

Warszawa, 23 czerwca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



B01k 3/00

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 26523.

Kl. 12-i, 8.  
12 w, 1

Lucien Delavenna  
(Paryż, Francja)  
i Jean Maillard  
(Paryż, Francja).

**Sposób obróbki elektrolitycznej związków chemicznych, zwłaszcza nasyconych roztworów soli chlorowych, oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.**

Zgłoszono 21 lutego 1936 r.

Udzielono 27 kwietnia 1938 r.

Pierwszeństwo: 25 lutego 1935 r. dla zastrz. 1, 2, 4, 5 i 7; 7 stycznia 1936 r.  
dla zastrz. 3, 6 i 8 (Belgia).

Wynalazek niniejszy dotyczy obróbki elektrolitycznej związków chemicznych, kwasów, soli, soli nadtlennowych i t. d., a zwłaszcza soli chlorowych takich, jak wodne roztwory chlorków potasowcowych, wapniowcowych lub innych.

Wynalazek niniejszy ma na celu przede wszystkim prowadzenie elektrolizy w ten sposób, aby można było otrzymywać wydajność prawie teoretyczną ilościowo, jednocześnie usuwać niepożądane działanie polaryzacji, uniknąć, zwłaszcza przy elektrolizie chlorków, wywiązywania się gazów tworzących mieszaninę wybuchową i wresz-

cie prowadzić elektrolizę prądem o dużej gęstości.

Sposób według wynalazku polega na poddawaniu ciągłej elektrolizie cieczy utrzymywanej w obiegu, najlepiej nasyconej, pod ciśnieniem, a urządzenie służące do wykonywania tego sposobu składa się co najmniej z jednej komory elektrolitycznej oraz co najmniej dwóch rur wylotowych, skierowanych ku górze, połączonych z komorą elektrolityczną i złączonych ze sobą w górnym końcu za pomocą przewodu tak, żeby wytworzyć z jednej strony obieg zamknięty cieczy przeznaczonej do obróbki, a

z drugiej strony wytworzyć żądane ciśnienie w komorze elektrolitycznej; wymieniony przewód, łączący rury wylotowe, posiada otwory wyjściowe do gazów, np. wodoru wytwarzanego podczas elektrolizy, lub do wprowadzania materiałów świeżych.

Elektrolizę można prowadzić w temperaturze obniżonej chłodząc co najmniej część aparatury.

Elektroliza soli chlorowych takich, jak chlorek sodowy, w celu wytwarzania odpowiedniego chloranu, polega na tym, że do roztworu przeznaczonego do przeróbki dodaje się pod ciśnieniem w sposób ciągły lub z przerwami i najlepiej w temperaturze normalnej elektrolizy nasyconego roztworu przerabianej soli, zawierającego co najmniej ślady kwasu solnego, przy czym następuje wytrącanie soli wytworzonej, co można przyspieszyć przez oziębianie przesyconego roztworu otrzymanej cieczy.

Dotychczas elektrolizę roztworu solnego uskutecziano wprowadzając ten roztwór do jednej lub kilku komór i poddając go w stanie spoczynku działaniu prądu elektrycznego. Przy tym sposobie wydajność ilościowa jest ograniczona w znacznym stopniu wskutek redukcji wywoływanej obecnością wodoru in statu nascendi, nawet w obecności katalizatorów takich, jak chromian sodowy lub dwuchromian sodowy. Prócz tego wywiązuje się obficie chlor szkodliwy dla zdrowia.

Według wynalazku redukcji wodorem unika się prawie całkowicie w ten sposób, iż wodór usuwa się stale i bardzo szybko już w chwili jego wytwarzania się, ciecz zaś przerabianą wprawia się w obieg pod pewnym ciśnieniem, które, biorąc praktycznie, jest stałe.

Prócz tego do roztworu nasyconego dodaje się w miarę potrzeby odpowiednią ilość soli krystalicznej przeznaczonej do elektrolizy utrzymując w ten sposób roztwór w stanie nasyconym.

