

Ermittlung maximal zulässiger Konzentrationen von Ausgangslösungen für Elektrolyseverfahren aufgrund von Phasendiagrammen

J. BALEJ

*Institut für Anorganische Chemie der Tschechoslowakischen
Akademie der Wissenschaften, 160 00 Prag*

Eingegangen am 20. September 1974

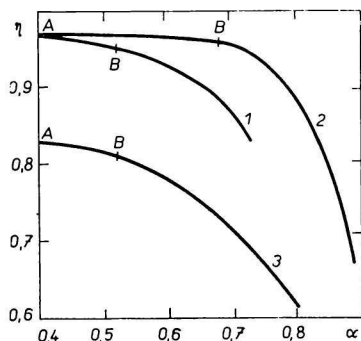
Es wurde eine allgemeine Methode zur Bestimmung maximal zulässiger Konzentrationen von Ausgangslösungen für verschiedene Elektrolyseverfahren ausgearbeitet und ihre Verwendung für verschiedene Typen von elektrolytischen Prozessen gezeigt.

A common method was worked out to estimate the highest concentrations of starting solutions admitted for different electrolysis procedures and their use for different types of electrolytical processes was shown.

Bei industriellen Elektrolyseverfahren, deren Produkte in Form von Lösungen hergestellt und weiter verarbeitet werden, haben wir meistens mit hochkonzentrierteren Lösungen von Ausgangselektrolyten zu tun. Dafür spricht einerseits der Anspruch auf möglichst hohe Konzentration des Produktes in der Endlösung und so auch die Möglichkeit hohe Stromdichten und dementsprechend hohe Strombelastung der Zellen zu verwenden, andererseits auch die hohe elektrische Leitfähigkeit solcher Lösungen, die einen möglichst niedrigen Ohmschen Spannungsabfall im Elektrolyten bzw. in den Diaphragmen beim Durchgang des elektrischen Stromes durch die Zelle aufweisen. Die Konzentration des Produktes soll aber meistens seine Löslichkeit bei betreffenden Elektrolysebedingungen nicht übersteigen, da die Abscheidung von fester Phase während der Elektrolyse öfters verschiedene Störungen (Verstopfung der porösen Diaphragmen und Elektroden usw.) verursachen kann. Die maximal zulässige Konzentration der Ausgangslösungen kann daher anhand von Phasendiagrammen betreffender Reaktionssysteme unter Berücksichtigung des Reaktionsverlaufes ermittelt werden. Da dieses Problem noch nicht in allgemeinerer Form behandelt wurde, wird es in dieser Mitteilung an Beispielen verschiedener Typen von Elektrolyseverfahren, von welchen einige in unserem Institut untersucht worden sind, eingehender bearbeitet.

Je nach der Art des Phasendiagramms des betreffenden Reaktionssystems und nach dem Verlauf der Elektrolyse kann man prinzipiell zwei verschiedene Fälle unterscheiden, bei welchen die Zusammensetzung des Reaktionssystems während der Elektrolyse ins Kristallisationsgebiet der wenig löslichen Komponente gelangen kann oder nicht. Um dies festzustellen, muß man den Verlauf der Arbeitslinie des Elektrolyseprozesses im betreffenden Phasendiagramm bei den gegebenen Reaktionsbedingungen bestimmen.

Abb. 1. Abhängigkeit der Stromausbeute η vom Umsetzungsgrad α bei der Chloralkalielektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren [1] (Kurve 1), bei demselben Verfahren mit Karbonatation des Katholyten im Kathodenraum [2] (Kurve 2) und bei Ammoniumperoxydisulfatherstellung nach Löwenstein [3] (Kurve 3).



Ableitung der Gleichung der Arbeitslinie der Elektrolyse

Die Arbeitslinie der Elektrolyse stellt in graphischer oder analytischer Form den Verlauf der Konzentrationsänderungen des gesamten kondensierten Reaktionssystems während der Elektrolyse in Abhängigkeit vom Umsetzungsgrad der Ausgangsstoffe zu Endprodukten im betreffenden Phasendiagramm dar. Dabei müssen natürlich neben den Hauptreaktionen, welche zur Bildung von erwünschten Reaktionsprodukten führen, auch alle Nebenreaktionen an den Elektroden wie auch in der Lösung berücksichtigt werden. Unter dem Umsetzungsgrad α versteht man den Anteil des Ausgangsstoffes A, welcher aus der Anfangsgesamtmenge (m_A^0) zum Endprodukt umgesetzt wurde

$$\alpha = (m_A^0 - m_A)/m_A^0, \quad (1)$$

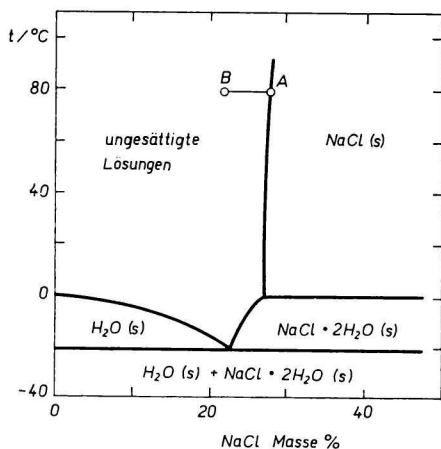


Abb. 2. Verlauf der Arbeitslinie (AB) der Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren im Phasendiagramm NaCl—H₂O.

