



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.
PATENTSCHRIFT N^{R.} 100562.

DR. MAX BAMBERGER UND DR. JOSEF NUSSBAUM IN WIEN.

Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen.

Angemeldet am 12. Februar 1917. — Beginn der Patentdauer: 15. August 1921.

Das Grundprinzip sowohl einer Reihe älterer mit horizontalem Filterdiaphragma arbeitender Verfahren als auch des vorliegenden neuen Verfahrens zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ist bereits durch das D. R. P. Nr. 76047 von 1893 gegeben. Im erwähnten Patent ist jedoch die Zusammensetzung des verwendeten Filterdiaphragmas nicht angegeben und es hat sich daher eine ganze Reihe
5 von Erfindern außer mit Abänderungen der zugrundeliegenden Erfindung auch noch mit der Schaffung bzw. Auffindung geeigneter horizontaler Filterdiaphragmen beschäftigt. Die meisten Verbesserungsvorschläge betreffen im Grunde genommen das Diaphragma, ohne daß es jedoch gelungen wäre, die zu stellenden Anforderungen voll zu erfüllen. Von solchen Vorschlägen ist der des D. R. P. Nr. 80454 in erster Linie zu nennen. Beim letzterwähnten Verfahren wird ebenso wie beim im D. R. P. Nr. 76047
10 beschriebenen als Kathode Drahtnetz od. dgl. verwendet, als Diaphragma dient Asbesttuch mit einer darüber geschichteten Lage von feinem Sand od. dgl., welcher in die Zwischenräume des Asbestgewebes eindringt.

Einen weiteren Fortschritt bedingte ein Vorschlag Kellners, nach welchem die Asbestunterlage mit Bariumsulfatpulver überschichtet werden sollte. Dieses sogenannte „Barytdiaphragma“ ist z. B.
15 im britischen Patent Nr. 20889 vom Jahre 1903 mitbeschrieben. Zur Anwendung gelangte hiefür ein Drahtnetz oder gelochtes Blech mit darüber gebreitetem Asbestgewebe und auf dieses geschichtetem lehmigen (d. h. in plastische Form gebrachtem) Bariumsulfat. Um dem Bariumsulfat einen gewissen Zusammenhalt (Plastizität) zu verleihen, wurden Fasern (Glaswolle, Asbestwolle, Zellulose usw.) verwendet. Das so gewonnene Diaphragma besitzt aber in gleicher Weise wie die Diaphragmen nach älteren
20 Vorschlägen einen nicht unbeträchtlichen elektrischen Widerstand, u. zw. dies um so mehr, als verhältnismäßig hohe Schichtdicken zur Erzielung des erforderlichen langsamen Durchflusses verwendet werden müssen. Bariumsulfat, Kaolin, feiner Sand oder ähnliche Stoffe legen sich nämlich so eng zusammen, daß der elektrische Widerstand stets recht beträchtlich wird, und auch der Kellnersche Faserzusatz verbessert diesen Übelstand nicht in ausreichendem Maße. Fenrer zeigt auch eine dickere Lage
25 von reinem Fasermaterial ohne Zusätze gewisse Nachteile. Endlich braucht wohl nicht erst bemerkt zu werden, daß ältere vor der Erfindung der horizontalen Filterdiaphragmenzelle vorgeschlagene Diaphragmen für diese Zelle noch weniger brauchbar sind als die neueren, insbesondere gilt dies für die mit Hilfe von irgendwelchen Bindemitteln in mehr oder weniger feste Form (Platten, Kästen, Zylinder) gebrachten Gemenge von Pulvern, Fasern usw.

