych, zarówno odprowadzających prąd pasem metalowych jak i wyrównyujących potencjał, zastosowanych przez wynalazcę;

f) przez amalgamowanie, przy małej gęstości prądu, przy rozpoczęciu pracy ogniwa, zarówno odprowadzających prąd pasem metalowych jak i wyrównyujących potencjał;

g) przez jakiekolwiek połączenie sposobów podanych pod a, b, c, d, e, f.

W wypadkach 2-im a) i b) zapobiega się, aby prąd płynął od jednej katody ku drugiej przez roztwór kaustyczny, tak że potencjał wszystkich katod rtęciowych jest możliwie jednakowy:

I. używając większej liczby odprowadzaczy prądu (mających zazębione pasma z niklu), ustawionych w stosownej od siebie odległości, bądź

II. używając większej liczby zazębionych pasem metalowych (łączących elektrycznie dwa, kilka, lub wszystkie koryta rtęciowe) lub urządzeń podobnych, któ-

re dla wyrównania potencjału we wszystkich katodach rtęciowych, w odpowiedniej wzajemnej odległości, zanurzają się w rtęci katod rtęciowych;

III. łącząc, według sposobu I) stosowną liczbę wyrównyaczy potencjału z odpowiednią liczbą odprowadzaczy prądu. Prąd płynie wtedy przez wyrównywalce potencjału od koryta do koryta, zawierającego rtęć, a nie przez roztwór kaustyczny, a potem płynie do odprowadzaczy prądu (patrz przykład IV f.).

Odprowadzacze prądu oraz wyrównywalce potencjału zostają przytem amalgamowane przed rozpoczęciem pracy ogniwa lub szeregu ogniw, bądź po rozpoczęciu pracy przy pomocy prądu małej gęstości, dzięki któremu wolty są w miejscach stykowych z rtęcią niewielkie, wskutek tego że utlenianie się rtęci nie jest możliwe.

By uniemożliwić utlenianie się rtęci i wytworzenie stałej rtęci, kombinuje się zarówno środki wskazane w wypadkach 1) c i b, zarówno jak w wypadkach 2) c i b.

W wypadku 3-im: zapobiega się utlenianiu chemicznemu przez to, że chlor gazowy wychodzi z ogniwa przez znajdujące się na niem odpowiednie zamknięcie wodne lub przez urządzenie zabezpieczające, jak np. rurę odpływową lub t. p., gdy tylko ciśnienie chloru gazowego w ogniwie, wskutek jakiegś przeszkody w przewodach chlorowych, lub w urządzeniu pochłaniającem chlor, osiągnie pewną wysokość, która musi być mniejsza niż odpowiadałoby to najmniejszemu zamknięciu rtęciowemu. Chlor uchodzi do atmosfery lub do urządzeń go pochłaniających (fig. 2).

Na załączonym rysunku schematycznym przedstawiono, dla przykładu urządzenie do wykonania wynalazku. A oznacza ogniwo okrągłe, mające dno izolowane zapomocą ebonitu, które jest przez okrągłe koryta, zawierające rtęć, umieszczone jedno ponad drugim, podzielone na komorę wy-

tworzącą *B* i rozkładową *C*. Koryta wykonane z żelaza są wyłożone ebonitem. Zewnętrzny walec żelazny oraz koryta, zawierające rtęć, tworzą komorę wytwarzającą *B*. Małe pręty z węgla bądź grafitu, które wraz z ortecią koryt tworzą baterię lokalną, odprowadzające prądu *K*, wyrównywające potencjału *M* oraz opory *N*, które łączą ścianę żelazną z odprowadzaczem prądu *K*, dają pojęcie o tem jak wynalazek zostaje wykonywany. Dzięki zamknięciu wodnemu *Q*, ciśnienie chloru w ogniwie nie może osiągnąć wyższej niż pewna określona wysokość.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Ogniwo elektrolityczne do rozkładu soli alkalicznych, mające szereg katod rtęciowych w korytach lub naczyniach izolowanych, ustawionych w płaszczyźnie poziomej lub pionowej, tworzących ogniwo rozkładowe i ogniwo wytwarzające albo ogniwo rozkładowe lub ogniwo wytwarzające, znamienne tem, że używa się środków do utrzymania możliwie jednakowego potencjału elektrycznego we wszystkich katodach rtęciowych, by zapobiec temu, ażeby prąd płynął z jednego rtęciowego koryta lub naczynia do drugiego poprzez otwór, utleniał rtęć w ogniwie wytwarzającym, a w ogniwie rozkładowem też zwiększał warstwę ortęci w pojedynczych korytach, lub tylko ją zwiększał.