Dzięki krążeniu roztworu chlorku pota-

sowcowego (lub wapniowcowego) pod ciśnieniem osiąga się poza tym tę korzyść, że chlor, wydzielający się na anodzie podczas elektrolizy, tworzy natychmiast podchloryn, a następnie odpowiedni chloran bez żadnego wywiązywania chloru gazowego i bez niebezpieczeństwa wytwarzania się gazu piorunującego.

Rysunek przedstawia przykład wykonania urządzenia według wynalazku.

Fig. 1 przedstawia schematycznie urządzenie to w przekroju pionowym, fig. 2 — w przekroju poprzecznym wzdłuż linii II — II na fig. 1, fig. 3 przedstawia w przekroju pionowym odmianę części urządzenia, fig. 4 — w przekroju poprzecznym wzdłuż linii IV — IV na fig. 3, a fig. 5 i 6 przedstawiają przekroje innych odmian urządzenia.

Komorę elektrolityczną (fig. 1 i 2) stanowi kadź metalowa 1, np. stalowa, która służy jako katoda i jest połączona z biegunem ujemnym źródła elektryczności 5.

Anodę stanowi kosz 2, wykonany np. z siatki platynowej, umieszczony w kadzi tak, iż przez niego przepływa ciecz krążąca. Kadź jest zamknięta szczelnie pokrywą albo korkiem 3 przymocowanym do kadzi 1 tak, iż przestrzeń zamknięta tworzy komorę wytrzymałą na wytwarzane ciśnienie. Przez pokrywę 3 wpuszczony jest termometr 8 oraz przewód 4 łączący anodę 2 z biegunem dodatnim źródła elektryczności 5 dostarczającego prądu o dużej gęstości. Przez pokrywę 3 wpuszczona jest również gruba rura 6, najlepiej ze szkła lub innego odpowiedniego materiału, której koniec dolny wystaje z dolnej powierzchni pokrywy, oraz druga rura 7, również szklana lub z innego odpowiedniego materiału, której dolna część kończy się tuż pod dolną powierzchnią pokrywy 3. Oczywiście, każdą z rur 6 i 7 o jednakowej lub różnej średnicy można zastąpić baterią rur z odpowiedniego materiału, odgrywającą tę samą rolę.

Każda z rur 6 i 7 jest przedłużona ku górze na odpowiednią długość zależnie od

pożądanego ciśnienia statycznego lub danego ładunku i w dowolnym miejscu każdej z tych rur można umieścić zawory spustowe 9, 10.

Górne końce rur 6 i 7 łączą się przewodem 11 łączącym się z kolei swobodnie z atmosferą przez otwory 12 i 13, przy czym otwór 12 znajduje się ponad rurą środkową 6, a otwór 13 — ponad rurą 7. W środku i w dolnej części przewód 11 tworzy rodzaj niecki 14 z króćcem 15 zamykanym za pomocą kurka 16; niecka ta służy do zbierania wytworzonego chloranu, a zamykany króciec służy do usuwania wytwarzanych substancji, co można skutecznie dowolnie albo za pomocą zaworu o działaniu przerywanym lub samoczynnym.

Na początku elektrolizy wodnego roztworu chlorku sodowego, np. w celu otrzymywania chloranu sodowego, urządzenie napełnia się nasyconym roztworem  $\text{NaCl}$ . Dodaje się doń korzystnie krystalicznego dwuchromianu sodowego lub związku podobnego, np. chromianu sodowego. Przez otwór 12 albo 13 wprowadza się ciecz dopóty, aż przewód 11 będzie jej zawierał odpowiednią ilość. W ten sposób wytwarza się obieg ciągły, złożony z kadzi 1, rur 6 i 7 oraz przewodu 11; w kadzi panuje ciśnienie zależne od wysokości słupa i ciężaru właściwego cieczy ponad kadzią.

