

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

84993

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.12.72 (P.159944)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.73

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1977

MKP B01k 3/00

Int. Cl² C25B 1/10

CEWILLENIA

Urzedu Patentowego
Warszawa, Łódź, Katowice, Poznań, Lublin

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hooker, Chemicals and Plastics Corporation,
Niagara Falls, New Jork (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób prowadzenia elektrolizy wodnych roztworów związków chemicznych ulegających dysocjacji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia elektrolizy związków chemicznych ulegających dysocjacji za pomocą elektrolizera z przeponą kationitową. Wynalazek dotyczy w szczególności sposobu wytwarzania chlorowców, na przykład chloru i wodorotlenków metali alkalicznych, na przykład wodorotlenku sodowego, na drodze elektrolizy wodnych roztworów soli.

Znany jest proces elektrolizy wodnych roztworów związków chemicznych, ulegających dysocjacji, zwłaszcza roztworów soli, prowadzony w elektrolizerze wyposażonym w anodę i katodę, rozdzielone porowatą przeponą. W większości przypadków elektrolizery takie pracują w warunkach, w których zachodzi migracja jonów i cząsteczek przez porowatą przeponę, powodując zanieczyszczenia katolitu nierozłożonym elektrolitem, a anolitu produktami reakcji tworzywa, z którego wykonana jest katoda i anoda.

W celu umożliwienia regulacji migracji jonów i cząsteczek podczas elektrolizy, proponowano zastąpić przeponę porowatą przeponą nierozpuszczalną dla cieczy i gazów. Wiele opisów patentowych, na przykład opisy patentów Stanów Zjedn. Am. nr nr 2 967 807 i 3 390 055 oraz opis patentowy francuski nr 1 510 265 opisuje elektrolizery mające przeponę wykonaną z syntetycznej organicznej żywicy jonitowej. Spośród tych żywic opisano takie żywice, jak żywica kationitowa o nazwie handlowej „Amberlite”, sulfonowane kopolimery styrenu

2

z dwuwinylobenzenem i inne. Żywice takie nie są jednak zupełnie zadowalające i wykazują szereg wad. Mianowicie, w temperaturze powyżej 75°C nie są one odporne na działanie silnie stężonych roztworów wodorotlenków i/lub kwasów, działają skutecznie tylko w ciągu stosunkowo krótkiego czasu, wykazują znaczny spadek napięcia na membranie, gdy stężenie wodorotlenku w przedziale katodowym wzrasta powyżej 200 g/litr. Ponadto selektywność jonowa i zgodność chemiczna takich membran maleje ze wzrostem stężenia wodorotlenku w katolicy, a wydajność elektrolizy, określona ilością wytwarzanego wodorotlenku, maleje ze wzrostem stężenia wodorotlenku w przedziale katodowym.

Celem wynalazku jest opracowanie nowego sposobu prowadzenia elektrolizy nie mającego tych wad, a podlegającego na rozdzielaniu podczas elektrolitycznego rozkładu związków chemicznych w elektrolizerze typu przeponowego pożądanym produktom reakcji, z zastosowaniem przepony z tworzywa, które uniemożliwia lub znacznie zmniejsza zarówno migrację cząsteczek jak i niepożądaną migrację jonów, lecz które równocześnie umożliwia przewodzenie prądu elektrycznego dzięki ruchowi pożądanym jonów.

Celem wynalazku jest zwłaszcza wynalezienie sposobu pracy elektrolizera z zastosowaniem przepony z materiału dającego produkt o wysokiej czystości i z wysoką wydajnością bez strat prądowych

i zmniejszenia wydajności, powodowanych migracją jonów i/lub cząsteczek, przy czym przepona powinna być trwała i działać selektywnie w ciągu długiego okresu czasu przy wysokiej wydajności prądowej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że elektrolizę wodnego roztworu związku chemicznego ulegającego dysocjacji elektrolitycznej prowadzi się w elektrolizerze, zawierającym pomiędzy elektrodami przeponę kationitową o trwałej selektywności. Przepona ta nie przepuszcza cieczy i gazów, jest obojętna wobec elektrolitu i produktów elektrolizy, a wykonana jest z kopolimeru czterofluoroetyleny i sulfonowanego eteru nadfluorowinyloвого. Przepona stosowana w sposobie według wynalazku, różni się bardzo znacznie od dotychczas znanych i stosowanych, gdyż zachowuje swoją skuteczność działania, to znaczy, obojętność wobec elektrolitu i produktów elektrolizy, w ciągu długiego okresu czasu.

Wynalazek wyjaśniono poniżej szczegółowo w odniesieniu do elektrolizy wodnych roztworów chlorku sodu, podczas której wytwarza się chlor, wodorotlenek sodowy i wodór, ale wynalazek może być również stosowany do elektrolizy roztworów innych związków chemicznych.

