



10 ES	11 NUMERO 455.761	10 A I
21	22 FECHA DE PRESENTACION 29 ENERO 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 03015	30 enero 1976	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25B, C01G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ---
------------------------	--	---

64 TITULO DE LA INVENCION
"Perfeccionamientos en los electrolizadores"

71 SOLICITANTE (S)
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
29-33, rue de la Fédération, 75752 Paris Cedex 15, Francia
72 INVENTOR (ES)
Pierre Hilarie y Georges Lonchamp
73 TITULAR (ES)
74 REPRESENTANTE
M. Curell Suñol

DE/PL - 0760 76 B - C.E.A.
EX-FR

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, de nacionalidad francesa, domiciliada en 29-33, rue de la Fédération, 75752 París Cedex 15, Francia, por "Perfeccionamientos en los electrolizadores", con prioridad de la solicitud francesa 76 03015 de fecha 30 enero 1976. -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención tiene por objeto un electrolizador que comprende un cátodo de mercurio que fluye sobre una superficie en pendiente y separada de un ánodo por un diafragma, siendo el cátodo, el diafragma y el ánodo aproximadamente paralelos. Dichos electrolizadores son corrientemente denominados "horizontales". - - - - -

10. Se conocen tales electrolizadores, particularmente para la electrólisis de sales alcalinas, en las cuales se cuenta con la pendiente del diafragma para dirigir los gases producidos en el cátodo hacia los conductos de evacuación (patente francesa nº 1.000.268). Este resultado se al-

canza solamente si la pendiente es suficiente, superior al 2% por ejemplo. Pero si se da una pendiente de este tipo a la superficie sobre la cual fluye el mercurio, éste toma una velocidad elevada, muy superior a aquélla a la cual se puede hacer circular el catolito en el compartimiento catódico, y provoca un removido del catolito. - - - - -

Se ha propuesto también (patente alemana nº 701.771) un electrolizador que comprende un ánodo separado por un diafragma de un cátodo constituido por mercurio que circula de un escalón a otro, estando los escalones dispuestos según una pendiente general paralela al diafragma y al ánodo. El vertido crea unas zonas muertas, remueve el catolito y es irregular (sobre todo si los vertedores que delimitan los escalones son de gran longitud), salvo si se utilizan unas láminas vertedoras gruesas, lo que obliga a utilizar un volumen importante de mercurio. - - - - -

La invención prevé proporcionar un electrolizador en el cual el removido del catolito es reducido, lo que es favorable para la obtención de un rendimiento Faraday elevado, y el volumen de mercurio utilizado es pequeño. - - - - -

A este fin, la invención propone un electrolizador del tipo anteriormente definido, que comprende una pluralidad de canales paralelos en pendiente suave, en los cuales el mercurio que forma el cátodo fluye longitudinalmente sin pasar de un canal al otro, estando dichos canales despla

zados verticalmente los unos con respecto a los otros de forma que la distancia entre el mercurio y el ánodo permanece aproximadamente constante en toda la anchura del electrolizador. - - - - -

5. Se puede así dar al diafragma una inclinación transversal suficientemente elevada para evitar cualquier formación de bolsa de gas bajo el diafragma y al mismo tiempo hacer fluir el mercurio sobre una superficie que presenta la pendiente lo más suave posible compatible con un flujo regular ($1^0/00$ a $1,5^0/00$ por ejemplo). El mercurio fluye entonces a velocidad pequeña y no provoca mezclas intensas del catolito que circula en la misma dirección de la corriente con él a una velocidad de 1 a unos cm/sec. - - - -
- 10.

