



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 148 681** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 25 B 13/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94041219/28, 09.08.1990
(24) Дата начала действия патента: 09.08.1990
(30) Приоритет: 10.08.1989 FR 8910938
(46) Дата публикации: 10.05.2000
(56) Ссылки: EP 0132425 A1, 30.01.1985. SU 907087 A, 23.02.1987. SU 384273 A, 30.10.1983. EP 0117841 A, 05.09.1984. EP 0145561, A2, 19.06.85.
(62) Первичная заявка, из которой выделена настоящая: 4831023 09.08.1990
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Томской Е.В.

(71) Заявитель:
Рон-Пуленк Шими (FR)
(72) Изобретатель: Башо Жан (FR),
Стютzman Паскаль (FR)
(73) Патентообладатель:
Рон-Пуленк Шими (FR)
(74) Патентный поверенный:
Томская Елена Владимировна

(54) КАТОДНЫЙ БЛОК ДИАФРАГМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:
Использование: в электролизных ваннах типа хлор-щелочь и для приготовления катодного блока. Сущность: катодный блок диафрагменного электролизера содержит катодный перфорированный металлический элемент, нанесенный на него волокнистый слой из в основном электропроводных волокон и диафрагму, состоящую из 3 - 25 вес.% фтористого полимера, 20 - 95 вес.% смеси волокон политетрафторэтилена и минеральных волокон, 0 - 50 вес.% геля оксигидроксида, по меньшей мере одного металла группы IVA, IVB, VB и VIB или из ряда лантанидов и актиноидов. Способ приготовления катодного блока содержит следующие операции: осаждение катодного

слоя на элементарный катод путем фильтрации из водной дисперсии, удаление водной среды, вакуумную фильтрацию через полученный катодный слой, удаление жидкой среды, спекание комплекса и обработку его водным раствором гидроксида щелочного металла, при этом дисперсия в водном растворе после второй фильтрации содержит волокна политетрафторэтилена, минеральные волокна и связующее на основе фторированного полимера в форме частиц. Техническим результатом изобретения является улучшение эксплуатационных характеристик диафрагмы и увеличение эффективности электролизных ванн. 2 с. и 14 з.п.ф-лы, 2 табл.

RU 2 148 681 C1

RU 2 148 681 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 148 681** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 25 B 13/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94041219/28, 09.08.1990

(24) Effective date for property rights: 09.08.1990

(30) Priority: 10.08.1989 FR 8910938

(46) Date of publication: 10.05.2000

(62) Earlier application: 4831023 09.08.1990

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Tomskoj E.V.

(71) Applicant:
Ron-Pulenk Shimi (FR)

(72) Inventor: Basho Zhan (FR),
Stjutzman Paskal' (FR)

(73) Proprietor:
Ron-Pulenk Shimi (FR)

(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) **CATHODE UNIT OF DIAPHRAGM ELECTROLYZER AND PROCESS OF ITS PREPARATION**

(57) Abstract:

FIELD: electrolytic baths of chlorine-alkali type and preparation of cathode unit. SUBSTANCE: cathode unit of diaphragm electrolyzer has perforated cathode element, fibrous layer basically made of current-conducting fibers applied on it and diaphragm including 3.0-25.0 per cent by weight of polymer fluoride, 20.0-95.0 per cent by weight of mixture of fibers of polytetrafluoroethylene and mineral fibers, 0-50.0 per cent by weight of gel of oxohydroxide of at least one metal of group IVA, IVB, VB and VIB or from lanthanide and actinide series. Process of preparation of

cathode unit includes following operations: precipitation of cathode layer on elementary cathode by way of filtration from aqueous dispersion, removal of aqueous medium, vacuum filtration through obtained cathode layer, removal of liquid medium, sintering of complex and its treatment with aqueous solution of hydroxide of alkaline metal. In this case aqueous solution after second filtration has fibers of polytetrafluoroethylene, mineral fibers and binder based on polymer in the form of particles. EFFECT: improved operational characteristics of diaphragm and increased efficiency of electrolytic baths. 14 cl, 2 tbl

RU 2 148 681 C1

RU 2 148 681 C1

Настоящее изобретение относится к диафрагменным электролизерам, в частности к блоку, состоящему из диафрагмы и катодного элемента, и к способу получения этого блока, который может быть использован для электролизных ванн типа хлор-щелочь.

