



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010102764/07, 27.06.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.06.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.06.2007 IT MI2007A001288

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2011 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 10.07.2012 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2221085 C2, 10.01.2004. RU 2223347
C2, 10.02.2004. RU 2276204 C2, 10.05.2006. WO
2006120002 A, 16.11.2006. JP 3041796 B,
15.05.2000. DE 10006449 A1, 17.08.2000. US
4439297 A, 27.03.1984. US 4017376 A,
12.04.1977.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 28.01.2010(86) Заявка РСТ:
EP 2008/058276 (27.06.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/000914 (31.12.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. С.А.Дорофееву,
рег.№ 146

(72) Автор(ы):

**ОЛЬДАНИ Дарио (ИТ),
ПЕРАДЖИНЕ Сальваторе (ИТ),
ЯКОПЕТТИ Лучано (ИТ)**

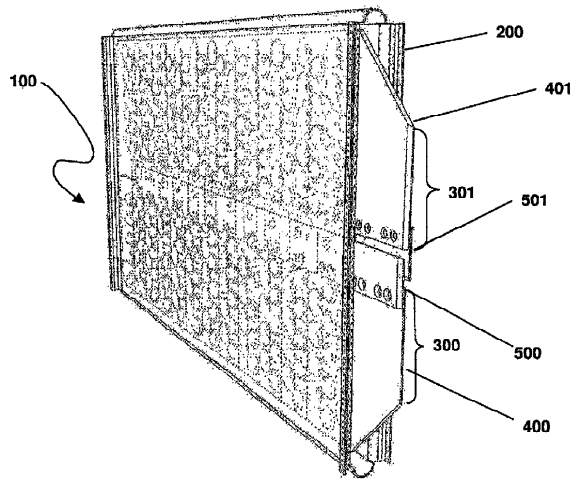
(73) Патентообладатель(и):

ИНДУСТРИЕ ДЕ НОРА С.П.А. (ИТ)**(54) КАТОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к катоду для диафрагменных электролизеров, в частности для использования в диафрагменных электролизерах для получения хлора и щелочи, ограниченному электропроводящей перфорированной поверхностью и имеющему внутреннее пространство, содержащее два наложенных один на другой элемента,

предназначенных для улучшения распределения жидкости и электрического тока. Повышение степени перемешивания электролита и повышение эффективности тока электролиза со снижением расхода электроэнергии являются техническим результатом изобретения. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 6 ил., 1 пр.



ФИГ. 1

RU 2 4 5 5 3 9 7 C 2

RU 2 4 5 5 3 9 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C25B 11/03 (2006.01)
C25B 9/08 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010102764/07, 27.06.2008**

(24) Effective date for property rights:
27.06.2008

Priority:

(30) Convention priority:
28.06.2007 IT MI2007A001288

(43) Application published: **10.08.2011 Bull. 22**

(45) Date of publication: **10.07.2012 Bull. 19**

(85) Commencement of national phase: **28.01.2010**

(86) PCT application:
EP 2008/058276 (27.06.2008)

(87) PCT publication:
WO 2009/000914 (31.12.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. S.A.Dorofeevu, reg.№ 146**

(72) Inventor(s):

**OL'DANI Dario (IT),
PERADZhINE Sal'vatore (IT),
JaKOPETTI Luchano (IT)**

(73) Proprietor(s):

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (IT)

(54) ELECTROLYSER CATHODE

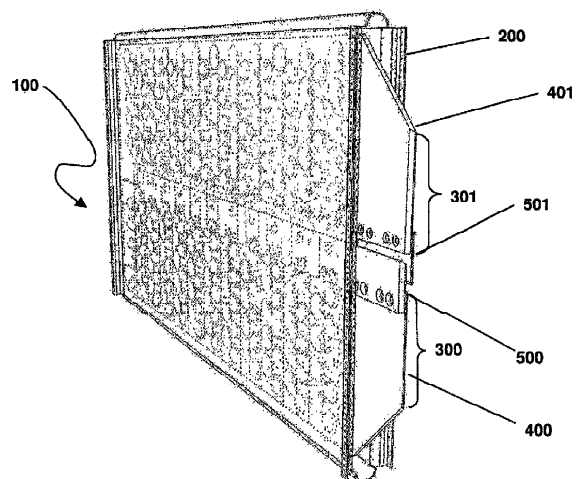
(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention relates to a cathode for diaphragm electrolysers, in particular - for usage in diaphragm electrolysers for production of chlorine and alkali; the cathode is limited by a electrically conductive perforated surface and has an inner space containing two elements, one superimposed on the other, intended to improve distribution of liquid and electric current.

