



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **360445**

(51) Int.Cl.  
**C25B 1/26 (2006.01)**  
**C25B 13/04 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **02.06.2003**

(54)

**Elektrolizer do wytwarzania chloru**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**13.12.2004 BUP 25/04**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.04.2009 WUP 04/09**

(73) Uprawniony z patentu:

**CELTECH Spółka z o.o.,Poznań,PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Andrzej Gardela,Kraków,PL**

**Marek Walczak,Kościan,PL**

**Ginter Nawrat,Katowice,PL**

(57) 1. Elektrolizer do wytwarzania chloru składający się z ram katodowych zewnętrznych i wewnętrznych oraz ram anodowych, a także mający zespół katod i anod, **znamienny tym**, że ramy katodowe zewnętrzne (1), ramy katodowe wewnętrzne (2) oraz ramy anodowe (3) rozdzielone są wymiennymi diafragmami zespolonymi (6).

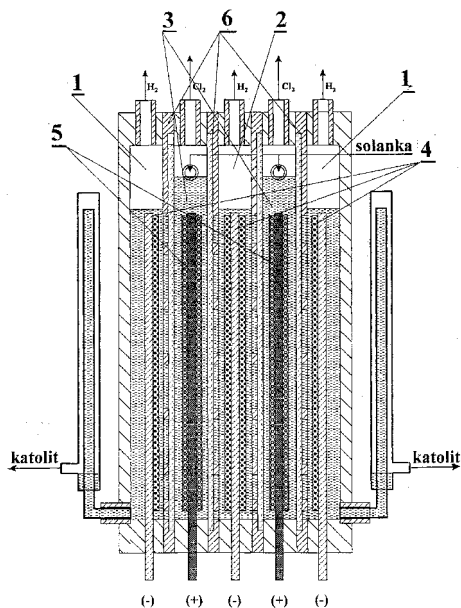


Fig.1

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest elektrolizer do wytwarzania chloru stosowany do produkcji przemysłowej chloru.