30 Entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet man Filterschichten aus losem (d. h. mit keinem Bindemittel verbundenem) lockerem Material, dem eine solche Menge eines an der Kathode nicht zu Metall reduzierbaren und in der erzeugten Lauge nicht in allzugroßem Maße löslichen und nicht als Bindemittel dienenden anorganischen Gels zugesetzt ist, daß dieser Zusatz noch nicht die Durchlässigkeit des Filters für den Elektrolyten aufhebt und auch nicht das lose Material zu mehr oder weniger
35 starren Körpern verbindet. Man erhält so Filterschichten, die den Anforderungen, welche man an sie stellen muß (kleiner elektrischer Widerstand, Schmiegsamkeit), ganz entsprechen, denn man kann je nach der Menge des zugesetzten Gels und je nach dessen Herstellungsart die Durchlässigkeit für den Elektrolyten bei geringstem elektrischem Leitungswiderstand nach Bedarf einstellen.

Gelangt Magnesiumhydroxyd als Gel zur Anwendung, so kann man es z. B. in bekannter Weise
40 durch Fällen einer Magnesiumsalzlösung mit Alkalihydroxyd oder Kalkmilch erzeugen. Silikate in Gel-form erhält man auf ähnliche Weise durch Fällung mittels Wasserglas. Je nach der Konzentration und

Temperatur erhält man bei der Gelfällung verschieden dichte Niederschläge. Man kann das Gel aber auch in der Filterschicht erst bei der Elektrolyse entstehen lassen, indem man z. B. der losen Filterschicht geeignete Zusätze macht.

Derartige Gelzusätze verhindern das zu enge Aneinanderlagern der losen Teilchen der Filterschicht, verringern aber die elektrische Leitfähigkeit des in diesen Zwischenräumen befindlichen Elektrolyten nicht wesentlich, sondern verhalten sich diesbezüglich fast genau so, als ob der in diesem Falle recht weite Raum zwischen den festen Teilchen nur Salzlösung enthielte. Ein weiterer Vorteil ist, daß man je nach der zugesetzten Menge und der Dichte des Gels für eine gewünschte Durchlässigkeit verschieden dicke Diaphragmen herstellen kann. Man ist also bei gewünschter bestimmter Durchflußgeschwindigkeit durchaus nicht an eine bestimmte Dicke gebunden. Als weiterer, nicht ohne weiteres voraussehender Vorteil des neuen Verfahrens ist erwähnenswert, daß nach ausgeführten Versuchen überraschender Weise mit steigendem Flüssigkeitsdruck das Diaphragma durchlässiger wird und daß bei wieder abnehmendem Druck auch die Durchlässigkeit wieder abnimmt. Bei z. B. rascherem Zulauf des Elektrolyten wird dementsprechend die Durchflußgeschwindigkeit durch das Diaphragma rascher steigen, als der Erhöhung des Elektrolytniveaus entspricht.

Um den elektrischen Widerstand des Diaphragmas noch weiter zu verringern, kann man noch feste, sehr poröse Körper (Bimsstein, Kohle, insbesondere solche, die durch Verkohlen poröser organischer Substanz, eventuell nach vorherigem Zusatz auslaugbarer anorganischer Stoffe erzeugt wurden, Kieselgur usw.) zusetzen oder darin erzeugen. Auch das Verkohlen organischer Stoffe mit dem als Diaphragma dienenden losen Material gemischt, kann zur Anwendung gelangen. Ferner kann man den porösen Stoff mit Bariumsalzlösung vermengen und so auf dem porösen Material mit Sulfaten oder Schwefelsäure Bariumsulfat pulverförmig ausfällen. Auch kann man direkt ein Gemenge von Bariumsulfat und Magnesiumhydroxyd mit Hilfe von Magnesiumsulfat und Ätzbaryt auf dem porösen Stoff ausfällen.

Damit man nicht, wie bisher gezwungen ist, dickes und dichtes Asbesttuch zu verwenden, ohne befürchten zu müssen, daß bei dünnerem Tuch etwa das verwendete Pulver durch die Maschen durchgespült wird, oder daß Wasserstoff hindurch gelangt, empfiehlt es sich, auf das Asbestgewebe eine oder auch mehrere Lagen von Asbestfasern (Asbestpapier, Asbestpappe) zu legen und erst auf die letztere die Pulverschicht aufzubringen.

