

426103



memoria descriptiva

Ent. 2:	C25B
---------	------

CLASE DE REGISTRO	Patente de Invención, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	C. Conradty. - sociedad alemana-
RESIDENCIA Y DOMICILIO	8505 RÜthenbach (ALEMANIA).
<input type="checkbox"/> OBJETO	" Mejoras en la construcción de ánodos de titanio revestidos para células de amalgama de carga elevada."
Inventores	1.- Konrad KOZIOL 2.- Karl-Heinz SIEBERER. y (Todos de nacionalidad alemana). 3.- Baptist ZENK,
Prioridad:	Solicitud Pte. Alemana P 23 23 497.1 del 10-5-73.



1 El objeto del invento es un ánodo de titania re-
vestido para células de amalgama de carga elevada, especial-
mente para la utilización en densidades de corriente anódica-
cas D_A mayores que 10 kA/m^2 .

5 Los grandes volúmenes de gas de cloro desarrolla-
dos en las células de electrolito de cloro-álcali, cargadas
de modo elevado con corriente en el ánodo, por razones de la
técnica de la energía, tienen que alejarse lo más rápidamen-
te posible de la zona de los electrodos. Una permanencia de
10 las burbujas de gas de cloro en las zonas de los electrodos,
como es conocido, ocasiona una subida sensible de tensión de
la célula y un descenso del rendimiento de corriente. Este
fenómeno, dado a conocer bajo el término colectivo de "efec-
to de burbuja de gas", en los últimos años condujo a modifi-
15 caciones de construcción en los ánodos de grafito. Así, por
ejemplo, las placas de ánodo, dispuestas horizontalmente, se
proveyeron de numerosas hendiduras y agujeros de evacuación
de gas, lo que, hasta densidades de corriente $D_A = 10 \text{ kA/m}^2$
también ha traído efectivamente el éxito deseado. Se opone
20 a un ulterior incremento de la densidad de corriente, sin -
embargo, paulatinamente el ánodo de grafito, semejante a la
cerámica, de construcción clásica. En densidades de corrien-
te muy altas, D_A mayor que 10 kA/m^2 , efectivamente se hace
difícil eliminar con suficiente rapidez el gas de cloro de-
25 sarrollado desde la cara inferior de la placa de ánodo ho-
rizontal, provista por sí misma abundantemente de hendidu-
ras y de muchos agujeros de salida de gas. Una sobretensión
más alta en el grafito y mayores pérdidas de tensión en el
electrolito enriquecido con las burbujas de cloro, son las
30 consecuencia. Además, aumentan con el número de las hendi-



1 duras y de agujeros de evacuación de gas, la resistencia in-
terna, la pérdida de grafito y la sensibilidad de transporte
de los ánodos. Se trata de eliminar esta limitación por el -
empleo del ánodo de grafito descrito en la memoria publicada
5 de la patente alemana nº 2.029.640. Se trata aquí de un áno-
do, que se compone de una serie de placas de grafito vertica-
les, delgadas y en que las placas de grafito, a las distan-
cias adaptadas a la respectiva densidad de corriente, están
colocadas transversalmente a la dirección del flujo del cá-
10 todo de mercurio, correspondiendo en su longitud a la anchu-
ra del cátodo, estando hendidas en su cara inferior a modo
de peine y llevando en su cara superior manguitos de contacto
hundidos, de material anódicamente estable y con interposi-
ción de fuelles a modo de cubetas de elastómero, resistente
15 a la corrosión, están unidos, de tal modo con carriles dis-
tribuidores de corriente que, con excepción de las placas de
grafito equipadas con manguitos, todas las partes, que condu-
cen corriente, se excluyen del interior de la célula. Las -
células de Hg equipadas con esta construcción de ánodos, que
20 se hacen funcionar con densidades de corriente D_A de 10 a -
13 kA/m^2 , tienen el valor secundario de tensión (valor-k) -
efectivamente por debajo de $0,11 \frac{\text{V}\cdot\text{m}^2}{\text{kA}}$, lo que parecía ser
imposible anteriormente para células de amalgama, equipadas
con ánodos de electrografito. Por ello ha tratado de alcan-
25 zar el ánodo, descrito en la memoria de publicación alemana
2.029.640, la meta de hacer posible la electrolisis intensi-
ficada de cloro álcali en las modernas células de amalgama
con baja tensión. Un análisis exacto de la imagen de agota-
30 miento de trabajo del mencionado ánodo, sin embargo, al mis-