15. Para disminuir aún más esta mezcla, es preferible utilizar un electrolizador cuya relación entre la longitud y la anchura es por lo menos igual 10. Así, los electrolitos fluyen en los compartimientos catódico y anódico en bloque, según un frente perpendicular a las paredes laterales del electrolizador, con una velocidad homogénea. Si por ejemplo el electrolizador se utiliza para efectuar una reacción de óxido-reducción, se sabe que el rendimiento Faraday decrece cuando la concentración en producto reducido aumenta. Si el catolito es completamente remezclado, el rendimiento Faraday global es prácticamente el correspondiente al contenido en compuesto reducido al final de la reducción, es decir a la salida del electrolizador. Por el contrario, el
- 20.
- 25.

flujo en bloque permite operar con un buen rendimiento sobre la mayor parte de la longitud del electrolizador. - - - - -

El diafragma puede constituir un sólo plano inclinado, un diedro o varios diedros. - - - - -

5. Se puede utilizar: - - - - -

- o bien un diafragma impermeable a los líquidos, pero permeable a los iones, - - - - -

- o bien un diafragma poroso. - - - - -

10. En el primer caso, en el que el diafragma es por ejemplo una membrana intercambiadora de iones, no hay riesgo de mezcla del anolito y del catolito. En el segundo caso, donde el diafragma es por ejemplo una cerámica porosa, conviene -si por lo menos se desea minimizar la mezcla del anolito y del catolito- utilizar unos medios de alimentación y de evacuación de electrolito que mantienen de forma permanente el equilibrio aproximado de las presiones a una y otra parte del diafragma. - - - - -

20. Para ello, los medios de evacuación pueden estar constituidos por unos vertedores, unos, para el anolito, colocados en el compartimiento anódico, los otros, para el catolito, dispuestos en un recinto cuya parte inferior comunica con el compartimiento catódico. - - - - -

La altura de estos vertedores puede ser regulable para fijar el nivel de los electrolitos y así el equilibrio de las presiones en los dos compartimientos. Se puede disponer una serie de vertedores, reservados al anolito por ejemplo, a una altura determinada y regular la posición de la serie de vertedores del catolito. Esta regulación se obtiene, en este caso, midiendo el caudal de anolito. - - - - -

5.

Inversamente, se puede hacer variar la altura de los vertedores del anolito después de haber fijado la de los vertedores del catolito. - - - - -

10.

Para una utilización más basta del electrolizador, es decir, si se desea solamente que uno de los electrolitos esté exento del otro, se pueden regular las alturas de los vertedores de manera que se tenga constantemente una ligera sobrepresión en uno de los compartimientos. Así, si se desea por ejemplo conservar un líquido catódico exento de anolito, es suficiente regular la altura de los vertedores del compartimiento catódico ligeramente más alto que el nivel teórico de equipresión en los dos compartimientos. Una ligera sobrepresión se crea, permitiendo el paso del catolito hacia el compartimiento anódico, pero impidiendo al anolito emigrar hacia el catolito. Fijando los vertedores del catolito por debajo de dicho nivel teórico, se produce el efecto contrario, pasando el anolito al compartimiento catódico. - - - - -

15.

20.

25.

La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción que sigue de un electrolizador que constituye un modo particular de realización de la invención, dado a título de ejemplo no limitativo. La descripción se refiere a los planos que la acompañan, en los cuales: - - - - -

5.

- la figura 1 es una vista, en sección transversal, del electrolizador según la línea I-I de la figura 2;-

- la figura 2 es una vista en sección longitudinal del electrolizador; - - - - -

10.

- la figura 3 muestra la variación del rendimiento Faraday h_F a lo largo del electrolizador en el caso de un flujo en bloque (curva I) y de un remezclado total (curva II). - - - - -

15.

El electrolizador representado en las figuras 1 y 2 comprende un recinto 2, de un material resistente a la corrosión por los electrolitos y por los compuestos formados en los electrodos. La parte inferior del recinto contiene una pluralidad de canales 4, conectados al polo negativo de una fuente de tensión no representada. A lo largo de estos canales fluye el mercurio 6 que constituye el cátodo del electrolizador propiamente dicho. Estos canales no están colocados en el mismo plano horizontal, sino escalonados, estando sus partes medias situadas en un plano sensiblemente paralelo a un diafragma inclinado. En el ejemplo

20.