В европейском патенте N 132425 описаны катодные элементы в виде композитных материалов для электролизных ванн, полученные в результате соединения элементарного катода, образованного сильно пористой металлической поверхностью, такой как металлическая сетка, с размером ячейки в диапазоне 20 мкм - 5 мм, и слоя, состоящего из волокон и связующего, причем это соединение получают в результате вакуумного фильтрования из суспензии, содержащей, в основном, электропроводные волокна и фтористый полимер, непосредственно на элементарный катод с последующей сушкой, а затем плавлением связующего. Такие композитные катоды электролизной ванны могут быть соединены с диафрагмой, которая может быть изготовлена влажным способом непосредственно на композитном катоде.

В качестве слоя композитного катода были предложены материалы, включающие углеродные волокна, имеющие монодисперсное распределение длин, в также электроактивные материалы, включающие электрокаталитический агент, равномерно распределенный в их массе, причем указанный агент выбирается среди ренийевых металлов и их сплавов, откуда удаляется большая часть легко устранимых металлов.

Комплекты таких композитных катодных элементов обеспечивают значительное распределение тока и могут быть использованы в электролизной ванне, которая имеет в своем составе мембрану или диафрагму между анодной и катодной камерами.

Во французских патентах N 2280435 или 2280609 описано изготовление микропористых сепараторов на основе фтористых полимеров. Однако, получаемые плоские диафрагмы трудно устанавливать в ванны, катодные элементы которых имеют сложную геометрическую форму и сложны в промывке. Кроме того, стоимость таких сепараторов сравнительно высокая, поэтому они не нашли широкого распространения.

Для изготовления диафрагм методом вакуумного нанесения волокон для приготовления микропористых сепараторов, используемых в электролизных ваннах со сложной конфигурацией катодного элемента, было предложено использовать политетрафторэтиленовые волокна. Однако, недостаток таких диафрагм заключается в сильном удлинении волокон при спекании, в нарушении регулярной пористости слоя и в непрочности гидрофильного слоя волокон.

Задачей изобретения является улучшение эксплуатационных характеристик диафрагмы и увеличение эффективности электролизных ванн.

Задача достигается с помощью предлагаемого катодного блока для диафрагменных электролизеров, включающего перфорированный металлический катодный элемент и волокнистый микропористый слой с

нанесенной на него диафрагмой, отличающегося тем, что диафрагма выполнена из волокнистого материала, содержащего:

- 3-35 вес.% фтористого полимера в качестве связующего;

- 0-50 вес. % оксогидроксидного геля, по меньшей мере, одного металла, выбранного из группы IVA, IVB, VB и VIB периодической системы, или ряда лантанидов и актинидов;

- 20-95 вес.% смеси волокон из политетрафторэтилена и минеральных волокон, причем минеральные волокна составляют 1-80 вес.% от указанной смеси и выбраны из волокон углерода, графита и титаната, или их смесей.

Под фтористым полимером понимают гомополимер или сополимер, производный, по меньшей мере, частично от олефиновых мономеров, замещенных полностью атомами фтора или полностью замещенных атомами фтора и одного, по меньшей мере, из атомов хлора, брома или иода на мономер.

В качестве примеров фтористых гомо- и сополимеров можно назвать полимерные производные тетрафторэтилена, гексафторпропилена, хлортрифторэтилена, бромтрифторэтилена.

Такие фтористые полимеры могут также содержать до 75 мольных процентов производных других этиленоненасыщенных мономеров, содержащих, по меньшей мере, столько атомов фтора, сколько и атомов углерода, как например (ди-)фторид винилиден, эфиры винила и перфторалкила, такого как перфторалкоксиэтилен.

Можно использовать несколько фтористых гомо- или сополимеров, названных выше, или можно их использовать в смеси с небольшим количеством, например, до 10 или 15 вес.% других полимеров, не содержащих атомов фтора, как например, полипропилен.

Политетрафторэтилен является предпочтительным связующим в диафрагмах по изобретению.

Фтористый полимер, используемый как связующее волокно, может содержаться в диафрагмах в количествах, меняющихся в широких пределах, в зависимости от общего содержания волокон и природы различных компонентов диафрагмы.

Однако, для обеспечения хорошего упрочнения волокон связующее предпочтительно составляет 5-40 вес.% от смеси волокон и связующего.