Elektrolizer stosowany w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku do wytwarzania chlorku i alkaliów, składa się z naczynia podzielonego na dwa przedziały przeponą nieprzepuszczalną dla cieczy i gazów, wykonaną ze zhydrolizowanego kopolimeru czterofluoroetyleny i sulfonowanego eteru nadfluorowinyloвого o wzorze $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ i o ciężarze równoważnikowym wynoszącym 900—1600, korzystnie 1100—1400. W jednym z tych przedziałów, zwanym przedziałem anodowym, znajduje się anoda, a w drugim, zwanym przedziałem katodowym, znajduje się katoda. W elektrolizerze tym poddaje się elektrolizie wodny roztwór chlorku sodu. Kopolimery stosowane do wytwarzania przepony otrzymuje się sposobem podanym w opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 2 282 875. Sposób ten polega na tym, że eter nadfluorowinylovy o wzorze $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ poddaje się w wodnej fazie ciekłej i w temperaturze poniżej 110°C reakcji z czterofluoroetylenem, korzystnie przy wartości pH poniżej 8 i w obecności inicjatora wytwarzającego wolne rodniki, takie jak nadsiarczany amonowy, a następnie hydrolizuje w znany sposób grupy fluoroacylowe do wolnego kwasu lub soli.

Na rysunku podano schemat urządzenia do elektrolizy stosowanego w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku. Elektrolizer 1 zawiera anodę 2 i katodę 3 oddzielone przeponą 4, wykonaną z tworzywa o trwałej selektywności i tworzącą przedział anodowy 13 i przedział katodowy 14. Elektrolizer 1 ma w przedziale anodowym 13 wlot 5 służący do doprowadzenia elektrolitu i wylot 6 dla gazowego chloru. W przedziale katodowym 14 znajduje się wlot 7 do doprowadzania cieczy, takiej jak rozcieńczony roztwór wodorotlenku sodowego i wylot 8 do wyładunku ciekłego NaOH z przedziału katodowego oraz wylot 9 dla gazowego wodoru. W przedziale anodowym cyrkuluje w sposób ciągły

nasycony roztwór chlorku sodu wprowadzany przez wlot 5 i odprowadzany przez wylot przelewowy 10 do strefy uzupełniania 11, w której solankę nasycą się ponownie chlorkiem sodu i zakwasza w miarę potrzeby kwasem. Uzupełniony elektrolit przepływa przewodem 12 poprzez wlot 5 ponownie do elektrolizera 1.

W korzystnej postaci sposobu według wynalazku w elektrolizerze, mającym przedział anodowy i katodowy rozdzielone homogeniczną membraną kationoaktywną, utworzoną z poprzednio opisanego kopolimeru nierozpuszczalnego dla gazów i cieczy, poddaje się elektrolizie roztwór solanki z chlorku sodu, zawierający 200—320 g chlorku sodu w litrze. Elektrolizę prowadzi się przykładając napięcie rozkładowe pomiędzy elektrodami umieszczonymi po jednej stronie w każdym przedziale, utrzymując w przedziale katodowym stężenie wodorotlenku metalu alkalicznego powyżej 10% wagowych, a korzystnie 24—33% wagowych, i odzyskując z tego przedziału katodowego wytworzony wodorotlenek metalu alkalicznego, zawierający poniżej 1% wagowego chlorku sodu, zaś z przedziału anodowego — chlor.

Sposób według wynalazku jest znacznie korzystniejszy od znanych sposobów prowadzenia elektrolizy, gdyż elektrolizer łatwo daje się przestawić na elektrolizę kwasu solnego z wytwarzaniem chlorku i wodoru. Otrzymany wodór jest, praktycznie biorąc wolny od chlorku. Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie takich głównych produktów jak chlor, z wydajnością anodową wynoszącą na przykład 99% i wodorotlenku sodowego o wysokiej czystości oraz gazowego wodoru o wysokiej czystości.

Prowadząc w elektrolizerze elektrolizę solanki, korzystnie zakwasza się ją przed wprowadzeniem do przedziału anodowego. Stwierdzono, że dodanie do solanki wprowadzanej do elektrolizera kwasu solnego zmniejsza tendencję jonów wodorotlenowych do migracji z katolitu do anolitu oraz neutralizuje te jony wodorotlenowe, które uległy migracji. Ilość kwasu, stosowanego do zakwaszania solanki zasilającej elektrolizer, może być różna. Przeważnie solanka zasilająca zawiera 2—10% , a korzystnie 3—7% wagowych kwasu solnego. Dodawanie kwasu do solanki zasilającej powoduje, że również wartość pH anolitu może zmieniać się w szerokich granicach. Korzystnie anolit powinien mieć wartość pH w granicach 1—5, a zwłaszcza 2,5—4. Utrzymanie wartości pH anolitu w przedziale anodowym w podanym zakresie przez zmniejszenie w nim stężenia jonów wodorotlenowych ogranicza powstawanie chloranu sodowego w anolizie. Im niższa jest wartość pH anolitu, tym mniej powstaje w nim chloranu sodowego i w konsekwencji tym większa jest wydajność procesu.