1 mo tiempo llevó a la conclusión de que permanecían inalcanzables los valores secundarios de tensión k menores de 0,10 no obstante a ulteriores mejoras de los ánodos de grafito. Las placas de grafito que, por las hendiduras de estas placas de un grosor de 40 mm., formaron regletas (dientes) de 5 una anchura de 12,5 mm., a consecuencia de la electrolisis de NaCl, efectuada con densidades de corriente entre 10 y 13 kA/ m², se han apuntado tan fuertemente, que la parte de ánodo, vuelta hacia el cátodo de Hg, ya solamente presentaba pronto todavía dientes prismáticos con una anchura del 10 perfil agudamente labrado, de aproximadamente 10 mm., de una altura de perfil de alrededor de 15 mm. Las zonas de ánodo todavía más alejadas del cátodo, presentaron también huellas desusadamente fuertes de un ataque electroquímico. Esta imagen de desprendimiento por trabajo con un valor $-k$ simultáneamente favorable, sorprende de un modo extraordinario, ya que se asemeja prácticamente a la imagen de desprendimiento por trabajo, definida con la expresión de "dientes de tiburón" de las placas de ánodo de grafito horizontales en el 20 electrolito de NaCl contaminado por arrastre introducido de álcali que, no obstante a fuerte compresión de estos ánodos, siempre ocasiona elevada tensión de célula. De ello tenía que deducirse que el ánodo de elevada carga, según la memoria de la patente alemana publicada 2.029.640, a consecuencia de su mejor evacuación de burbujas de gas de cloro, dispersa mucho mejor la corriente eléctrica que la placa de 25 ánodo clásica, en forma de estampa, dispuesta horizontalmente, provista de hendiduras y agujeros de evacuación de gas. La misma, todavía es fuertemente eficaz en la electrolisis, 30



1 que se hace funcionar con elevadas densidades de corriente hasta grandes alturas, es decir, hasta zonas de superficie, que están alejadas 15 y más mm. de las puntas de las regletas.

5 Debe tomarse plenamente en consideración, este importante descubrimiento en el desarrollo de un ánodo de titanio revestido, mejorado, para células de amalgama de carga elevada, especialmente para la utilización en densidades de corriente anódicas D_A mayores que 10 KA/m^2 .

10 Se conocen ánodos de metal para células de amalgama, cuya parte activa se compone de titanio revestido en forma de chapa perforada o metal estirado. A estos ánodos les falta la altura y gran superficie necesarias para el esparcimiento de la corriente.

15 Además se conocen ánodos metálicos, cuyo revestimiento activo está aplicado sobre una fila paralela, dispuesta horizontalmente de varillas redondas de titanio, que se mantienen reunidas por nervios transversales no revestidos. A tales ánodos de finas varillas redondas de titanio les falta igualmente la altura necesaria para el esparcimiento de la corriente. Los ánodos, fabricados de gruesas varillas redondas, si bien tienen la necesaria altura, sin embargo, la mitad superior de la superficie activada de la varilla, se encuentra en una posición desfavorable frente al cátodo de mercurio; se encuentra en la sombra de la mitad inferior de la varilla. El esparcimiento de corriente hacia la superficie activada de la mitad superior de la varilla, además se
20
25
30
dificulta, respectivamente se impide totalmente, por el fuerte enriquecimiento del electrolito con burbujas de gas