EFFECT: enhanced degree of electrolyte stirring and increased efficiency of electrolysis current, combined with reduced energy consumption, represent the technical effect of the invention.

10 cl, 6 dwg, 1 ex



ФИГ. 1

RU 2 4 5 5 3 9 7 C 2

RU 2 4 5 5 3 9 7 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к катоду для электролизеров, в частности, подходящему для использования в диафрагменных электролизерах для получения хлора и щелочи.

Уровень техники

Получение хлора электролизом растворов хлорида щелочей, в частности рассола хлорида натрия, несомненно, все еще представляет собой электрохимический процесс наивысшей промышленной важности. Как широко известно, для данной цели используют различные виды электролизеров, один из которых включает использование сепаратора, состоящего из полупроницаемой пористой диафрагмы, которую в настоящее время изготавливают из полимерного материала, гидрофилизированного неорганическими добавками.

Описание работы диафрагменных электролизеров для получения хлора и щелочи приведено в Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, 5 Ed., Vol. A6, pages 424-437, VCH, а один из вариантов выполнения внутренней конструкции электролизера подробно проиллюстрирован на чертежах патента США 5066378.

Известные диафрагменные электролизеры обычно включают ряды интеркалированных катодов и анодов, при этом катоды ограничены токопроводящей поверхностью, снабженной отверстиями, например сеткой или перфорированным листом, имеющей вид сплюсненной прямоугольной призмы (согласно так называемой геометрии "катодного пальца") и приваренной к периферической камере, в которой размещены устройства для подачи и выведения технологических жидкостей.

Диафрагму осаждают на токопроводящую поверхность вакуумной фильтрацией водной суспензии или ее компонентов. Аноды, перемежаемые катодными пальцами, могут находиться с ними в контакте либо на расстоянии нескольких миллиметров; однако необходимо избегать изгибания таких пальцев, чтобы не повредить диафрагму в результате абразивного истирания. Более того, во время работы необходимо передавать ток как можно более равномерно на всю поверхность катода: неравномерное распределение приведет фактически к повышению напряжения в электролизере и к снижению эффективности выработки каустической соды с одновременным повышением содержания кислорода в хлоре. Отсюда проистекает необходимость придания катодам достаточной жесткости и электропроводности.

Например, в патенте США 4138295 и публикации WO 00/06798 данная проблема была решена путем установки катодов с внутренней продольно гофрированной пластинкой из углеродистой стали или меди: наружную токопроводящую поверхность прикрепляют, предпочтительно сваркой, к верхушкам гофров пластины, решая проблемы гомогенного распределения тока и придания ей жесткости; тем не менее, продольные гофры оказываются препятствием для свободного движения пузырьков водорода, которые не могут подняться вертикально и лопнуть, накапливаясь вдоль верхней генератрисы пальцев, а затем покидая периферическую камеру через соответствующее выпускное отверстие. Продольно гофрированная пластинка собирает водород под каждым гофром, заставляя его течь вдоль нее до выхода через соответствующие отверстия в периферической камере: поскольку такой поток трудно выровнять, количество водорода, присутствующего под каждым гофром, варьируется, закрывая обращенную к нему сторону диафрагмы в различной степени, что приводит к плохому распределению тока. В патенте США 4049495 также описаны гофрированные внутренние пластины, однако в данном случае гофры расположены вертикально: таким образом, водород может свободно собираться в верхней части

пальцев, однако его течение по направлению к периферической камере затрудняется верхней частью гофров. Более того, упрочняющее действие вертикальных гофров оказывается неудовлетворительным.

5 Более усовершенствованные решения были предложены в публикациях WO 2004/007803 и WO 2006/120002, приводимых здесь во всей своей полноте и раскрывающих использование пластин, вставленных во внутреннее пространство катода, имеющих дискретные выступы, такие как упоры, колпачки, керамические насадки, расположенные таким образом, чтобы способствовать свободной
10 циркуляции образующегося водорода как горизонтально, так и вертикально, одновременно обеспечивая электрическую связь с хорошо распределенными резистивными путями, помимо придания конструкции оптимальной жесткости.

Тем не менее, решения, предложенные в вышеупомянутых двух документах, все-таки являются неудовлетворительными с двух изложенных ниже точек зрения.