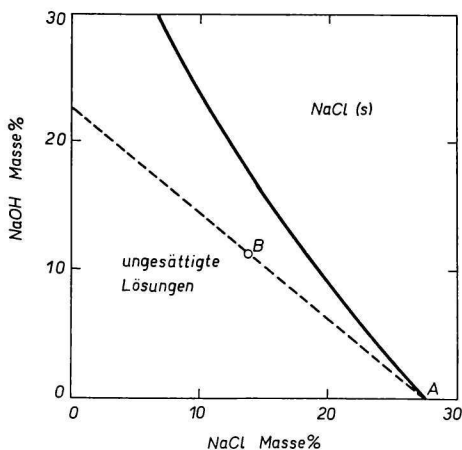
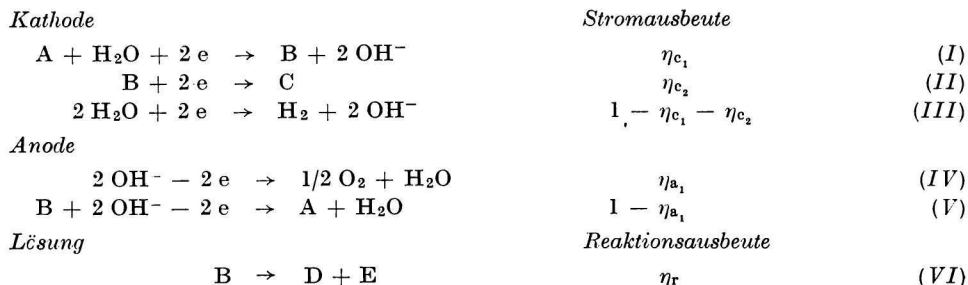


Abb. 3. Verlauf der Arbeitslinie (AB) der Chloralkalielektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren im Phasendiagramm NaCl—NaOH—H₂O.

wo m_A^0 bzw. m_A die Molalitäten des Ausgangsstoffes in der Anfangs- bzw. in der Endlösung bedeuten (bezogen auf die ursprüngliche Menge des Lösungsmittels!).

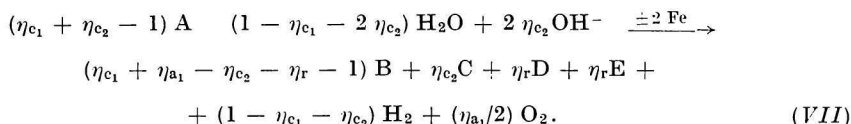
Die Gleichung der Arbeitslinie der Elektrolyse wird für einen allgemeinen Elektrolyseprozeß, welcher durch folgendes Reaktionsschema (Gl. (I–VI)) beschrieben werden kann, abgeleitet



Das Hauptprodukt der Elektrolyse wird durch die kathodische Reduktion von A mit der kathodischen Stromausbeute η_{c_1} nach der Gl. (I) hergestellt, wobei gleichzeitig in gewissem Maße noch weiter zu unerwünschtem Nebenprodukt C nach Gl. (II) mit der kathodischen Stromausbeute η_{c_2} reduziert wird. Neben diesen zwei Reaktionen kann an der Kathode bei verwendeten Reaktionsbedingungen auch die Wasserstoffabscheidung nach Gl. (III) mit der kathodischen Stromausbeute $1 - \eta_{c_1} - \eta_{c_2}$ ablaufen. An der Anode läuft als Hauptreaktion die Sauerstoffentwicklung (Gl. (IV)) mit der anodischen Stromausbeute η_{a_1} . Daneben wird hier auch der Teil des Hauptproduktes B, das in den Anodenraum durch Diffusion bzw. auch durch Migration durch das Diaphragma überführt wurde, wieder zu A mit der anodischen Stromausbeute $1 - \eta_{a_1}$ oxidiert. Die Stromausbeuten η_i werden durch den Bruchteil $\eta_i = j_i/j$ gegeben, wo j_i die Stromdichte der betreffenden Teilreaktion an der Anode oder Kathode und j die Gesamtstromdichte an den einzelnen Elektroden bedeuten (wobei diese an einzelnen Elektroden verschieden sein können). Dabei ist es klar, daß die Summe der Stromausbeuten aller Teilreaktionen an der Anode sowie auch an der Kathode gleich Eins ist (d. h. $\sum \eta_{c_i} = \sum \eta_{a_i} = 1$). Wenn man die verbrauchte Elektrizitätsmenge in Faradayladungen ausdrückt (für das gegebene Beispiel beim Durchgang von 2 F), so bedeuten die Stromausbeuten (in Bruchzahlen von Eins), multipliziert durch die betreffenden stöchiometrischen Faktoren, gleichzeitig auch die Molzahlen von verbrauchten oder entstandenen Reaktionskomponenten im Sinne einzelner Reaktionsgleichungen. Die Reaktionsausbeute η_r der chemischen Umsetzung in der Lösung bedeutet dementsprechend den Anteil (in Bruchzahl von Eins) des Hauptproduktes, welcher während des Durchgangs von gegebener Elektrizitätsmenge (in gegebenem Falle 2 F) im Sinne der Gl. (VI) umgesetzt wird.

Es wird angenommen, daß die Elektrolyse in einer Diaphragma-Zelle kontinuierlich verläuft, wobei der Elektrolyt mit konstanter Geschwindigkeit in der Richtung vom Anodenraum durch das Filtrierdiaphragma in den Kathodenraum strömt, woraus dieser als Endlösung — nach Abläufen von kathodischen Reaktionen — ausfließt. Alle Reaktionsbedingungen werden in einem stationären Zustand gehalten. Die durch Migration und Diffusion verursachten Änderungen der Zusammensetzung des Anolyten und Katholyten brauchen dementsprechend nicht in Betracht gezogen werden, denn unter solchen stationären Bedingungen gilt zwischen der Zusammen-

setzung der Anfangs- und Endlösung eine stöchiometrische Beziehung, welche durch die Summe einzelner Teilreaktionen ($I-VI$) beim Durchgang der gegebenen Gesamtstrommenge ($2F$) gegeben ist



Für weitere Berechnungen ist es vorteilhaft die Konzentrationen aller Reaktionskomponenten in temperaturunabhängigen Einheiten (Molalitäten oder Masse% usw.) anzugeben.