Przy prowadzeniu elektrolizy kwasu solnego, przedział anodowy korzystnie zasilą się wodnym roztworem kwasu solnego, który zawiera 10—36% wagowych, a zwłaszcza 15—25% wagowych HCl. Przedział katodowy można zasiląć wodą, ale korzystnie stosuje się również wodny roztwór kwasu solnego, zawierający 1—10% wagowych, zwłaszcza 1—5% wagowych HCl. Obie ciecze zasilające prze-

działy katodowy i anodowy nie powinny zawierać jonów metali alkalicznych lub innych jonów zanieczyszczających, chociaż jeśli stosuje się katodę wykonaną ze stali lub z innego materiału ulegającego korozji, do cieczy zasilającej przedział anodowy można dodawać, w celu zmniejszenia korozji, chlorki metali alkalicznych. O ile stosuje się takie dodatki, to dodaje się chlorek metalu alkalicznego, na przykład NaCl, w ilości 1–26% wagowych anolitu.

Na ogół sposób według wynalazku przy użyciu jako materiału zasilającego solanki lub kwasu solnego stosuje się w szerokich granicach temperatury, na przykład od temperatury pokojowej do temperatury wrzenia elektrolitu, ale korzystna jest temperatura 65–90°C. Podobnie można stosować różne warunki elektryczne prowadzenia procesu. I tak na przykład stosuje się w elektrolizerze napięcie 2,3–5 V i gęstość prądu anodowego 0,0775–0,6200 A/cm².

Obudowa lub zewnętrzny człon korpusu i pokrywa elektrolizera są wykonane z dowolnego tworzywa nie będącego przewodnikiem elektryczności, odpornego na działanie chloru, kwasu solnego i wodorotlenków metali alkalicznych i wytrzymującego temperaturę pracy elektrolizera. Jak wskazano poprzednio, temperatura ta korzystnie wynosi 65–95°C. Przykładami stosowanych tworzyw są: odporny na działanie ciepła polichlorek winylu, ebonit, żywice poliestrowe oparte na kwasie sześciochloroendometylenoczworowodoroftalowym i tym podobne. Należy stwierdzić, że tworzywa konstrukcyjne stanowiące obudowę powinny być korzystnie wystarczająco sztywne, aby były samonośne. Obudowa może jednak być wykonana z tworzywa, który nie spełnia podanego kryterium, takiego jak beton lub cement, które nie są odporne na działanie kwasu solnego, i chloru, lecz mają powierzchnie wewnętrzne, wystawione na działanie tych czynników, pokryte tworzywem spełniającym podane wymagania. Ponadto, nawet w przypadku tworzyw zasadniczo samonośnych, takich jak sztywny polichlorek winylu, pożądane jest w celu zapewnienia dodatkowej sztywności na przykład wyposażyć przy okazji stosunkowo duże instalacje w zewnętrzne elementy wzmacniające, biegnące dookoła członu, takie jak taśmy metalowe.

Elektrody elektrolizera stosowanego w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku są wykonane z dowolnego tworzywa przewodzącego prąd elektryczny, odpornego na działanie wodorotlenków metali alkalicznych, kwasu solnego i chloru. Na ogół katody konstruuje się z grafitu, żelaza lub stali, chociaż można stosować dowolny odporny materiał. Anody sporządza się z grafitu lub substancji metalicznych, takich jak pokryta tytanem platynowa stal lub konstrukcja aluminiowa bądź inne konstrukcje metalowe o stałych wymiarach.

Gdy elektrolizę roztworu chlorku sodu prowadzi się w takim elektrolizerze, wyposażonym w opisaną przeponę w zasadzie nieprzepuszczalną dla cieczy i gazów i o takiej strukturze, że pracuje ona jak stała zjonizowana sól i jest utrzymywana w stanie sztywności przez siatkę ładunków naładowanych jonów lub agregatów jonów ujemnych,

zrównoważonych elektrycznie odpowiednią ilością jonów dodatnich, poruszających się swobodnie w strukturze przepony i przechodzących przez nią, to znaczy w przepone kationitową, oczywiście jest, że po załadowaniu przedziału katodowego początkowo wodą lub rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, a przedziału anodowego roztworem chlorku sodu, jony chlorkowe są przyciągane do anody i ulegają na niej rozładowaniu. Jony sodowe przenikają przez przeponę, która równocześnie stanowi istotną przeszkodę dla jonów chlorokowych i dla cząsteczek chlorku sodu w ich przechodzeniu do przedziału katodowego. Ponieważ istotnie tylko jony sodowe przechodzą przez przeponę i są rozładowywane na katodzie, przeto w przedziale katodowym powstaje wodorotlenek sodowy w zasadzie nie zawierający soli. Podobnie, stosując kationitową przeponę według wynalazku, powstrzymuje się skutecznie migrację jonów wodorotlenowych przez przeponę z przedziału katodowego do przedziału anodowego. Przepływ prądu powodowany jest więc w zasadzie wyłącznie przez jony sodowe dążące od anody do katody, dzięki czemu sposób według wynalazku całkowicie eliminuje trudności, powodowane migracją jonów wodorotlenowych w przeciwnym kierunku.

