

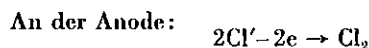
Probleme und Ergebnisse der elektrolytischen Kochsalzzerlegung mittels des Hg-Kathodenverfahrens

Von R. J. HÄFELI

L. von Roll AG., Zürich

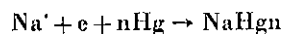
Das hauptsächlich in Europa eingeführte und auf breiter Basis durchgeführte Hg-Kathodenverfahren zur NaOH- und Cl_2 -Darstellung beginnt allgemein eingeführt zu werden. So wurden seit dem Kriege in Nord- und Südamerika sowie in Australien mehrere größere Anlagen gebaut, oder sind noch im Bau. Der Grund ist wohl darin zu suchen, daß nach diesem Verfahren eine Natronlauge erhalten wird, die direkt in der Kunstseidenindustrie verwendet werden kann. Wenn auch heute noch in einzelnen Kreisen eine gewisse Zurückhaltung gegenüber diesem Verfahren herrscht, dann wohl darum, weil die chemischen Vorgänge während der Elektrolyse vielfach noch wenig geläufig sind und die Führung des Betriebes im Gegensatz zum Diaphragmenverfahren noch vielerorts als schwierig bezeichnet wird, was wohl kaum der Fall ist. Ein weiteres Argument, das oft gegen das Hg-Kathodenverfahren in die Waagschale geworfen wird, ist der höhere elektrische Energieverbrauch, der während der Elektrolyse pro Einheit erzeugter NaOH notwendig ist. Wird aber eine «Kunstseiden»-NaOH-Qualität verlangt, so ist in kleineren und mittleren Betrieben, je nach kWh- und Kohlenpreis, das Hg-Kathodenverfahren günstiger. Erst bei größeren Anlagen von 40 und mehr Tagedonnen NaOH-Erzeugung beginnt das Diaphragmaverfahren dem Hg-Verfahren gleichberechtigt und eventuell sogar preislich günstiger zu werden, wobei aber zu bemerken ist, daß es nicht sehr einfach ist, aus einer Diaphragmalauge eine wirklich gute «Kunstseidenqualität» zu erzeugen.

Das Prinzip¹ der elektrolytischen Zerlegung des Kochsalzes im Hg-Kathodenelektrolysenprozeß beruht auf folgenden globalen Gleichungen:



Das gebildete Chlor entweicht als solches aus dem Elektrolyten.

An der Kathode (Hg):



Es stellt sich hier die Frage, warum sich nicht Wasserstoffionen mit einem viel niedrigen Normalpotential als die Na^+ -Ionen entladen, wie dies im Diaphragmenverfahren der Fall ist. An der Hg-Kathode aber spielt sich die Entladung der H^+ -Ionen bzw. der H_3O^+ -Ionen unter ganz anderen Bedingungen ab als z. B. an einer Fe-Kathode einer Diaphragmenzelle.

An der Hg-Kathode bildet sich beim Anlegen eines genügend großen Gleichstromes, wie an jeder anderen metallischen Fläche, eine Doppelschicht mit einer bestimmten Ladung freier negativer Elektronen, denen gegenüber eine entsprechende Anzahl H_3O^+ -Ionen stehen. Die an die Grenzschiebt gewanderten H_3O^+ -Ionen müssen dehydratisiert werden, um entladen werden zu können. Dieser Vorgang wird vom Kathodenmaterial beeinflusst, d. h. katalysiert. Wie bei allen katalytischen Reaktionen muß hier die Energie $\Delta U'$ dem H_3O^+ -Ion zugeführt werden, damit der «Energiebuckel» überschritten werden kann, um die oben erwähnte Reaktion zu ermöglichen.