Диафрагма содержит также 20-95 вес.% смеси волокон из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и минеральных волокон, содержание и природа которых были уточнены выше.

Волокна из ПТФЭ, используемые в рамках настоящего изобретения, могут иметь переменные размеры; их диаметр (D) обычно находится в диапазоне 10 - 500 мкм, а их длина (L) такова, что отношение L/D находится в диапазоне 5-5000. Желательно, чтобы были использованы волокна из ПТФЭ, средние размеры которых находятся в диапазоне 1-4 мм по длине и 50-200 мкм по диаметру. Предпочтительно, волокна из ПТФЭ подвергать предварительной обработке для лучшего диспергирования волокон и ограничения их возможности агрегации.

Минеральные волокна, выбираемые из волокон углерода, графита, титаната и их

смесей, составляют 1-80 вес.% от смеси волокон.

Волокна углерода или графита находятся в форме нитей, диаметр которых обычно менее 1 мм, а предпочтительно, между 10^{-5} и 0,1 мм, а длина превышает 0,5 мм, предпочтительно, между 1 и 20 мм.

Предпочтительно, чтобы эти волокна из углерода и графита имели моодисперсное распределение по длине, т.е. чтобы, по меньшей мере, 80%, а предпочтительно, по меньшей мере, 90% волокон соответствовало средней длине с точностью $\pm 20\%$, а предпочтительно $\pm 10\%$. Если присутствуют волокна из углерода, то их количество составляет предпочтительно не более 10 вес.% от совокупности волокон.

Волокна из титаната являются известным волокнистым материалом. Так, волокна титаната калия имеются в продаже. Другие волокна, полученные из октатитаната калия $K_2Ti_8O_{17}$ частичной заменой ионов титана со степенью окисления 4 на катионы металла со степенью окисления 2, такие как магний и никель, или со степенью окисления 3, такие как железо или хром, и компенсацией заряда, создаваемого щелочными ионами, такими как катионы натрия и калия, описаны во французской заявке на патент N 2555207.

Могут быть использованы и другие волокна из титаната, полученные, например, из тетратитаната калия ($K_2Ti_4O_9$) или их производных. Если волокна титаната могут составлять до 80% по весу в используемой волокнистой смеси, то при использовании волокон из углерода или графита, предпочтительно, их пропорция в волокнистой смеси не должна превышать 10% по весу.

Очевидно, что могут быть использованы смеси минеральных волокон, отличающихся своей природой.

Диафрагмы по изобретению могут использовать также 0-50% по весу геля оксигидроксида, по меньшей мере, одного металла, выбранного из групп IVA, IVB, VB и VIB периодической системы, или из ряда лантанидов и актинидов. Предпочтительное содержание геля составляет 2 - 25% по весу, а для наилучших реализаций не менее 3% по весу.

Рассматриваемый гель однородно распределяется как на поверхности диафрагмы, так и по толщине.

Содержание геля, первоначально пропитанного хлоридом натрия, гидроксидом натрия и водой, определяется после контакта при 85°C с водным раствором 140 г/л щелочи натрия и 160 г/л хлорида натрия, после чего охлаждается до 25°C, промывается водой и высушивается в течение 24 часов при 100°C.

Среди металлов групп и рядов периодической системы, перечисленных выше, можно указать в качестве примера: титан, цирконий, торий, церий, олово, тантал, ниобий, уран, хром и железо. Очевидно, что смеси этих металлов или этих металлов и щелочных металлов, таких как натрий и калий, могут быть использованы в диафрагмах по изобретению.

Первый класс диафрагм, особенно предпочтительных, включает в качестве минеральных волокон волокна из титаната, в частности, из титаната калия, содержание

которых в смеси волокон достигает не менее 5% по весу, а пропорция геля оксигидроксида металла предпочтительно составляет 2 - 10% по весу.

Второй класс особенно предпочтительных диафрагм включает в качестве минеральных волокон волокна из углерода или графита, моодиспергированные по длине, содержание которых в смеси волокон составляет 1-10 вес.%, и предпочтительно 5-25% вес. геля металлического оксигидроксида.

Предпочтительно, диафрагмы по изобретению содержат гель оксигидроксида по меньшей мере одного металла из групп IVA и IVB.

Предпочтительно, они содержат гель оксигидроксида титана или циркония.