Podczas obróbki można urządzenie oziębiać bądź to za pomocą solanki, krążącej wewnątrz metalowego wymiennika ciepła obejmującego rury 6 i 7, bądź to przez oziębianie z zewnątrz kadzi 1 w kąpieli wody z lodem mieszanej za pomocą mieszadła mechanicznego, bądź też przez krążenie ochłodzonej solanki nie tylko na zewnątrz przewodu albo przewodów 6 i 7, lecz także i w węzownikach umieszczonych w kadzi 1 albo wewnątrz wymienionych przewodów.

Gdy aparat włączy się do źródła prądu 5, ciecz zostaje samoczynnie wprawiona w obieg działaniem gazów, wytwarzanych podczas elektrolizy, a zwłaszcza działaniem

wywiązującego się wodoru, który porywa ciecz do rury 7, powrót zaś cieczy następuje przez rurę 6. Chlor wytwarzający się na anodzie jest pochłaniany cieczą krążącą pod ciśnieniem i tworzy z nią natychmiast podchloryn, a następnie chloran. Stwierdzono brak powstawania chloru gazowego. Chloran wytwarzany i wydzielający się w sposób ciągły osiada w niecce 14, gdyż w miejscu tym osiąga się przez oziębianie z zewnątrz dostatecznie niską temperaturę, a przez dodawanie chlorku sodowego, dosypywanego przez otwór 12 lub 13, osiąga się naruszenie równowagi soli w roztworze. Z drugiej strony wodor, wytworzony podczas reakcji i będący głównym czynnikiem krążenia roztworu, uchodzi rurami 6 i 7, a następnie przez otwory 12 i 13, dzięki czemu uniemożliwia się jednocześnie redukcję roztworu.

Objętość roztworu można utrzymywać stałą przez dodawanie, zależnie od stanu równowagi cieczy krążącej, krystalicznego  $\text{NaCl}$  lub solanki albo wody, wprowadzanych otworami 12 lub 13.

Postępując, jak wskazano poniżej, osiąga się dużą wydajność chloranu oraz duże ilościowo wyzyskanie prądu. Prócz tego przez działanie dowolnie ciągłe otrzymuje się bezpośrednio bez zwykłych zabiegów odchlorowywania, stężania i ostatecznego krystalizowania bardzo czysty drobnokrystaliczny chloran sodowy.

Bez dodawania dwuchromianu sodowego osiąga się również dużą lecz mniejszą wydajność chloranu. Również i w tym przypadku wolny chlor nie wydzielą się.

Ponieważ jest rzeczą ważną, żeby wodor gazowy mógł być całkowicie i szybko usunięty z komory elektrolitycznej przed powrotem cieczy do tej komory, należy więc wyliczyć rozmiary rur 6 i 7 w zależności od rozmiarów kadzi 1 i natężenia prądu ciśnienia i szybkości krążenia cieczy.

Na fig. 3 do 6 przedstawiono kilka odmian komory elektrolitycznej według wy-

nalazku. W tym przypadku kadź 1 buduje się z cementu, betonu lub innego materiału odpowiedniego. Pokrywa 3, zamykająca szczelnie tę kadź, posiada otwory służące do umieszczenia co najmniej jednej rury dopływowej 6 i co najmniej jednej rury odpływowej 7. Anodę 2 tworzą pręty z materiału przewodzącego prąd, np. z grafitu. Pręty te za pomocą wspólnego przewodu bocznego 2<sup>1</sup> łączy się z dodatnim biegunem źródła prądu i umieszcza się je kolejno na przemian z blaszkami przewodzącymi, tworzącymi katodę 17 i połączonymi za pomocą wspólnego przewodu bocznego 17<sup>1</sup> z biegunem ujemnym tego samego źródła prądu. Na przykład według fig. 3 i 4 rurę 6 umieszcza się nie w środku kadzi, a elektrody 2 i 17 umieszcza się symetrycznie w stosunku do wylotu tej rury. Poza tym dno 18 kadzi 1 posiada zaokrąglony kształt asymetryczny taki, że ciecz, już zelektrolizowana, płynie ku wylotowi rury 7. Osiąga się to przedłużając dno kadzi za pomocą zakrzywionej ścianki aż do wlotu do rury 7. Rozumie się, że rury (albo baterie rur) 6 i 7 można by umieścić odwrotnie, t. j. tak, aby rura wypustowa 7 znajdowała się ponad elektrodami 2 i 17.