15 С первой точки зрения, использование внутренних пластин из высокопроводящего материала, такого как медь, в катодах большого размера при наиболее обычных значениях плотности электрического тока (от 2,5 до 3 кА/м²) в процессе является предпочтительным для улучшения распределения тока до достаточного уровня. С
20 другой стороны, необходимость придания конструкции достаточной жесткости потребует использования медных пластин такой большой толщины, что это отрицательно отразится на стоимости. Поэтому предпочтительным является изготовление внутренних пластин из материала, имеющего лучшие механические
25 характеристики и/или более низкую стоимость, такого как углеродистая сталь либо различные содержащие железо материалы или материалы на основе никеля. Однако электропроводимость стали или никеля не является оптимальной для электролизеров больших размеров.

Со второй точки зрения, геометрия внутренних пластин, предложенных в
30 упомянутых документах, гарантирует хорошую циркуляцию водорода, но недостаточную степень перемешивания электролита внутри катода. Внутреннее пространство катода фактически частично занято жидкой смесью технологического электролита и каустического продукта, уровень которой обычно превышает половину
35 высоты катода. В такой достаточно плотной фазе устанавливаются градиенты концентрации и температуры, всего лишь частично уравниваемые естественной конвекцией и способные снизить эффективность тока и повысить расход энергии и содержания кислорода в получаемом хлоре.

Поэтому желательным является получение катода для электролизеров, лишённого
40 известных недостатков, особенно касающихся распределения тока и перемешивания электролита во внутреннем пространстве.

С еще одной точки зрения, желательным является получение диафрагменного электролизера, лишённого известных недостатков, относительно потребления энергии или качества получаемого хлора.

45 **Сущность изобретения**

Различные аспекты настоящего изобретения отражены в прилагаемой формуле изобретения.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения катод имеет
50 сплюсненную прямоугольную форму и внутреннее пространство, ограниченное перфорированной проводящей поверхностью (катодная поверхность), основные стороны которой покрыты инертной пористой диафрагмой; внутреннее пространство содержит, по меньшей мере, два элемента, а именно верхний элемент и нижний

элемент, способствующие распределению электрического тока и жидкости, каждый из которых включает пластину из первого электропроводящего материала, например углеродистой стали, размещенную на обеих сторонах с множеством дискретных выступов или выпуклостей, находящихся в электрическом контакте с обеими основными сторонами катодной поверхности, и опору из второго электропроводящего материала, например меди, прикрепленную только к одной стороне катодной поверхности. Два элемента собраны таким образом, что опора верхнего элемента расположена в нижней части и прикреплена к одной стороне катодной поверхности, а опора нижнего элемента расположена в верхней части и прикреплена к противоположной стороне катодной поверхности, установленной таким образом, чтобы быть, по меньшей мере, частично обращенной к опоре верхнего элемента. Согласно одному из вариантов опора нижнего элемента дополнительно снабжена множеством желобчатых выступов для прохождения жидкостей. Согласно одному из вариантов опора верхнего элемента также снабжена желобчатыми выступами. Это позволяет изготавливать два элемента по одному проекту, что облегчает его конструирование. Согласно одному из вариантов продольный край опоры имеет тупой профиль; такая конструкция улучшает проход жидкости, вызывая тягу используемого электролита. Согласно одному из вариантов подобным образом могут быть установлены три или более распределяющих элементов, например, в соответствии с такой же основной идеей, промежуточные элементы могут быть снабжены одной нижней и одной верхней опорами.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения две детали, составляющие распределяющие элементы, а именно пластина и опора, соединены при помощи сварных швов, проходящих через совпадающие отверстия на двух деталях. Это может облегчить выполнение сварки - особенно при трудном соединении медной основы со стальной пластиной - благодаря частичной экструзии одного материала в другой (например, меди в сталь). Отверстия, сделанные для этой цели, могут также служить в качестве дополнительного элемента для рециркуляции электролита внутри катода.

Дискретные выступы пластины, в дальнейшем называемые выпуклостями, обеспечивают свободную циркуляцию водорода, например, согласно описанию WO 2004/007803: их вид более не ограничен и они могут, например, иметь вид сферических эллиптических, пирамидальных, призматических или цилиндрических колпачков и быть получены деформацией пластины в пресс-форме либо посредством сварки или иного вида прикрепления дискретных элементов к плоской пластине. Как описано в WO 2006/120002, выпуклости могут также состоять из удлиненных основных выступов, короткий конец которых открыт для прохождения жидкостей, а поверхность которых снабжена серией меньших выступов.