Wenn man die Molalität (Mol/1000 g H₂O) des Rohstoffes A in der Anfangslösung als m_A^0 und sein Umsetzungsgrad zu B nach Gl. (I) als α bezeichnet, so entstehen laut Gl. (VII) nach Durchgang der gegebenen Elektrizitätsmenge folgende Mengen von Reaktionsprodukten (bezogen auf αm_A^0 durchreagierte Mole von A nach Gl. (I)):

$\alpha m_A^0 (\eta_{c_1} - \eta_{c_2} + \eta_{a_1} - \eta_r - 1) / \eta_{c_1}$ Mole von B, $\alpha m_A^0 \eta_{c_2} / \eta_{c_1}$ Mole von C, $\alpha m_A^0 \eta_r / \eta_{c_1}$ Mole von D und E, $\alpha m_A^0 (1 - \eta_{c_1} - \eta_{c_2}) / \eta_{c_1}$ Mole von H₂ und $\alpha m_A^0 \eta_{a_1} / 2 \eta_{c_1}$ Mole von O₂ und gleichzeitig werden umgekehrt $\alpha m_A^0 (\eta_{c_1} + \eta_{a_1} - 1) / \eta_{c_1}$ Mole von A, $\alpha m_A^0 (1 - \eta_{c_1} - 2 \eta_{c_2}) / \eta_{c_1}$ Mole von H₂O und $2 \alpha m_A^0 \eta_{c_2} / \eta_{c_1}$ Mole von OH⁻ verbraucht. Weil während der Gesamtreaktion auch das Lösungsmittel (Wasser) verbraucht wird, muß man für ständige Konzentrationsangaben aller Reaktionskomponenten in Mol/1000 g H₂O die verbrauchten oder entstandenen Mengen mit dem Faktor $55,5062 / [55,5062 - \alpha m_A^0 (1 - \eta_{c_1} - 2 \eta_{c_2}) / \eta_{c_1}]$ multiplizieren, der den relativen Wasserverbrauch berücksichtigt. (In diesem Faktor wird einfachheitshalber die Wasserabnahme durch Abdampfen nicht eingerechnet.) Die Konzentrationen einzelner Reaktionskomponenten in der Endlösung m_i nach dem Verlauf der Elektrolyse bei gegebenem Umsetzungsgrad α werden also durch folgende Ausdrücke gegeben

$$m_A = m_A^0 [1 - 55,5062 \alpha (1 - \varepsilon)] / (55,5062 - \alpha \lambda m_A^0), \quad (2)$$

$$m_B = 55,5062 \alpha m_A^0 (1 - \beta - \varepsilon - \mu) / (55,5062 - \alpha \lambda m_A^0), \quad (3)$$

$$m_C = 55,5062 \alpha m_A^0 / (55,5062 - \alpha \lambda m_A^0), \quad (4)$$

$$m_D = m_E = 55,5062 \alpha \mu m_A^0 / (55,5062 - \alpha \lambda m_A^0), \quad (5)$$

$$m_{OH^-} = m_{OH^-}^0 - 111,112 \alpha \beta m_A^0 / (55,5062 - \alpha \lambda m_A^0) = m_{OH^-}^0 - 2 m_C, \quad (6)$$

wo

$$\beta = \eta_{c_2} / \eta_{c_1}; \quad \varepsilon = (1 - \eta_{a_1}) / \eta_{c_1}; \quad \mu = \eta_r / \eta_{c_1};$$

$$\lambda = (1 - \eta_{c_1} - 2 \eta_{c_2}) / \eta_{c_1} \quad (7a-d)$$

die sogenannten Relativausbeuten einzelner Teilreaktionen im Bezug zur Ausbeute der Hauptreaktion (I) (η_{c_1}) darstellen. Die Konzentrationen des wenig löslichen Wasserstoffes und Sauerstoffes im Elektrolyten wurden vernachlässigt.

Wenn man den Ausdruck für α aus der Gl. (3) ermittelt und in die Gleichungen (2), (4-6) einsetzt, bekommt man die gesuchten Ausdrücke für Konzentrationen einzelner Reaktionskomponenten als Funktion des Gehaltes des Hauptproduktes B in der Endlösung m_B , welche die Gleichungen (in parametrischer Form) für die

Ermittlung der Arbeitslinie der Elektrolyse im betreffenden Phasendiagramm für gegebene Reaktionsbedingungen darstellen

$$m_A = m_A^0 - [(1 - \varepsilon)/(1 - \beta - \varepsilon - \mu)] m_B, \quad (8)$$

$$m_C = [\beta/(1 - \beta - \varepsilon - \mu)] m_B, \quad (9)$$

$$m_D = m_E = [\mu/(1 - \beta - \varepsilon - \mu)] m_B, \quad (10)$$

$$m_{\text{OH}^-} = m_{\text{OH}^-}^0 - [2\beta/(1 - \beta - \varepsilon - \mu)] m_B. \quad (11)$$

Da die Ausbeuten für verschiedene Umsetzungsgrade nicht konstant sein müssen und meistens eine Funktion dieser Größe sind, kann sich die Neigung der Arbeitslinie der Elektrolyse bei ihrem Verlauf von Anfangs- zur Endzusammensetzung der Lösung ändern, so daß sie — streng genommen — nicht geradlinig verläuft. In meisten Fällen arbeitet man aber in einem solchen Intervall von Umsetzungsgraden, wo sich ihr Einfluß auf die Stromausbeuten noch nicht viel ändert. (Als Beispiel werden solche Abhängigkeiten für die Chloralkalielektrolyse nach dem normalen Diaphragmaverfahren (Abb. 1, Kurve 1), für Chloralkalielektrolyse mit direkter Karbonatation des Katholyten im Kathodenraum (Kurve 2) und für die Ammoniumsulfatelektrolyse nach Löwenstein (Kurve 3) angeführt. Das Intervall eines kleineren Einflusses des Umsetzungsgrades auf die Stromausbeuten wird durch die Buchstaben A, B begrenzt.) In solchen Fällen hat diese kleinere Änderung von Stromausbeuten auch nur eine geringere Änderung der Neigung der Arbeitslinie zur Folge, so daß diese in erster Näherung als konstant angenommen werden kann.

