



ESPAÑA

ES (10) (11) NUMERO 45141 (12) A 1
(21) (22) FECHA DE PRESENTACION 10-9-76

45141

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.994

Nr. 6255

(30) PRIORIDADES: (51) NUMERO P 25 52 286.5			(32) FECHA 21-11-75	(33) PAIS Rep. Fed. Alemana
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C 25 B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(64) TITULO DE LA INVENCION "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UNA CUBA ELECTROLITICA PARA PROCEDIMIENTOS EN LOS QUE SE DESPRENDE GAS"				
(71) SOLICITANTE (S) METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Reuterweg 14, 6000 Frakfut am Main, República Federal Alemana.				
(72) INVENTOR (ES) Karl LOHRBERG y Dr. Jürgen MULLER				
(73) TITULAR (ES)				
(74) REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ				

1 Esta invención se refiere a una cuba electrolítica para procedimientos en los cuales se desprende gas.

5 Se sabe que en la electrólisis del cloruro de metal álcali, el voltaje de electrodo en los electrodos productores de gas excede el voltaje que corresponde a las condiciones de equilibrio termodinámico. Este fenómeno representa una parte del voltaje y se debe al hecho de que las burbujas de gas formadas durante la electrólisis cubren a una parte de la superficie del electrodo y bloquean a la misma para el flujo de corriente. Por esta razón, una corriente mas alta fluye a través de las porciones adyacentes de electrodo cuando se aplica una corriente total. Este aumento parcial en la densidad de corriente da como resultado necesariamente un aumento del voltaje en esta área y dicho aumento es transformado cuantitativamente en calor y provoca un aumento de temperatura en la superficie del electrodo. Debido a que el colchón de gas sobre la superficie del electrodo se opone a una permutación térmica rápida con el electrolito, la disipación del calor es relativamente deficiente. Las temperaturas resultantes en las áreas infinitesimales de las superficies del electrodo superan a los 100°C en procesos electrolíticos comerciales y son responsables entre otra cosa por fenómenos de corrosión sobre los electrodos.

15
20
25 Se ha planteado numerosas propuestas con el objeto de reducir este sobrevoltaje económicamente indeseable y restringir el ataque de la superficie del electrodo. Por ejemplo, el ánodo tiene varios orificios o ranuras cilíndricas que sirven para descargar tan rápidamente como sea posible al gas cloro desprendido (Memorias de Patente Alemanas 1.667,812; 1.792,183; Memoria de Patente Británica 1.229.402).

1 Las áreas del flujo de gas del orden de 15-35% del área total
del ánodo son usuales en tales casos. Se evita áreas de flu-
jo gaseoso mas grandes debido a que dan como resultado una
densidad de corriente excesivamente alta y un sobrevoltaje
5 de activación. Se logra el mismo propósito mediante numero-
sas estructuras de ánodo metélico que han sido propuestas
y consisten, por ejemplo, en metal expandido, placas ranura-
das y estructuras de malla.

10 Al adoptarse las propuestas conocidas, el gas se
eleva hasta la superficie del electrolito en la trayectoria
mas corta posible. La energía potencial contenida en el gas
debido a la presión hidrostática de electrolito es destruída
al azar en este caso o, en términos mas adecuados, se produ-
ce en el electrolito una turbulencia al azar. Las burbujas
15 de gas dispersado vuelven inevitablemente con la salmuera
que fluye hacia el espacio comprendido entre los electrodos.

20 En el Modelo Alemán 7.207,894 se ha descrito un
desarrollo adicional relativo al diseño de los pasos de flu-
jo para el gas desprendido durante la electrólisis. De acuer-
do con ésto, los pasajes de flujo son ensanchados por lo me-
nos cerca de la superficie del electrodo y hacia dicha super-
ficie. Específicamente, se proporciona pasajes tipo venturi.
Si bien esta propuesta no ofrece considerables ventajas, no
puede evitar íntegramente un flujo de gas desde la salida
25 del pasaje de flujo en la escala de succión del líquido que
fluye en el espacio comprendido entre los electrodos de mo-
do que el gas es arrastrado por el líquido.

30 Finalmente, se conoce cierta forma de cubas elec-
trólíticas de mercurio, las cuales comprenden ánodos que tie-
nen cavidades en forma de ranuras en el lado que mira hacia

1 mercurio y en el cual la disposición de los ánodos y/o cavi-
dades en forma de ranuras está seleccionada de modo que las
áreas separadas quedan dispuestas entre los ánodos y sirven
para el flujo de cloro desde el espacio comprendido entre
5 los electrodos y para la entrada de la salmuera hacia dicho
espacio (Memoria de Patente Alemana 2.327,303). Puede haber
divisiones entre los ánodos adyacentes que tienen cavidades
en forma de ranuras. De otro modo, los ánodos pueden ser in-
10 troducidos en el fondo de cavidades en forma de ranura de
ánodos adyacentes inclinados en direcciones opuestas desde
la horizontal.

Si bien la forma de operación descrita anteriormen-
te ha demostrado ser satisfactoria y los voltajes bajos de
cuba que se espera son mantenidos durante meses, surgen la
15 desventaja que radica en la forma de operación que puede
ser utilizada virtualmente en nuevas instalaciones o en
plantas existentes que por cualquier razón se reciben ánodos
nuevos. Como una regla, no habrá adaptación o cambio de ins-
talaciones que no exijan una paralización. Con respecto a
20 las cavidades inclinadas en forma de ranuras, la forma de
operación mencionada anteriormente tiene la desventaja adi-
cional aunque pequeña de que es bastante difícil de fabricar
al ánodo.

Un objetivo de la invención consiste en eliminar
25 las desventajas conocidas, especialmente aquellas menciona-
das anteriormente y en proporcionar una cuba electrolítica
que puede ser utilizada no solamente en las instalaciones
o proporcionando nuevos ánodos en la cuba electrolítica, si-
no que puede ser proporcionada en instalaciones operativas
30 durante una paralización muy corta y sin cambios considera-

1 bles.