Quecksilber weist aber infolge seiner glatten Oberfläche und des flüssigen Zustandes keine Kristallkanten und Ecken oder Störstellen im «Kristallbau» auf, welche fähig wären, während einer genügend langen Zeit aktive Zentren zu bilden, um bei Normalbedingungen die Entladungsreaktion der H_3O^+ -Ionen zu katalysieren. Nur bei Anwendung eines höheren Energieniveaus, als dies z. B. an Fe als Kathode nötig ist, wird das Hg fähig, Elektronen in oder durch die Doppelschicht zur Entladung der H_3O^+ -Ionen zu senden. Das zur Entladung der H_3O^+ -Ionen notwendige Energieniveau überschreitet

¹ R. J. HÄFELI, Von-Roll-Mitteilungen 9, 53 (1950); Bol. Ass. Quim. Brasil VIII, 81 (1950).

aber in einer konzentrierten NaCl-Lösung an der Hg-Kathode das Abscheidungspotential der Na⁺-Ionen, wobei das gebildete metallische Natriumatom infolge seiner sehr großen Affinität zu Hg sofort gelöst wird und dadurch die Entladung der Na⁺-Ionen noch stark begünstigt, um das gewünschte Amalgam zu bilden.

Erst nach Zunutzeziehung dieser einzigartigen Eigenschaften konnte das Hg-Kathodenverfahren zur NaOH-Darstellung entwickelt und auf den jetzigen technisch schon weitgehend vollendeten Stand gebracht werden, so daß in bezug auf Betriebssicherheit das Diaphragmenverfahren nicht mehr als überlegen betrachtet werden kann.

Heute werden Zellen bis zu 50 000 Ampère Belastung als Einheit gebaut. Im allgemeinen liegt die Stromdichte zwischen 15–20 A/dm², kann aber unter gewissen bekannten Vorsichtsmaßnahmen auf 30 A/dm² gesteigert werden. Eine sehr viel höhere Belastung ist nicht ohne weiteres möglich, da sich der sogenannte «Habitus» auf dem Amalgam bildet, in welchem sich H₃O⁺-Ionen bei positiverem Potential als an Hg entladen.

Je höher die Stromdichte der Zellen ist, um so höher ist auch der kWh-Verbrauch pro produziertem kg NaOH, da ja die Überspannung generell mit der Stromdichte zunimmt, was aus Abb. 1 auch klar hervorgeht. Es ist somit also möglich, die Elektrolyse mit einem gewünschten, bestimmten Potential zu führen.

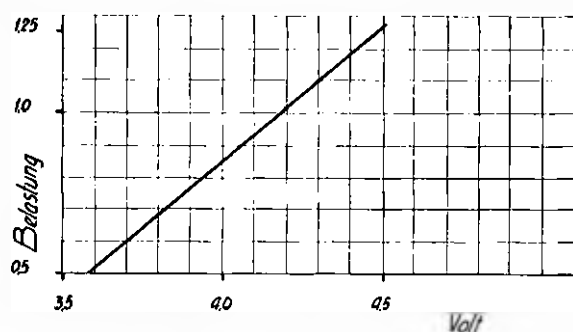
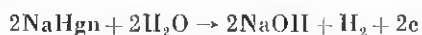


Abb. 1. Einfluß der Belastung der Zelle auf die Spannung. (Die Werte wurden in einer 10-Tonnen-Anlage nach 6 Monaten Betrieb gemessen)

Die Zellenbelastung ist so angegeben, daß 1 in unserem Fall als normal bezeichnet ist.

Das in den Zellen gebildete Amalgam wird in der Sekundärzelle oder Pile über Kontaktelemente geleitet, wobei das Amalgam in NaOH und Hg nach folgender Art zerlegt wird:



Die Zerlegung erfolgt in horizontalen Pilen, in den letzten Jahren aber oft in vertikalen, die unter bestimmten Bedingungen NaOH-Konzentrationen bis zu 74% ermöglichen, wie aus Abb. 2 hervorgeht.

Zum Vergleich wurden die Erstarrungspunkte nach PICKERING² und ANTRAPPOFF aufgestellt. Die Proben

für die Erstarrungspunkte wurden direkt am NaOH-Austritt des Zersetzers genommen und letztere mit einem Normalpräzisionsthermometer gemessen.