Według fig. 5 wylot przewodu zasilającego 6, doprowadzającego ciecz, przeznaczoną do obróbki, znajduje się na dnie kadzi 1 naprzeciwko elektrod 2 i 17, przewód zaś 7 znajduje się ponad częścią środkową wymienionych elektrod.

W ten sposób krążenie cieczy w urządzeniu odbywa się bez martwego kąta i bez martwej przestrzeni.

Według fig. 6 wylot przewodu 6 znajduje się z boku kadzi 1 poniżej elektrod 2 i 17, podczas gdy przewód wypustowy 7 jest umieszczony tak, jak na fig. 5. Przewody elektryczne 2<sup>1</sup> i 17<sup>1</sup> są przepuszczone w tym przypadku wyłącznie przez pokrywę 3.

Do opisanych urządzeń można dołączyć filtr z wytwarzanych soli (chloranów). Filtry takie umieszcza się w odpowiednim

miejscu przewodu wypustowego 7 albo w odgałęzieniu tego przewodu w celu odsączania wszelkich możliwych zanieczyszczeń, a zwłaszcza grafitu, który może znajdować się w zawiesinie w cieczy obiegowej. Należy zaznaczyć, że zawiesina grafitu, wytwarzana przez porywanie go przez ciecz krążącą, znajduje się nie w stanie koloidalnym, nadającym cieczy barwę czarnozielonkawą, lecz w postaci ziarn grubszych, bardzo łatwych do odfiltrowania.

Sposób i urządzenie według wynalazku można stosować do wytwarzania z chlorku odpowiedniego podchlorynu, np. podchlorynu sodowego. Podchloryn, jak zaznaczono powyżej, jest produktem pośrednim elektrolizy przy wytwarzaniu chloranu z chlorku i ten produkt pośredni powstaje we wzrastających ilościach przed wytworzeniem znaczniejszych ilości chloranu. Wystarcza więc usuwać podchloryn w sposób ciągły, skoro tylko wytworzone jego ilości osiągną odpowiednią wielkość, co jednocześnie zapobiega przetwarzaniu podchlorynu w chloran. W tym celu można posługiwać się anodami platynowymi lub grafitowymi prowadząc elektrolizę w temperaturze niskiej i usuwając w sposób ciągły z roztworu podchloryn z chwilą osiągnięcia maksymalnej jego zawartości w solance, a jednocześnie wprowadzając do urządzenia w sposób ciągły solankę świeżą, uprzednio oziębioną, w ilości odpowiadającej objętości usuniętej cieczy. Na przykład posługując się anodą grafitową i utrzymując temperaturę kadzi między  $-3^{\circ}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  otrzymuje się zawartość 25 — 28 g czynnego chloru w litrze, co odpowiada zawartości 52 — 58 g podchlorynu w litrze.

W celu otrzymywania chloranu z nasyczonego roztworu chlorku sodowego do kadzi wprowadza się roztwór, najlepiej ogrzany do temperatury, w której prowadzi się elektrolizę, i zawierający ślady kwasu solnego. Dodając kwasu solnego w ilości 1 cm<sup>3</sup> na godzinę na amperogodzinę wcale nie spo-

strzeżę się wywiązywania chloru, przy ciśnieniu 400 mm słupa wody oraz przy stężeniu  $HCl$  wynoszącym  $30\text{ cm}^3$  roztworu o  $22^\circ\text{Bé}$  w  $100\text{ cm}^3$  cieczy dodanej.