Znany jest proces elektrolitycznej produkcji chloru, wodoru i wodorotlenków metali alkalicznych metodą przeponową, gdzie stosowane są diafragmy filtracyjne wykonane z azbestu, azbestu modyfikowanego politetrafluoroetylenem lub polimerowo-ceramiczne. Stosowanie ich w elektrolizerach przemysłowych wiąże się z wieloma uciążliwościami. Z uwagi na skomplikowane kształty zespołów katodowych diafragmy te wykonuje się metodą próżniowego osadzania tworzywa diafragmowego na siatce katodowej z zawiesiny rozdrobnionego tworzywa, to jest z azbestu, azbestu z dodatkiem modyfikatora w postaci włókien lub cząsteczek włókniny polimerowej z dodatkiem dwutlenku cyrkonu w alkalizowanej solance względnie w katolicy. W zawieszynie tej zanurza się zespół katodowy, wewnątrz którego obniża się ciśnienie. Powoduje to osadzanie się na siatce katodowej warstwy filtracyjnej, zwykle grubości 2,2-2,4 mm. Po uzyskaniu pożądanej wielkości spadku ciśnienia na diafragmie, będącej oznaką osiągnięcia wymaganej gęstości powierzchniowej, zestaw katodowy wydobywa się z zawiesiny, ręcznie usuwa tzw. „mostki” i większe nierówności, a następnie suszy zestaw katodowy, cały czas utrzymując obniżone ciśnienie wewnątrz zespołu. W przypadku diafragm azbestowych modyfikowanych oraz polimerowo-ceramicznych dodatkowo zachodzi konieczność długotrwałego suszenia zespołu katodowego z nałożoną diafragmą, a następnie jego wygrzewania w piecu w temperaturze mięknięcia polimeru tj. ok. 350 stopni C, celem wzmocnienia struktury diafragmy przez związanie sąsiadujących ze sobą włókien wskutek punkowego ich nadtopienia. Żywotność stosowanych aktualnie w elektrolizerach materiałów elektrodowych jest stosunkowo krótka co powoduje wielokrotne zmniejszenie międzyremontowego okresu pracy elektrolizera w odniesieniu do żywotności materiałów elektrodowych. Wymiana diafragmy w elektrolizerze jest procesem dość złożonym i pracochłonnym. Wiąże się to z koniecznością wyłączenia elektrolizera z pracy, zdjęcia zużytej powłoki, czyszczenia mechanicznego siatki katodowej, jej trawienia i odtłuszczenia, a następnie nakładania i kondycjonowania nowej powłoki. Poważną wadą diafragm azbestowych jest to, że w warunkach panujących w elektrolizerze silnie pęcznieją wypełniając przestrzeń międzyelektrodową. Powoduje to pogorszenie warunków wymiany masy, dalszą erozję diafragmy przez gaz wydzielający się na anodach oraz niejednokrotne stykanie się jej z anodami, co często prowadzi do obejmowania powierzchni czynnej anod obszarem alkalicznym. Konsekwencją tego może być niszczenie powłok aktywnych anod stałowy-miarowych. Pęcznienie diafragm azbestowych stanowi czynnik uniemożliwiający zmniejszenie odległości międzyelektrodowej - korzystnej ze względów energetycznych. Mimo stosowania modyfikatorów nie udaje się utrzymać stałej charakterystyki diafragm azbestowych. Powodem tego jest znaczna destrukcja azbestu w obszarze kwaśnym diafragmy. Istotną wadą diafragm osadzanych próżniowo na zespole katodowym jest stosunkowo mała jednorodność struktury, wynikająca zarówno z własności fizykochemicznych samego azbestu jak i technologii nakładania. W efekcie tego w zespole katodowym, po wydobywaniu go z zawiesiny z rozdrobnionym tworzywem diafragmowym, pojawiają się tzw. „mostki”. Miejsca te poprawia doświadczony pracownik gładząc powierzchnię diafragmy przy pomocy długiego płaskownika wykonanego z tworzywa. W ten sposób trudno jest uzyskać diafragmę o jednolitej grubości oraz średnicy i długości porów, która warunkuje równomierną liniową prędkość przepływu elektrolitu z komory anodowej do katodowej zapobiegającą przedostawaniu się jonów wodorotlenowych do komory katodowej. W warunkach elektrolizy diafragmowej duże znaczenie ma udział reakcji międzyelektrodowych, generowanych wzrostem pH anolitu wskutek braku lokalnego przepływu elektrolitu przez diafragmę, który działałby hamująco na dyfuzję jonów wodorotlenowych z komory katodowej do anodowej. Są to reakcje powstawania i konwersji tlenowych związków chloru, które w rezultacie - tak jak proces anodowego rozładowania jonów wodorotlenowych - prowadzą do obniżenia wydajności prądowej, wzrostu stężenia tlenu w gazie anodowym i chloranów w ługosolance. Diafragmy osadzone metodą próżniową, a szczególnie azbestową, charakteryzuje niska wytrzymałość mechaniczna, co w wielu przypadkach prowadzi do miejscowego jej uszkodzenia i odsłonięcia katody, konsekwencją czego jest pogorszenie wskaźników techniczno-ekonomicznych oraz obniżenie jakości produktów - pojawienie się wodoru w gazie anodowym, chloranów w katolicy oraz miejscowa korozja siatki katodowej. W przypadku stężeń wodoru w chlorze wynoszącym powyżej 1,5% obj. istnieje niebezpieczeństwo wybuchu w elektrolizerze lub w kolektorze chlorowym. W obszarze alkalicznym diafragmy zachodzi proces wytrącania i osadzania wodorotlenków wapnia i magnezu, co jest główną przyczyną stopniowego zmniejszania się jej przepuszczalności hydrodynamicznej. Utrudnia to prowadzenie