1 de cloro en la zona de estrechamiento de la hendidura entre
las varillas redondas. Ensayos técnicos de electrolisis con
ánodos de metal, cuya parte activa se componía de varillas de
titanio revestidas alrededor, de un diámetro mayor de 5 mm.,
5 han demostrado en el alcance de densidad de corriente D_A de
10 a 15 kA/m^2 , que el proceso de ánodo tiene lugar casi ex-
clusivamente en la superficie de la varilla vuelta hacia el
cátodo de mercurio y que tampoco los aumentos de la distan-
cia entre las varillas redondas no podían mejorar esencial-
10 mente la dispersión de corriente.

Además de ello se conocen ánodos metálicos, cuya
parte activa se compone de delgadas tiras de titanio reves-
tidas que, o bien están dispuestas verticalmente, o en cual-
quier otro ángulo deseado respecto al cátodo. En la memoria
15 de patente belga 645.039 se proponen, por ejemplo, electro-
dos de titanio revestidos con metal de platino, cuya parte
activa está presente en forma de nervios, respectivamente -
placas, que están dispuestas perpendicularmente al cátodo de
mercurio y paralelamente a la dirección de flujo principal de
20 la corriente eléctrica y en cuyas proximidades se encuentran
agujeros respectivamente hendiduras de evacuación de gas. -
El revestimiento de metal de platino se aplica preferente- -
o exclusivamente en las superficies verticales de los -
nervios respectivamente de las placas. Esta medida debe ac-
25 tuar contra el peligro de una avería o daño del sensible reves-
timiento de metal de platino por la amalgama en el caso de un
contacto con el cátodo. Además debe hacer también posible -
el funcionamiento del ánodo a una distancia mayor/^{por} aproxi- -
madamente 1 mm. del cátodo con igual tensión de célula, que
30

1 un ánodo construido de un entretejido, por lo que también
se disminuye el peligro de cortocircuito. Pertenecen a los
inconvenientes decisivos del ánodo propuesto, la reducida altura
5 del revestimiento activo de sólo 2,54 mm. y la pequeña
superficie actual activa en la zona cercana respecto al
contraelectrodo.

Al lado de una gran altura de la parte activa del
ánodo, el ánodo de titanio mejorado debería caracterizarse
por:

10 1.- Una superficie activa extraordinariamente grande
y esto, tanto en la zona cercana, como también en la zona
lejana respecto al electrodo contrario,

2- Disposición predominantemente vertical de la
parte activa del ánodo frente al cátodo de mercurio.

15 3- Suficiente espacio libre entre las partes activas
del ánodo para una desviación sin trastornos de las burbujas
de gas de cloro,

4- Caminos de corriente cortos, pequeña resistencia
interna y distribución uniforme de la corriente,

20 5 - vida prolongada de la construcción y del revestimiento
también con gran sobrecarga de corriente,

6 - buenas propiedades de marcha de emergencia y
nueva posibilidad de utilización también después de eventuales
cortocircuitos,

25 7 - revestimiento y nuevo revestimiento sin problemas,
así como,

8 - falta de complicación y economía del precio.

30 Este problema se resuelve de manera especialmente
ventajosa por el ánodo según el invento, cuya parte activa



1 revestida, medida desde la cara inferior del ánodo, es mayor
de 5 mm. y no más alta que 20 mm. y está constituida de tal
manera que su superficie actual hasta las alturas de 5, $7\frac{1}{2}$,
5 10 y 15 mm., sobrepasa por lo menos por $2,5\ 3\ \frac{1}{3}$ -, 4- y $4\ \frac{3}{4}$ -
veces la superficie proyectada del ánodo y en que por -
lo menos la mitad de la superficie actual está dispuesta per-
pendicularmente a la superficie de base del ánodo.

En lo que sigue, por medio de los dibujos anexos,
se describirán a título de ejemplo algunas formas de ejecución
10 del ánodo según el invento.