Se logra este objetivo debido a que la cuba electrolítica de la clase mencionada anteriormente recibe de acuerdo con la invención por lo menos una tapa en forma de casquete dispuesta por encima de uno o mas electrodos y se tiene por debajo de la superficie electrolítica una abertura para la suspensión de electrolito-gas y un espacio de recirculación de electrolito dispuesto fuera de la proyección de la tapa y libre de electrodos productores de gas, y la cual está espaciada a una gran distancia desde la abertura de salida a fin de evitar el retroceso del gas.

La tapa en forma de casquete debe ser totalmente sumergida en el electrolito y garantizar un flujo directo de la suspensión de gas-electrolito. En ese caso habrá un intenso retroceso del electrolito hacia el espacio comprendido entre los electrodos a través del espacio o espacios de contraflujo, los cuales están suficientemente espaciados desde la abertura de salida. Se evita virtualmente un retorno de las burbujas de gas.

La cuba de acuerdo a la invención puede tener electrodos verticales u horizontales. Puede ser utilizado como un diafragma o cuba de mercurio para la electrólisis de cloruros de metal alcali o puede ser utilizada para la descomposición electrolítica de agua, la recuperación electrolítica de clorato o ácido peroxidisulfúrico y la recuperación electrolítica de metal. Los electrodos pueden consistir en materiales conocidos para este propósito, tales como hierro y níquel para la descomposición de agua, hierro y titanio activado para la producción de clorato, plomo y platino para la producción de ácido peroxidisulfúrico y grafito o metal

1 activado tal como titanio para la electrólisis de cloruros de metal álcali.

La cubierta en forma de casquete puede estar hecha de cualquier material deseado que es estable bajo las condiciones de la electrólisis. Los materiales especialmente apropiados para la electrólisis de cloruro de metal álcali son, por ejemplo, titanio, cloruro polivinílico duro, vidrio o poliéster reforzado con fibra de vidrio. Por ejemplo, el níquel es también apropiado para la descomposición del agua.

10 De acuerdo a una característica preferida de la invención la cubierta en forma de casquete está inclinada hacia arriba en dirección a la abertura de salida para la suspensión de gas-electrolito. Dependiendo de la ubicación de la abertura de salida, la tapa en forma de casquete puede tener la forma de un techo de un solo paso o de dos techos de pasos simples aislados que se elevan uno hacia el otro. La abertura de salida puede estar formada en el primer caso por una pared frontal y en el segundo caso por una brecha dejada entre los dos techos que se elevan uno hacia el otro. Los techos deben tener una inclinación de mas o menos 1-20°.

20 La cuba electrolítica de acuerdo a la invención puede tener una tapa en forma de casquete instalada en cubas electrolíticas existentes. En cubas electrolíticas que tienen electrodos verticales, la cubierta en forma de casquete está asegurada en forma apropiada a electrodos externos productores de gas mediante tornillos o juntas soldadas.

25 De acuerdo a una característica preferida de la invención, una cuba electrolítica comprende ánodos virtualmente horizontales provistos de pasajes de flujo y una cubierta en forma de casquete que cierra por lo menos una por-

30

1 ción de borde superior y preferiblemente por lo menos tres
porciones de borde superior del ánodo. En este caso, la cu-
bierta puede estar montada en forma elástica, por ejemplo,
mediante miembros dispuestos cerca de la porción de borde
5 inferior o mediante cavidades troqueladas que garantizan un
soporte confiable. Las cavidades apropiadas en la parte su-
perior de la cubierta deben acomodar a los soportes o vásti-
gos de los electrodos.

Otra característica preferida de la invención es
10 especialmente aplicable conjuntamente con ánodos metálicos
activados y radica en que el ánodo y la cubierta en forma
de casquete de la cuba electrolítica forman una unidad es-
tructural. Los elementos son conectados, por ejemplo, median-
te tornillos o juntas soldadas. Si el ánodo de metal consis-
15 te en metal expandido que está asegurado a un marco, la cu-
bierta en forma de casquete puede ser utilizada también pa-
ra llevar barras de soporte.

Si se utiliza ánodos de grafito horizontal en la
cuba electrolítica, será aconsejable proporcionar al ánodo
20 concavidades en forma de ranura en la cara inferior, o sea
en una cuba para la electrólisis de cloruro de metal álcali
con un cátodo de mercurio en el lado que mira hacia este
último. Para descargar al gas cloro resultante tan rápida-
mente como sea posible a través de la abertura de flujo en
25 los ánodos y para admitir salmuera a la brecha comprendida
entre los electrodos, será especialmente aconsejable de acuer-
do con la cubierta en forma de casquete disponer de una par-
te superior elevada para proporcionar cavidades en forma de
ranura que se extienden aproximadamente en ángulos rectos
30 a la dirección en la cual se inclina a la parte superior.

1 En cubas electrolíticas que tienen un gran número
de ánodos horizontales, se puede proporcionar direcciones
diferentes de flujo y condiciones diferentes del mismo me-
diante una disposición específica de la cubierta en forma
5 de casquete. Adyacente a los ánodos espaciados, por ejemplo
en la dirección longitudinal de la cuba, la suspensión de
gas-electrolito puede fluir en la misma dirección o en di-
recciones opuestas bajo la cubierta en forma de casquete.
Si las suspensiones de gas-electrolito fluyen en la misma
10 dirección, se proporciona divisiones separadoras de ánodo
entre los ánodos para garantizar que las burbujas de gas no
serán succionadas por el electrolito que fluye hacia el es-
pacio adyacente entre los electrodos. Las divisiones de se-
paración no serán indispensables si las suspensiones de gas-
15 -electrolito fluyen en direcciones opuestas. En ese caso,
existirá una región de salida de gas-electrolito para dos
ánodos adyacentes y los puntos en los cuales es admitido el
electrolito quedarán desplazados en aproximadamente una lon-
gitud de ánodo para los dos ánodos.