Ferner kann man die Oberfläche der Pulverschicht, um z. B. ein Aufwirbeln der Pulverschicht besonders beim Füllen der Zelle zu vermeiden, mit Asbesttuch od. dgl. bedecken. Dieses Asbesttuch kann entweder die ganze oder auch nur einen Teil der Oberfläche der Pulverschicht bedecken, auch kann man dasselbe nach der einmal vollzogenen Füllung der Zelle wieder herausnehmen.

Zur Ausführung des Verfahrens kann man die bekannten Zellformen verwenden. Eine neue hierzu besonders geeignete Zellform ist als Beispiel nachstehend schematisch dargestellt:

Die Zelle besteht aus einem flachen Blechgefäß *B*, auf welches die Seitenwände *G* aus nichtleitendem Material aufgesetzt sind. Oben ist das Elektrolyseurgefäß durch den Deckel *V* gegen außen abgeschlossen. Zur Verteilung des zufließenden Elektrolyten kann entweder, wie üblich, eine größere Anzahl von Zufuhrrohren oder auch eine oder mehrere horizontale, mit einer Anzahl von Öffnungen (Bohrungen, Schlitz, Zacken, Röhrchen) versehene in der Zelle selbst liegende Röhren (etwa wie dies Carmichael angibt) Verwendung finden. Noch zweckmäßiger ist es jedoch, hierzu eine horizontale unter der Elektrolytoberfläche angebrachte offene Rinne *R* zu verwenden, die mit einer Anzahl von seitlichen Öffnungen (Schlitze, Zacken, Bohrungen, Röhrchen) *O* versehen sein kann, doch sind solche Öffnungen nicht gerade erforderlich. Die breite, oben offene Rinne (wie gezeichnet) hat gegenüber der bekannten Anordnung horizontaler Siebröhren den Vorteil, daß die Vermischung des verdünnten Anolyten mit der darunter in der Rinne befindlichen konzentrierten Salzlösung durch Diffusion, also ohne schädliche, vertikal nach abwärts gerichtete Strömungserscheinungen erfolgt, was bei der Durchführung des beschriebenen Verfahrens besonders günstig ist. Natürlich kann man auch mehrere solcher Rinnen verwenden, die nicht mit der Gefäßwandung *G* verbunden sein müssen. Der Zufluß des frischen Elektrolyten kann oberhalb oder in Höhe der Anoden erfolgen, man kann aber auch einen Teil desselben unterhalb der Anoden zuführen. Besonders im letzteren Falle kann es zweckmäßig erscheinen, den Elektrolyten (etwa ähnlich wie dies Carmichael angibt) zum Teil ober den Anoden, z. B. durch einen Überlauf, Syphon od. dgl. abfließen zu lassen. In der Fig. 1 fließt frische Salzlösung durch das Rohr *S* in die Rinne *R* und vermischt sich von da mit dem in der Zelle vorhandenen Elektrolyten *E*. Die Anoden *A* ruhen auf Vorsprüngen der Wandung *G*, sie können aber auch in bekannter Weise aufgehängt werden. Zur Stromzuleitung dienen die Schäfte *H*, die entweder in die Anoden eingeschraubt, in diese etwa wie Glasstöpsel in Glasflaschen eingeschliffen oder sonst auf bekannte Art befestigt sein können. Die gezeichnete Elektrodenausführung bzw. Anordnung hat den Vorteil, daß die Schäfte *H* viel weniger leicht abbrechen und daß die Elektroden bereits bei offener Zelle an ihren Platz gebracht werden können. Nach dem Einsetzen der Anoden kann man die noch offene Zelle mit dem Elektrolyten füllen und somit den Füllvorgang genau überwachen. Sind hingegen die Kohleanoden am Deckel selbst befestigt, so kann man entweder das Füllen bei geschlossener Zelle (d. h. ohne entsprechende Beaufsichtigung) oder bei offener Zelle vor dem Einsetzen der mit den Deckeln verbundenen Anoden vornehmen. Bei darauffolgendem Einsenken der Anoden

in den Elektrolyten gerät dieser in wirbelnde Bewegung und das lose Material, aus dem das Diaphragma besteht, kann hiebei sehr leicht aufgewirbelt werden.