Диафрагмы могут содержать дополнительно другие добавки в небольших количествах, не превосходящих обычно 5 вес.%, которые могут добавляться либо одновременно, либо последовательно в ходе той или иной стадии изготовления. Так они могут содержать следы поверхностно-активных агентов и порообразующих агентов, роль которых - регулировать пористость диафрагмы и/или толщину, хотя в принципе, такие агенты разлагаются или устраняются в процессе изготовления диафрагмы.

Диафрагмы по настоящему изобретению имеют, преимущественно, вес на единицу поверхности 0,4 - 3 кг/м², а предпочтительно 0,9 - 1,9 кг/м².

Диафрагмы, используемые в катодном блоке, имеют значительную размерную устойчивость, тонкую и равномерную пористость и постоянную смачиваемость, кроме того, они имеют очень низкие рабочие напряжения при большой плотности тока.

Диафрагмы получают путем осаждения из суспензии волокон путем вакуумной фильтрации. Они обеспечивают эффективную работу (очень высокий выход по току, пониженное рабочее напряжение) электролизных ванн с рассолом и повышенную плотность тока, достигающую до 40 А/дм² и более. Они позволяют, кроме того, работать с повышенными концентрациями щелочи натрия (порядка 140-200 г/л или более) в катодите, что ограничивает полезный энергетический расход при последующей концентрации щелочи натрия.

Диафрагма согласно изобретению представляет собой волокнистый слой, т.е. трехмерный набор волокон, у которого толщина значительно меньше других размеров, причем этот набор может иметь две параллельные поверхности. Эти слои могут иметь различные формы, обычно определяемые геометрией катодных элементов, с которыми они должны быть соединены. При их использовании в качестве микропористых диафрагм в электролизных ваннах для хлорида натрия, например, их толщина обычно заключается в диапазоне 0,1 - 5 мм, причем один из их больших размеров, соответствующий высоте катодного элемента, может достигать 1 м и более, а другой большой размер, отражающий периметр катодного элемента, достигает нескольких десятков метров.

Волокна слоя микроупрочнены таким образом, что они закрепляются друг с другом

в основном в виде трехмерной сетки из дискретных точек, что помогает обеспечить слою пористость, одновременно тонкую и регулярную, и очень большую сцепляемость.

Катодные композитные элементы, входящие в катодный блок, согласно изобретению, представляют собой совокупность катодного элемента, представляющего собой высокопористую металлическую поверхность, и микропористого волокнистого слоя, состоящего в основном из электропроводных волокон, которые микроупрочнены с помощью фторсодержащего полимера.

Предпочтительными катодными элементами являются те, которые содержат в качестве электропроводных волокон волокна из углерода или графита. Предпочтительно, что эти волокна распределены однородно по длине.

В качестве связующего фторсодержащего полимера в катодном волокнистом слое можно использовать фторсодержащие полимеры, перечисленные выше, но предпочтительно используют политетрафторэтилен.

Таким образом, катодный блок согласно изобретению представляет собой совокупность трех слоев, соединенных своими поверхностями, а именно, элементарного катода, первого волокнистого слоя, содержащего электропроводные волокна, и волокнистого слоя диафрагмы, причем указанная совокупность представляет собой плотно соединенный комплекс.

Настоящее изобретение касается также способа приготовления катодного блока диафрагменного электролизера, заключающегося в том, что

осаждают катодный слой вакуумной фильтрацией из в основном водной дисперсии, содержащей волокна, связующие в форме частиц и, в случае необходимости, добавки на элементарном катоде, состоящем из металлической перфорированной поверхности с размером перфорации 20 мкм - 5 мм;

удаляют жидкую среду, в случае необходимости, сушат полученный катодный слой, и отличающегося тем, что на катодный слой наносят волокнистый слой путем вакуумной фильтрации из водной дисперсии, содержащей волокна политетрафторэтилена, минеральные волокна, выбираемые из волокон углерода, графита, титаната и их смесей, связующее на основе фтористого полимера в форме частиц, в случае необходимости, по меньшей мере, одного предшественника, по меньшей мере, одного из металлов групп IVA, IVB, VB и VIB периодической системы или рядов лантанидов и актинидов, в форме частиц, а в случае необходимости, и добавок;

устраняют жидкую среду и, в случае необходимости, сушат сформированный таким образом слой;

спекают комплекс и обрабатывают, в случае необходимости, по месту, в условиях электролиза водным раствором гидроксида щелочного металла.