20 A fin de proporcionar un área suficientemente gran-
de para el flujo de electrolito hacia el espacio o espacios
entre los electrodos de las cubas electrolíticas que tienen
ánodos horizontales, la distancia entre dos ánodos adyacentes
en la dirección longitudinal de la cuba será de 5-15% de la
25 longitud del ánodo.

Independientemente de la naturaleza y posición del
electrodo, las ventajas esenciales ofrecidas por la inven-
ción radican en una buena recirculación del electrolito, un
buen enfriamiento del electrodo, un gran suministro de elec-
30 trolito, un bajo voltaje de cuba y una muy buena descarga

1 de gas. Las ventajas adicionales específicas para los ánodos
radican conjuntamente con ánodos de grafito en que el consu-
mo y posteriormente el contenido de dióxido de carbono del
gas desprendido, especialmente del gas cloro, disminuye mu-
5 cho mas y que conjuntamente con los ánodos de metal activa-
do disminuye enormemente la duración de la capa de óxido de
metal noble y por lo tanto el período entre los tratamientos
de reactivación.

La invención será explicada detalladamente y a mo-
10 do de ejemplo con referencia a los dibujos y al ejemplo.

En los dibujos, las cubas electrolíticas de acuer-
do a la invención están ilustradas detalladamente.

Las Figuras 1 y 2 son vistas en perspectiva que
ilustran ánodos horizontales provistos de tapas en forma de
15 casquete.

Las Figuras 3 y 4 son vistas en perspectiva que
ilustran la disposición de las tapas en forma de casquete
para los ánodos adyacentes espaciados en la dirección lon-
gitudinal de la cuba electrolítica.

La Figura 5 es una vista en corte vertical que
20 ilustra una cuba electrolítica que tiene electrodos vertica-
les.

Las Figuras 6 y 7 son vistas diagramáticas que
ilustran medios para controlar la dirección de flujo.

Las Figuras 1 y 2 se refieren a la electrólisis
25 de cloruro de metal alcali por medio de un cátodo de mercurio.
Los ánodos de grafito horizontal 1 tienen pasajes de
flujo 2 y vástagos de ánodo 3. El cátodo de mercurio recibe
la designación 4. Las tapas 5 en forma de casquete tienen la
30 forma de un techo y están dispuestas en la cara superior de

1 los ánodos 1. La Figura 1 ilustra una tapa que tiene una
parte superior que se eleva en una dirección y la Figura 2
una tapa que tiene una parte superior que se eleva en direc-
ciones opuestas al centro. En forma independiente de las di-
5 ferentes inclinaciones, la espuma de salmuera-cloro es des-
cargada en la figura 1 a través de la abertura 6 a la dere-
cha y en la Figura 2 a través de la Figura 6 en el centro. A
través de los espacios 7 opuestos a las aberturas de salida
6, la salmuera entra en el espacio comprendido entre los áno-
10 dos 1 y los cátodos 4.

La Figura 3 se refiere también a la electrólisis
de cloruro de metal alcali con cátodos de mercurio e ilustra
tapas 5 en forma de casquete, en la forma de un techo por
secciones que se elevan en la misma dirección. Los ánodos
15 1 consisten de metal titanio activado con óxido de metal ál-
cali y se ilustran solamente en la porción rebajada. Debido
a que las partes superiores de las tapas 5 se elevan en la
misma dirección, las aberturas de salida 6 para la suspen-
sión de cloro-salmuera están espaciadas en una longitud de
20 ánodo y representan los espacios 7 a través de los cuales
se alimenta la salmuera. Una división 8 evita el retorno de
las burbujas de gas-cloro hacia el espacio 7 asociado con el
ánodo adyacente.

La Figura 4 ilustra el uso de la invención con
25 ánodos de grafito. Las cubiertas 5 para los ánodos adyacen-
te 1 se elevan en direcciones opuestas, de modo que la suspen-
sión de cloro-salmuera descargada bajo ambas tapas 5 entra
en una región de descarga común. En este caso, las regiones
de salida para la suspensión de cloro-salmuera están dispues-
tas alternadamente con regiones de alimentación de salmuera,
30

1 y las regiones de cada uno de estos juegos están espaciadas
dos longitudes de ánodo. En este caso no se requiere una di-
visión.

5 La figura 4 ilustra el uso de la invención con
ánodos de grafito. Las tapas 5 en forma de casquete para los
ánodos adyacentes 1 se elevan en direcciones opuestas, de
modo que la suspensión de cloro-salmuera descargada bajo am-
bas tapas 5 entra en una región de descarga común. En este
caso, las regiones de salida para la suspensión de cloro-sal-
10 muera están dispuestas alternadamente con regiones de ali-
mentación de salmuera y las regiones de cada uno de estos
juegos están espaciadas más o menos el equivalente a dos
longitudes de ánodos. En este caso no se requiere una divi-
sión.

15 La figura 5 ilustra una cuba electrolítica que tie-
ne ánodos verticales 9 y cátodos verticales 10. Los electro-
dos productores de gas tienen una cubierta 5 en forma de
casquete. La suspensión de gas en electrolito formada por
electrolisis fluye a través de la abertura de salida 6 que
20 está dispuesta por debajo de la superficie electrolítica
11. El espacio 7 está dispuesto fuera de la proyección de
la cubierta 5.

25 Las figuras 6 y 7 ilustran las disposiciones co-
mercialmente más importantes de la tapa en forma de casque-
te con referencia a los grupos de ánodos a, b y c consisten-
tes de seis ánodos que están en ángulo recto. De acuerdo con
la figura 6, los extremos de los ánodos y, de acuerdo con
la figura 7, los lados de los ánodos se extienden en direc-
ción longitudinal de la cuba electrolítica. Las flechas in-
dican la dirección de flujo de la suspensión de gas-electro-
30

1 lito.