La fig. 1, muestra un ánodo, cuya parte activa 1
se compone de cintas de titanio revestidas, dispuestas ver-
ticalmente, con un grueso de 1 mm. y 20 mm. de altura. La
distancia entre las cintas de titanio revestidas importa 2 mm.
15 Las cintas están unidas entre sí en su cara superior por al-
gunas posturas de soldadura 2, que transcurren transversal-
mente. Un travesaño 3 soldado encima, cuida de la distribu-
ción de la corriente, consistiendo el travesaño 3 en titanio
no revestido, que está provisto del tubo protector de titanio
20 4 del conductor de suministro de corriente.

De esta construcción resultan las siguientes rela-
ciones entre la superficie actual y la superficie de ánodo -
proyectada:

25 Altura 5 mm. $3,67 : 1$, altura $7\frac{1}{2}$ mm. $5,33 : 1$, al-
tura 10 mm. $7 : 1$, altura 15 mm. $10,33 : 1$ y altura 20 mm.
 $14 : 1$. Más de 95% de la superficie activa actual está dis-
puesto aquí perpendicularmente a la superficie de base del
ánodo.

30 La fig. 2 representa un ánodo con una superficie

1

5

10

15

20

25

30

proyectada de 400 x 400 mm. cuya parte activa 1 se compone de chapa de titanio hendida y revestida, de 12 mm. de grosor. La anchura de las hendiduras y de las regletas importa 2,5 mm. La zona central no escotada de la parte activa, que sirve al mismo tiempo de distribución de corriente, tiene una anchura de 60 mm. y en su cara inferior está provista de canales de 2,5 mm. de altura y 2,5 mm. de profundidad. En su centro está el contacto de tornillo para los conductores de suministro de corriente de cobre, del que solamente es visible la vaina 4 protectora de titanio.

La proporción entre la superficie actual y la superficie de ánodo proyectada, importa aquí 5,13 : 1 y aproximadamente 80% de la superficie activa actual está dispuesto perpendicularmente a la superficie de base del ánodo.

La fig.3 muestra un ánodo, cuya parte activa 1, análogamente a la fig. 1, se compone de cintas de titanio - dispuestas verticalmente, con una distancia de luz de 2 mm. Las cintas de titanio de 7,5 mm. de altura y 2 mm. de grosor están unidas por soldadura a nervios de sujeción, que en parte, por medio de las varillas de titanio 9 de mayor sección transversal, están unidas con la borna de contacto en el centro del ánodo. Esta distribución de corriente en forma de estrella garantiza una sollicitación uniforme de la superficie del ánodo. De este ánodo resulta una proporción - entre la superficie activa actual y la superficie de ánodo proyectada de 4,75 : 1.

El ánodo de titanio ilustrado en la fig. 4, consistente en cintas de titanio de 20 mm. de altura y 8,5 mm. de grosor, dispuestas a una distancia de 2,5 mm., presentan una borna central de titanio 7, con carril distribuidor de



N.º 8

- 9 -

1 corriente 8, de cobre chapado con titanio, al que están sol-
dadas las cintas. Por razones de seguridad, la relación de
altura entre el carril distribuidor de corriente y la altura
de la cinta de titanio, importa 0,75 : 1.

5 La fig. 5 muestra una sección del ánodo según la
fig. 4, en que se ilustra la forma de poner en contacto la
varilla 5 de suministro de corriente, de cobre, por medio de
una parte roscada de titanio 6 cerrada con brida y tubo 4 -
10 protector de titanio, con la borna de titanio dental 7 del
ánodo, en detalle. Las partes 6 y 7 llevan una rosca con gran
ángulo de flanco según la memoria de la patente alemana - -
1.237.482. Gracias a esta construcción, la parte activa del
ánodo, por simple destornillado desde el conductor de sumi-
15 nistro de corriente, puede volverse respecto al cátodo. Esto
es de especial ventaja en el caso de daños por cortocircuito
que se manifiesten en la cara inferior del ánodo, así como
también después de prolongado tiempo de funcionamiento del
ánodo, en cuyo transcurso se ha gastado más fuertemente o
20 ha llegado a desgastarse el revestimiento activo en las zo-
nas, situadas más próximas al cátodo.