Sposób według wynalazku daje tę korzyść, że zmniejsza spadek napięcia w elektrolizerze, dając wodorotlenek sodowy o wysokiej czystości, to znaczy, nie zawierający soli, pozwala prowadzić rozkład elektrolityczny przy stosunkowo niskim napięciu, z wysoką wydajnością prądową, a zwłaszcza, — przy niższych stężeniach wodorotlenku w katolicy, z wysoką wydajnością wodorotlenku. Ponadto, dzięki trwałej selektywności nowego typu membrany w podwyższonej temperaturze, na przykład 80–110°C, zarówno w środowisku chloru jak i wodorotlenków metali alkalicznych, membrany takie można utrzymywać w ciągłej pracy w ciągu długiego okresu czasu, nieoczekiwanie dłuższego niż znane membrany o trwałej selektywności.

Przepony stosowane w sposobie według wynalazku korzystnie wytwarza się w postaci błony samej lub nałożonej na obojętny nośnik, taki jak tkanina przedzona z włókien tworzywa o nazwie handlowej Teflon lub z włókien szklanych. Grubość podtrzymywanej membrany może być różna i wynosi na przykład 0,127–0,371 mm.

Wilgotna membrana stosowana w elektrolizerze według wynalazku, mająca grubość 0,254 mm, wykazuje taką oporność elektrolityczną, że gdy umieścić ją w szczelinie o szerokości 6,35 mm pomiędzy anodą i katodą pracującego elektrolizera, w którym poddaje się elektrolizie roztwór chlorku metalu alkalicznego, wówczas przy gęstości prądu 0,0775–0,4665 A/cm² następuje wzrost napięcia tylko o 0,0775 do 0,108 V/A. cm².

Przegrody mogą mieć dowolny kształt. Na ogół kopolimer otrzymuje się w postaci fluorku sulfonylu. W tej postaci, nie przekształconej jeszcze w kwas, polimer jest stosunkowo miękki i giętki, daje się spawać liniowo lub doczołowo i tworzy spoiny równe mocne jak tworzywo, z którego sporządzona jest membrana. Korzystnie jest formować i kształtować tworzywo polimeryczne w po-

staci nie przekształconej w kwas. Po ukształtowaniu lub uformowaniu membrany w żądany kształt, materiał poddaje się kondycjonowaniu polegającemu na zhydrolizowaniu grup fluorosulfonowych do wolnego kwasu sulfonowego lub do grup sulfonianu sodowego. Osiąga się to przez ogrzewanie tworzywa do wrzenia w wodzie lub w roztworach wodorotlenków metali alkalicznych. Materiał z którego wykonana jest membrana podczas kondycjonowania w ciągu 16 godzin we wrzącej wodzie ulega izotropowemu spęcznieniu o 28%, około 9% w każdym kierunku. Po wystawieniu na działanie solanki spęcznienie maleje do 22%, powodując napięcie sieci stosowanej membrany. Kondycjonowaniu można poddawać przeponę zarówno na zewnątrz elektrolizera jak i przeponę umieszczoną w elektrolizerze.

Stwierdzono, że w procesie elektrolizy z zastosowaniem membrany wykonanej z materiału o trwałej selektywności można zwiększyć wydajność wodorotlenku przez złożenie razem dwóch membran wykonanych z tego kopolimerycznego materiału i umieszczania ich pomiędzy anodą i katodą. Stwierdzono też, że w elektrolizerze, w którym wytwarza się chlor i wodorotlenek, mającym pojedynczą przeponę membranową, istnieje tendencja do zmniejszania wydajności wodorotlenku, gdy stężenie wodorotlenku w katolicy wzrasta powyżej 100 g NaOH/litr. Przy zastosowaniu jako przepony dwóch lub więcej złożonych membran, można utrzymywać w procesie elektrolizy wysoką wydajność wodorotlenku przy stężeniu wodorotlenku 250 g/litr i wyższym. Wykorzystując ten sposób, można tworzyć przepony z różnych kombinacji materiałów porowatych i o trwałej selektywności, które będą pracować z wysoką wydajnością w szerokim zakresie stężeń wodorotlenku w przedziale katodowym.