Под "в основном водной средой" понимают среду, содержащую добавки, такие как поверхностно-активные вещества и сгустители. Таким образом, рассматриваемая среда не содержит органических

растворителей, что представляет собой одно из преимуществ настоящего способа и диафрагмы, т.к. не является необходимым дополнительный этап испарения указанного растворителя. Это преимущество является неожиданным, поскольку известен гидрофильный характер волокон и порошков фтористых полимеров и, в частности, ПТФЭ.

Под предшественниками оксигидроксида одного из металлов групп IVA, IVB, VB и VIB периодической системы или рядов лантанидов и актинидов понимают соли указанных металлов, минимально растворимые в воде, анион которых выбирается в группе, включающей анионы фосфата, пирофосфата, водородофосфата или полифосфата, замещаемого, в случае необходимости, щелочным металлом и силикатом.

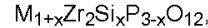
В качестве примера солей, используемых в рамках настоящего способа, можно назвать:

- фосфат титана (α -TiP)
- фосфат циркония (α -ZrP)
- фосфат церия
- $Ti(NaPO_4)_2$
- $TiNaH(PO_4)_2$

- TiP_2O_7
- $TaH(PO_4)_2$
- $NbOPO_4$
- UO_2HPO_4

- $Cr_5(P_3O_{10})_3$
- $Fe_4(P_2O_7)_3$

- соединения, отвечающие формуле



в которой:

M - атом натрия или лития,

x - число, которое может быть 0 или меньше 3.

Эти предшественники вводятся в виде частиц. Они могут быть введены в форме порошка, гранулометрия которого обычно меньше 500 мкм, или в форме волокон, размеры которых, обычно, заключаются в диапазоне 0,1 - 50 мкм для диаметра и 3 мкм - 3 мм для длины.

Связующее на основе фтористого полимера находится обычно в форме сухого порошка или водной дисперсии (латекс), сухой экстракт которого составляет по весу 30 - 80%.

Дисперсию или суспензию волокон обычно сильно разбавляют, чтобы содержание сухих веществ (волокон, связующего, предшественника и добавок) составило порядка 1-15% по весу от всей смеси для упрощения работы в промышленном производстве.

В дисперсию могут быть введены различные добавки, в частности, поверхностно-активные агенты, такие как октоксинол (Triton X-100 α), порогенные агенты, такие как кремнезем сгустители, такие как натуральные или синтетические полисахариды.

Ясно, что дисперсия должна содержать все основные ингредиенты диафрагмы, за исключением геля оксигидроксида, но, в случае необходимости, предшественники геля также могут присутствовать.

Относительные количества основных составляющих диафрагмы, которые требуется ввести в дисперсию, легко определяются специалистами с учетом того, что они в основном те же, что и находящиесяся

в самой диафрагме, за исключением порогенных агентов, которые обычно удаляются воздействием, например, электролитической щелочи и предшественника геля оксигидроксида. Действительно, предшественник полностью трансформируется в гель оксигидроксида, "активная" часть которого, полученная после промывания и сушки геля, составляет 10 - 90% по весу от введенного предшественника.

Специалист сможет также определить с помощью простых опытов количество диспергируемых сухих веществ в водной среде в зависимости от степени наблюдаемого останова на пористом материале, через который фильтруется дисперсия в условиях программируемого вакуума.

Обычно, сухой экстракт суспензии содержит в качестве основных составляющих:

- 30-80% по весу волокон (смесь волокон ПТФЭ и минеральных волокон);
- 0-50% по весу, по меньшей мере, одного предшественника геля оксигидроксида;
- 3-35% по весу порошка ПТФЭ (связующее) и
- 5-40% по весу окиси кремния.

Для оптического использования несостоящего изобретения содержание связующего составляет 5-40% по весу в подкомплексе (связующее + волокно), весовое содержание, по меньшей мере, одного предшественника геля оксигидроксида в указанном сухом экстракте находится в диапазоне 3 - 40%.

Слой наносится фильтрацией под программируемым вакуумом, дисперсии через пористый материал, такой как решетка или сетка, с размером перфорации или пористости в диапазоне 1 мкм - 2 мм.

Программа вакуума может быть непрерывной или ступенчатой, от атмосферного давления до конечного давления (0,01 - 0,5 бар абс).