representado, el diafragma comprende dos partes 8a y 8b de pendientes opuestas. Esta disposición impide a los gases producidos durante la electrólisis permanecer bajo el diafragma, pero les obliga a dirigirse hacia la parte alta del compartimiento catódico de donde son evacuados por unos conductos 10 y 12. - - - - -

Por encima de este diafragma 8 están dispuestos una pluralidad de ánodos 14 equidistantes del cátodo, de grafito por ejemplo, conectados al polo positivo de la fuente, no representada. La canalización 16 recoge y evacúa los gases producidos en el compartimiento anódico. - - - - -

En la figura 2 están más particularmente representados los medios de introducción y de evacuación de los electrolitos en los dos compartimientos. El anolito penetra en el compartimiento anódico 17 por la llegada 18, situada en un extremo, y lo deja por medio de un vertedor 20 dispuesto en el otro extremo. La altura del líquido en este compartimiento está fijada por la posición del vertedor 20. Se introduce el catolito en el compartimiento catódico 21 por la canalización 22. Este catolito (solución acuosa en general) marcha a contracorriente del anolito y sale del electrolizador por el vertedor 24, situado en un recinto 26. Esta cámara 26 está ideada de manera tal que solamente el catolito pueda penetrar en la misma; para ello, comunica únicamente con el compartimiento catódico por unas aberturas 28 practicadas en su parte inferior. A fin de equilibrar las presio-

nes en los dos compartimientos 17 y 21, la posición del vertedor 24 varía en altura. Un caudalímetro 25, situado en la salida del anolito, actúa sobre un sistema 27 que eleva o desciende el vertedor 24 en función del caudal del anolito, indicando un aumento de este caudal en la alimentación constante el paso del catolito al anolito. - - - - -

El mercurio penetra en la instalación por 30, a través del electrolizador en la misma dirección que la corriente del catolito y lo deja por el vertedor 32. - - - -

10. Unos conductos 34 y 36, provistos de válvulas 38 y 40, permiten el vaciado del electrolizador. - - - - -

15. En el ejemplo anterior, las soluciones electrolíticas circulan a contracorriente: pero se puede idear unos dispositivos en las cuales estas soluciones marchen en la misma dirección de corriente. - - - - -

El interés de una constitución del electrolizador que evita o reduzca el removido del catolito aparece en la figura 3 que corresponde a una operación de reducción electrolítica. En esta figura: - - - - -

20. - la curva I muestra la variación del rendimiento Faraday η_F en función del porcentaje g de productos sometidos a la reducción que es efectivamente reducido, de 0 a 100% (curva en cuya parte en trazo seguido corresponde tam-

bién a la variación del rendimiento η_F en función de la distancia x a partir de la entrada, suponiendo que el porcentaje reducido a la salida es de 92%), - - - - -

5. - la curva II muestra la variación η_F (s) suponiendo un remezclado total, es decir una concentración en producto reducido totalmente igual a la concentración a la salida del electrolizador. - - - - -

En el primer caso, el rendimiento Faraday global R es: - - - - -

$$R = \frac{\text{superficie ABCO}}{\text{superficie AECO}},$$

10. en el segundo caso: - - - - -

$$R = \frac{\text{superficie DECO}}{\text{superficie AECO}},$$

El empleo de un electrolizador según la invención, de gran longitud con respecto a su anchura, permite aproximarse a la curva I, por tanto obtener un rendimiento elevado. - - - - -

15. A título de ejemplo, se dan a continuación las características de electrolizadores utilizados en la preparación de cloruro de uranio III a partir de cloruro de uranio IV, con un rendimiento de 85%. La fabricación del Cl_3U requiere ciertas precauciones, particularmente el empleo de

materiales no metálicos para la realización de la cuba y de los conductos. En efecto, la presencia de metales de los grupos III a VIII de la clasificación periódica conduce a una oxidación rápida del UIII en UIV. - - - - -

5. Un primer electrolizador horizontal utilizado, de 11 m de longitud y de 1 m de anchura, presenta unas superficies anódica y catódica de 10 m^2 aproximadamente. Los dos compartimientos están separados por un diafragma de vidrio fritado de 5 mm de espesor. - - - - -

10. La distancia entre los ánodos y el diafragma es de 8 mm mientras que 8 mm separan el cátodo del diafragma.-

El compartimiento catódico está alimentado por una solución 1,3 M de $\text{Cl}_4 \text{ U}$ en solución clorhídrica 1 N con un caudal de 550 l/h. El compartimiento anódico recibe una solución de ácido clorhídrico 6 N con un caudal horario de 2.500 l. - - - - -

15.