procesu przy założonym przepływie solanki, a w końcowym stadium całkowicie ogranicza przepływ elektrolitu uniemożliwiając prowadzenie procesu elektrolizy. Diafragma w elektrolizerze przeponowym zespolona jest z siatką katodową, która przy zachowaniu wymaganej różnicy ciśnienia hydrostatycznego pomiędzy komorami anodową i katodową nadaje jej wymaganą sztywność oraz wytrzymałość mechaniczną. Gwałtowne zmniejszenie ciśnienia hydrostatycznego w komorze anodowej niezrównoważone jego odpowiednim spadkiem w komorze katodowej może spowodować tzw. odklejenie (odwarstwienie) się diafragmy od siatki katodowej. Między innymi z tego powodu elektrolizery wyposażone w przepony nakładane próżniowo nie nadają się do regeneracji diafragm, gdyż wymagałoby to wcześniejszego opróżnienia ich z elektrolitu, a następnie zalania ich kwaśnym roztworem w celu rozpuszczenia wytrąconych na i wewnątrz diafragmy osadów wodorotlenków wapnia i magnezu. Zasadniczym problemem dotyczącym wszystkich rodzajów diafragm nakładanych próżniowo jest usuwanie ich, po okresie eksploatacji, z siatek katodowych, a następnie składowanie i utylizacja. W sposób szczególny dotyczy to azbestu, który uznany został za czynnik o działaniu silnie rakotwórczym. Technologia nakładania zarówno azbestu jak i azbestu modyfikowanego politetrafluoroetylenem wymaga, aby zespół katodowy elektrolizera każdorazowo przed nakładaniem nowej diafragmy poddawany był procesom: czyszczenia mechanicznego, odtłuszczenia oraz usuwania warstwy tlenkowej w czasie trawienia w stężonym roztworze kwasu solnego lub siarkowego. Wyżej opisane procesy oraz korozja spowodowana lokalnym uszkodzeniem diafragmy i odsłonięciem siatki są przyczyną przyspieszonego zużycia katody. Wymienione operacje technologiczne, skomplikowane kształty oraz konieczność spawania siatki katodowej z korpusem elektrolizera uniemożliwiają także aktywowanie katody powłokami obniżającymi nadpotencjał wydzielania wodoru, wskutek czego ogranicza się możliwości obniżenia napięcia zaciskowego elektrolizera oraz jednostkowego zużycia energii elektrycznej.

Celem wynalazku jest uniknięcie wyżej wymienionych niedogodności poprzez opracowanie elektrolizera, którego konstrukcja umożliwiałaby stosowanie wymiennych diafragm zespolonych zapewniających długi międzyremontowy i bezawaryjny okres jego pracy.

Istota wynalazku polega na tym, że ramy katodowe zewnętrzne, ramy katodowe wewnętrzne oraz ramy anodowe rozdzielone są wymiennymi diafragmai zespolonymi. Każda diafragma zespolona korzystnie składa się z dwóch części, to jest z ramki dystansowej i z przymocowanej do niej diafragmy, a ramka dystansowa wyposażona jest w perforację w postaci otworów.

Jedną z zalet opracowanej konstrukcji są nieskomplikowane kształty komór katodowej i anodowej (układ prasy filtracyjnej), co pozwala na stosowanie w charakterze diafragm wielu gotowych materiałów mających zastosowanie w innych procesach np. filtracja mokra, próżniowa, pulsacyjna itp. Rolę diafragm z dużym powodzeniem pełnić mogą włókniny techniczne o odpowiednio dobranej strukturze i parametrach fizyko-chemicznych. Cechami wyróżniającymi je w odniesieniu do klasycznych diafragm osadzanych próżniowo są między innymi: duża wytrzymałość mechaniczna, wysoka jednorodność struktury, stabilność charakterystyki, elastyczność - możliwość nadawania odpowiednich kształtów oraz łatwość montażu i demontażu. Niewielka grubość oraz stabilność wymiarów w czasie elektrolizy pozwalają na zmniejszenie odstępów pomiędzy różnoimiennymi elektrodami, co wpływa korzystnie na poprawę wskaźników techniczno - ekonomicznych procesu elektrolizy. Diafragmy zespolone umieszczone są w elektrolizerze w taki sposób, że skutecznie rozdzielają przestrzenie anodowe i katodowe.

Elektrolizer według wynalazku charakteryzuje się równomiernym przepływem elektrolitu z komory anodowej do katodowej, co spowodowane jest wysoką jednorodnością struktury materiału diafragmowego. Konsekwencją tego zjawiska jest równomierny rozkład gęstości prądu na elektrodach oraz wysoka jakość zarówno katolitu jak i gazowych produktów elektrodowych. Konstrukcja elektrolizera umożliwia stosowanie wymiennych katod o obniżonym nadpotencjale wydzielania wodoru, co ma znaczący wpływ na poprawę wskaźników techniczno - ekonomicznych procesu elektrolizy.

Elektrolizer według wynalazku można dostosować do pożądanej zdolności wytwórczej chloru poprzez zestawienie odpowiedniej ilości ram katodowych i anodowych rozdzielonych między sobą wymiennymi diafragma-mi zespolonymi.

Elektrolizer według wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania na rysunku, gdzie fig. 1 przedstawia przekrój poprzeczny elektrolizera, fig. 2 - widok z boku diafragmy zespolonej, a fig. 3 - przekrój pionowy diafragmy zespolonej.

Elektrolizer składa się z ram katodowych zewnętrznych 1, ramy katodowej wewnętrznej 2, ram anodowych 3, zespołu katod 4 i anod 5 oraz usytuowanych między nimi diafragm zespolonych 6. Ramy katodowe 1 i 2 i anodowe 3 wykonane są z tworzywa sztucznego odpornego na warunki chemiczne i temperaturowe procesu elektrolizy wodnych roztworów chlorków alkalicznych.

Diafragmy zespolone 6 składają się z dwóch części, to jest z ramki dystansowej 7 wykonanej z tworzywa sztucznego oraz z przymocowanej do niej diafragmy 8. Ramka dystansowa 7 wyposażona jest w perforację 9 w postaci otworów.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Elektrolizer do wytwarzania chloru składający się z ram katodowych zewnętrznych i wewnętrznych oraz ram anodowych, a także mający zespół katod i anod, **znamienny tym**, że ramy katodowe zewnętrzne (1), ramy katodowe wewnętrzne (2) oraz ramy anodowe (3) rozdzielone są wymiennymi diafragmami zespolonymi (6).

2. Elektrolizer według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każda diafragma zespolona (6) składa się z dwóch części, to jest ramki dystansowej (7) i z przymocowanej do niej diafragmy (8), przy czym ramka dystansowa (7) wyposażona jest w perforację (9) w postaci otworów.

Rysunki

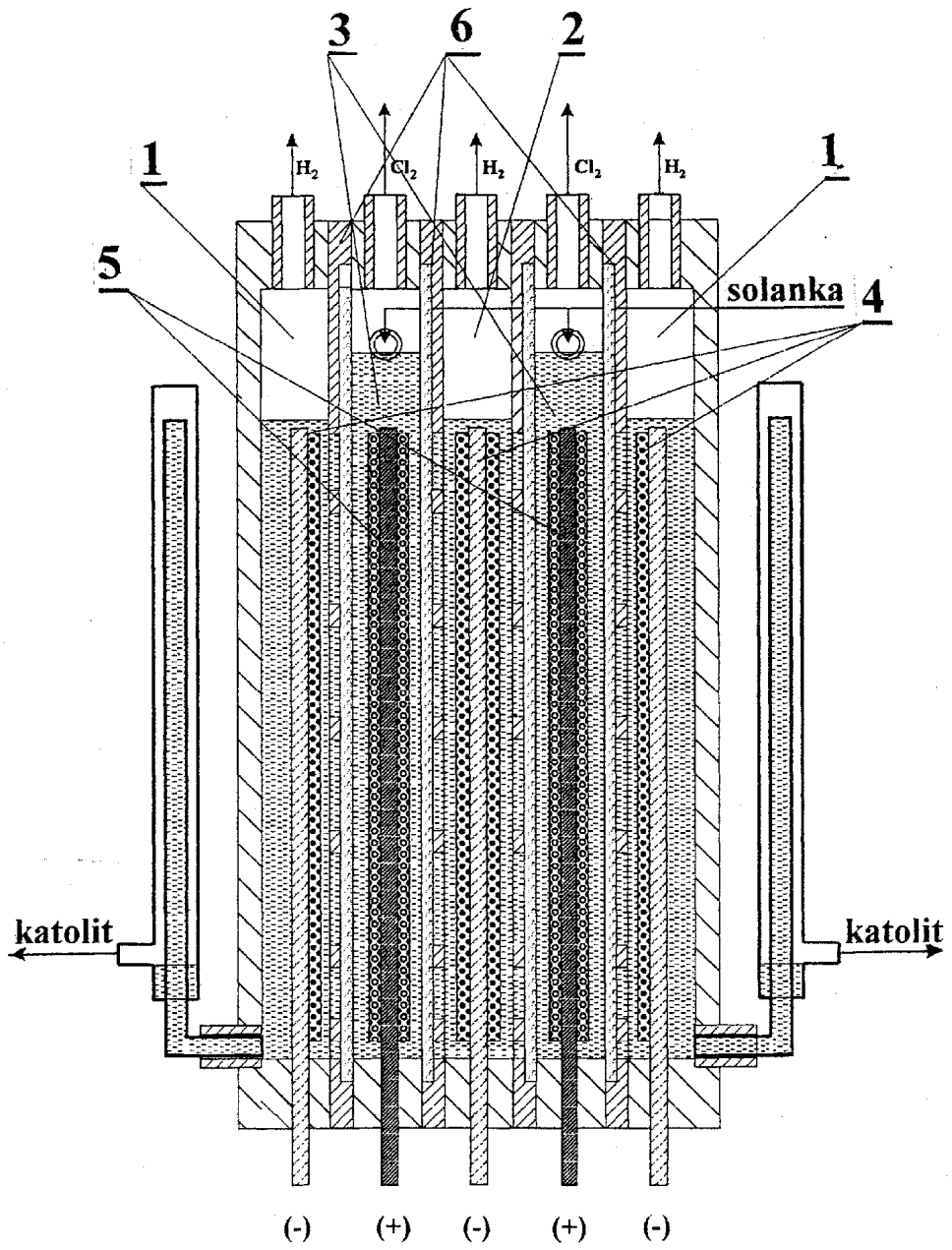
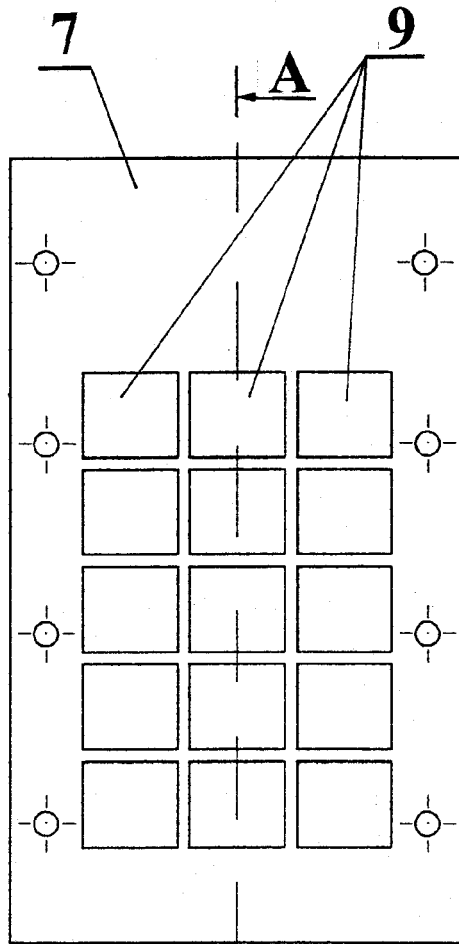
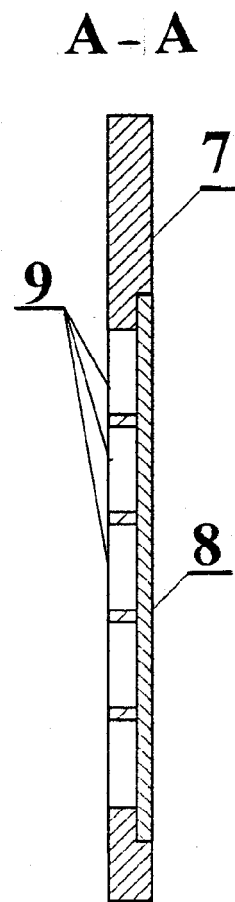


Fig.1



A

**Fig. 2**



**Fig. 3**