Ejemplo

5 Una cuba electrolítica con un cátodo de mercurio
teniendo un área de 12 m^2 recibió 84 ánodos de grafito con
un espesor de 20 cm. En la superficie que mira hacia el mer-
curio, los ánodos estaban formados con cavidades en forma
de ranura con un ancho de 5 mm y una profundidad de 16 cm.
Las costillas resultantes tienen un ancho de 5 mm. La sus-
10 pención de cloro-salmuera podría escapar a través de las
aberturas perforadas en el fondo de las cavidades en forma
de ranura y tenían un ancho interno de 5 mm.

El electrolito consistía en una solución de sal
común conteniendo 300 g/l de NaCl y un valor pH de 7 así
15 como una temperatura de admisión de 60°C .

La cuba electrolítica fue utilizada inicialmente
en la forma descrita anteriormente, sin la tapa en forma de
casquete, y con una densidad de corriente de $8,5 \text{ kA/m}^2$ del
área superficial del ánodo. El voltaje promedio, las propie-
20 dades del electrolito y la temperatura del mismo fueron de-
terminadas durante una tanda prolongada.

Luego, la cuba electrolítica fue alterada por la
incorporación de tapas en forma de casquete. La cubierta con-
sistía en cloruro polivinílico duro y tenía la forma de un
25 techo de una sola sección con inclinación de 10° . Las cu-
biertas sobre los ánodos adyacentes estaban inclinadas ha-
cia arriba en direcciones opuestas (tal como se ilustra en
la figura 4).

En la tabla, los valores medidos registrados duran-
30 te una tanda prolongada se comparan con los valores medidos

1 registrados durante la primera tanda.

	Valor Medido	Cuba sin tapa	Cuba con tapa
5	Voltaje de la cuba	4,47 voltios	4,15 voltios
	Temperatura de la salmuera en la salida	70-75°C	65-70°C
	Valor pH de la salmuera en la salida	8-9	3,4
10	Contenidos $\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$ de gas	97-99% por volumen	98-99,5% por volumen
	Contenido CO_2 de gas	1,2% " "	0,8% por volumen
	Contenido H_2 de gas	0,6% por volumen	0,3% por volumen

15

A partir de la comparación de los valores medidos es evidente que el voltaje de la cuba electrolítica de acuerdo a la invención fue esencialmente menor, o sea de 0,32 voltios, en comparación al voltaje de la cuba conocida. Una comparación del contenido CO_2 del gas demuestra especialmente

20 que el consumo de grafito disminuyó mucho debido a que se mejoró la recirculación del electrolito. El contenido H_2 del gas y el valor pH de la salmuera en la salida de la cuba ofrecen información acerca de reacciones secundarias indeseables que se originan en la cuba electrolítica. La descomposición de la amalgama da como resultado la formación de hidrógeno y disminuyó mucho la solución de hidróxido de sodio

25 (valor pH). Ese valor pH ligeramente ácido se debe a la formación de ácido hipocloroso.

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en una cuba electrolítica para procedimientos en los que se desprende gas, caracterizados porque dicha cuba presenta una cubierta en forma de casquete 5) dispuesta por encima de uno o mas electrodos (1, 9, 10) y que tiene por debajo de la superficie de electrolito una abertura de salida (6) para la suspensión de gas-electrolito, y un espacio de recirculación de electrolito (7) dispuesta fuera de la proyección de la cubierta (5) y libre de electrodos productores de gas y espaciado hasta una gran distancia desde la abertura de salida (6) a fin de evitar el retroceso del gas.

20

2ª.- Perfeccionamientos, de acuerdo a la reivindicación 1ª, caracterizados porque dicha cuba presenta una cubierta (5) en forma de casquete que tiene una parte superior que se eleva hacia la abertura de salida (6).

25

3ª.- Perfeccionamientos, de acuerdo a las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizados porque dicha cuba presenta ánodos (1) virtualmente horizontales provistos de pasajes de flujo (2) y una cubierta (5) en forma de casquete que cierra por lo menos una porción de borde superior y preferiblemente por lo menos tres porciones de borde superior del

30

1 ánodo (1).

4ª.- Perfeccionamientos, de acuerdo a las reivin-
dicaciones 2ª ó 3ª, caracterizados porque dicha cuba presen-
ta ánodos (1) que forman una unidad estructural con una cu-
5 bierta (5).

5ª.- Perfeccionamientos, de acuerdo a las reivin-
dicaciones 2ª, 3ª ó 4ª, caracterizados porque dicha cuba
presenta ánodos (1) que tienen en la cara inferior cavidades
en forma de ranura de profundidad mas o menos constante.

10 6ª.- Perfeccionamientos, de acuerdo a las reivin-
dicaciones 2ª, 3ª, 4ª ó 5ª, caracterizados porque la parte
superior de la cubierta (5) en forma de casquete se eleva
aproximadamente en ángulo recto a las cavidades en forma de
ranura.