После устранения жидкой среды, а в случае необходимости, сушки сформированного таким образом слоя комплекс спекается.

Спекание выполняется известным образом при температуре, превышающей точку плавления или размягчения фтористого полимера, связующего указанный слой. За этим этапом, который позволяет упрочнить слой, следует этап обработки, заключающийся в контактировании с водным раствором гидроокиси щелочного металла, более конкретно с электролитическим раствором щелочи натрия.

Это контактирование может быть выполнено на месте, т.е. в процессе установки затвердевшего слоя в электролизную ванну, контактирующую с электролитическим раствором щелочи натрия.

Обработку преимущественно осуществляют водным раствором гидроокиси натрия, концентрация которой находится в диапазоне 40 - 200 г/л и при температуре 20 - 95°C.

Предшественники геля оксигидроксида, определенные выше, могут подвергаться различным трансформациям в ходе различных операций получения диафрагмы и, в частности, неструктивной трансформации в процессе спекания, т.е. приводя

исключительно к потерям молекул гидратационной воды или воды, входящей в состав молекул на этапе указанной выше обработки, предшественник превращается в свежий гель оксигидроксида соответствующего металла, пропитанный электролитом и водой.

Свойства такой диафрагмы значительно выше.

Кроме того, преимущество настоящего способа основано на том, что он не требует дополнительного этапа пропитки волокнистой матрицы. Кроме того, использование предшественника в форме порошка существенно упрощает его использование.

По преимущественному варианту использования настоящего способа этапу получения суспензии или дисперсии предшествует этап механического перемешивания политетрафторэтиленовых волокон в водной, в основном, среде.

По другому преимущественному варианту фильтрацию дисперсии или суспензии осуществляют через катодный композитный элемент с получением блока диафрагма-катодный композитный элемент.

Предлагаемый способ дает возможность получить катодный блок с высокой когезией между его составными частями. Кроме того, он прост в исполнении, т. к. достаточно одной операции спекания, чтобы получить блок с высокой когезией слоев, за один этап можно удалить порообразующие агенты из катодного волокнистого слоя и из диафрагмы.

Следующие примеры иллюстрируют настоящее изобретение.

Примеры:

Приготавливают суспензию при перемешивании из:

A - смягченная вода, количество которой рассчитывается для получения примерно 4 л суспензии,

B - 100 г волокон из политетрафторэтилена вводят в форму 200 г смеси хлорида и волокон ПТФЭ (50/50 по весу), обработанных предварительно, как это описано ниже,

C - 25 г ПТФЭ в форме латекса приблизительно при 65% по весу сухого экстракта.

D - 1,2 г октоксинола в формуле раствора в воде при 40 г/л,

E - 30 г осадочной окиси кремния в форме частиц со средней гранулометрией 3 мкм и с поверхностью В.Е.Т. 250 м²/г,

F - волокна из графита, диаметр которых составляет приблизительно 10 мкм, а средняя длина 1,5 мм в количестве, указанном в табл. 1,

G - волокна титаната калия диаметром 0,2 - 0,5 мкм и длиной 1 - 2 мкм в количестве, указанном в табл. 1,

H - порошок фосфата титана (α -TiP) со средним диаметром 0,5 мкм или фосфата циркония со средним диаметром 1 мкм в количестве, указанном в табл. 1,

I - 1,5 г ксантановой смолы.

Волокна ПТФЭ, пропитанные хлоридом натрия, предварительно обрабатывают перемешиванием раствора одного литра воды, содержащего приблизительно 100 г смеси, состоящей из 50% (по весу) волокон из ПТФЭ и 50% (по весу) хлорида натрия.

Эта операция, в случае необходимости, повторяется до получения требуемого

количества волокон из ПТФЭ.

Растворы (раствор) выливаются затем в емкость, содержащую количество воды, необходимое для приготовления суспензии.

Полный объем вод рассчитывается так, чтобы весовой продукт сухого вещества (B + C + F + G + H) был приблизительно 4,5%.

Затем при перемешивании вводят последовательно перечисленные выше ингредиенты.

Перемешивают в течение 30 мин.

Оставляют раствор на 48 часов.

Отбирают требуемый объем раствора так, чтобы он содержал количество сухого экстракта, которое необходимо для формирования диафрагмы (порядка 1,4 кг/м²).