Wytworzoną ciecz wprowadza się w sposób ciągły lub z przerwami i pod ciśnieniem (np. za pomocą pompy) do urządzenia tak, żeby w sposób ciągły zasilać odpowiednio każdą produktami przeznaczonymi do elektrolizy. Wprowadzanie tej cieczy skuteczniejszą się najlepiej na poziomie elektrod i (korzystnie) umieszczając zawory w przewodzie zasilającym 6. Należy zaznaczyć, że kwas solny tak samo jak chlorek sodowy bierze udział w elektrolizie współdziałając skutecznie przy wytwarzaniu żądanego chloranu. Używając anody platynowej otrzymuje się prawie bez żadnego wydzielania chloru prawie teoretyczną wydajność zużytego prądu zarówno przy pracy w niskiej temperaturze, jak i przy pracy w temperaturze pokojowej.

Doświadczenie wykazało, że używając anody grafitowej przy wytwarzaniu chloranu otrzymuje się również wydajność bardzo dużą, około 90%, bez jakiegokolwiek wywiązywania chloru nawet w temperaturze pokojowej.

Znaną jest rzeczą przy wytwarzaniu chloranu sodowego dodawanie do roztworu chlorku sodowego rozcieńczonego kwasu solnego w sposób przerywany lub ciągły. Przy pracy jednak bez ciśnienia nawet przy ciągłym krążeniu cieczy dodawanie  $HCl$  powoduje znaczną niedogodność, gdyż rozkłada cały podchloryn wywołując obfite wywiązywanie się chloru.

Ciecz krążąca w aparacie powinna być stale nasycona chlorkiem sodowym. Naruszenie równowagi składników istniejących w cieczy można osiągnąć nie tylko przez dodawanie chlorku sodowego, ewentualnie zawierającego nieznaczną ilość kwasu solnego, lecz także przez obniżenie temperatury cieczy krążącej, w której następuje samorzutne strącanie się po przekroczeniu

stanu nasycenia. Przy przesycaniu można wywołać strącenie się soli przez dodanie małej ilości krystalicznego chloranu sodowego. W równych lub nierównych odstępach czasu można w ten sposób wydzielić z roztworu dużą ilość wykrystalizowanego chloranu sodowego w stanie bardzo drobnym i bardzo czystym; przez proste odessanie roztworu macierzystego otrzymuje się bez przemywania produkt zawierający jako zanieczyszczenie jedynie chlorek sodowy w ilości mniej więcej 0,05%.

Wyżej opisaną obróbkę można korzystnie zastosować do elektrolizy różnych związków chemicznych takich, jak roztwory soli, zwłaszcza roztwory wodne.

Sposób według wynalazku można również stosować:

a) do utleniania elektrolitycznego nieorganicznych lub organicznych związków chemicznych albo do wytwarzania tlenków wszelkich metali włącznie z tlenkami rozpuszczalnymi w alkaliach, w przypadku gdy ciecz pozostaje stale obojętna; do otrzymywania chlorków, siarczanów, chromianów i t. d., w przypadku gdy sól powinna się strącić i w przypadku gdy powinna być dodana inna sól, której kwas jest zdolny do wytworzenia z metalem anody produktu rozpuszczalnego.

b) do redukcji elektrolitycznej nieorganicznych lub organicznych związków chemicznych z zastosowaniem przepony lub bez niej.

c) do wytwarzania powłók galwanicznych pod ciśnieniem cieczy i przy jej krążeniu, przy czym krążenie to może być naturalne i powodowane elektrolizą, może być wywoływane sztucznie, podtrzymywane lub zwalniane wszelkimi odpowiednimi środkami, powodując zniesienie niepożądanego działania wodoru i dając w ten sposób zwarte powłoki galwaniczne przy wszystkich stosowanych przy elektrolizie gęstościach prądu metali takich, jak miedź, cynk, nikiel, kadm, chrom i t. d.

## Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki elektrolitycznej związków chemicznych, zwłaszcza nasyconych roztworów soli chlorowych, znamienne tym, że elektrolizę przeprowadza się pod ciśnieniem, utrzymując stale roztwór w obiegu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienno tym, że elektrolizę prowadzi się w temperaturze obniżonej chłodząc co najmniej część urządzenia.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienno tym, że do roztworu soli przerabianej dodaje się małe ilości kwasu solnego.

4. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienne tym, że składa się co najmniej z jednej szczelnie zamkniętej komory elektrolitycznej oraz dwóch skierowanych ku górze przewodów (6 i 7), służących do doprowadzania i odprowadzania roztworów przerabianych, połączonych ze sobą u góry za pomocą przewodu łączącego i zaopatrzonych w otwory wylotowe do gazów i do wprowadzania materiałów świeżych.

5. Urządzenie według zastrz. 4, zna-

mienne tym, że przewód łączący przewody (6 i 7) posiada kształt niecki, zaopatrzonej w przewód, odprowadzający produkty wytwarzane i zamykane zaworem.

6. Urządzenie według zastrz. 4 — 5, znamienne tym, że elektrody, najlepiej grafitowe, są umieszczone w miejscu przepływu roztworu doprowadzanego przewodem zasilającym (6), a dno kadzi posiada kształt taki, iż strumień cieczy już przerobionej jest kierowany do przewodu wypustowego (7) lub odwrotnie.

7. Urządzenie według zastrz. 4, znamienne tym, że dolny koniec przewodu wypustowego (7) kończy się przy dolnej powierzchni pokrywy (3) kadzi, dolny zaś koniec przewodu zasilającego (6) wystaje znacznie niżej.

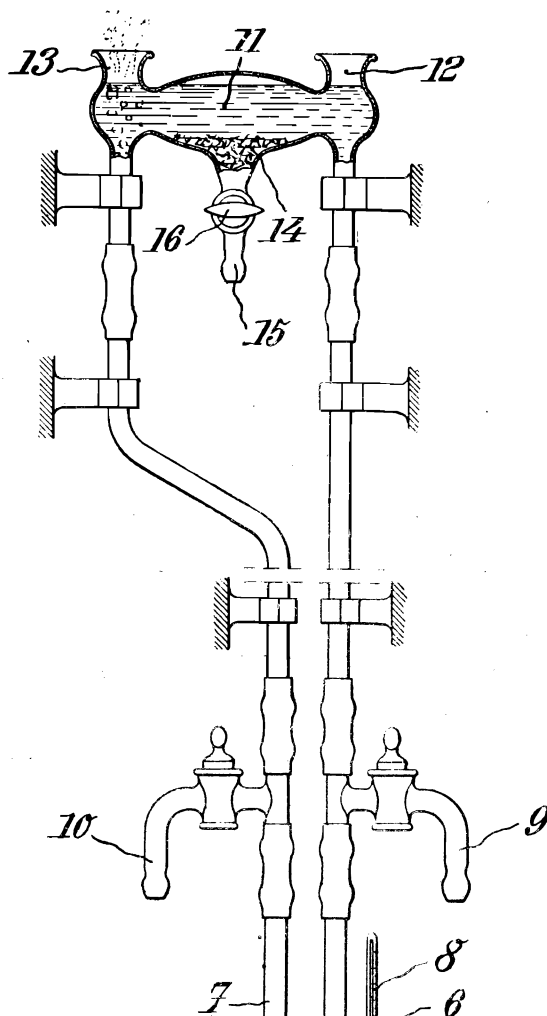
8. Urządzenie według zastrz. 4 — 7, znamienne tym, że jest zaopatrzone w narzędzia do sączenia produktów elektrolizy.

Lucien Delavenna.

