



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201963
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 15/055

(22) Přihlášeno 13 12 78
(21) (PV 8283-78)

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

BALEJ JAN doc. ing. CSc., PRAHA, KAČÍN JAN ing., PLZEŇ, MRÁZ
RUDOLF ing., SRB VÁCLAV ing., CSc., PRAHA a SPIRAL JIRÍ ing.,
SOKOLOV

(54) Elektrolyzátor pro elektrolytickou přípravu kyseliny peroxodvojsírové nebo peroxodvojsíranů

Vynález se týká elektrolyzátoru pro elektrolytickou přípravu kyseliny peroxodvojsírové nebo peroxodvojsíranů.

Jako nosič platinových anod monopolárních elektrolyzátorů na přípravu kyseliny peroxodvojsírové nebo jejích solí, nebo na přípravu kyseliny chloristé či jejích solí, byl navržen kovový titan, který je při vysokých anodických potenciálech prakticky úplně zpasivován, takže nepůsobí jako anoda, jejíž funkce tak plně zastává na titanu nanesená platina, nejčastěji ve formě kompaktních plíšků (SSSR — patent č. 311,502). Výhodou takového uspořádání je jednak jednodušší provedení přívodu k platinové anodě než u dřívějších přívodů, například z mědi kombinované s tantalem, kde bylo nutné měděné části přívodů dokonale izolovat od elektrolytu před jeho silně korozivními účinky, jednak i možnost provedení titanových nosičů ve formě dutých tašek, které je možné zevnitř chladit chladicím médiem k udržení nízké teploty anody, žádoucí z hlediska dosažení vysokých proudových výtěžků žádaného produktu. Určitou nevýhodou takového uspořádání jsou však možné poruchy pasivního stavu titanu v době přerušení elektrolyzy, jež mohou mít za následek vážnější poruchy celého zařízení.

V novějším návrhu bipolárního elektrolyzátoru na výrobu kyseliny peroxodvojsírové a jejích solí (NDR — patent č. 99,548) je proto jako nosič anody použit tantalový plech tloušťky 0,03 mm (resp. v rozmezí 0,02 až 0,05 mm), na nějž jsou navařeny zhruba stejně tlusté platinové fólie jako vlastní anody. Tantalový plech jako dokonaleji pasivní kov působí obdobně jako dřívě popsany titan, během dlouhodobého používání ať v daném případě nebo jako spojovacího materiálu mezi měděným izolovaným přívodem a platinou se plně osvědčil a nebyly pozorovány žádné poruchy pasivace. Při jeho použití jako nosiče platinových anod bipolárního elektrolyzátoru pro přípravu kyseliny peroxodvojsírové nebo jejích solí, kdy se z důvodu poměrně vysoké ceny tantalu volí velmi malá tloušťka plechu, je však mechanická pevnost takové anody s nosičem nedostatečná a podle konstrukce, popsané v uvedeném NDR — patentu č. 99,548 se zvyšuje podkladovou deskou z PVC o tloušťce 1 až 2 mm. Při bipolárním zapojení konstrukčních dílů se tím současně dosáhne izolace korobonových částí elektrolyzátoru od korozivního anolytu. Nevýhodou takového řešení je však zhoršení přestupu tepla mezi Ta-Pt anodou a chladicím médiem. V důsledku toho je teplota anody i anolytu vyšší

a proudové výtěžky produktu (například peroxodvojsíranových iontů) nižší než v případě přímého chlazení kovového nosiče z titanu nebo tantalu. Má-li se dosáhnout žádoucího ochlazení, je třeba použít nákladnějšího způsobu chlazení.

Tuto nevýhodu odstraňuje elektrolyzátor pro elektrolytickou přípravu kyseliny peroxodvojsírové nebo peroxodvojsíranů podle vynálezu, sestávajícího z platinových anod, uhlíkových nebo olověných katod a porézní diafragmy s velkým difúzním a filtračním odporem, jehož podstata spočívá v tom, že platinové anody jsou uchyceny na nosiči ze slitiny titanu s paladiem s obsahem 0,03 až 2 % Pd, s výhodou 0,1 až 0,2 % Pd. Nosič ze slitiny titanu a paladia může být ve formě mechanicky stabilní desky, která tvoří přehrádku mezi chladicími prostory v katodovém bloku a anodovým prostorem elektrolyzátoru. Alternativně může být titan-paladiový nosič ve formě mechanicky pevného obdélníkového rámu, na němž jsou upevněny platinové anody například ve formě drátků, sítě nebo plíšků, nebo může být ve formě dutých desek, nesoucích na svém povrchu platinové anody, protékajících chladicím médiem.