2. Ogniwa elektrolityczne według zastrz. 1, znamienne tem, że do rozkładu ortęci używa się „katody wtórnej” lub działania miejscowego (przez węgiel lub grafit, umieszczone na ortęci).

3. Ogniwa elektrolityczne według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że dla wyrównania potencjału we wszystkich katodach rtęciowych, używa się:

szeregu odprowadzaczy prądu ustawionych w stosownej od siebie odległości lub szeregu metalicznych wyrównywaczy po-

tencjału, ustawionych w stosownej od siebie odległości, z których każdy składa się z jednej lub z kilku części metalowych, elektrycznie łączących rtęć dwóch, kilku lub wszystkich koryt.

4. Sposób do elektrolitycznego rozkładu soli alkalicznych przy pomocy katod rtęciowych, polegający na stosowaniu środków dla wyrównania potencjału we wszystkich katodach rtęciowych według zastrz. 3, znamienne tem, że:

odprowadzające prądu i wyrównywające potencjału są amalgamowane przed umieszczeniem ich w korytach lub naczyniach rtęciowych,

lub odprowadzające prądu i wyrównywające potencjału są przy rozpoczęciu pracy ogniwa albo szeregu ogniw amalgamowane przedewszystkiem w samym ogniwie przez zastosowanie prądów słabych,

albo powierzchnie stykowe pomiędzy odprowadzaczami prądu i rtęcią w katodach rtęciowych zostają stosownie zwiększane przy względnie jednoczesnem rozszerzeniu koryt rtęciowych w miejscach styku,

lub przy odprowadzaczach prądu i wyrównywaczach potencjału używa się, jako styków z ortecią, metali mało w ortęci rozpuszczalnych i mało w wilgotnem powietrzu oraz w wodzie się utleniających (np. nikiel),

lub też używa się równocześnie połączonych wyżej wskazanych środków.

5. Sposób elektrolitycznego rozkładu soli alkalicznych przy pomocy katod, polegający na zapobieganiu w ogniwach elektrolitycznych, by którakolwiek część ogniwa (ścianki żelazne lub t. p.) działała jako katoda wtórna według zastrz. od 1 do 4, znamienne tem, że części te izoluje się elektrycznie (przez pokrycie ebonitem i t. p. materiałem).

6. Sposób elektrolitycznego rozkładu soli alkalicznych przy pomocy katod rtęciowych według zastrz. od 1 do 4, znamien-

ny przez stosowanie w ogniwach elektrolitycznych środków, skutkiem których liczba wolt pomiędzy działającymi, jako anody, katodami rtęciowymi i jakąkolwiek częścią ogniwa, działającą jako katoda wtórna, jest niższa od potencjału rozkładowego roztworu alkalicznego, wskutek czego pomiędzy niemi przepływają tylko prądy małe, przez utrzymanie dostatecznie dużej odległości katody wtórnej od katody rtęciowej, lub przez połączenie katody wtórnej (żelaznych ścianek ogniwa i t. p. części jego) z odprowadzaczami prądu zapomocą stosownego małego oporu, przez połączenie katody wtórnej (żelaznych ścianek ogniwa i t. p. części jego) z odprowadzaczami

mi prądu zapomocą stosownego dużego oporu.

7. Sposób elektrolitycznego rozkładu soli alkalicznych przy pomocy katod rtęciowych, polegający na stosowaniu zabezpieczających zamknięcie rtęciowe w katodach rtęciowych środków, znamienny tem, że chlor gazowy wychodzi, osiągnąwszy pewną wysokość ciśnienia, z ogniwa przez zamknięcie wodne lub przez inne stosowne urządzenie, przyczem chlor gazowy uchodzi do atmosfery lub jest pochłonięty przez ciało stałe lub ciecz, pochłaniające chlor.

Meyer Wildermann.

Zastępca: S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.