Описанные распределяющие элементы объединяют механические свойства стальной пластины с электрическими свойствами медной опоры; последняя может иметь относительно небольшой размер и, тем не менее, быть способной передавать электрический ток оптимальным образом вдоль катодной поверхности. Как проиллюстрировано на прилагаемых чертежах, взаимное расположение медных опор, частично обращенных одна к другой и к желобчатым выступам, способно улучшить перемешивание электролита до удивительной степени, создавая многочисленные пути для нисходящей дегазированной жидкости.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 показан катод согласно одному из вариантов осуществления настоящего

изобретения.

На фиг.2 показана деталь катода, изображенного на фиг.1, состоящая из пластины, снабженной дискретными выступами.

На фиг.3 показана деталь катода, изображенного на фиг.1, состоящая из опоры, предназначенной для образования, вместе с пластиной, изображенной на фиг.2, распределяющего элемента согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения.

На фиг.4 показан вариант соединения пластины, изображенной на фиг.2, с опорой, изображенной на фиг.3.

На фиг.5 показано расположение двух распределяющих элементов согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения.

На фиг.6 подробно показан поперечный разрез катода, изображенного на фиг.1, включающего два распределяющих элемента, расположенных согласно фиг.5.

Подробное описание чертежей

На фиг.1 показан вариант выполнения катода (100), ограниченного перфорированной проводящей поверхностью (200) и имеющего сплюснутую прямоугольную форму, предпочтительно изготовленного из стали или никеля, на который затем осаждают диафрагму. Во внутреннем пространстве катода размещены нижний элемент (300) и верхний элемент (301) для распределения жидкостей и электрического тока. Нижний элемент (300) получают соединяя пластину (400) с выпуклостями, предпочтительно изготовленную из углеродистой стали, с опорой (500), предпочтительно изготовленной из меди. Подобным образом, верхний элемент (301) получают соединяя пластину (401), снабженную выпуклостями, с опорой (501). Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения как нижний элемент (300), так и верхний элемент (301) являются одинаковыми для упрощения конструкции: в таком случае пластины (400) и (401) и опоры (500) и (501) идентичны.

На фиг.2 показан вариант выполнения пластины (400) нижнего элемента (300), полученного деформацией плоского листа таким образом, чтобы сформировать ряд сферических выпуклостей (410) в виде колпачков, выдающихся с противоположной стороны. На пластине (400) также проделан ряд отверстий (420) вдоль нижней стороны, которые могут быть использованы для соединения с соответствующей опорой (500), проиллюстрированной на фиг.1.

На фиг.3 показан вариант выполнения опоры (500) нижнего элемента (300), полученного из листовой полосы, необязательно, из меди. Короткая сторона листовой полосы снабжена рядом выступов (510), которые при сборке электролизера занимают вертикальное положение и ограничивают ряд желобков для прохода жидкостей, в частности дегазированного электролита, стекающего по ним вниз. Опора (500) также снабжена рядом отверстий (520), которые могут быть использованы для соединения с соответствующей пластиной (400), проиллюстрированной на фиг.1 и 2. Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения опора (501) верхнего элемента (301), проиллюстрированного на фиг.1, может быть изготовлена таким же образом.

На фиг.4 показана деталь нижнего элемента (300), иллюстрирующая соединение пластины (400) с выпуклостями и опорой (500). Элементы, уже проиллюстрированные на предыдущих фигурах, обозначены одинаковыми же цифрами. Следует отметить то, как согласно данному варианту осуществления настоящего изобретения отверстия (420) пластины (400) расположены в ряд, точно соответствуя подобному

ряду отверстий (520) опоры (500): в таких отверстиях могут быть сделаны сварные соединения, прикрепляющие опору (500) к пластине (400), с необязательным экструдированием части материала опоры (500) в соответствующее отверстие пластины (420). Зазор, остающийся после соединения отверстий (420) и (520), может
5 быть использован для внутренней циркуляции электролита, помимо желобков, ограниченных выступами (510).

На фиг.5 показано размещение двух распределяющих элементов согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения: опора (500) нижнего элемента
10 расположена в верхней части соответствующей пластины (400), а опора (501) верхнего элемента расположена в нижней части соответствующей пластины (401). Более того, как лучше показано на фиг.6, опоры (500) и (501) двух распределяющих элементов расположены параллельно и частично обращены одна к другой, образуя путь для рециркуляции электролита.