Anhand des so ermittelten Verlaufes der Arbeitslinie der Elektrolyse und der betreffenden Phasendiagramme kann man die maximal zulässigen Konzentrationen von Ausgangslösungen bestimmen, was an einigen Beispielen verschiedener Typen von Elektrolyseverfahren gezeigt wird.

Bestimmung maximal zulässiger Konzentrationen von Ausgangslösungen

a) Die Arbeitslinie der Elektrolyse geht nur durch das Gebiet ungesättigter Lösungen

Als einfachster Fall solches Typs kann die Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren angeführt werden. Da bei diesem Prozeß an der Anode gasförmiges Chlor und an der Kathode das Natriumamalgam mit fast hundertprozentigen Stromausbeuten entstehen, wird der Natriumchloridgehalt in der Salzsole ständig erniedrigt, ohne daß weitere Elektrolyseprodukte sich in der Lösung anreichern. Die Arbeitslinie der Elektrolyse bewegt sich also nur ins Gebiet der ungesättigten Lösungen, wie es in Abb. 2 angedeutet ist. Es ist klar, daß der maximal zulässigen Konzentration der Ausgangslösung die gesättigte Lösung von Natriumchlorid in Wasser entspricht, was auch in der technischen Praxis eingehalten wird. Die Ausgangslösung mit ca. 300–310 g NaCl/L wird nach dem Durchfluß durch die Amalgamzelle mit der Endkonzentration von ca. 260–270 g NaCl/L zur Dechlorierung und Resättigung mit Natriumchlorid geführt. Die Abnahme der NaCl-Konzentration im Elektrolyseur entspricht also dem Umsetzungsgrad $\alpha = 0,13$ –0,16.

Dieselben Rückschlüsse gelten auch für die Chloralkalielektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren, bei welchem an der Kathode neben gasförmigem Wasserstoff auch gut lösliches Natriumhydroxid entsteht. Das Phasendiagramm NaCl–NaOH–H₂O (Abb. 3) weist klar darauf hin, daß die Natriumchloridlöslichkeit durch die An-

wesenheit von Natriumhydroxid zwar deutlich erniedrigt wird, doch aber nicht in solchem Maße, so daß auch in diesem Falle die Arbeitslinie der Elektrolyse völlig im Gebiet der ungesättigten Lösungen liegt. Da in diesem Prozeß der Anoden- und Kathodenraum durch ein Filtrierdiaphragma voneinander getrennt ist, kann man bei genug hohen Stromausbeuten noch mit dem Umsetzungsgrad $\alpha \cong 0,5$ arbeiten, was viel höher als beim Amalgamverfahren (siehe oben) ist. Noch höhere Werte des Umsetzungsgrades α führen schon zu beträchtlicheren Erniedrigungen der Stromausbeute (siehe Abb. 1).

Auch im Falle, wenn die Kathodenlauge des Diaphragmaverfahrens der Chloralkalielektrolyse durch Einleitung von Kohlendioxid in den Kathodenraum zu Karbonationen karbonisiert wird [2, 4], so daß man wegen der erniedrigten Beweglichkeit der CO_3^{2-} -Ionen (im Vergleich zu OH^- -Ionen) bei denselben Stromausbeuten mit größerem Umsetzungsgrad von Chlorid- zu Karbonationen arbeiten kann ($\alpha = 0,7-0,8$; siehe Abb. 1), liegt die Arbeitslinie bei den Elektrolysetemperaturen ($70-80^\circ\text{C}$) völlig im Gebiet der ungesättigten Lösungen des Systems $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (siehe Abb. 4). Die maximal zulässige Konzentration der Ausgangslösung entspricht also auch in diesem Falle der gesättigten Lösung von Natriumchlorid in Wasser, abgesehen von der Methode weiterer Verarbeitung des karbonatreichen Katholyten zu Endprodukten, was auf verschiedene Wege verwirklicht werden kann [2, 4, 5].

b) *Die Arbeitslinie kann während der Elektrolyse auch ins Kristallisationsgebiet einer der Reaktionskomponenten gelangen*

Als erstes kann solches Verfahren betrachtet werden, bei welchem durch Elektrolyse bei höherer Temperatur die möglichst konzentrierte Lösung vom Endprodukt hergestellt werden soll, das durch Kühlung außerhalb der Zelle in Kristallform abgeschieden werden soll. Die abfiltrierte Mutterlauge soll dann nach der Sättigung mit dem Ausgangsstoff bei der Temperatur der Elektrolyse in die Elektrolysezelle rückgeführt werden. Dieses Verfahren besteht in ununterbrochenem Kreislauf aus drei nacheinander folgenden Teilprozessen:

1. Elektrolyse bei erhöhter Temperatur t_1 ,
2. Kühlung der Endlösung, Kristallisation und Abfiltrierung des Endproduktes bei erniedrigter Temperatur t_2 ,
3. Sättigung der Mutterlauge mit dem Ausgangsstoff bei Temperatur der Elektrolyse t_1 und Rückführung der Ausgangslösung in die Zelle.