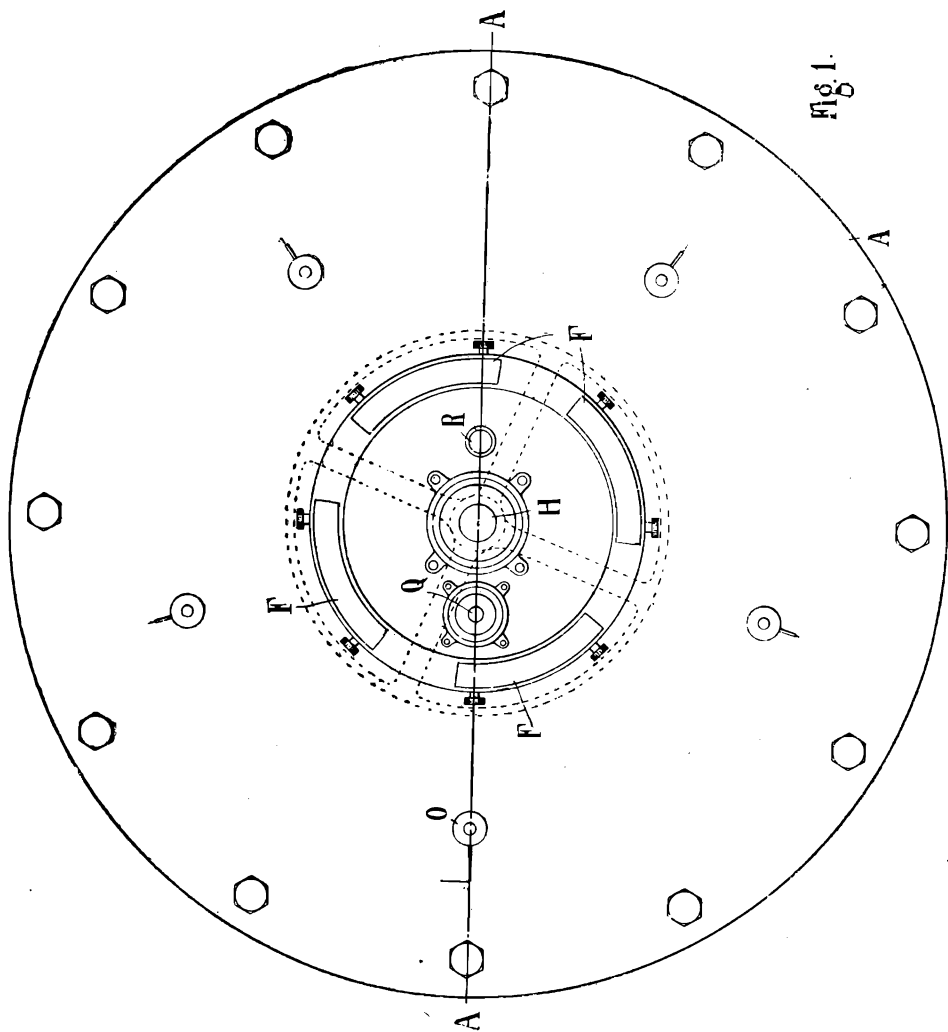


Fig. 1.

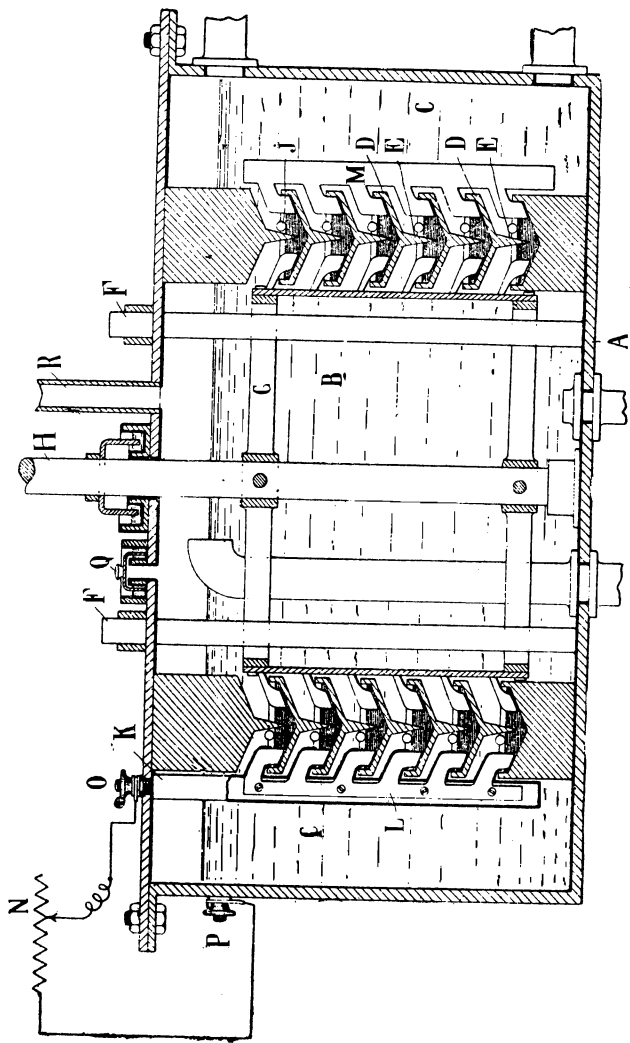


Fig. 2.