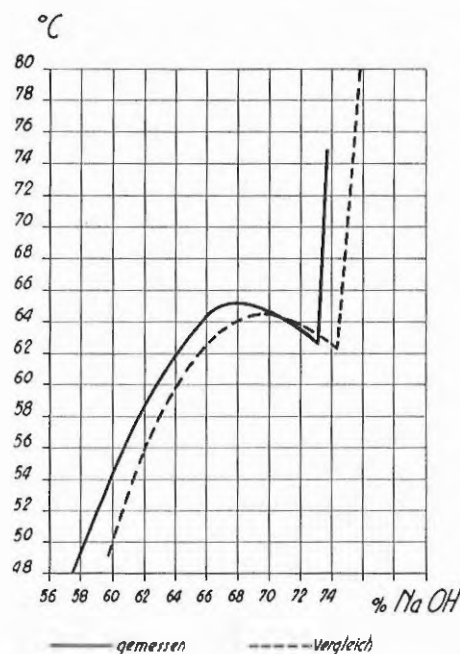


Abb. 2. Erstarrungspunkt der NaOH, erhalten in einem vertikalen Zersetzer

Um aber auf solche Resultate zu kommen, ist es notwendig, daß eine geeignete Sole elektrolysiert werden kann. Ihre Zusammensetzung ist von grundlegender Wichtigkeit. Zum Teil geht dies aus den bekannten Solespezifikationen hervor.

Solespezifikationen

	I. G. Farben ³	DE NORA ⁴	Diamond ⁵
NaCl	300 – 310 g/l	305 g/l	303 g/l
Na ₂ SO ₄	2 – 4 g/l	2 – 4 g/l	—
NaClO ₄	0 – 5 g/l	1 – 2 g/l	—
Alkalinität	4,0 – 7,0 ml 1 n/Cl/l auf Methylorange	—	—
Mg	0 – 1 mg/l	—	Spuren
Ba	0	—	—
Ca	—	0,05 – 0,5 g/l	1,46 g/l
Fe	—	—	0,0

Bei den hier erwähnten Spezifikationen für Hg-Kathodenzellen wird nichts näheres über den Fe-Gehalt gesagt, obschon bekannt ist¹, daß Fe⁺⁺⁺-Ionen in der Sole äußerst schädlich sind. Es ist nur nicht in jedem Falle ohne weiteres leicht, im kontinuierlichen Soleaufbereitungssystem das Eisen so zu entfernen, daß die Restkonzentration keinen schädlichen Einfluß auf die Elektrolyse ausübt.

³ FIAT Final Report No. 816.

⁴ VITTORIO DE NORA, Amer. Electrochem. Soc. 97, 346 (1950).

⁵ W. A. SHEARON, Ind. Eng. Chem. 40, 2002 (1948).

² PICKERING, J. Chem. Soc. 63, 890 (1893); ANTRAPPOFF und MARCAU, Z. Elektrochem. 30, 463 (1924).

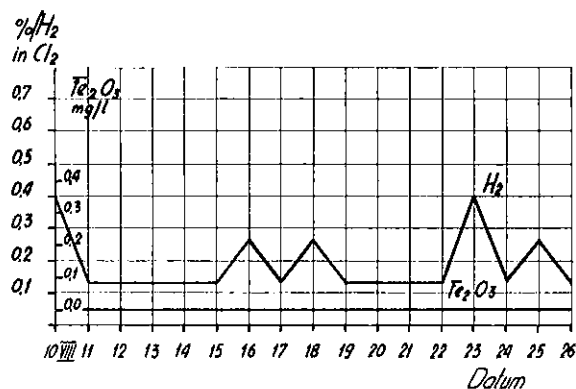


Abb. 3. Eisengehalt der Sole und H_2 -Gehalt im entwickelten Cl_2
(Tagesanalysen über eine bestimmte Betriebsdauer)

Es ist natürlich selbstverständlich, daß, je weniger H_2 im Cl_2 vorhanden ist, um so besser z. B. die Chlorverflüssigung geführt werden kann. Mit der gleichen Sole wurden beispielsweise Natronlaugen mit einem Gehalt von 0,02–0,08 % Fe (auf 100 % NaOH berechnet) erhalten. Der Eisengehalt in der abgesetzten Lauge war stets kleiner als 1 mg/kg. Die erhaltene Lauge genügte der Kunstseidenspezifikation, welche leider von Haus zu Haus etwas verschieden ist.

Es ist möglich, eine Natronlauge zu erzeugen, die beim Verlassen des Zersetzers keine analytisch nachweisbaren Chloride mehr aufweist und, nach bekanntem Verfahren entquecksilbert, direkt als Analysenqualität gehandelt werden kann.