15 7ª.- Perfeccionamientos introducidos en una cuba
electrolítica para procedimientos en los que se desprende
gas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para
20 los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 10. SET. 1973

P. A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

25


MTR. 30

Fig.1

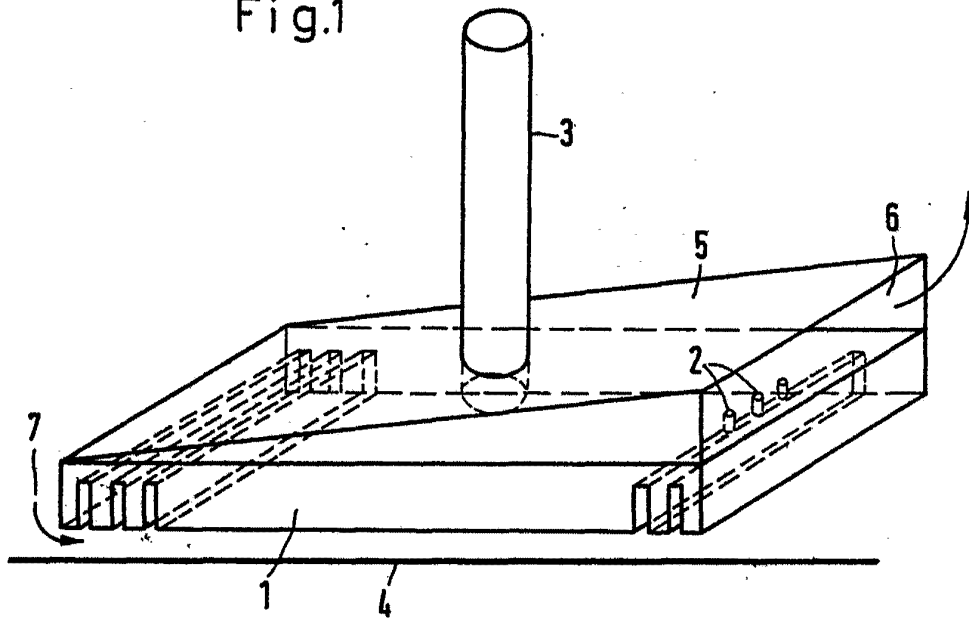
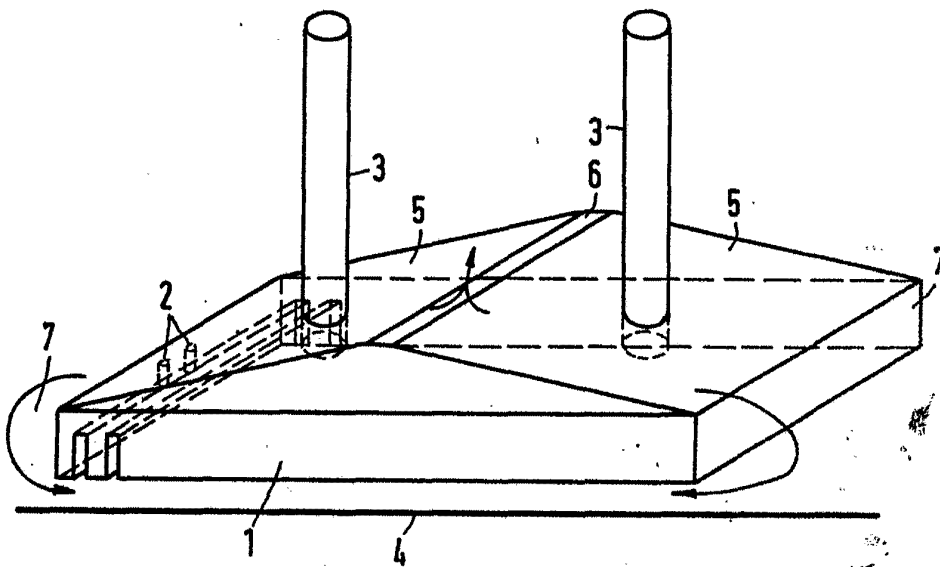
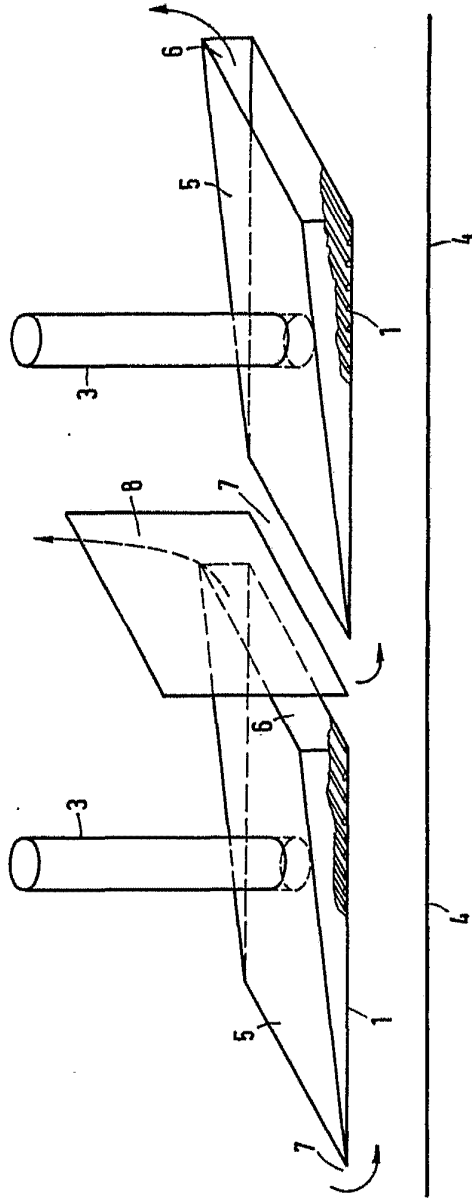