Výhoda řešení podle vynálezu spočívá v tom, že přísada paladia k titanu zvyšuje jeho samopasivaci, což při využití v uvažovaném procesu elektrolytické přípravy kyseliny peroxodvojsírové nebo jejích solí zabraňuje nežádoucím depasivačním jevům, pozorovaným v některých případech při použití samotného titanu. Tím je možné využít podstatně nižší ceny titanu v porovnání s tantalem, přičemž nízký obsah paladia výslednou cenu slitiny již podstatnou měrou neovlivní. Stěnu titanového nosiče je ovšem nutné volit tak tlustou, aby splňovala požadavky dostatečné mechanické pevnosti při daném použití v elektrolyzátoru vhodné konstrukce. Tak například u bipolárního elektrolyzátoru bude vhodné volit tloušťku titanpaladiového nosiče v rozmezí 0,2 až 1,0 mm, přičemž k dosažení dostatečně velké pevnosti může být využito mechanických podpěr korobonové profilované desky, sloužící z jedné strany jako katoda, z druhé strany jako chladič s profilovanými chladicími prostory protékajícími chladicím médiem a uzavřenými z druhé strany zmíněnou stěnou titan-paladiového nosiče platinové anody. Vzhledem k tomu, že tepelná vodivost titanu je o několik řádů vyšší než vodivost tvrdého PVC, je přímé chlazení anod při použití Ti-Pd slitiny jako nosiče anod a současně jako přepážky, překrývající profilované chladicí prostory v korobonové desce, mnohem dokonalejší než při použití desky z PVC. To se projeví jednak nižší pracovní teplotou anod i anolytu, mající za následek odpovídající zvýšení proudových výtěžků žádaného produktu (například peroxodvojsíranových iontů), jednak možností použití méně nákladného způsobu chlazení (například chladicí vodou z přírodních zdrojů místo umělého chlazení). Obojí tyto účinky použití Ti-Pd nosičů anod ve formě samonosných stěn, popří-

padě vhodným způsobem podepřených, přináší významné ekonomické přínosy.

Na připojeném výkresu je jako příklad provedení podle vynálezu znázorněn průřez funkční jednotkou bipolárního elektrolyzátoru na výrobu kyseliny peroxodvojsírové nebo jejích solí s použitím nosiče platinových anod vytvořeným ze slitiny titanu a paladia, přičemž v ostatních konstrukčních principech je řešení analogické návrhu podle NDR — patentu č. 99,548. Základem této funkční jednotky je deska 1, z jedné strany opatřená podélnými žlábkami 2, tvořícími katodové prostory elektrolyzátoru, na jejichž stěnách dochází ke katodické reakci. Na druhé straně je deska opatřena širšími kanály 3, jimiž protéká chladicí médium. Chladicí kanály jsou překryty z druhé strany titan-paladiovou deskou 4 tloušťky 0,1 až 0,3 mm, na níž jsou z odvrácené strany přibodovány platinové pásy 5 tvořící vlastní anody daného elektrolyzátoru. Na titan-paladiovou desku se strany platinových anod jsou položeny distanční vložky z měkkého PVC 6, které vymezují anodové prostory 7 elektrolyzátoru požadovaného objemu. Na tyto vložky je pak položena porézní diafragma 8 s dostatečně vysokým difúzním a filtračním odporem, například porézní PVC-diafragma s dodatečně upravenou velikostí pórů. Na diafragmu je pak položena opět základní deska 1 tak, aby k diafragmě přiléhaly podélné žlábkové tvořící katodové prostory elektrolyzátoru. Mnohonásobným opakováním jednotlivých uvedených konstrukčních prvků se podle známého principu sestojí celý bipolární elektrolyzátor, obsahující požadovaný počet členů. Jednotlivé konstrukční prvky jsou k sobě tlačeny silou vyvozovanou pomocí svorníků a desek, připojených ke krajním elektrodovým deskám opačné polarity.