Kopolimeryczne tworzywo membranowe po przeprowadzeniu w postać wolnego kwasu lub soli metalu alkalicznego podczas pracy i przenoszenia ulega przebicim i rozdarcim. Stwierdzono, że materiał taki o niskim ciężarze równoważnikowym, na przykład 900—1000, rozpuszcza się w niższych alkanolach, takich jak metanol, etanol, izopropanol itp. Stwierdzono, że roztwory takie, zawierające do 25% wagowych rozpuszczonej substancji są doskonałymi klejami dla kopolimerów o wyższym ciężarze równoważnikowym i stosuje się je do lutowania lub reperowania przebitych lub rozdartych membran. I tak, uszkodzoną powierzchnię membrany zwilża się na przykład przez powleczenie lub pomalowanie roztworem kopolimeru o niższym ciężarze równoważnikowym i przykrywa się łąką z kopolimeru o wyższym ciężarze równoważnikowym, przy czym powierzchnię łąki korzystnie zwilża się roztworem kleju i dociska do uszkodzonej powierzchni. Po wysuszeniu lub innej obróbce powodującej usunięcie alkoholowego rozpuszczalnika łąka przylega do powierzchni, tworząc ciągłą, przylegającą powierzchnię w zasadzie nieprzepuszczalną w takim samym stopniu jak oryginalny materiał.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w poniższych przykładach, które przedstawiają pewne jego ko-

rzystne postacie. Jeśli nie wskazano inaczej, części i procenty podano w stosunku wagowym.

Przykład I. Do przedziału anodowego dwuprzędziałowego elektrolizera przedstawionego na rysunku, mającego anodę z siatki tytanowej pokrytej tlenkiem rutenu i katodę z siatki stalowej oddzieloną od anody kationitową przeponą o trwałej selektywności, wprowadza się roztwór chlorku sodowego. Przeponę o powierzchni czynnej 13,57 cm² stanowi błona o grubości 0,254 mm z kopolimeru czterofluoroetyleny z sulfonowym eterem nadfluorowinylowym o ciężarze równoważnikowym 1100, zhydrolizowanego do postaci wolnego kwasu. Przeponę taką sporządza się według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 3 282 875 i kondycjonuje do postaci wolnego kwasu, mocząc ją w ciągu 16 godzin we wrzącej wodzie.

Solanka w przedziale anodowym cyrkuluje w sposób ciągły w obiegu utworzonym przez wlot i wylot solanki. Przedział katodowy początkowo napełnia się rozcieńczonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, zawierającym 50 g NaOH w litrze. Gazowy chlor, rozładowany na anodzie, usuwa się z przedziału anodowego przewodem do odprowadzania gazu. Podobnie usuwa się z przedziału katodowego wodór rozładowany na katodzie. W przedziale katodowym znajduje się rura przelewowa do usuwania roztworu wodorotlenku. W elektrolizerze, pracującym przy gęstości prądu na przeponie wynoszącej 0,155 A/cm² utrzymuje się temperaturę 90°C. W pewnych okresach pracy elektrolizera, w celu ustalenia wpływu na napięcie pracy elektrolizera w tych warunkach, zwiększa się gęstość prądu jak podano w tablicy 1. Co 24 godziny pobiera się próbki roztworu katodowego i oznacza się stężenie wodorotlenku sodowego i chlorku sodu. Otrzymane wyniki podano w tablicy 1.

Wyniki zebrane w tablicy 1 wskazują na doskonałą selektywność wobec jonów i zgodność chemiczną przegrody membranowej według wynalazku o trwałej selektywności. Przechodzenie wody przez membranę zmniejsza i ogranicza w oczywisty sposób wzrost stężenia wodorotlenku powyżej 500 g/litr.

Przykład II. W elektrolizerze opisanym w przykładzie I stosuje się w ciągu 3 dni jako anolit 20% kwas solny, a jako katolit 5% kwas solny. Katoda w tym przypadku sporządzona jest z grafitu. Napięcie w elektrolizerze przy gęstości prądu 0,155, 0,310 i 0,465 A/cm² w temperaturze 78°C wynosi odpowiednio 2,14, 2,34, i 2,59 V. Wydajność anodowa wynosi 99%. W produkcie katodowym nie wykryto obecności chloru, a w produkcie anodowym — obecności wodoru.

Przykład III. Bada się wpływ stężenia kwasu solnego, mierzonych jako zmiana wartości pH anolytu, na wydajność wodorotlenku w procesie elektrolizy solanki. Eksperyment prowadzi się w elektrolizerze mającym dwa przedziały, jak pokazany na rysunku, stosując jako anodę siatkę tytanową pokrytą tlenkiem rutenu, a jako katodę siatkę stalową, rozdzielone przeponą o powierzchni czynnej 193,55 cm², sporządzoną ze zhydrolizowanego kopolimeru czterofluoroetyleny i eteru nadfluoro-