На фиг.6 показан поперечный разрез детали катода (100): как видно из данной
15 фигуры, пластины (400) и (401) контактируют с обеими сторонами катодной поверхности (200), в то время как две опоры (500) и (501) контактируют с противоположными сторонами. Частичное наложение опор (500) и (501), которые
20 находятся ниже уровня жидкости во время операции, ограничивает участок, который может облегчить конвективное движение электролита, поднимающийся вверх компонент которого представляет собой богатый водородом электролит, а стекающий вниз компонент - в основном дегазированный электролит.

Поднимающийся вверх компонент потока электролита перекрывает край (531)
25 опоры (501) верхнего распределяющего элемента, показанного на фигуре в виде тупого профиля; затупленный край способен выполнять роль тяги для потока электролита, который движется вверх и который также может воспользоваться необязательными желобками, имеющимися на поверхности опоры (501). Стекающий
30 вниз компонент потока электролита, пользуясь желобками, ограниченными выступами (510), и зазором, оставшимся после соединения отверстий (420) и (520), показанного на фиг.4, пересекает, как указано стрелками, внутреннее пространство катода (100) по направлению вниз существенно более легким способом.

Пример

35 Собирают два диафрагменных электролизера промышленного размера, в которые могут быть загружены по 300 г/л рассола хлорида натрия и которые могут работать при плотности электрического тока, составляющей $2,5 \text{ кА/м}^2$. Электролизеры состоят из корпуса катода, включающего пальцы, изготовленные из перфорированных листов
40 из углеродистой стали, на которые осаждают пористую полимерную диафрагму, содержащую частицы оксида циркония. Один из электролизеров оборудован внутренними пластинами, снабженными сферическими выпуклостями в виде колпачков, согласно описанию, приведенному в WO 2004/007803, в то время как
45 другой электролизер оборудован двумя распределяющими элементами согласно варианту осуществления настоящего изобретения, проиллюстрированному на прилагаемых чертежах; каждую пластину получают соединяя пластину из углеродистой стали, снабженную сферическими выпуклостями в виде колпачков, с
50 медной опорой. Оба компонента распределяющих элементов имеют толщину, равную 6 миллиметров.

Через несколько недель работы, которые, как считается, необходимы для стабилизации различных компонентов, таких как диафрагмы, были определены напряжения элементов, эффективность фарадических токов с точки зрения получения

каустической соды и содержания кислорода в получаемом хлоре и получены следующие результаты:

- электролизер, описанный в WO 2004/007803: среднее напряжение - 3,3 В, эффективность фарадических токов - 95%, содержание кислорода в хлоре - 2,2%;

- электролизер по данному изобретению: среднее напряжение - 3,2 В, эффективность фарадических токов - 97%, содержание кислорода в хлоре - 2,0%.

Предполагается, что приведенное выше описание не ограничивает настоящее изобретение, варианты использования которого могут быть различными без нарушения его объема, степень которого однозначно определена прилагаемой формулой изобретения.

Предполагается, что в приведенном описании и формуле изобретения данной заявки термин “включать” и его варианты, такие как “включающий” и “включает”, не исключают присутствия других элементов или добавлений.

Единственной целью упоминания в данном описании различных документов, актов, материалов, устройств, изделий и т.п. является создание контекста настоящего изобретения. Не предполагается, что какой-либо или все упомянутые объекты являются частью известного уровня техники или общеизвестны в области, относящейся к настоящему изобретению до даты приоритета каждого пункта данной заявки.

Формула изобретения

1. Катод для электролизера, имеющий внутреннее пространство, ограниченное перфорированной проводящей поверхностью, включающей две основные стороны, подходящие для нанесения на них химически инертной пористой диафрагмы, при этом упомянутое внутреннее пространство содержит, по меньшей мере, верхний элемент и нижний элемент для распределения жидкостей и электрического тока, каждый из упомянутых распределяющих элементов включает пластину из первого электропроводящего материала, на обеих сторонах которой имеется множество выпуклостей, находящихся в электрическом контакте с обеими упомянутыми основными сторонами упомянутой электропроводящей поверхности, и одну опору из второго электропроводящего материала, при этом опора верхнего элемента расположена в нижней части с возможностью электрического контакта с одной основной стороной упомянутой электропроводящей поверхности, опора нижнего элемента расположена в верхней части с возможностью электрического контакта с противоположной основной стороной упомянутой электропроводящей поверхности и снабжена множеством выступов, ограничивающих желобки для прохождения жидкостей, при этом опоры верхнего и нижнего элементов обращены одна к другой, по меньшей мере, частично.