Als Beispiel eines solchen Verfahrens kann die elektrolytische Oxidation von neutraler Lösung von Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid an der Graphitanode dienen, unter Verwendung der Quecksilberkathode, an der das Kaliumamalgam abgeschieden wird [6]. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, daß die Stromausbeuten beider Elektrodenreaktionen fast hundertprozentig sind, so daß die Arbeitslinie der Elektrolyse durch Gleichungen (in Molalitäten)

$$m_{\text{K}_3} = m_{\text{K}_3}^0 + m_{\text{K}_4}^0, \quad (12a)$$

$$m_{\text{K}_4} = m_{\text{K}_4}^0(1 - \alpha) \quad (12b)$$

ausgedrückt werden kann, wo m_{K_3} bzw. m_{K_4} die Molalitäten von Kaliumferri- bzw. Kaliumferrocyanid in der Endlösung und $m_{\text{K}_3}^0$ bzw. $m_{\text{K}_4}^0$ dieselbe Deutung für Anfangslösungen haben, der Umsetzungsgrad α wird durch Gl. (1) definiert.

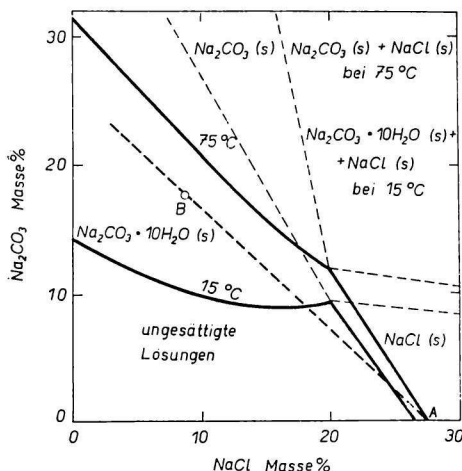


Abb. 4. Verlauf der Arbeitslinie (AB) der Chloralkalielektrolyse nach dem Diaphragmverfahren mit direkter Karbonatation des Katholyten im Kathodenraum im Phasendiagramm NaCl—Na₂CO₃—H₂O.

Trägt man im polythermischen Phasendiagramm K₃Fe(CN)₆—K₄Fe(CN)₆—H₂O ([7]; Abb. 5) die Arbeitslinien einzelner Teilprozesse ein, so wird der gesamte Prozeß bei gegebenen Reaktionsbedingungen durch ein Dreieck dargestellt. Der Bedingung, daß man durch Elektrolyse eine Endlösung bekommt, deren Kühlung zur Abscheidung reines Kaliumferricyanids führt, entspricht aber für dasselbe Temperaturintervall der Elektrolyse und der Kristallisation eine große Reihe von möglichen Dreiecken (siehe schematisch in Abb. 5). Nur ein einziges entspricht aber den optimalen Reaktionsbedingungen.

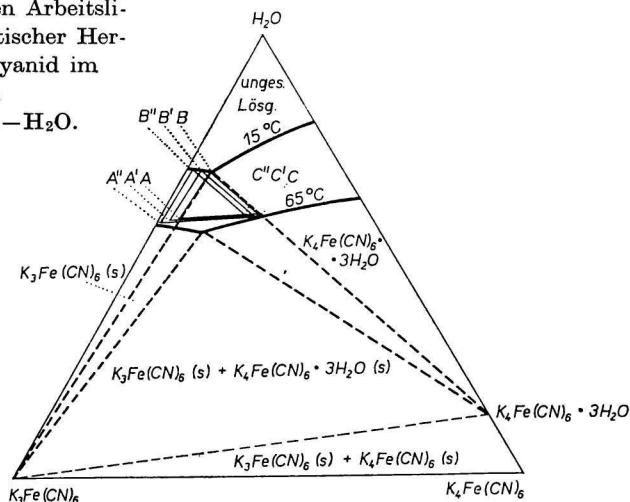
Der erste Schritt zur Bestimmung eines solchen „optimalen“ Dreiecks ist die Ermittlung optimaler Temperaturbedingungen, d. h. einerseits einer möglichst hohen Temperatur der Elektrolyse t_1 und andererseits einer erniedrigten Temperatur t_2 , bei welcher man die Abscheidung des festen Endproduktes durchführt. Mit Rücksicht auf die höchstmögliche Ausbeute bei der Kristallisation soll dieses Intervall möglichst groß sein. In gegebenem Falle wurde die maximal zulässige Temperatur der Elektrolyse zu 65°C ermittelt, da bei noch höheren Temperaturen die Zersetzung von Komplexverbindungen und Abscheidung von Eisenhydroxiden den glatten Verlauf der Elektrolyse zu stören beginnen. Die optimale Temperatur der Kühlung wird durch die Ökonomie des Kühlmittels mit Rücksicht auf die Kristallisationsausbeuten des Endproduktes beeinflusst und wurde in gegebenem Falle beispielsweise zu 15°C geschätzt.

Um die geforderte fast hundertprozentige anodische Stromausbeute zu erzielen, muß man die anodische Stromdichte niedriger oder höchstens fast gleich ihrem Diffusionsgrenzwert i_L halten. Diese Größe ist nach der bekannten Beziehung

$$i_L = k_L m_{K_4} = k_L(1 - \alpha) m_{K_4}^0 \quad (13)$$

(wo k_L den Stofftransportkoeffizienten bedeutet) direkt proportional der Konzentration des noch nicht umgesetzten Ausgangsstoffes bei gegebenen hydrodynamischen Bedingungen. Da wegen der möglichst hohen Strombelastung der Zelle auch die Stromdichten bei fast hundertprozentigen Stromausbeuten möglichst groß sein müssen, soll die Elektrolyse nur zu solchem Umsetzungsgrad α geführt werden um die Zusammensetzung der Endlösung zu bekommen, durch deren Abkühlung reines Kaliumferricyanid auskristallisiert, deren Restkonzentration des nicht um-

Abb. 5. Verlauf der möglichen Arbeitslinien bei zyklischer elektrolytischer Herstellung von Kaliumferricyanid im Phasendiagramm $K_3Fe(CN)_6 - K_4Fe(CN)_6 - H_2O$.



gesetzten Kaliumferrocyanids aber noch hohe anodische Stromdichten gestattet.