Další předností předloženého řešení je jednodušší provedení elektrického spojení mezi katodovou deskou předcházejícího článku s anodovou deskou následujícího článku bipolárního elektrolyzátoru. V daném případě je toto spojení realizováno přímým kontaktem obou desek, přitíštěných k sobě stažením jednotlivých článků bipolárního elektrolyzátoru pomocí rámu a svorníků. Toto spojení je mnohem jednodušší a účinnější než v případě dosavadní konstrukce podle NDR — patentu č. 99,548, kdy kontaktu mezi oběma deskami bylo dosaženo speciální konstrukcí tantalového nosiče, který byl po stranách pomocí speciálního těsnění protažen izolačními deskami z PVC a opatřen platinovými přívodními proužky, jimiž dosedal na katodovou desku předcházejícího článku bipolárního elektrolyzátoru. Při poruše těsnění může pronikat elektrolyt z anodových prostorů k přívodním platinovým páskům, které pak fungují jako anody, takže na nich může docházet k anodickému vylučování kyslíku a peroxodvojsíranů, rozrušujících rychle korobonový materiál katodové desky a tím i elektrický spoj. V důsledku toho se jednak snižují proudové výtěžky celého procesu, jednak se trvale porušuje náležitý elektrický kontakt mezi jed-

notlivými články bipolárního elektrolyzéro, což zvyšuje postupně energetickou spotřebu a nakonec vede k nutnosti odstavení elektrolyzéro a výměně vadného článku. Popsané nebezpečí u navrhovaného řešení zcela odpadá, neboť možnost pronikání elektrolytu ke kontaktu mezi oběma deskami je vyloučena kompaktností Ti-Pd desky jako nosiče platinových anod.

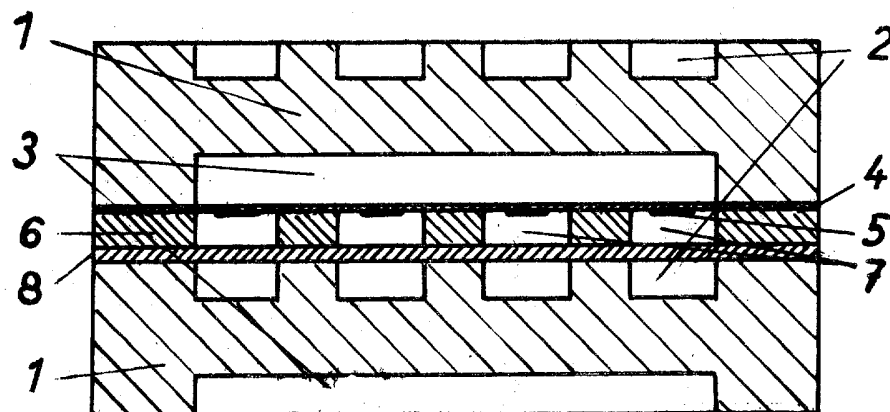
Velkou předností navrženého řešení je

i úspora investiční platiny, potřebné k zajištění elektrických přívodů k tantalovému nosiči platinových anod podle dosavadní používané konstrukce podle NDR — patentu č. 99,548. Navrhovaným řešením se tím např. uspoří 6,7 % celkově potřebné platiny při zachování jinak týchž rozměrů anodového materiálu, což představuje značné úspory investiční i provozní.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Elektrolyzér pro elektrolytickou přípravu kyseliny peroxodvojsírové nebo peroxodvojsíranů, sestávající z platinových anod, uhlíkových nebo olověných katod a porézní diafragmy s velkým difuzním a filtračním odporem, vyznačený tím, že platinové anody jsou uchyceny na nosiči ze slitiny titanu a paladia s obsahem 0,03 až 2 % paladia, s výhodou 0,1 až 0,2 % paladia.
2. Elektrolyzér podle bodu 1, vyznačený tím, že nosič ze slitiny titanu a paladia ve formě mechanicky stabilní desky tvoří přehrádku mezi chladicími prostory v katodovém bloku a anodovým prostorem elektrolyzéro.
3. Elektrolyzér podle bodu 1, vyznačený tím, že nosič ze slitiny titanu a paladia je ve formě mechanicky pevného obdélníkového rámu, na němž jsou upevněny platinové anody ve formě drátků, sítě nebo plíšků.
4. Elektrolyzér podle bodu 1, vyznačený tím, že nosič ze slitiny titanu a paladia je ve formě dutých desek nesoucích na svém povrchu platinové anody a protékaných uvnitř chladicím médiem.

1 výkres



Obr. 1