Tablica 1

Czas		Gęstość prądu na przeponie A/cm ²	Napięcie V	Skład katolitu	
Godziny	Dni			g NaOH/litr	g NaCl/litr
24	1	0,108	2,64	132,8	4,8
48	2	0,108	2,66	200,8	9,9
72	3	0,155	2,77	260	11,9
		0,310	3,08	260	11,9
		0,465	3,37	260	11,9
96	4	0,155	2,84	318	15,1
120	5	0,155	2,85	358	14,5
192	8	0,155	2,85	394	15,8
216	9	0,155	2,95	420	14,8
240	10	0,155	2,95	472	16,0
		0,155	3,37	472	16,0
		0,465	3,74	472	16,0
264	11	0,155	2,96	448	12,0

wynylowego, o ciężarze równoważnikowym 1100, kondycjonowanego do postaci wolnego kwasu przez moczenie we wrzącej wodzie. Przedział anodowy zasila się w sposób ciągły roztworem solanki, zawierającym 250 g chlorku sodu w litrze i ilość kwasu solnego wystarczającą do osiągnięcia wartości pH anolitu w żądanym zakresie. Wartość pH anolitu nastawia się codziennie, a wszystkich zmian w zasilaniu dokonuje się co 24 godziny. Przedział katodowy zasila się w sposób ciągły wodą, która wraz z wodą przechodzącą przez membranę z przedziału katodowego na skutek osmozy, utrzymuje stały poziom katolitu. Wytwarzany na katodzie roztwór wodorotlenku wypływa w sposób ciągły z elektrolizera przez rurę przelewową i jest gromadzony w ciągu 16 godzin, a w ciągu 8 godzin odprowadza się go do kanału ściekowego. Wyniki tego eksperymentu, trwającego ponad 57 dni, podano w tablicy 2. Próbki pobiera się w ciągu pięciu kolejnych dni tygodnia, a pozostałe dwa dni elektrolizer pracuje w sposób ciągły w stosunkowo stałych warunkach a wpływ z przedziału katodowego odprowadza się do ścieków. Pozycje w tablicy oznaczone „—” wskazują, że nie oznaczano odpowiadających im wartości.

Przykład IV. Eksperyment ten pokazuje korzystny wpływ jaki wywiera na wydajność wodorotlenku zastosowanie w elektrolizerze do elektrolizy solanki jako przepony rozdzielającej przedziały anodowy i katodowy, wielokrotnie składanej przepony z dwóch zhydrolizowanych membran z kopolimeru. Badania prowadzi się stosując elektrolizer jak przedstawiony na rysunku, zasilany nasyconą solanką zakwaszoną taką ilością kwasu solnego, która wystarcza do utrzymania wartości pH anolitu 3,0—4,5 i wydajności anodowej powyżej 94%. Stosuje się przeponę o powierzchni czynnej 387,056 cm², składającą się z dwóch warstw zhydrolizowanego kopolimeru takiego jak w poprzednich przykładach, o grubości po 0,254 mm, złożonych razem i umieszczonych w ramie. Elektrolizer pracuje jak w przykładzie III w ciągu 24 dni przy gęstości prądu na przeponie wynoszącej 0,155 A/cm². Otrzymane wyniki podano w tablicy 3.

Tablica 3

Dzień	Temperatura °C	Napięcie	Zawartość NaCl w katolicie g/litr	Średnio NaOH g/litr	Wydajność NaOH %
4	60	3,63	1,16	290	72,2
5	65	3,63	0,82	256	82,0
6	67	3,54	0,44	137	86,3
8	59	4,11	0,47	318	70,3
9	61	4,12	0,19	230	86,4
10	84	3,22	0,37	186	83,4
11	84	3,34	—	—	—
12	82	3,45	0,33	383	82,8
14	82	3,53	0,35	355	74,1
15	78	3,20	0,58	170	85,9
16	82	3,08	0,26	153	86,1
17	79	3,29	0,30	120	81,4
20	75	3,31	0,40	295	87,3
23	76	3,36	0,54	348	86,7

Dane te wyraźnie wskazują, że stosując składaną przeponę, przy stężeniach wodorotlenku powyżej 250 g NaOH/litr otrzymuje się stosunkowo wyższą wydajność wodorotlenku. Widać też, że wytworzony roztwór wodorotlenku zawiera mało chlorku sodu.

Przykład V. Przykład ten przedstawia kondycjonowanie przepony.

A. Kondycjonowanie w elektrolizerze. Przygotowuje się elektrolizer, w którym membrana znajduje się w stanie niekondycjonowanym, to znaczy wykonana jest z kopolimeru zawierającego końcowe grupy fluorosulfonylowe. Elektrolizer napełnia się 10% roztworem wodorotlenku sodowego, ogrzewa i utrzymuje w ciągu 24 godzin w temperaturze 60—80°C. Grupy fluorosulfonylowe przechodzą w grupy sulfonianu sodowego. Roztwór wodorotlenku w przedziale anodowym zastępuje się roztworem solanki z chlorku sodu i prowadzi się elektrolizę jak opisano w przykładzie I.