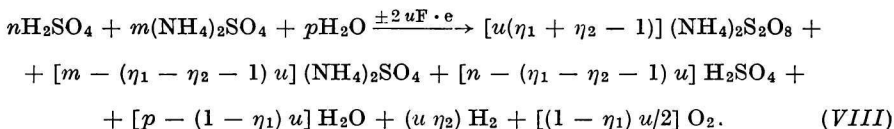
Die Zusammensetzung solcher Endlösung liegt gleich neben dem Schnittpunkt A der Arbeitslinie der Elektrolyse (in Richtung des steigenden Gehaltes an Kaliumferricyanid) mit der Konode, welche die eutonische Lösung (Punkt B) bei der Temperatur der Kühlung t_2 mit dem Punkt reines Produktes verbindet. Dadurch wird gesichert, daß durch die Kühlung der Endlösung nur reines Kaliumferricyanid auskristallisiert. Die Zusammensetzung der Mutterlauge, welche durch den Punkt gleich neben dem eutonischen Punkt B (d. h. isothermer invarianter Punkt) (in Richtung des steigenden Gehaltes an Kaliumferricyanid) gegeben ist, stellt den eindeutigen Ausgangspunkt für die Konstruktion des Dreiecks, welches dem optimalen Verlauf des gesamten zyklischen Prozesses entspricht, dar. Die Sättigung der Mutterlauge bei Temperatur der Elektrolyse t_1 wird durch die Abszisse BC, der Verlauf der Elektrolyse durch die Abszisse CA mit der Neigung, welche durch die Gleichung der Arbeitslinie der Elektrolyse in betreffenden Konzentrationseinheiten gegeben ist, dargestellt. Auf diese Weise wird also der optimale Verlauf solches zyklischen Elektrolyseverfahrens und so auch die maximal zulässige Konzentration der Ausgangslösung anhand des betreffenden Phasendiagramms bestimmt.

Weiter kann man ein anderes Verfahren betrachten, bei welchem zum Unterschied vom eben geschilderten die Auskristallisierung einer Reaktionskomponente (meistens des Produktes) schon bei der Temperatur der Elektrolyse und nicht erst bei Abkühlung der Endlösung stattfinden kann. Wenn bei diesem Verfahren auch eine möglichst hohe Konzentration des Produktes in der Endlösung vorbereitet werden soll, ist es also erwünscht durch Elektrolyse eine praktisch gesättigte Lösung im übrigen Elektrolyten herzustellen, ohne daß die feste Phase abgeschieden wird. Als Beispiel für ein solches Verfahren kann die elektrolytische Herstellung von konzentrierten Lösungen von Ammoniumperoxydisulfat als Zwischenprodukt der Wasserstoffperoxidherstellung nach Löwenstein dienen [8].

Die Bestimmung der optimalen Zusammensetzung der Ausgangslösung besteht in gegebenem Falle in der Auffindung solcher Ausgangslösung, die durch Elektro-

lyse bei optimalen Reaktionsbedingungen (Stromdichte, Temperatur, Molverhältnis der Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat in der Ausgangslösung $P_0 = m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 / m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$, Umsetzungsgrad α des Sulfates zu Peroxydisulfat usw.) zur praktisch gesättigten Lösung des Ammoniumperoxydisulfates im Endelektrolyten führt. Solche Zusammensetzung der Endlösung wird durch den Schnittpunkt der Arbeitslinie der Elektrolyse aus dem Punkt der Anfangslösung mit der Kristallisationsfläche des Ammoniumperoxydisulfates im Phasendiagramm $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ bei gegebener Temperatur [8] bestimmt. Da die bisher publizierten Angaben keine eindeutige Optimalisation übriger Elektrolysebedingungen gestatten (so daß bisher auch einige Modifikationen dieses Verfahrens mit unterschiedlichen Reaktionsbedingungen existieren), haben wir die maximal zulässigen Konzentrationen der Ausgangslösungen für einen breiteren technisch interessanten Bereich von Molverhältnissen $P_0 = 1,0-2,3$, Umsetzungsgrade $\alpha = 0,4-1,0$ und Temperaturen $10-30^\circ\text{C}$ bestimmt.

Für die Feststellung des Verlaufes der Arbeitslinie der Elektrolyse muß man in Betracht ziehen, daß an der Anode neben der Persulfatbildung auch anodische Entwicklung von molekularem (teilweise ozonisiertem) Sauerstoff und an der Kathode neben der Wasserstoffentwicklung auch Reduktion von aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen verlaufen. Die Gesamtumwandlung bei der Elektrolyse kann durch folgende Gleichung beschrieben werden



Hier bedeutet η_1 die anodische Gesamtstromausbeute an Peroxydisulfat, η_2 die kathodische Stromausbeute von molekularem Wasserstoff, m , n und p die betreffenden Molzahlen einzelner Komponenten in der Ausgangslösung, $2 \mu F \cdot e$ die Zahl der verbrauchten Faraday-Ladungen.