Durante el funcionamiento, se observan los valores de densidad de la corriente y de tensión siguientes: - - - -

	Densidad de corriente a nivel del mercurio	= 0,2	A/cm^2
20.	" " " del diafragma	= 0,2	A/cm^2
	" " " del ánodo	= 0,21	A/cm^2

Cátodo : potencial electroquímico + sobretensión = 1 v

Caída de tensión en el catolito	= 0,82 v
" " el diafragma	= 2,12 v
" " el anolito	= 0,4 v

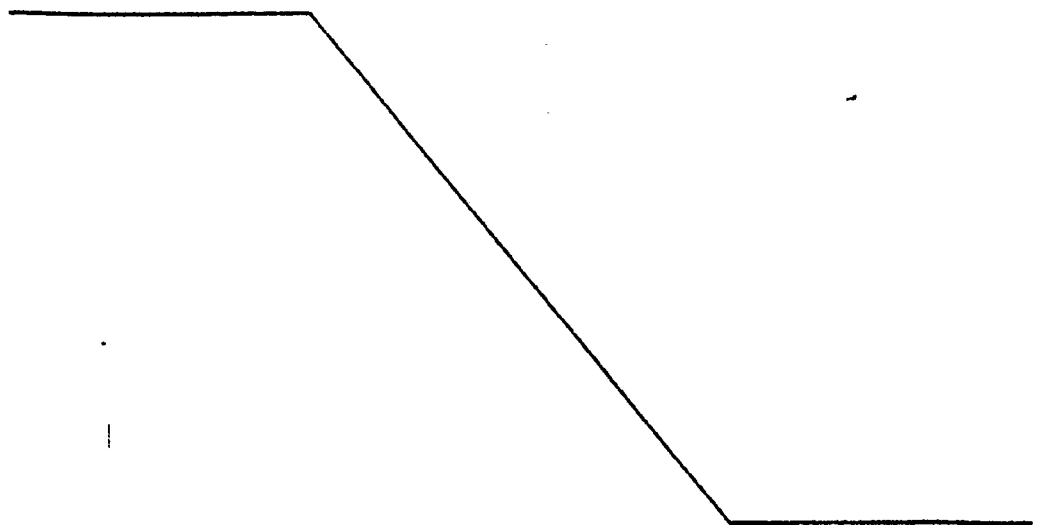
Anodo : potencial electroquímico + sobretensión = 1,46 v

5. La tensión total es por tanto de 5,8 voltios. - - - - -

Un segundo electrolizador, también destinado a la preparación de UCl_3 , tiene una cuba de 30 m de longitud y de 2 m de anchura, conteniendo tres canales de 27 cm, 50 cm, y 27 cm de ancho, ocupados por una capa de 8 mm de mercurio aproximadamente. Los otros parámetros son similares a los dados anteriormente. - - - - -

10.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Perfeccionamientos en los electrolizadores, del tipo que comprende un cátodo de mercurio que fluye sobre una superficie en pendiente y separada de un ánodo por un diafragma, siendo el cátodo, el diafragma y el ánodo aproximadamente paralelos, caracterizados porque el electrolizador comprende una pluralidad de canales paralelos en pendiente suave, en los cuales el mercurio que forma el cátodo fluye longitudinalmente sin pasar de un canal al otro, estando dichos canales desplazados verticalmente los unos con respecto a los otros de forma que la distancia entre el mercurio y el ánodo permanece aproximadamente constante en toda la anchura del electrolizador. - - - - -

15. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el diafragma presenta, en el sentido transversal a los canales, una inclinación muy superior a la pendiente de los canales. - - - - -

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el diafragma es de un solo plano.