B. Kondycjonowanie na zewnątrz elektrolizera. Membranę z kopolimerem w postaci fluorku sulfonylu umieszcza się w ramie lub w innym urządzeniu utrzymującym i zestaw zanurza na okres 3 dni w 10% roztworze wodorotlenku sodowego o

Tablica 2

Dzień	Godzina pobrania próbki	Temperatura elektrolizera °C	Gęstość prądu na przeponie A/cm ²	Napięcie V	Prąd obciążeniowy A	Anolit			NaOH przeprowa- dzony w NaClO ₃	Średnia wartość pH
						NaCl g/litr	Zużycie NaCl g	Zużycie HCl g		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	16,25	91	0,31	3,72	60	292	2019,64	323,09	—	1,2—2,3
2	16,25	80	0,31	2,63	60	284,5	1803,69	470,38	—	2,7—2,1
4	16,25	80	0,31	—	60	278	2010	205,5	128,7	4,0—4,4
5	17,0	82	0,31	3,7	60	263	2103	171,3	114,2	4,0—4,3
8	16,5	80	0,31	3,65	60	291	1959,5	42,4	226,86	3,5—4,3
9	16,5	81	0,31	3,65	60	286	2103,9	436,16	0	1,9—1,7
11	13,0	80	0,31	3,62	57	271	1580,4	398,85	0	3,0—1,3
12	16,5	91	0,31	3,55	60	253	2112,89	327	96,83	1,7—1,9
15	16,5	91	0,155	3,11	30	—	—	—	—	2,4—1,9
16	21	81	0,31	3,78	56	—	—	—	—	3,6—4,1
17	16,5	61—37	0,31	4,17—	50	—	—	—	—	3,5—3,7
18	16,5	60—39	0,31	4,88	51	—	—	—	—	3,8—4,1
				4,13—						
				4,80						2,3—4,0
22	16,5	90	0,31	3,66	57	257	1965,65	207,9	55,33	2,8—1,4
23	16,25	80	0,31	3,85	59	278	2024,55	513,5	0	3,1—2,8
24	16,5	81	0,31	3,93	59	265	2105,53	432,1	0	2,7—3,5
25	17,75	83	0,31	3,80	59	252	2152,15	416,2	146,63	2,1—2,7
30	16,5	86	0,31	3,95	62	241	2122,71	459,1	0	1,6—3,0
31	16,5	81	0,31	3,72	57	299	1931,3	501,3	0	3,2—4,0
32	16,5	81	0,31	3,77	65	—	—	357,5	152,16	3,9—3,7
33	16,5	81	0,31	3,86	59	—	—	335,6	0	2,3—3,9
38	16,5	76	0,155	3,31	32	—	—	342,6	—	—
47	16,5	85	0,31	3,70	60	—	—	—	—	3,0—4,0
48	16,75	82	0,31	4,00	62,5	—	—	—	—	3,5—4,2
49	17	79	0,31	3,88	57,5	—	—	85,37	—	2,7—4,1
50	16,75	78	0,31	3,92	57,5	291	—	99,65	—	4,2—4,1
53	17	80	0,31	4,0	58	—	—	—	—	1,05—2,85
54	17	81	0,31	5,88	58,75	—	—	—	0	1,7—4,2
55	16,5	79	0,31	3,96	59	264	1993,87	296,66	0	2,0—2,6
57	16	81	0,31	4,22	55	231	1818,41	110,67	0	

Wydajność		NaClO ₃ g/litr	NaOH g/litr	Katolit			Ilość zobojętnio- nego NaOH g	Ilość wytwo- rzonego NaOH g	Wydajność wodorotlenku ‰
Próba na chloroki	Analiza gazu			NaCl g/litr	Ilość dodanej wody g	Ilość wody po- chodzącej z osmozy g			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
99,1	96,3	—	268	0,46	—	—	334,5	1050	74,1
96,9	94,8	—	299	0,66	1880	420	516,19	754	59,3
97,8	—	1,75—2,2	310	0,74	1550	530	225,5	738	51,6
97,8	—	1,8—2,2	227	0,53	1780	760	188,0	956	64,8
93,9	94,8	0,35—1,25	273	0,53	2980	545	46,5	884	61,8
97,45	—	0,6	260	0,46	2740	560	478,6	887	60
97,8	99,2	0,55	226	0,61	2685	525	437,7	692	62,6
97,87	—	0,65—0,9	257	0,51	3090	650	358,9	884	59,7
—	—	—	263	1,0	1810	260	—	471	64,1
—	88,4	—	250	0,53	3475	640	—	1053	60,1
—	—	—	247	0,23	2670	690	—	757	61,6
—	—	—	251	0,18	2740	750	—	790	62,9
95,34	—	0,7—0,9	278	0,35	2380	505	228,2	844,6	60,1
96,83	—	1,4	323	0,45	2320	565	563,5	870	60,7
99,18	—	1,4	346	0,43	1782	725	474	883	60,7
94,26	—	1,2—1,73	381	0,49	1630	825	456,7	920	58,8
95,17	—	1,45	420	0,33	1400	580	503,8	948	62,1
94,18	—	0,45	365	0,73	1450	580	550	770	55,0
—	—	0,4—0,9	415	0,47	1595	820	392	962	60,3
—	—	0,9	406	0,37	1455	790	368	875	60,1
—	—	—	403	0,43	790	475	276	481	61,1
—	—	—	250	0,24	1945	665	—	954	64,3
—	—	—	185	0,16	5250	670	—	1107	70,84
—	—	1,20	159	0,15	6605	645	93,68	1080	74,02
—	—	1,30	140	0,15	7100	745	109,3	1076	74,85
—	—	—	291	—	2540	670	—	914,5	62,2
93,87	—	2,0	130	0,23	7800	1155	395	1015	68,09
93,94	—	1,3	124	0,19	7660	1165	326	1096	75,45
94,77	—	1,3	106	0,27	8600	1205	121,5	1053	80,15