Anhand dieser Gleichung können dann weiter nach dem schon früher erwähnten Arbeitsgang die parametrischen Gleichungen der Arbeitslinie der Elektrolyse (diesmal beispielsweise für Konzentrationen in Masse%) abgeleitet werden

$$x = x^0 - \Delta x \quad (\text{Masse \% } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4), \quad (14)$$

$$y = y^0 - \Delta x M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \quad (\text{Masse \% } \text{H}_2\text{SO}_4), \quad (15)$$

$$z = \Delta x M_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8} / M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \quad (\text{Masse \% } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8), \quad (16)$$

wo

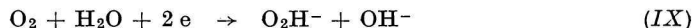
$$\Delta x = \frac{100 \alpha x^0}{100 - \alpha x^0 \left[1 + \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} + \frac{(1 - \eta_1) M_{\text{H}_2\text{O}}}{(\eta_1 + \eta_2 - 1) M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} - \frac{M_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}}{M_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} \right]}, \quad (17)$$

x^0 und y^0 die Konzentrationen des Ammoniumsulfates und der Schwefelsäure in der Anfangslösung bedeuten.

Für die Bestimmung der maximal zulässigen Konzentrationen von Ausgangslösungen wurde eine kombinierte graphisch-numerische Methode ausgearbeitet, deren Ergebnisse für das erwähnte Gebiet von P_0 , α und t in [8] angegeben sind.

Endlich wird ein weiteres Verfahren betrachtet, bei welchem die Arbeitslinie der Elektrolyse unter bestimmten Reaktionsbedingungen die Tangente zum Kristallisationsgebiet der wenig löslichen Reaktionskomponente bilden kann. Ein solcher Fall kommt zum Ausdruck z. B. bei elektrolytischer Herstellung von Wasserstoffperoxid durch kathodische Reduktion von Sauerstoff in porösen Kohlelektroden in der Natriumhydroxidlösung. Aus dem Phasendiagramm des Systems $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [9] geht hervor, daß bei gewissen Konzentrationsbedingungen festes Natriumperoxid-Octahydrat gebildet werden kann, besonders bei hohen Natriumhydroxidkonzentrationen und bei niedrigeren Temperaturen. Die Form der Löslichkeitskurve dieser Verbindung deutet aber darauf hin, daß ab bestimmter Natriumhydroxidkonzentration in der Ausgangslösung in Richtung kleinerer NaOH -Konzentrationen die Konzentration von Wasserstoffperoxid fast ununterbrochen gesteigert werden kann, ohne daß festes Natriumperoxid-Octahydrat abgeschieden wird. Die größte Gefahr seiner Bildung ist besonders hoch in den Poren der Kohlekathode, wo die Konzentration der löslichkeitsbestimmenden Ionen am größten ist und wo es auch am schädlichsten wirkt. Aus der Gestalt der Löslichkeitskurve und aus der Richtung der Arbeitslinie ist es klar, daß die maximal zulässige Konzentration von Natriumhydroxid in der Anfangslösung, welche auch seine maximale Leitfähigkeit bietet, durch die Arbeitslinie als Tangente zur Löslichkeitskurve des Natriumperoxids im System $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ bei Temperatur der Elektrolyse bestimmt wird.

Die Bestimmung dieser maximal zulässigen Konzentration der Anfangslösung zerfällt in gegebenem Falle bei Verwendung einer porösen Kathode in zwei Teile. Zuerst muß man aus dem Verlauf der Arbeitslinie in Form einer Tangente zum Kristallisationsgebiet des Natriumperoxids die maximal zulässige Konzentration der Ausgangslösung auffinden, für welche die Bildung von festem Natriumperoxid-Octahydrat in der Hauptphase des Katholyten gerade noch nicht stattfindet. Die so gefundene Konzentration der Ausgangslösung würde aber dem wirklichen maximal zulässigen Wert nur in solchem Falle entsprechen, wenn kein Konzentrationsgefälle von den die Löslichkeit von Natriumperoxid bestimmenden Ionen in der Hauptphase des Katholyten und dem Poreninneren der Kathode existieren würde. In Wirklichkeit ist dies aber nicht erfüllt und die maximale Konzentration von den löslichkeitsbestimmenden Ionen ist in der Reaktionszone in den Poren der Kathode, wo sie durch die Elektrodenreaktion

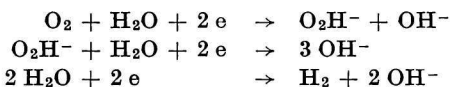


an der Dreiphasengrenze Gas—Elektrode—Elektrolyt entstehen. Deshalb muß man von der erst bestimmten maximal zulässigen Konzentration der Ausgangslösung (für den Fall keines Konzentrationsgradienten) den betreffenden Anteil Δm_{NaOH} abziehen, der dem Konzentrationsgradienten der löslichkeitsbestimmenden Ionen zwischen dem Poreninneren und der Hauptphase des Katholyten entspricht.

Die Zusammensetzung solcher Ausgangslösung kann wieder durch kombinierte graphisch-numerische oder rein numerische Methoden ermittelt werden, falls die numerische Form der Abhängigkeit der Löslichkeitskurve von Natriumperoxid von der Zusammensetzung der Lösung zur Verfügung steht.

Zur Ableitung der Gleichung der Arbeitslinie wurden alle Haupt- und Nebenreaktionen an den Elektroden und in der Lösung und ihre Strom- und Reaktionsausbeuten (Gl. (IX—XIV)) in Betracht gezogen

Kathode



Stromausbeute

$$\begin{aligned} \eta_{c_1} & \quad (IX) \\ \eta_{c_2} & \quad (X) \\ 1 - \eta_{c_1} - \eta_{c_2} & \quad (XI) \end{aligned}$$

Anode



$$\begin{aligned} \eta_{a_1} & \quad (XII) \\ 1 - \eta_{a_1} & \quad (XIII) \end{aligned}$$

Lösung



Reaktionsausbeute

$$\eta_r \quad (XIV)$$

Die Deutung von Strom- und Reaktionsausbeuten η_i ist die gleiche wie schon bei der allgemeinen Ableitung der Gleichung der Arbeitslinie (siehe oben) angegeben wurde.