El revestimiento activo, en tales casos menos so-
licitado, respectivamente menos consumido, gracias al ale-
jamiento del cátodo, de las zonas superiores, después de vol-
25 ver el ánodo, todavía puede llevar el proceso anódico duran-
te tiempo prolongado, mientras que en el caso de ánodos de
construcción convencional, entonces, enseguida tiene que -
realizarse un nuevo revestimiento.

30 Por razón de sus características, el ánodo, según
el invento, ofrece por primera vez la posibilidad de un muy

5
- 8 MAY 1974

- 10 -

1 amplio aprovechamiento de la dispersión de corriente y dis-
minución de la densidad de corriente anódica, de lo que resul-
ta una correspondiente disminución de la tensión de la célu-
la.

5 La fig. 6 muestra las tensiones celulares en de-
pendencia de la densidad anódica de corriente D_A para tres
tipos de ánodo de titanio activada con iguales sustancias -
del tipo $Me(I)$ aprox. $0,5 PT_3O_4$, en que la curva designada -
con I se obtuvo con ánodos de titanio de cintas de 1 mm. de
10 grosor y 10 mm. de altura, con hendidura de 3 mm. de ancho
entre las cintas y una altura de revestimiento de 2 mm. y
las curvas designadas con II y III se obtuvieron con ánodos
de titanio de cintas de 1 mm. de grosor y 15 mm. de altura
con igual hendidura y una altura de revestimiento de 5, res-
15 pectivamente 10 mm. La distancia entre ánodo y cátodo de -
mercurio, importó en ello 3 mm.

La fig. 7 muestra que la dependencia de la ten-
sión de célula respecto a la densidad de corriente anódica
puede mejorarse sencillamente por aumento de la superficie
20 actual activa en la zona cercana y lejana del cátodo. La
curva II corresponde aquí a ánodos, cuya parte activa se -
compone de cintas de titanio de 2 mm. de grosor y 12 mm. de
altura, totalmente revestida con hendidura de 2 mm. de an-
cho entre las cintas, mientras que en el caso de la curva
25 I se trata del mismo tipo de ánodo de la fig. 6, con reves-
timiento de 10 mm. de altura. En las figuras 6 y 7 signifi-
ca T la tensión de célula.

La reducción de la densidad de corriente ocasio-
na además una correspondiente elevación de la duración de
30



- 8

1 vida del reestimiento activo del ánodo. La gran altura de
 la parte electroquímicamente activa del ánodo. La gran al-
 tura de la parte electroquímicamente activa del ánodo con -
 superficie de base de ánodo relativamente pequeña y con la
 5 disposición predominantemente vertical de la superficie ac-
 tiva actual, garantizan buenas propiedades de marcha de emer-
 gencia, también en el caso de eventuales cortocircuitos, y
 una rápida evacuación de burbujas de gas de cloro. La gran
 altura permite finalmente el alojamiento de la distribución
 10 de corriente dentro de la parte activa del ánodo, por lo -
 que el ánodo puede encontrar utilización por ambos lados de
 una manera muy sencilla. El ánodo, según el invento, cumple
 por ello todas las exigencias de un funcionamiento de carga
 elevada seguro y económico.