Суспензию вновь перемешивают в течение 30 мин перед использованием.

Фильтрацию проводят в программируемом вакууме на объемном катоде следующим образом:

1 мин в вакууме от -5 до -10 мбар давления, относительно атмосферного, вакуум поднимается со скоростью 50 мбар/мин, обезвоживание 15 мин в максимальном вакууме (примерно - 800 мбар относительного давления по отношению к атмосферному давлению).

Композит спекается после сушки при 100 °C и/или промежуточной стабилизации температуры, причем катодный комплекс и диафрагма выдерживаются при 350 °C в течение 7 мин.

Материалы примеров 1 и 2 были приготовлены со следующими вариантами способа:

- смешивают ингредиенты А, В и С при перемешивании в течение 30 мин,
- добавляют другие ингредиенты и перемешивают комплекс в течение 30 мин,
- комплекс обрабатывают перемешиванием, несколько раз в случае необходимости литрового раствора перед тем, как оставить суспензию в покое в течение 48 часов.

Затем, оцениваются характеристики различных композиционных материалов, изготовление которых было только что описано, в электролизной ванне, которая имеет следующие характеристики и условия работы которой указываются ниже:

Анод из полосового, прокатного, покрытого TiO₂-RuO₂ титана.

Катодный элемент из мягкой оплетенной прокатной стали: проволока 2 мм, перфорация 2 мм, покрыт катодным слоем и диафрагмой.

Расстояние анод - катодный элемент 6 мм. Активная поверхность электролизера: 0,5 дм².

Ванна, смонтированная по типу фильтр-пресса.

Плотность тока: 25 А/дм² (если нет других характеристик).

Температура: 85°C.

Работа при постоянной концентрации анодного хлорида: 4,8 моль⁻¹.

Концентрация электролитической щелочи натрия: 120 или 200 г/л.

Конкретные условия и полученные результаты сведены в следующую ниже табл. 1:

RF: коэффициент Фарадея,

ΔU : напряжение на выводах электролизера при удельной плотности тока, характеристика (кВт-час/ TCl₂) = энергетическому расходу системы в киловатт-часах на тонну произведенного хлора.

Примеры 5 и 6 были осуществлены при плотности тока в диапазоне 30 и 40 А/дм². Результаты сведены в табл. 2.

Формула изобретения:

1. Катодный блок диафрагменного электролизера, включающий композитный катодный элемент и диафрагму, причем катодный элемент получен в результате соединения элементарного катода, состоящего из сильно пористой металлической поверхности и микропористого волокнистого слоя, включающего значительное количество электропроводящих волокон, причем волокна микропрочены фтористым полимером, а диафрагма способна быть сформирована на месте влажным способом, имеющая волокнистый слой без асбеста, волокна которого микропрочены фтористым полимером, причем комплекс спечен, отличающийся тем, что волокнистый слой диафрагмы имеет в основном следующий состав: 3 - 35% по весу фтористого полимера в качестве связующего; 0 - 50% по весу геля оксогидроксида, по меньшей мере, одного металла, выбранного из группы IVA, IVB, VB, VIB Периодической системы или из ряда лантанидов и актинидов; 20 - 95% по весу смеси волокон из политетрафторэтилена и минеральных волокон, причем минеральные волокна составляют 1 - 80% по весу смеси и выбраны среди волокон углерода, графита, титаната и их смесей.

2. Катодный блок по п.1, отличающийся тем, что диафрагма содержит минеральные волокна титаната, содержание которых в смеси достигает не менее 5% по весу.

3. Катодный блок по п.2, отличающийся тем, что диафрагма содержит гель оксогидроксида, содержание которого находится в интервале 2 - 10% по весу.

4. Катодный блок по п.1, отличающийся тем, что минеральные волокна диафрагмы представляют собой волокна углерода или графита, монодиспергированные по длине, содержание которых в смеси волокон составляет 1 - 10% по весу.

5. Катодный блок по п.1, отличающийся тем, что волокнистый слой катодного элемента имеет в качестве электропроводящих волокон углерод или графит, распределение которых по длине монодисперсно.

6. Катодный блок по п.1, отличающийся тем, что фтористый полимер, являющийся связующим волокон, в диафрагме и в катодном слое, является политетрафторэтиленом.

7. Катодный блок по любому из пп.1 - 6, отличающийся тем, что связующее составляет 5 - 40% по весу в подкомплексе (волокна+связующее).