Fig.2



Fernando de Elzaberd
Per Patente

Fig.3



Fernando de Elizabete
Por Patente

Fig.3

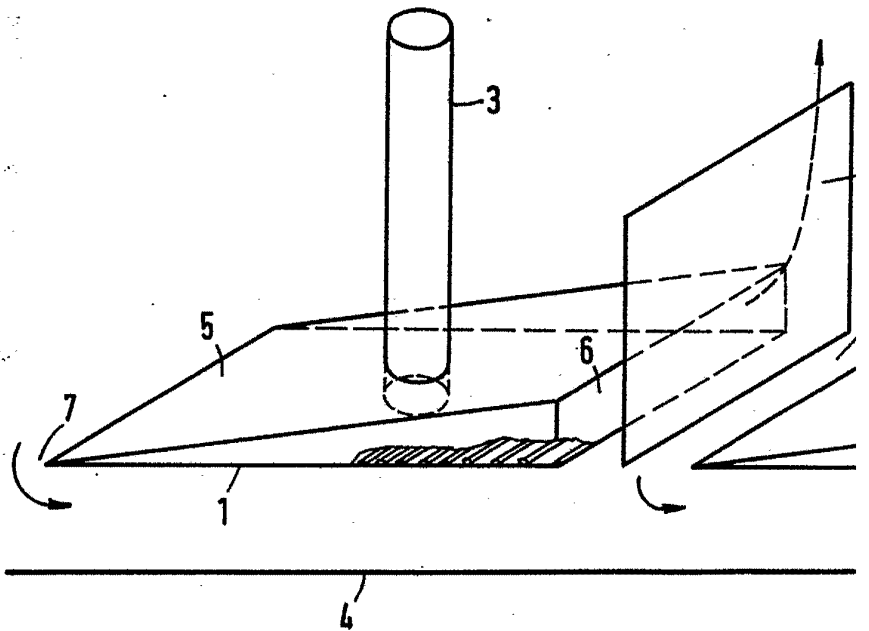
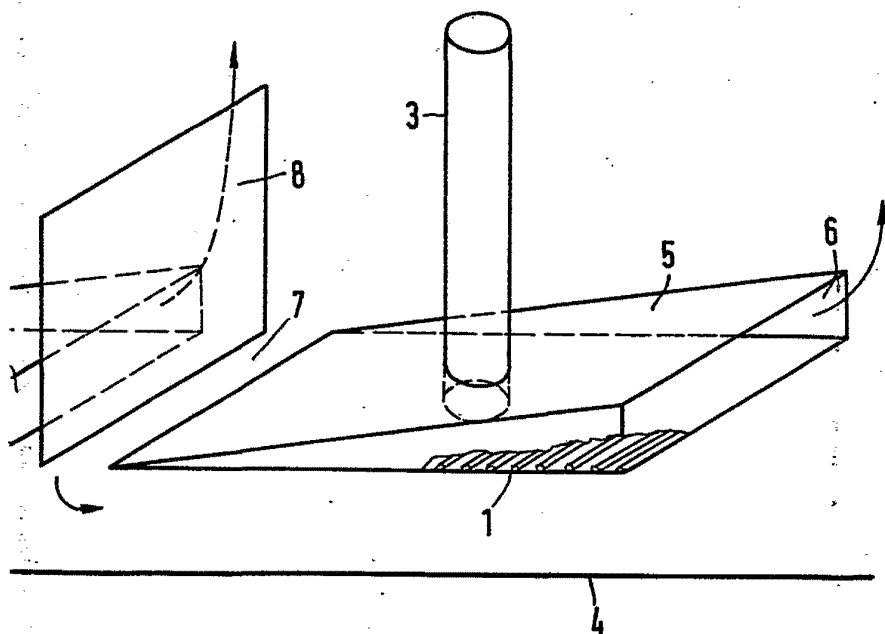
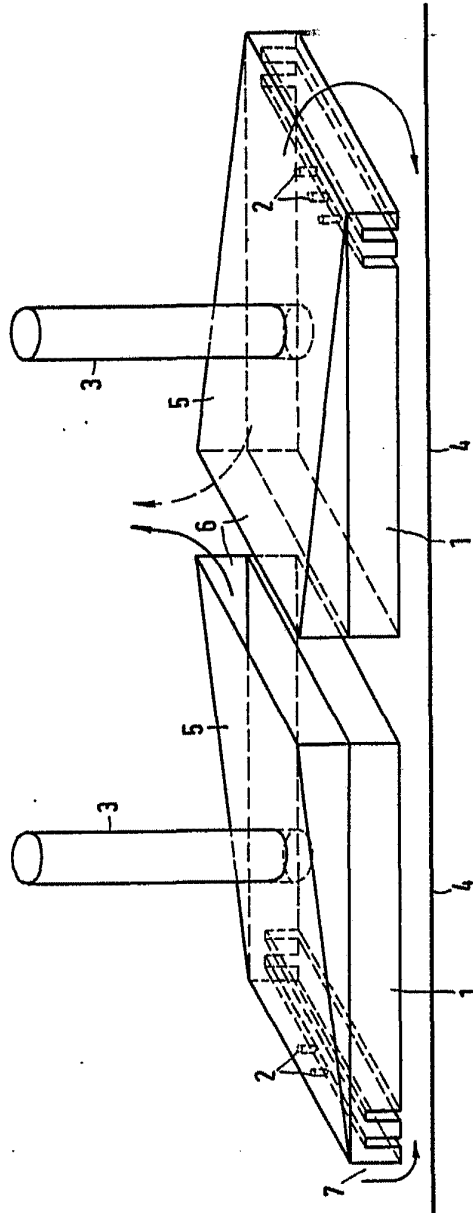


Fig.3



Fernando de Elizaburo
Por Págs.