15

N O T A



20 La presente patente de invención consta de las
 siguientes reivindicaciones:

- 1.- Mejoras en la construcción de ánodos de tita-
 nio revestidos para células de amalgama de carga elevada,
 especialmente para la utilización en densidades anódicas -
 de corriente D_A mayores que 10 kA/m^2 , caracterizadas porque
 25 la parte revestida activa del ánodo de titanio; medida des-
 de la parte inferior del ánodo, es más alta que 5 mm. y no
 más alta que 20 mm. y está constituida de tal modo que su
 superficie actual hasta las alturas de 5, $7\frac{1}{2}$, 10 y 15 mm.,
 sobrepasa por $2\frac{1}{2}$, $3\frac{1}{3}$, 4- y $4\frac{3}{4}$ - veces la superficie

30



8M



1 de ánodo proyectada y en que por lo menos la mitad de la super-
ficie actual está dispuesta perpendicularmente a la superfi-
cie de base del ánodo.

5 2.- Mejoras, según la reivindicación 1, caracteri-
zada porque la distribución de corriente se encuentra dentro
de la parte activa revestida, y el contacto para el conduc-
tor de suministro de corriente está constituido de tal mane-
ra que el ánodo por inversión es utilizable por ambos lados.

10 3.- Mejoras en la construcción de ánodos de titanio
revestidos para células de amalgama de carga elevada.

Según se describe y reivindica en la adjunta memo-
ria descriptiva y se ilustra en los planos anexos, constando
la memoria de doce hojas foliadas y escritas a máquina por -
una sola de sus caras.

15 Madrid,

- 8 MAY 1974

CARLOS ROEB
P. P.

20

Fdo.: Francisco del Peze

25

30

-8



Fig. 1

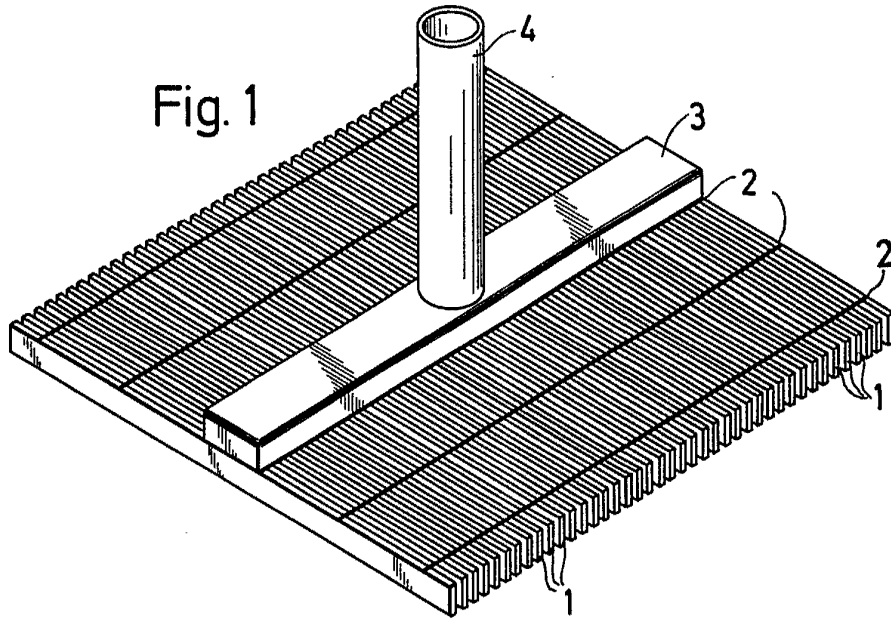
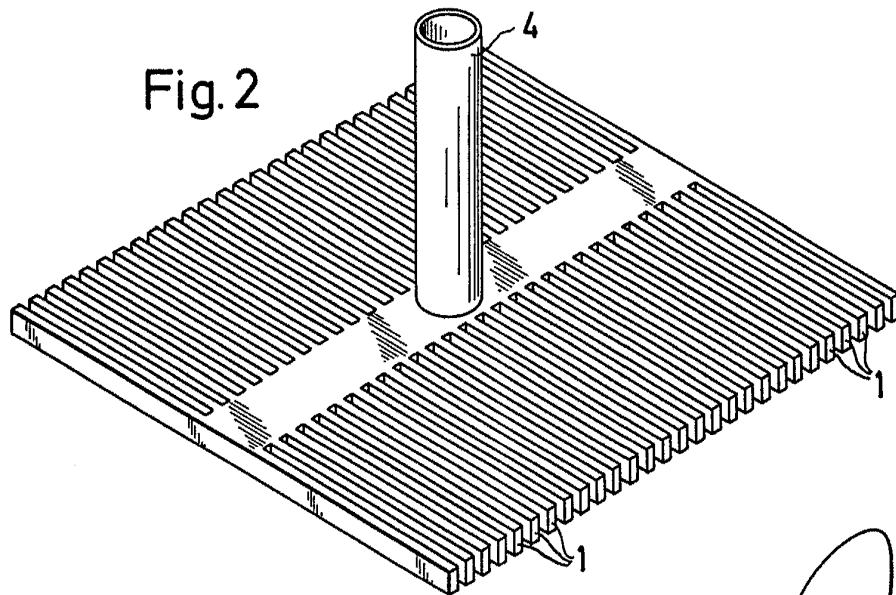