2. Катод по п.1, в котором опора верхнего элемента снабжена множеством выступов, ограничивающих желобки для прохождения жидкостей.

3. Катод по п.1 или 2, в котором продольный край опор верхнего и нижнего распределяющих элементов имеет тупой профиль.

4. Катод по п.1 или 2, в котором, по меньшей мере, опора нижнего элемента прикреплена к упомянутой пластине, снабженной выпуклостями, рядом сварных швов, сделанных в соответствии с отверстиями, предназначенными для прохождения жидкостей.

5. Катод по п.1 или 2, в котором первый электропроводящий материал выбран из железа, никеля и их сплавов, а второй электропроводящий материал представляет

собой медь.

6. Катод по п.1 или 2, в котором выпуклости имеют вид сферических, эллиптических, цилиндрических, призматических или пирамидальных колпачков.

5 7. Катод по п.1 или 2, в котором выпуклости состоят из основных удлиненных выступов, короткая сторона которых открыта для прохождения жидкостей и поверхность которых снабжена рядом меньших выступов.

8. Электролизер для получения хлора и щелочи, включающий, по меньшей мере, один катод по любому из предыдущих пунктов,

10 9. Способ электролиза хлора и щелочи, включающий подачу раствора хлоридов щелочи в анодное отделение электролизера по п.8, использование электрического тока и выведение потока газообразного водорода и раствора каустического продукта и отработанного хлорида щелочи, образовавшегося во внутреннем пространстве упомянутого, по меньшей мере, одного катода.

15 10. Способ по п.9, в котором поток газообразного водорода имеет возможность свободного перемещения вверх во внутреннем пространстве множества катодных пальцев, а раствор каустического продукта и отработанный хлорид щелочи подвергаются конвективному движению во внутреннем пространстве упомянутого, по меньшей мере, одного катода, имеющего направленную вниз деталь внутри
20 желобков опоры нижнего элемента.