temperaturze 60—80°C. Następnie zestaw instaluje się w elektrolizerze, w którym przedział anodowy załadowuje się solanką a przedział katodowy rozcieńczonym wodnym roztworem sody kaustycznej. Elektrolizę prowadzi się jak opisano w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia elektrolizy wodnych roztworów związków chemicznych ulegających dysocjacji, za pomocą elektrolizera mającego przedział anodowy i przedział katodowy rozdzielone kationitową przeponą, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w elektrolizerze mającym przeponę wykonaną ze zhydrolizowanego kopolimeru czterofluoroetyleny i sulfonowanego eteru nadfluorowinylowego o wzorze $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, przy czym ciężar równoważnikowy kopolimeru wynosi 900—1600 i do elektrod umieszczonych w każdym z przedziałów przykładu się napięcie rozkładowe 2,3—5V, utrzymując gęstość prądu anodowego 0,775—0,620 A/cm², otrzymując z przedziału katodowego produkt zawierający mniej niż 1‰ wagowy rozkładanego związku chemicznego ulegającego dysocjacji.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako związek chemiczny ulegający dysocjacji stosuje się chlorek metalu alkalicznego, uzyskując jako

produkt z przedziału katodowego wodorotlenek metalu alkalicznego zawierający poniżej 1‰ chlorku metalu alkalicznego.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako chlorek metalu alkalicznego stosuje się chlorek sodu.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór chlorku sodu o stężeniu 200—320 g/litr, a w przedziale katodowym utrzymuje się stężenie wodorotlenku sodowego powyżej 10‰ wagowych.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że w przedziale katodowym utrzymuje się stężenie wodorotlenku sodowego 24—33‰ wagowych.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór chlorku sodu zawierający 2—10‰, korzystnie 3—7‰ wagowych kwasu solnego.

7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór chlorku sodu o wartości pH 1,5—5,0 a zwłaszcza 2,5—4,0.

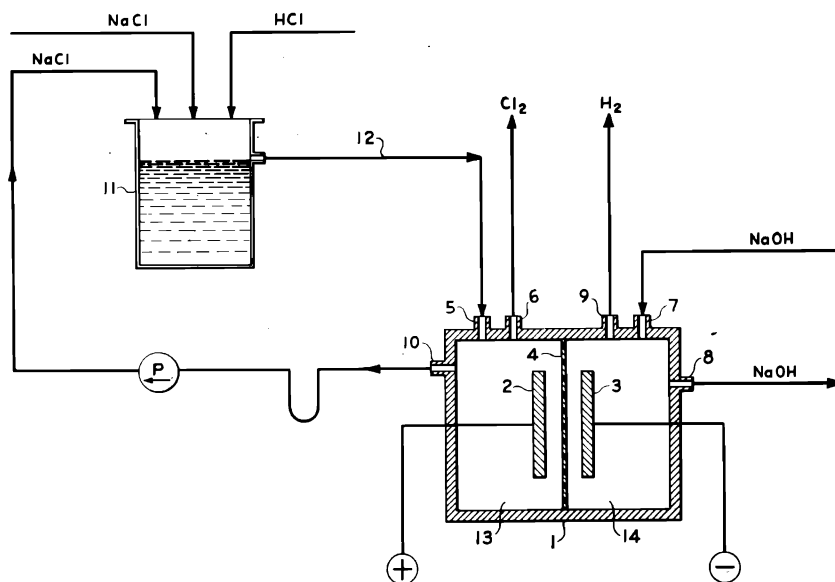
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek chemiczny ulegający dysocjacji stosuje się kwas solny a jako produkt z przedziału katodowego odzyskuje się wodór o wysokiej czystości.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się kwas solny o zawartości 10—36‰, korzystnie 15—25‰ wagowych HCl.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że

przedział katodowy elektrolizera zasila się wodnym roztworem kwasu solnego zawierającym 1—10%, korzystnie 1—5% wagowych HCl.

11. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się kwas solny, zawierający 1—26% wagowych chlorku metalu alkalicznego.



Pat. nr 84993

W tablicy 1, w rubryce 3, trzeci wiersz od dołu jest:

0,155

powinno być: 0,310

łam: 13, wiersz 59

jest: go 0,775—0,620 A/cm², otrzymując z przedziału ka-

powinno być: go 0,0775—0,620 A/cm², otrzymując z przedziału ka-

Cena zł 10.—

Drukarnia Narodowa, Zakład nr 6 — zam. 2540/76