Fig. 2



ESCALA VARIABLE
CARLOS ROEB
P. P.

Edo.: Francisco del Pozo



FIG. 3

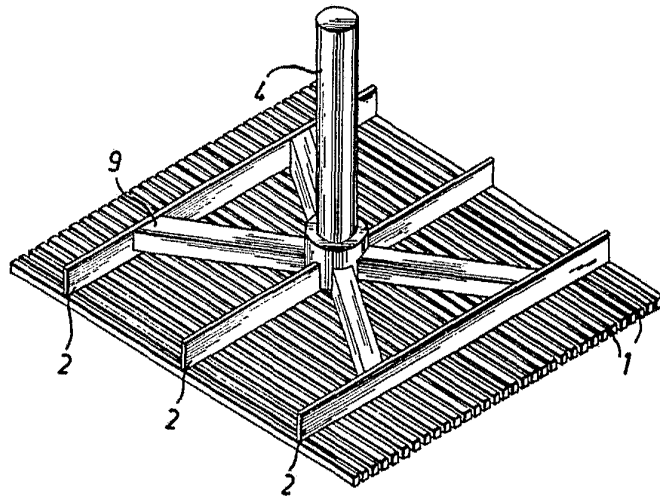
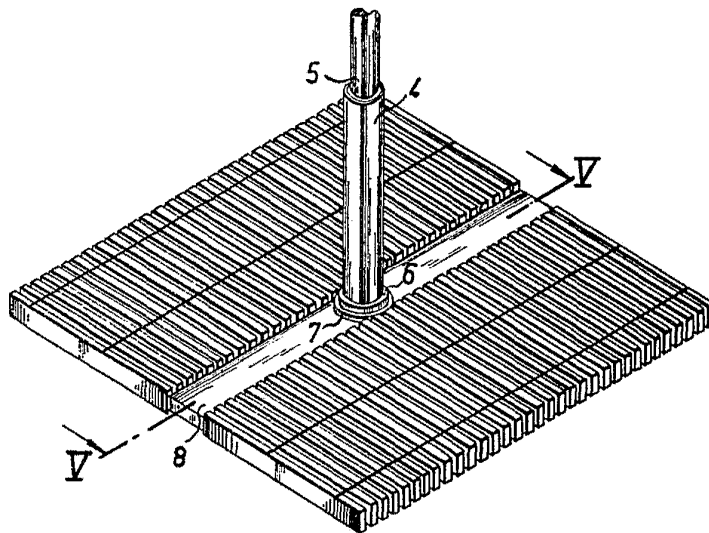