8. Способ приготовления катодного блока, предусматривающий следующие этапы: а) осаждение катодного слоя путем вакуумной фильтрации из водной в основном дисперсии, содержащей волокна, связующее в форме частиц и добавки, на элементарный катод,

состоящий из металлической поверхности, имеющей размер перфорации в диапазоне 20 мкм и 5 мм; б) удаление водной среды; в) вакуумная фильтрация через полученный катодный слой дисперсии в водной в основном среде; г) удаление жидкой среды; д) спекание комплекса и е) обработка водным раствором гидроксида щелочного металла, отличающийся тем, что дисперсия в водной в основном среде после этапа в) содержит волокна политетрафторэтилена, минеральные волокна, выбранные из волокон углерода, графита или титаната, связующее на основе фторированного полимера в форме частиц, такие добавки как кремнезем, для получения диафрагмы волокнистый слой которой содержит 3 - 35% по весу фтористого полимера в качестве связующего, 20 - 95% по весу смеси волокон политетрафторэтилена и минеральных волокон, причем минеральные волокна выбраны из волокон титанатов или смеси волокон титаната, графитовых или углеродных волокон, причем минеральные волокна содержатся в количестве 1 - 80% по весу от указанной смеси.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что стадия б) дополнительно предусматривает сушку катодного слоя.

10. Способ по п.8 или 9, отличающийся тем, что водная дисперсия на стадии в) дополнительно содержит, по меньшей мере, один предшественник оксигидроксида, по меньшей мере, одного металла групп IVA, IVB, VB и VIB Периодической системы или из ряда лантанидов и актинидов в форме частиц.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что предшественник оксигидроксида, выбирают из солей металлов групп IVA, IVB, VB и VIB Периодической системы или ряда лантанидов и актинидов, минимально растворимых в воде, анион которого выбирают из анионов фосфата, пирофосфата, водородофосфата или полифосфата.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что указанный анион замещен щелочным металлом и силикатом.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что предшественником оксигидроксида является α -TiP или α -ZrP.

14. Способ по любому из пп.8 - 13, отличающийся тем, что для осаждения катодного слоя используют водную суспензию, сухие вещества которой включают: 30 - 80% по весу волокон (смесь волокон из ПТФЭ и минеральных волокон); 0 - 50% по весу по меньшей мере одного предшественника геля оксигидроксида; 3 - 35% по весу порошка ПТФЭ (связующее); 5 - 40% по весу кремнезема.

15. Способ по любому из пп.8 - 14, отличающийся тем, что этапу приготовления суспензии, предназначенной для осаждения диафрагмы, предшествует этап приготовления волокон из ПТФЭ механическим перемешиванием их в водной среде.

16. Способ по любому из пп.8 - 15, отличающийся тем, что связующим катодного слоя и диафрагмы является политетрафторэтилен.

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Пример №	ПТФЭ в виде латекса	Минеральные волокна (г)		Предшественники (г)		Осажденный вес (кг/м ²)	Напряжение (В)	RF (%)	Концентрация NaOH (г/л)	Производительность (кВт.ч/ТСI ₂)
		графит	титанат калия	α-TiP	α-ZrP					
1	25	2,5	0	0	0	1,88	4,2	90	120	3530
2	25	2,5	0	60	0	1,53	3,25	89	120	2760
3	25	2,5	35	0	0	1,55	3,15	82,5	200	2980
								96	120	2480
4	25	3,5	30	0	0	1,40	3,25	86	200	2770
								95	140	2585
5	20	0	20	0	0	1,28	3,2	88	200	2790
								96	130	2520
6	20	0	20	20	0	1,45	3,25	88	200	2750
								97,5	120	2520
7	20	0	20	0	20	1,34	3,10	92	200	2670
								97,5	130	2405
								87,5	200	2680

Таблица 2

Пример №	Плотность тока А/дм ²	Напряжение (В)	RF (%)	Концентрация NaOH	Производительность кВт.ч/ТСI ₂
5	30	3,40	88	200	2920
	35	3,60	88,5		3075
	40	3,75	88		3265
6	30	3,53	91,5	200	2915
	35	3,75	91,5		3098
	40	3,95	91,5		3265

RU 2 1 4 8 6 8 1 C 1

RU 2 1 4 8 6 8 1 C 1