25

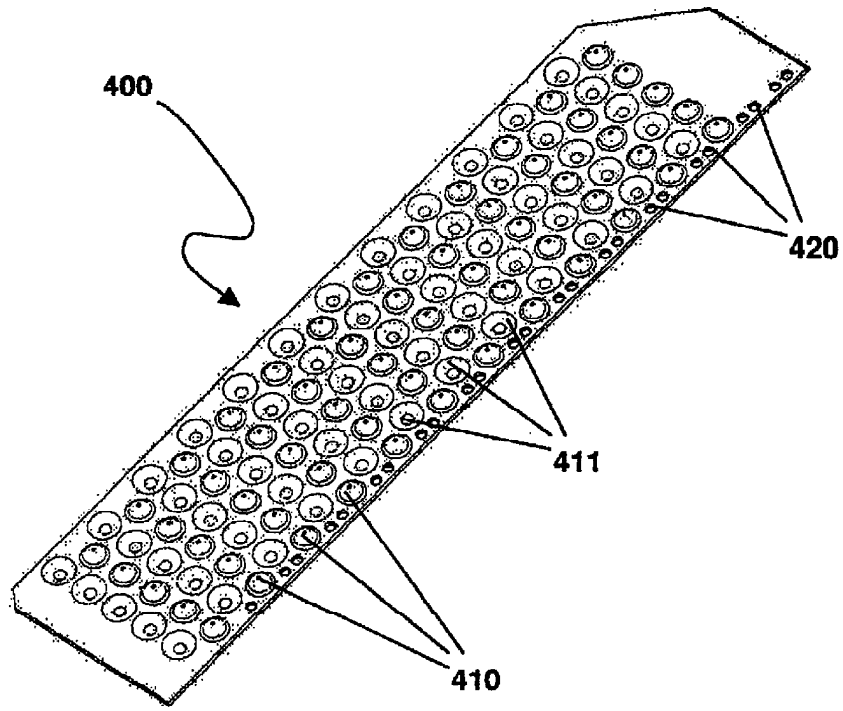
30

35

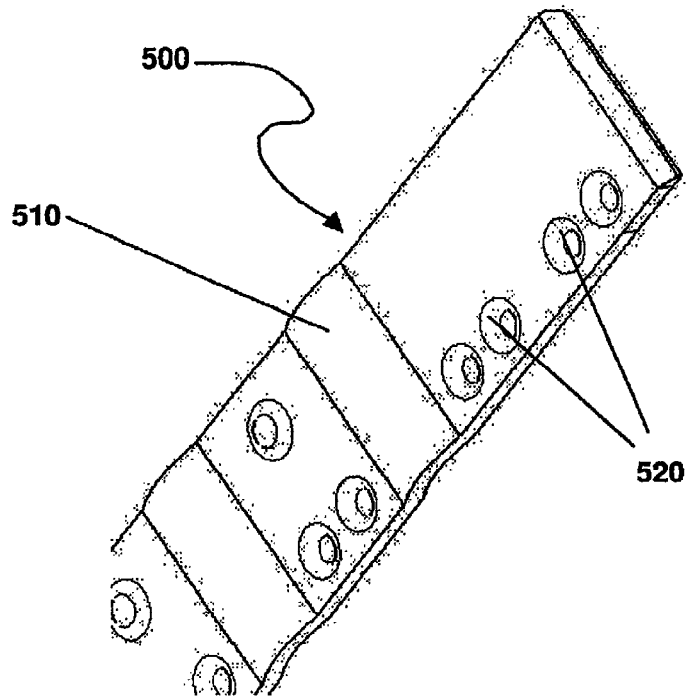
40

45

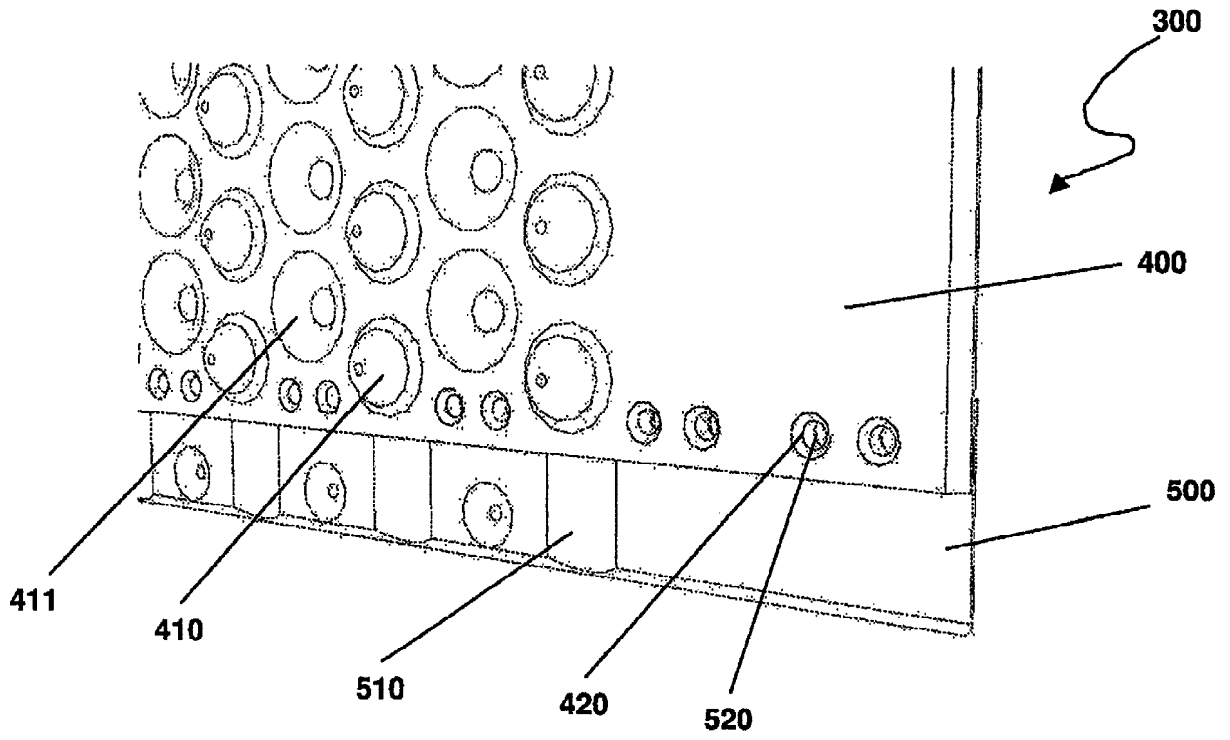
50