Fig.4



Reinhold de Elzabpe
für Eisen

Fig.4

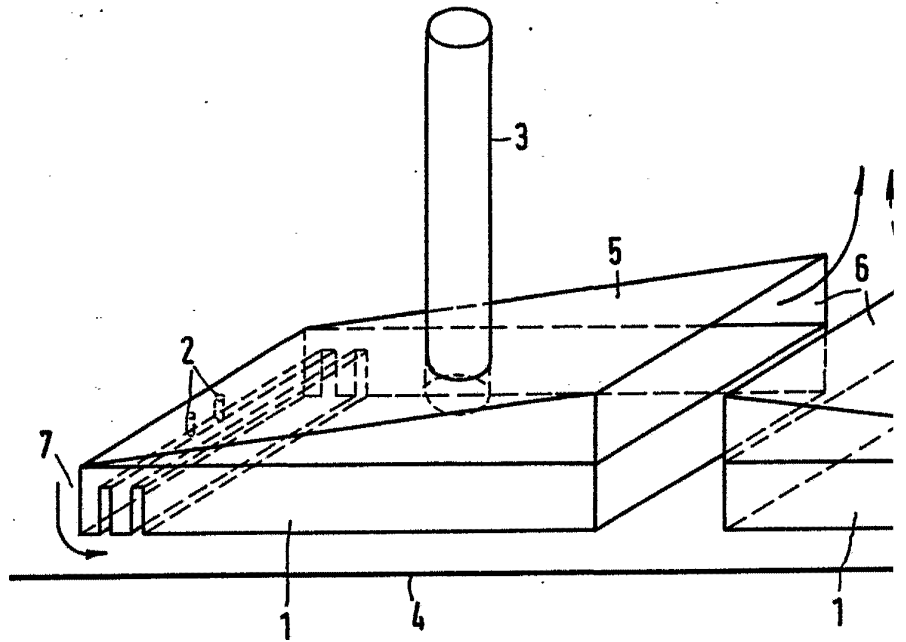
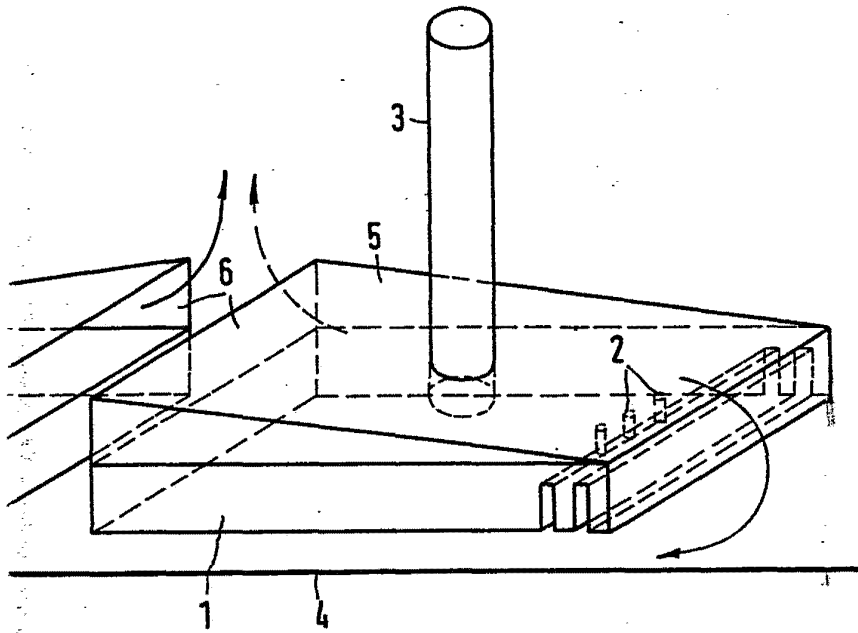
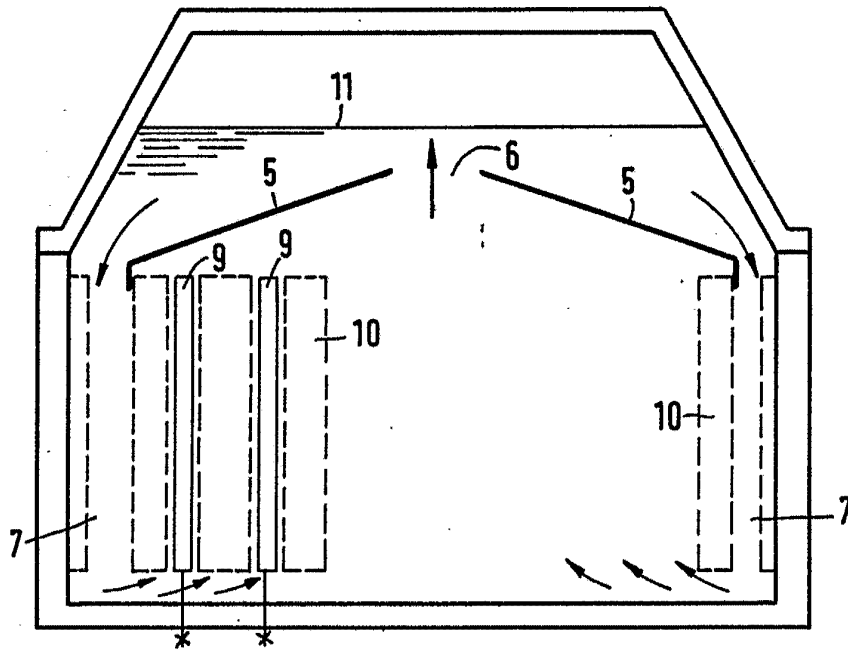