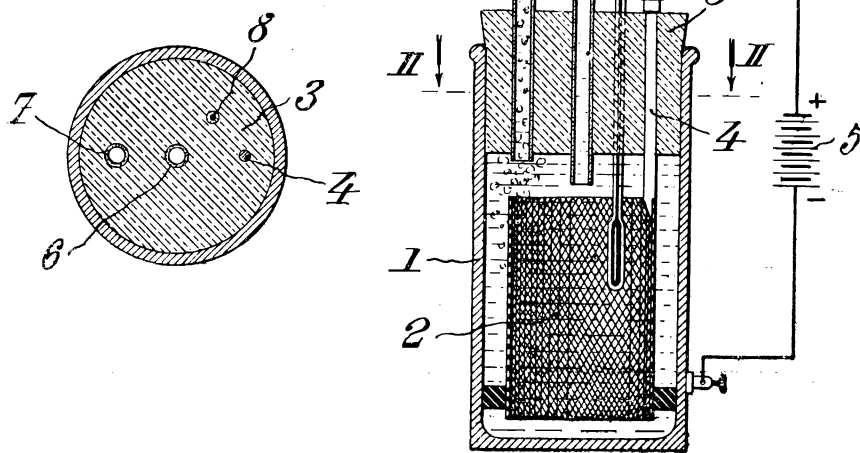
Jean Maillard.

Zastępca: K. Czempiński,  
rzecznik patentowy.

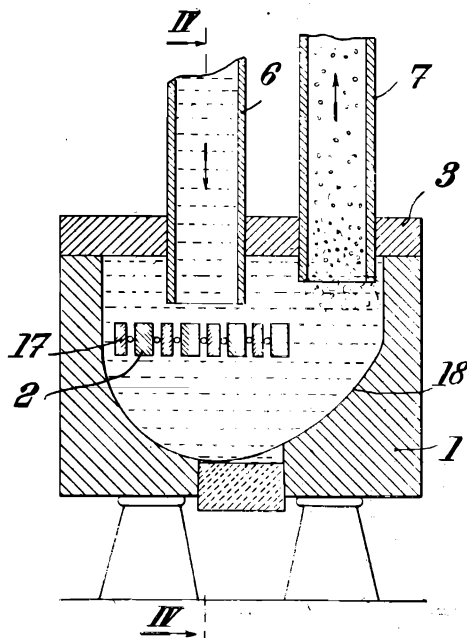
*Fig. 1*



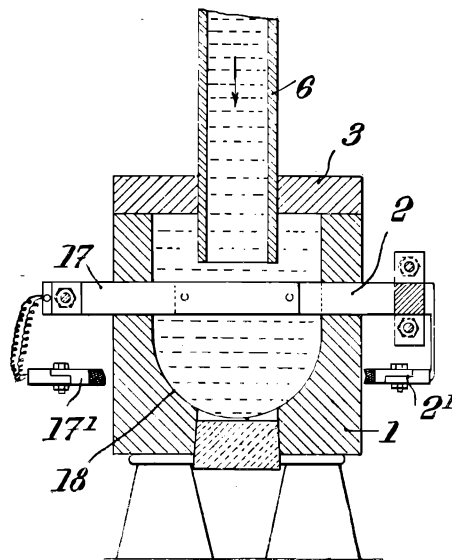
*Fig. 2*



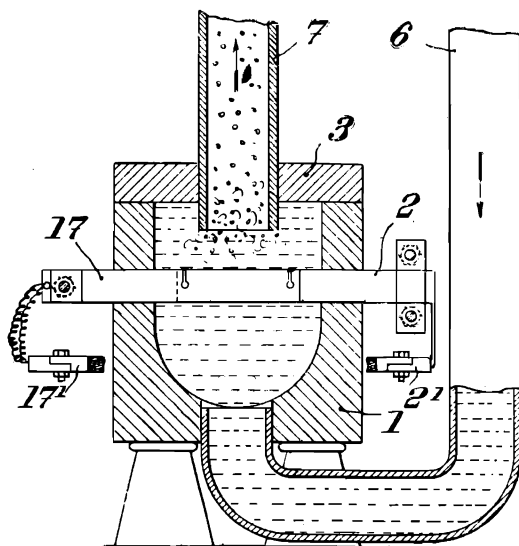
*Fig. 3.*



*Fig. 4.*



*Fig. 5.*



*Fig. 6.*