Die Elektrolyse wird im Diaphragmaelektrolyseur mit Durchfluß des Elektrolyten vom Anodenraum durch das Filtrierdiaphragma in den Kathodenraum betrieben. Analog wie es oben (Gl. (I–II)) gezeigt wurde kann man die Gleichung für die Arbeitslinie (in Molalitäten) ableiten [10]

$$m_{\text{NaOH}} = m_{\text{NaOH}}^0 (1 + 0,036 A m_{\text{H}_2\text{O}_2}), \quad (18)$$

wo die Größe A , welche die Neigung der Arbeitslinie mitbestimmt, eine Funktion von Ausbeuten aller in Betracht gezogenen Teilreaktionen ist. Da die genaue Abhängigkeit dieser Größe von allen Reaktionsbedingungen noch nicht bekannt ist, kann man für die erste Abschätzung zwei extreme im technisch interessanten Bereich liegende Werte dieser Größe wählen (für den günstigsten Fall $A = 0,5$, für den ungünstigsten $A = 1,4$). Die für beide diese Fälle festgestellten Arbeitslinien in Form von Tangenten zur Löslichkeitskurve des Natriumperoxid-Octahydrats für die Temperaturen 0–30°C sind in Abb. 6 angeführt. Ihre Ausgangspunkte für $m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0$ ergeben die maximal zulässigen Konzentrationen von Natriumhydroxid in der Ausgangslösung m_{NaOH}^0 für den Fall, daß sich kein Konzentrationsgefälle der löslichkeitsbestimmenden Ionen zwischen der Hauptphase des Katholyten und dem Poreninneren bildet und daß die Abscheidung von festem Natriumperoxid-Octahydrat in der Hauptphase des Katholyten während der Elektrolyse eben noch

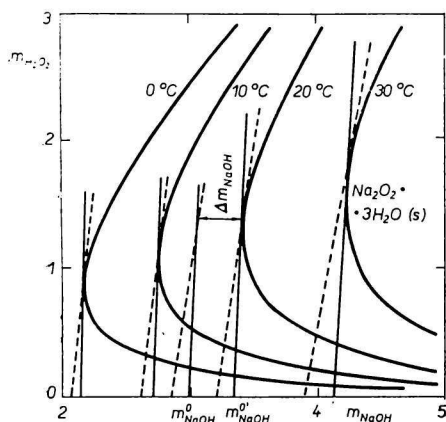


Abb. 6. Verlauf der Arbeitslinien der Wasserstoffperoxidherstellung durch kathodische Reduktion von Sauerstoff in porösen Elektroden und in Natriumhydroxidlösung, im Phasendiagramm $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$.
 ——— $A = 0,5$; - - - $A = 1,4$.

nicht stattfinden kann. Der wirkliche Konzentrationsgradient Δm_{NaOH} , welcher sich zwischen dem Inneren der porösen Kathode und der Hauptphase des Katholyten unter benutzten Reaktionsbedingungen einstellt, hängt in ziemlich komplizierter Form von allen Reaktionsbedingungen wie auch von physikalisch-chemischen Eigenschaften der porösen Elektrode ab. Seine exakte Ermittlung wurde wegen verschiedener mathematischer Komplikationen noch nicht durchgeführt. Deshalb ist der betreffende Anteil Δm_{NaOH} , den man von dem im ersten Schritt ermittelten Wert m_{NaOH}^0 abziehen muß, in der Abb. 6 nur schematisch für eine Temperatur angedeutet.

Zum Schluß muß man noch betonen, daß die so bestimmten maximal zulässigen Konzentrationen der Ausgangslösungen für verschiedene Typen von Elektrolyseverfahren nur als theoretische und nur vom Gesichtspunkt der Löslichkeiten geltende Werte angesehen werden müssen, die als Teilgrößen für die komplexe Optimalisierung des betreffenden Elektrolyseverfahrens dienen können. In der technischen Praxis muß man sie öfters durch gewisse Sicherheitsfaktoren kleiner als Eins, deren Werte von konkreten Betriebsbedingungen an Ort und Stelle abhängig sind, multiplizieren, um die möglichen Betriebsstörungen, welche z. B. durch Temperaturschwankungen verursacht werden können, zu vermeiden.

Schließlich kann man auch bemerken, daß die beschriebenen Methoden, die sich bei Ermittlung von maximal zulässigen Konzentrationen der Ausgangslösungen bei verschiedenen Typen von Elektrolyseverfahren bewährt haben, ihre allgemeine Geltung auch für rein chemische Prozesse, bei welchen im Verlauf der Reaktion keine Abscheidung von fester Phase im Reaktor stattfinden soll, beibehalten.

Literatur

1. Sconce, J. S., *Chlorine, Its Manufacture, Properties and Uses*, S. 108. Reinhold, New York 1962.
2. Balej, J., Paseka, I., Vondrák, J., Koudelka, J. und Regner, A., *Chem. Prům.* **14**, 576 (1964).
3. Balej, J., noch nicht veröffentlicht.
4. Bredtschneider, D., *Chem. Ztg.* **80**, 671 (1956).
5. Balej, J., Paseka, I., Vondrák, J. und Skřivánek, J., *Čs. Patent* 151789 (1973).
6. Regner, A., Balej, J. und Roušar, I., *Chem. Prům.* **12**, 8 (1962).
7. Regner, A. und Balej, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **22**, 1693 (1957).
8. Balej, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 2663 (1965).
9. Balej, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 426 (1971).
10. Balej, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 2830 (1972).

Übersetzt von J. Balej