Fig.4



Fernando de Elzaburo
Por Autor

Fig.5



Fernando de Elabore
Por

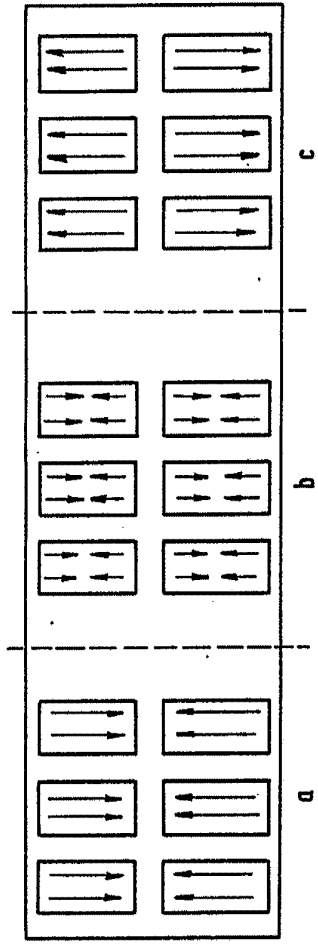
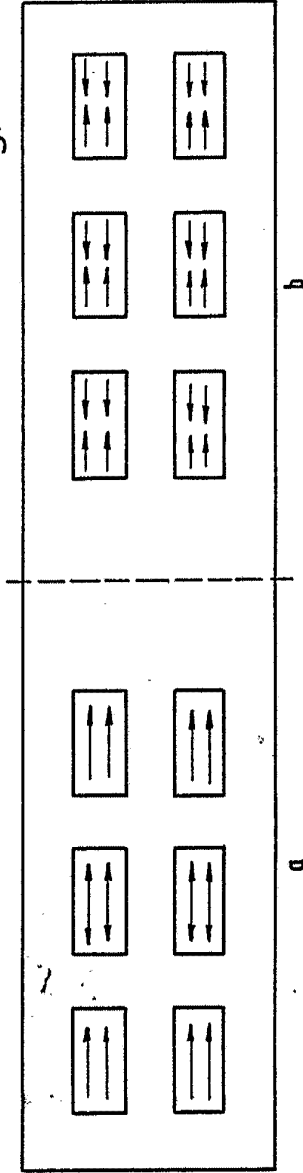


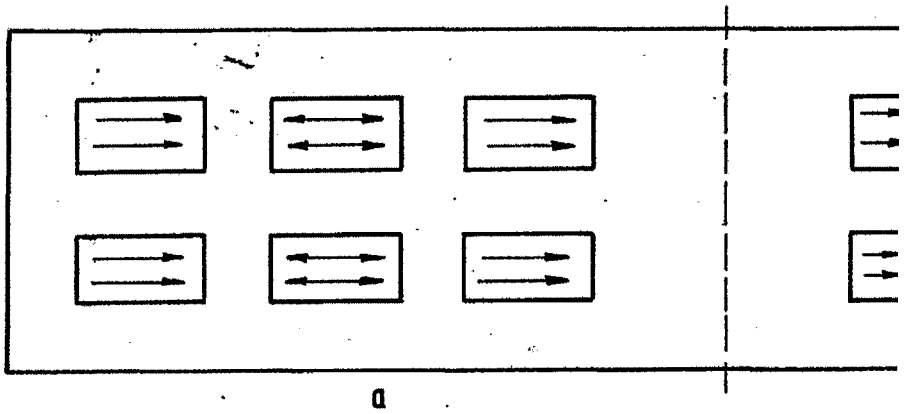
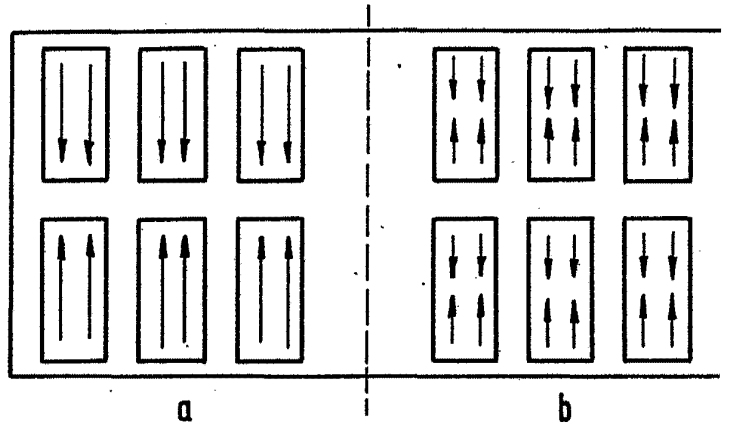
Fig. 6

Fig. 7



Patrimonio de Eitzbony
Per. No. 63397

Fig.6



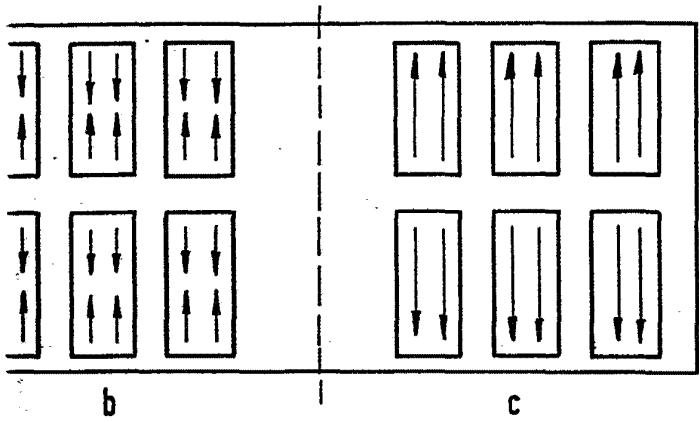
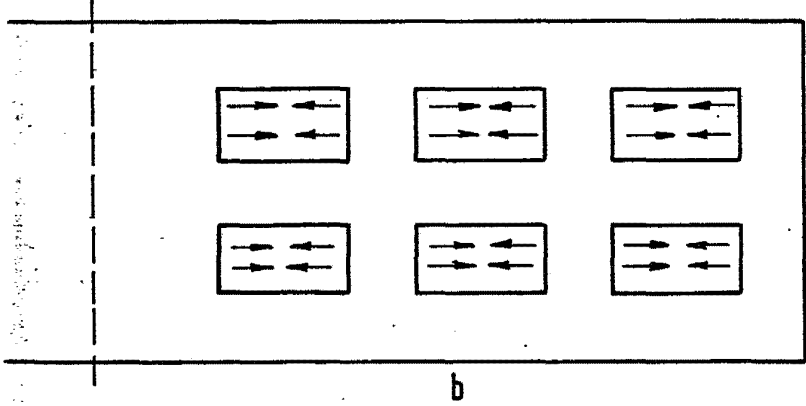


Fig.7



Fernando de Elizaburu
Por Poder
[Signature]