20. 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el diafragma es por lo menos un diedro. - - - - -

5.- Perfeccionamientos según cualquiera de las rei

vindicaciones anteriores, caracterizados porque el diafragma separa un compartimiento anódico de un compartimiento catódico, provistos de vertedores de evacuación de los que por lo menos uno es regulable en altura. - - - - -

5. 6.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el diafragma es poroso. - - - - -

10. 7.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la relación entre su longitud y su anchura es superior a 10. - - -

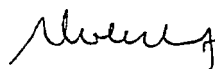
8.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la pendiente de los canales es de aproximadamente $1,5^{\circ}/\text{co.}$ - - - - -

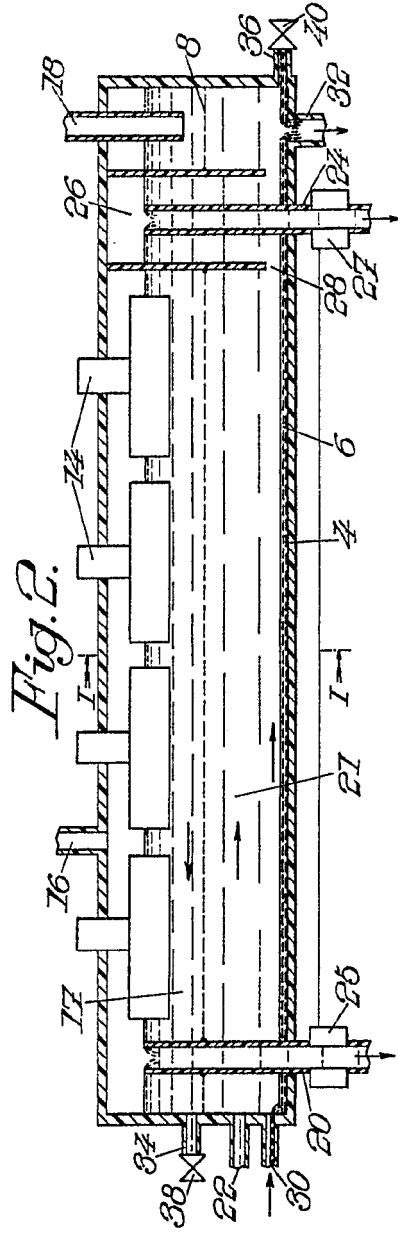
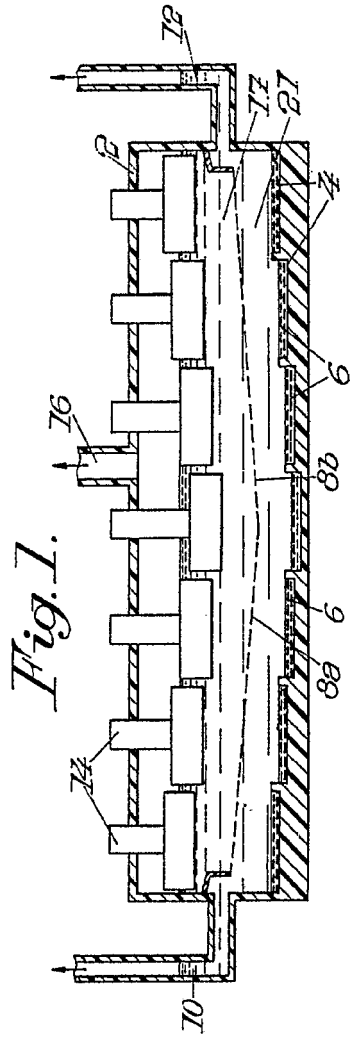
9.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS ELECTROLIZADORES".

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de tres figuras que la ilustran.

MADRID 23 ENE. 1977

P. A. M. CORELL SUÑOL





MADRID 23 SEP. 1977
P.A. M. CURELL SUÑOL

Alberca

Fig. 1.