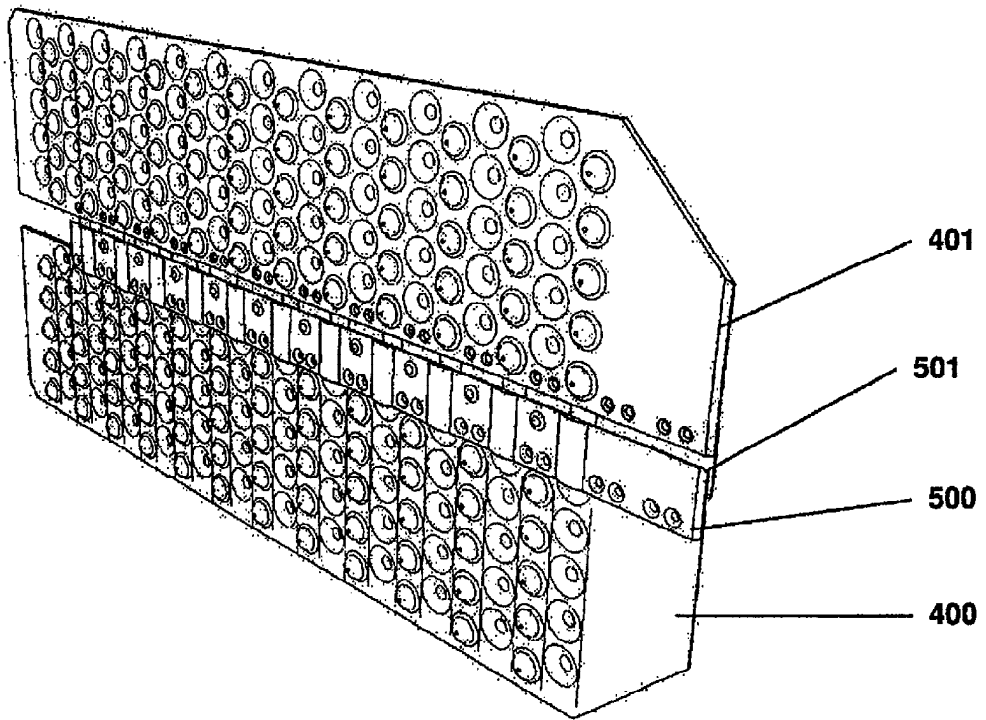
ФИГ. 2



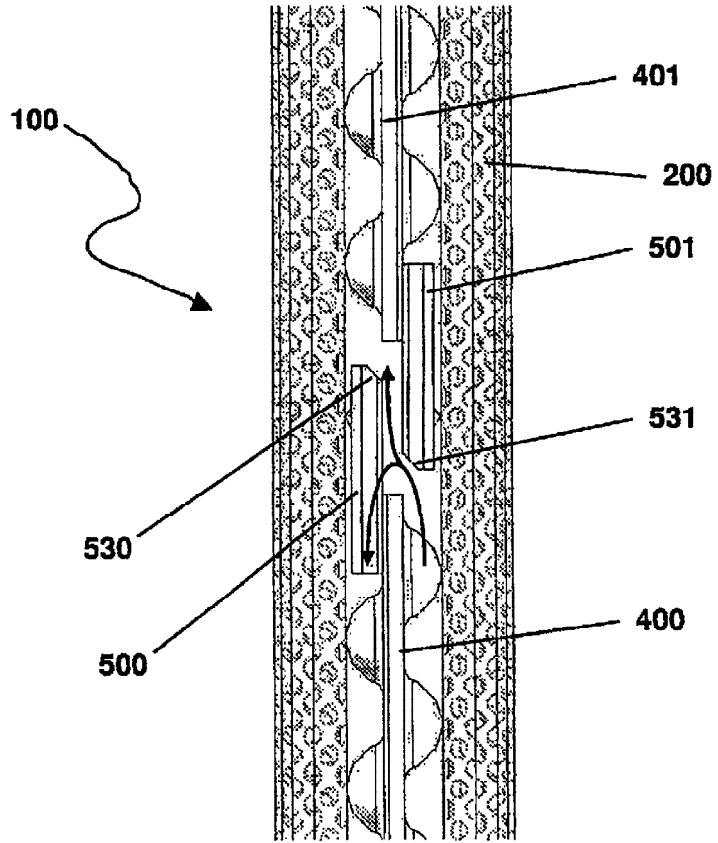
ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5



ФИГ. 6