Die Kathode *K* wird aus Drahtgewebe (Netz) oder auch aus gelochtem oder geschlitztem Blech in bekannter Weise hergestellt. Auf der Kathode ruht zunächst das Asbestgewebe *T*, hierauf eventuell eine Asbestschicht *P* und darüber endlich das mit einem Gel (z. B. Magnesiumhydroxyd, Magnesiumsilikat, Kalziumhydroxyd usw.) versetzte, im übrigen aber aus losem Material bestehende Diaphragma (sogenanntes Pulverdiaphragma, richtiger Teigdiaphragma) *D*.

In der Fig. 2 ist eine zweite Ausführungsform schematisch dargestellt. Hier werden statt einer Anodenreihe, wie in Fig. 1, zwei Anodenreihen *A* angeordnet. Die Rinne *B* zur Zuführung des frischen Elektrolyten ist hier in der Mitte. Sie könnte aber eventuell auch über den durchgehenden Anoden *A* angebracht werden. Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in Fig. 1, so daß diese Fig. ohne weiteres aus der Beschreibung der Fig. 1 verständlich ist.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Hilfe eines horizontalen, aus Asbest mit darüber geschichtetem losem Material hergestellten Filterdiaphragmas, dadurch gekennzeichnet, daß dieses lose, in nassem Zustande teigförmige Material ein kathodisch nicht zu Metall reduzierbares und im alkalischen Elektrolyten wenig oder nicht lösliches Gel, wie etwa Magnesiumhydroxyd, Erdalkalisilikat od. dgl. enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigkeitsdurchlässige horizontale Asbestschicht des Diaphragmas aus zwei Teilen, u. zw. aus einem unteren aus Asbestgewebe und einem oberen aus Asbestpapier, Asbestpappe, losem Asbest od. dgl. hergestellten Teile besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die teigförmige obere Filterdiaphragmensschicht noch ein sehr poröses Material, wie Kohle, Kieselguhr, Bimsstein, Chamotte usw. enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel direkt am Pulver oder Pulvergemisch niedergeschlagen wird, indem man die betreffenden Lösungen (Magnesium-, Kalzium-, Bariumverbindungen usw.) mit dem Pulver mengt und das Gel mit dem Fällungsmittel (Ätzalkalien, Wasserglas usw.) darauf niederschlägt.

5. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung einer oder mehrerer horizontaler, oben offener, in der Zelle unter dem Flüssigkeitsspiegel angebrachter Rinnen, zum Zwecke der gleichmäßigen Verteilung des zufließenden frischen Elektrolyten unter Zuhilfenahme der Diffusion.

6. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, unter Verwendung horizontaler Anoden, dadurch gekennzeichnet, daß die Anoden vom Deckel unabhängig so eingesetzt sind, daß sie auf darunter in der Zelle vorgesehenen Stützpunkten aufliegen, damit die fertig zusammengesetzte Zelle bei offenem Deckel gefüllt werden kann und somit ein Aufwirbeln der losen Filterteilchen leicht vermieden wird.

Fig. 1.

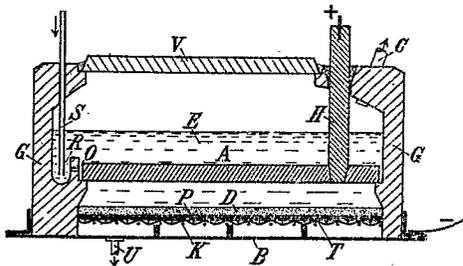


Fig. 2.