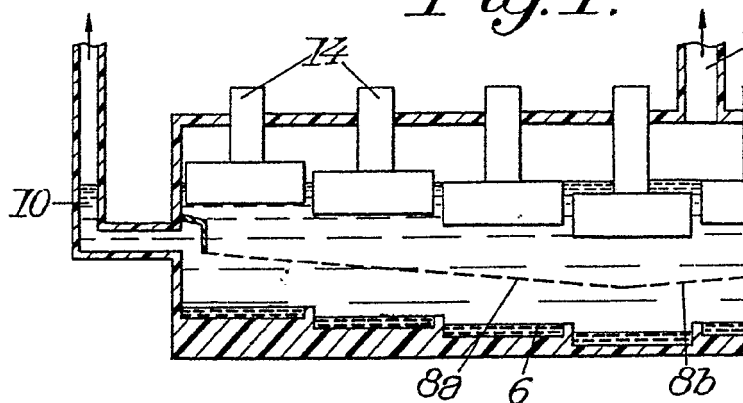
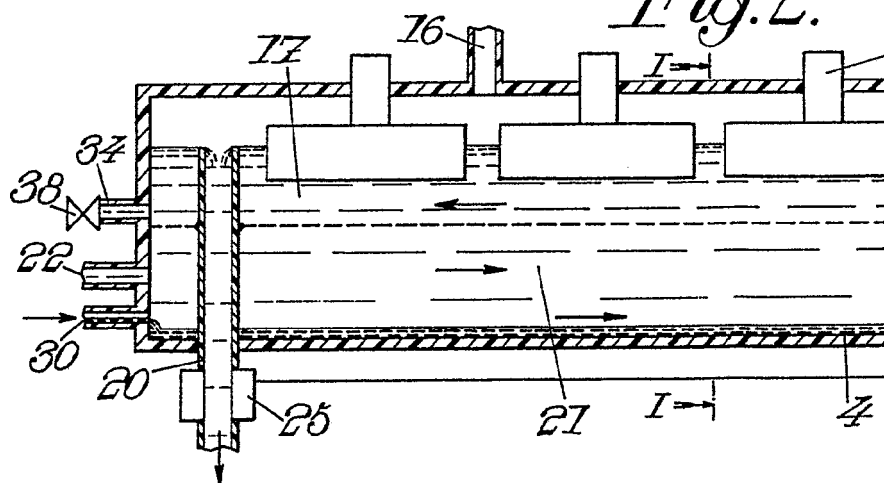
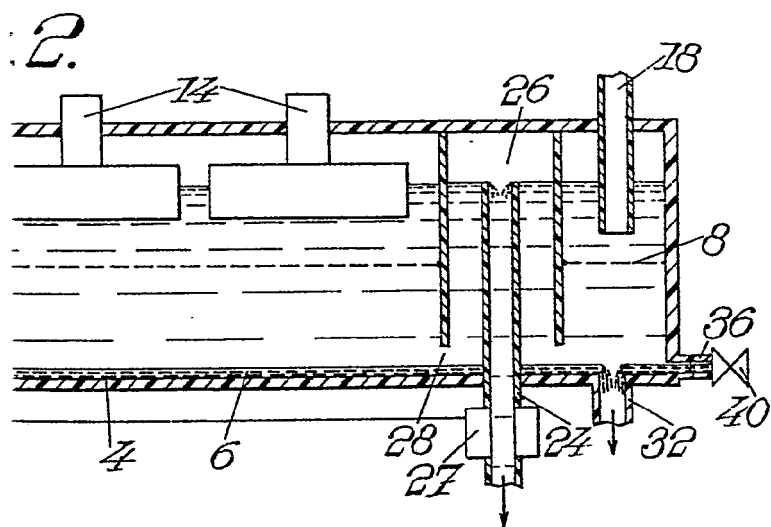
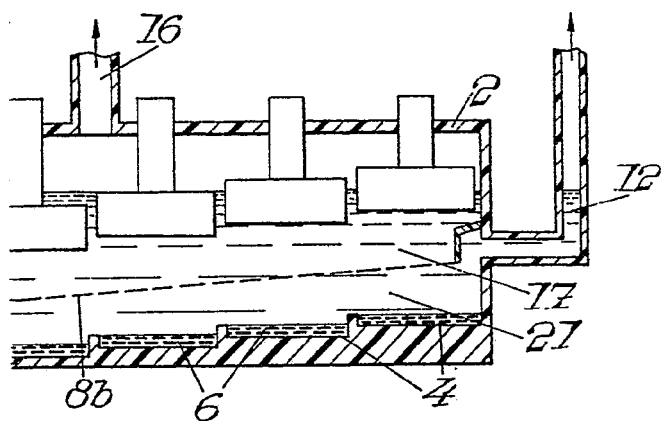