FIG. 4



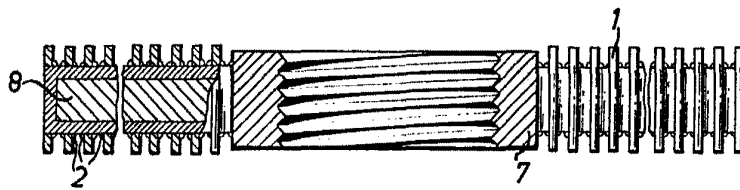
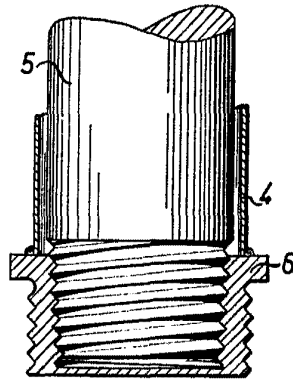
ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
P. P.

Fda.: Francisco del Pozo



FIG. 5



ESCALA VARIABLE
CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Francisco del Pozo

8 MAY 1974

FIG. 6

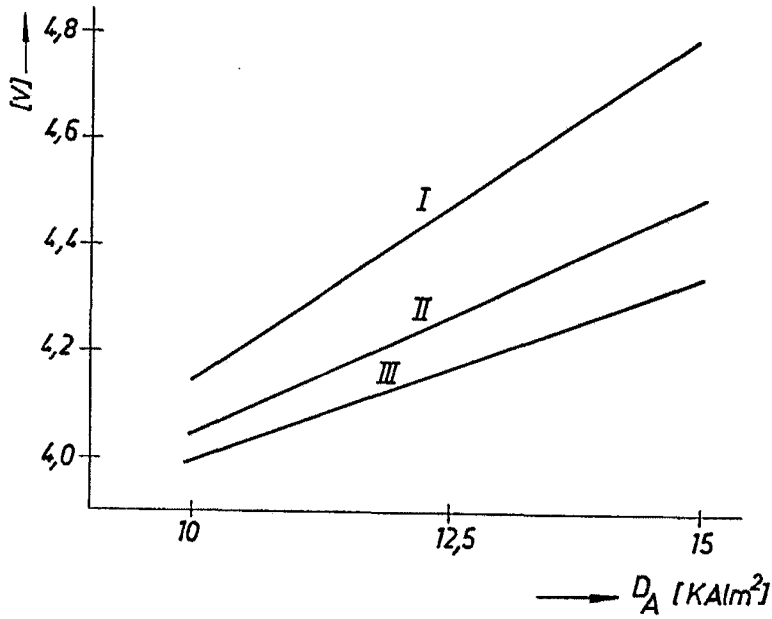
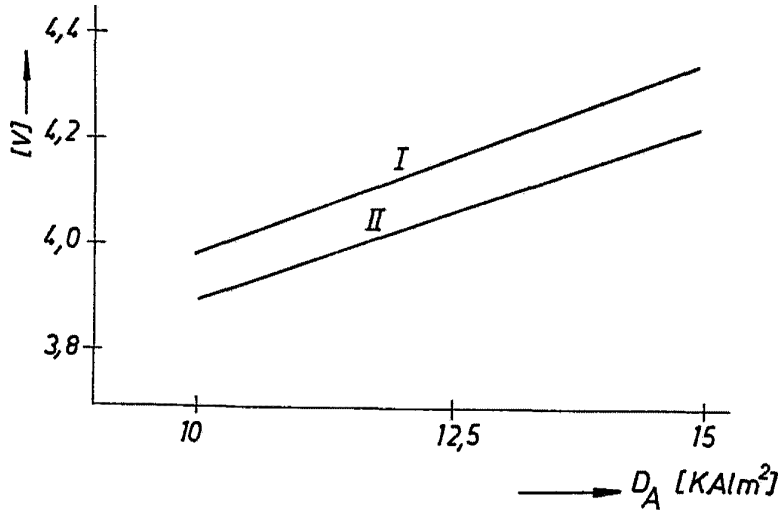


FIG. 7



ESCALA VARIABLE

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Francisco del Pezo