Fig. 2.



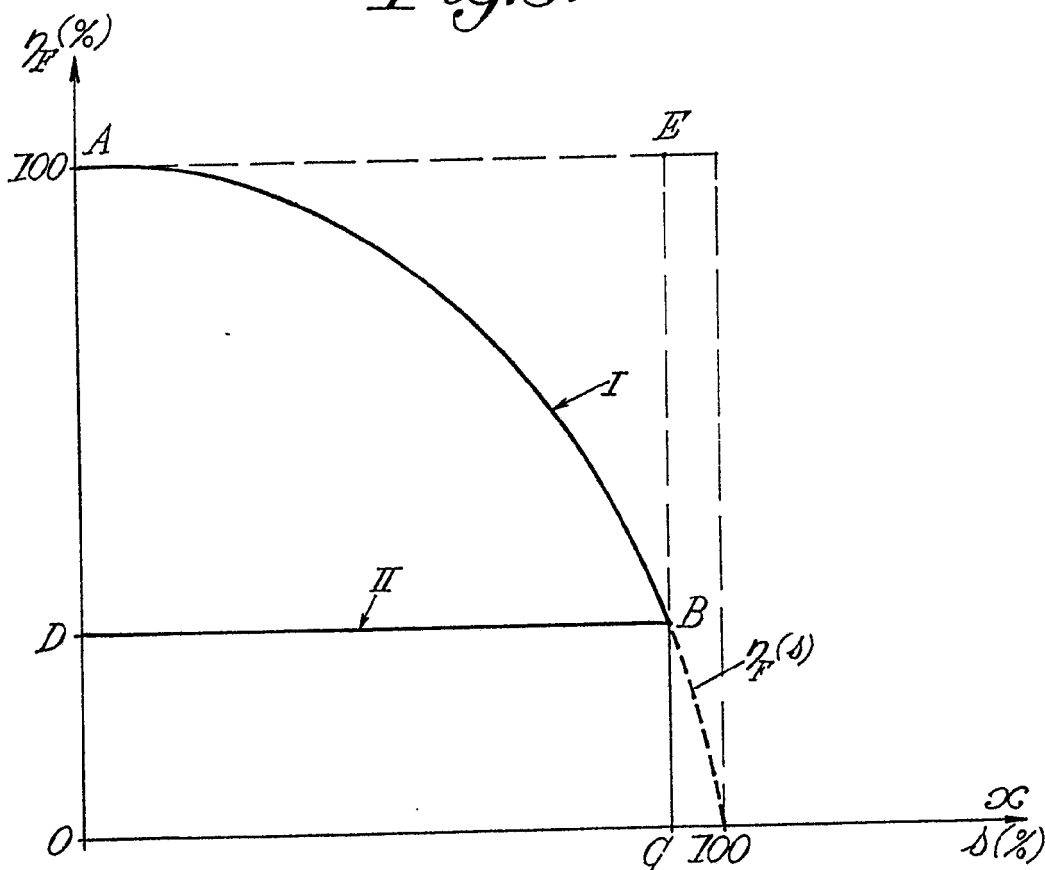


MADRID 28 ENE. 1977

P. A. M. CURELL SUÑOL

Alvarez

Fig.3.



MADRID 2 8 ENE. 1977

P. A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol