

Jedna od najinteresantnijih, ali premalo primjenjivanih mogućnosti elektroosmotskog saniranja jest *učvršćenje stijenki bušotina*. Povećanje čvrstoće zidova bušotine u obodnom sloju debljine 2...3 cm postiže se načelno djelovanjem istosmjerne struje s periodičkim promjenama polariteta. Takva metoda učvršćavanja primijenjena je na terenu Baškirska (SSSR) na 22 bušotine dubine od 5 do 116 m, a ostvarena je tokom bušenja na dva načina: a) stvaranjem kore od smjese za ojačavanje koja se sastojala od gline ili pješčane gline i veznog materijala (cementa, vapna, bitumena i sl.), a uvodila se u bušotinu između rudnog sloja i aksijalno smještene cilindrične elektrode; b) elektrokemijskim učvršćenjem, u koju se svrhu upotrijebila pločasta elektroda koja se priljubila uz stijenkbu bušotine, a sama je bušotina ispunjena elektrolitom. Pri prvom postupku polaritet se mijenjao svakih 15 minuta, a proces je bio završen nakon 4...6 sati. U drugom načinu interval između promjena polariteta iznosi 1 sat, a ukupna dužina obrade 30...50 sati. Kao izvori struje upotrebljavaju se

ugrađeno ~2000 elektroda preko kojih je narinut napon od 20 do 60 V i puštena struja jakosti 20 A. U roku od 2 mjeseca objekat je bio vidljivo osušen, a nakon 4 mjeseca vlaga je bila u okvirima normalne građevinske vlage. Budući da je podzemna voda bila na dubini od ~1,6 m, a kapilaritet vrlo velik, sistem je morao biti stalno uključen; sezonske promjene nisu značajno utjecale na popratne pojave.

Na sl. 17 vidi se fasada škole u Prelogu prije i poslije elektroosmotskog sušenja i adaptacije.

**Oprema.** Iz navedenih primjera primjene tehničke elektroosmoze u građevinarstvu i rudarstvu uočljivo je da se za izvođenje opisanih radova primjenjuje vrlo jednostavna oprema, bez obzira na to o kojoj se metodi radi. Ona se, uz neka odstupanja od slučaja do slučaja, uglavnom sastoji od ovog pribora: bušilice i svrdla za pravljenje otvora za elektrode; uređaja za utiskivanje elektroda u mekanim tlima i smanjenje prelaznih otpora; izvora istosmjerne struje kao što su agregati, ispravljači, akumulatori; elektrodnih cijevi i šipaka izrađenih od čelika, željeza, aluminijuma, bakra itd.; veznih kabela; uređaja za odsisavanje; rezervoara i dozera za kemikalije, instrumentarija, te popratnog pribora i alata.

M. Dabić



Sl. 17. Izgled fasade škole u Prelogu prije i poslije elektroosmotskog sušenja

agregati za zavarivanje s naponom 30 V i strujom 20...30 A; trošak električne energije iznosi 10...50 kWh/m<sup>2</sup>. Kao rezultati učvršćavanja u bušotini se pojavljuje cjevasta obloga koja se ne može razmočiti u vodi, a ima čvrstoću do 5 kp/cm<sup>2</sup> uz stabilitet neovisan o vremenu.

Metodama *elektroosmotskog sušenja zida i temelja* mogu se osposobljavati za upotrebu zgrade bez horizontalne izolacije i zaštititi građevinski objekti od povijesne važnosti. Metoda se proširila u nevjerojatnim razmjerima naročito u Njemačkoj, Velikoj Britaniji, Mađarskoj i Sovjetskom Savezu. U Velikoj Britaniji, npr., samo jedno poduzeće koje se bavi elektroosmotskim sušenjem izvršilo je obradu 30 000 građevinskih objekata. U Jugoslaviji je u novije vrijeme institut Geoexpert, Zagreb, u suradnji sa zagrebačkim Tehnološkim fakultetom obradio veći broj objekata.

Uspješne intervencije u Jugoslaviji izvršene su pretežno na arhitektonsko-povijesnim spomenicima kao što je npr. zgrada u Grškovićevoj ulici u Zagrebu koju je sagradio krajem XVIII st. biskup Galjuf (primjena pasivnog i aktivnog sistema); Meštovićeve galerija u Mletačkoj ulici u Zagrebu (primjena mrežnih elektroda); barokna crkva iz XVII stoljeća u Belcu. Međutim, obrađivani su i drugi objekti, od kojih se kao karakteristični navode stambena zgrada u Zoranićevoj ulici i Osnovna škola u Prelogu.

U prvom slučaju primijenjen je aktivni sistem s elektrodama od željeza i bakra, koje su nakon isušivanja kratko spojene, a napojni uređaj potpuno isključen. Postotak vlažnosti pao je u roku od 3 mjeseca sa prosječnih 19% na 4%. U drugom slučaju radilo se o velikom zahvatu na području čitave zgrade koja obuhvaća ~1500 m<sup>2</sup>. Zgrada je izvedena u prošlom stoljeću u opeci s debljinom zidova od 0,1 m do 0,65 m bez ikakve horizontalne izolacije, a nivo vlage kapilarnog porijekla kretao se na 1,1...1,5 m od tla. Postotak vlage, već prema mjestima uzimanja uzoraka i mjerenja, kretao se od 5 do 20%. Nakon detaljnih ispitivanja i mjerenja na terenu i u laboratoriju odlučeno je da se provede elektroosmotsko isušivanje aktivnim sistemom s dodatnim uzemljenjem. Željezne elektrode pobijene su u nizovima u zid na određenim razmacima, spojene među sobom veznim kablama i priključene na napojni uređaj istosmjerne struje. U zgradu je

LIT.: P. H. Prausnitz, J. Reistötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse, Dresden-Leipzig 1939. — L. Casagrande, The application of electroosmosis to practical problems in foundations of earthworks, London 1947. — Б. А. Ржаницин, Силикатизация пещаных грунтов, Москва 1949. — L. Casagrande, Electroosmotic stabilisation of soils, Cambridge, Mass., 1952. — А. К. Терешинская, Электроосмос в грунтах различной степени глинистости. Искусственное закрепление грунтов, Москва 1952. — A. Henley, ed., Electrophoresis bibliography, Silver Springs, Md., 1953. — H. J. McDonald, Ionography, Electrophoresis in stabilized media, Chicago 1955. — K. Zielinski, Zaskalenie gruntu metodą R. Gebertowicza, Warszawa 1956. — Ch. Wunderly, Die Papierelektrophorese, Methode und Ergebnisse, Aarau-Frankfurt/Main 1956. — R. J. Bally, Methode electric de imbutatire a paminturilor in lucrurile de constructie, Bucuresti 1957. — R. Gebertowicz, R. Molisz, Jednoroztrowe zaskalenie gruntu pioszczystego szklem wodnym i chlorkiem warnia, Gdańsk 1958. — Г. М. Ломизе, А. В. Немушил, Электроосмотическое водопонижение, Москва 1958. — M. Bier, ed., Electrophoresis, N. Y. 1959. — R. Audubert, S. de Mende, The principles of electrophoresis, New York 1960. — R. K. Finn, Electrophoresis, u djelu: H. M. Schoen, ed., New chemical engineering separation techniques, New York 1963. — J. F. Shyne, H. G. Schiele, Electrophoretic coatings, u djelu: F. A. Lowenheim, ed., Modern electroplating, New York 1963. — B. B. Mamsees, Сушка стен методом электроосмоса, Киев 1963. — Ashdee Corp., Anodic hydrocoating (Electrocrating), Evansville, Ind., 1964. — C. P. Gutierrez, J. S. Mosley, Electrophoretic deposition, u djelu: C. A. Hampel, ed., The encyclopedia of electrochemistry, New York 1964. — K. Weigel, Grundlagen der Lack-Elektrophorese, Mering 1966. — Г. Н. Жинкин, Электрохимическое закрепление грунтов в строительстве, Ленинград 1966. — K. Weigel, Elektrophorese-Lacke, Stuttgart 1967. — Г. Н. Жинкин, В. Ф. Калганов, Закрепление слабых грунтов в условиях Ленинграда, Ленинград 1967. — И. А. Грачев, Г. Н. Жинкин, Г. М. Рабинович, Гидроизоляция подвалов и стен зданий, Ленинград 1970.

M. Dabić Ž. Viličić

**ELEKTROLIZA ALKALIJSKIH KLORIDA**, u kemijskoj tehnologiji uobičajen naziv za postupke proizvodnje klora, alkalijske lužine, hipokloritā i kloratā elektrolizom otopine alkalijskih klorida. Često se pod tim nazivom, u užem smislu, razumijevaju samo postupci proizvodnje ekonomski najvažnijih od navedenih spojeva: klora i natrijum-hidroksida. U ovom članku obrađeni su samo ti postupci; za ostale v. članke *Kalijum, Klor, Natrijum*.

W. Cruikshank i H. Davy (1803) prvi su opazili da se elektrolizom otopine kuhinjske soli dobiva natrijum-hidroksid, a N. Simon i J. J. Berzelius opazili su da pri tome nastaje i klor. Kao osnova za postupak industrijske proizvodnje, međutim, elektroliza otopine alkalijskog klorida nije mogla biti uzeta u obzir prije nego što je W. v. Siemens (1865) pronalaskom dinamostroja omogućio kontinualnu proizvodnju jeftine električne energije proizvoljne jakosti.

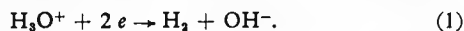
Poslije toga trebalo je još naći način da se spriječi miješanje proizvoda katodnih i anodnih reakcija. U tome je uspio A. Breuer (1886) izradivši cementnu dijafragmu otpornu prema djelovanju alkalija i klor. Radom J. Stroofa, A. Parnickeja i braće Lang tehnički je dotjerano prvo pokusno postrojenje u tvornici Elektron A. G. u Griesheimu (Njemačka), tako da je već 1890 u toj tvornici počela industrijska proizvodnja kalijum-hidroksida i klor iz otopine kalijum-klorida. Snaga tog prvog postrojenja za elektrolizu alkalijevih klorida iznosila je svega 400 KS, ali je već kratko iza toga povećana na 2100 KS. Elektroliza alkalijevih klorida u ovoj tvornici razvijala se nakon toga dosta brzo, tako da su već 1893 bila u pogonu dva postrojenja, a ukupna njihova snaga već 1912 dosegla je 33 000 KS.

Kratko iza početka rada postrojenja za elektrolizu alkalijevih klorida u Griesheimu počeo je i nagli razvoj te proizvodnje u drugim zemljama. Tako su se u USA početkom devedesetih godina pojavile horizontalne ćelije koje je konstruirao Le Sueur i prve amalgamske ćelije koje je konstruirao H. Y. Castner. U Engleskoj su se pojavile poboljšane ćelije s dijafragmom po konstrukciji J. Hargreavesa i Th. Birda. Istodobno s amalgamskim ćelijama u USA pojavile su se u Austriji takve ćelije po konstrukciji C. Kellnera. Uskoro nakon toga počeo se, naročito u Evropi, sve više upotrebljavati jedan tip amalgamskih ćelija koji je predstavljao kombinaciju američkih i austrijskih i bio poznat pod nazivom Castner-Kellnerovih ćelija. Razvoj elektrolize alkalijevih klorida u Evropi završavao se i dalje, sve do današnjeg dana, na korišćenju amalgamskih ćelija različitih novih tipova, dok su se američki proizvođači uglavnom oslanjali na ćelije s dijafragmama.

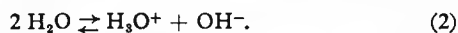
**Teorija elektrolize alkalijevih klorida.** Elektroliza vodenih otopina alkalijevih klorida izvodi se na dva načelno različita načina: u ćelijama sa čvrstim katodama i u ćelijama kojima katodu tvori tekući amalgam (legura žive s alkalijevim metalom). Elektrodni su procesi u ta dva postupka različiti, pa su u nastavku odvojeno prikazani.

*Procesi elektrolize alkalijevih klorida u ćelijama sa čvrstim elektrodama.* Pri promatranju elektrokemijskog sustava što ga tvori otopina natrijum-klorida u elektrolitskoj ćeliji sa čvrstim elektrodama, na prvom mjestu treba povesti računa o četiri vrste iona koji nastaju primarnom disocijacijom natrijum-klorida i vode ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{OH}^-$ ), o procesima njihovog izbijanja na elektrodama i njihovim elektrodnim reakcijama.

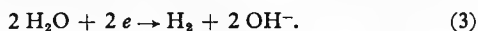
Kako se prema redoslijedu napona izbijanja na *katodi* mora najprije izlučivati vodik, ioni natrijuma, iako učestvuju u prenosu elektriciteta, ne učestvuju u katodnim reakcijama. Zbog toga je primarni katodni proces elektrolize otopine natrijum-klorida samo elektrokemijska reakcija:



Količine iona  $\text{H}_3\text{O}^+$  koje pri tome nestaju iz graničnih slojeva elektrolita uz katodu nadoknađuju se disocijacijom daljih količina vode prema reakciji



Prema tome se proces u graničnim slojevima na katodi može prikazati sumarnom reakcijskom jednačzbom

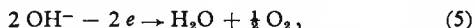


Električna neutralnost katolita narušena pri tome oslobođenim hidroksidnim ionima uravnotežuje se ekvivalentnom količinom iona natrijuma koji istovremeno dospjevaju u granične slojeve, stvarajući time natrijum-hidroksid.

Glavna *anodna* reakcija pri elektrolizi otopine natrijum-klorida jest

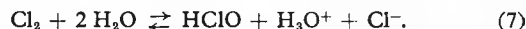
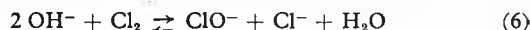


ali se s njom istovremeno odvija i reakcija



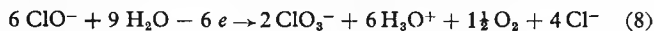
jer je razlika napona izbijanja hidroksidnog iona i iona klorida mala (1,67, prema 1,37 V u kiselom mediju). Ipak se reakcija (5) odvija uz reakciju (4) u neznatnoj mjeri dok su u graničnim slojevima uz anodu prisutni samo hidroksidni ioni nastali reakcijom (2), jer je ne samo disocijacija vode slaba nego je i koncentracija iona klorida u anodnom prostoru razmjerno vrlo velika. Međutim, ovaj povoljni omjer između koncentracija hidroksidnih iona i iona klorida može biti ozbiljno narušen ako u granične slojeve elektrolita uz anodu dospjevaju hidroksidni ioni iz katolita, gdje nastaju u velikim količinama reakcijom (3). Zbog toga je sprečavanje difuzije hidroksidnog iona iz katolita u anolit, ili njezino ograničavanje na dopustivu mjeru, jedan od osnovnih zahtjeva pri konstruiranju ćelija sa čvrstom katodom. To je potrebno s tim više što je pokretljivost hidroksidnih iona u vodi mnogo veća od pokretljivosti iona klorida (198 prema  $76,34 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$  na  $25^\circ\text{C}$ ).

Osim o navedenim primarnim elektrodnim procesima, treba voditi računa i o sekundarnim procesima, posebno anodnim. Među te treba svakako ubrojiti oksidaciju ugljične anode, s obzirom na to da se kisik koji nastaje reakcijom (5) nalazi u nascentnom stanju. Time se proizvedeni klor onečišćava ugljik-dioksidom. Međutim, anodne reakcije nascentnog kisika nisu tako značajne za performance procesa elektrolize kao reakcije nascentnog klorida. Taj se otapa u anolitu do zasićenja i tamo reagira i s hidroksidnim ionima i s vodom prema jednačzbama



Smanjivanje iskorištenja koje oni izazivaju može se potisnuti povećanjem koncentracije iona klorida i/ili povećanjem kiselosti, tj. smanjivanjem pH-vrijednosti u anodnom prostoru.

U alkalnoj sredini treba, prema reakciji (6), računati s potpunim vezivanjem otopljenog klorida uz postanak natrijum-hipoklorita i natrijum-klorida. Hipoklorit-ion u alkalnoj i u slabo kiseloj sredini izbija se na anodi uz nastajanje klorata po jednačzbi



(dakle reakcijom čije se odvijanje također može ograničiti povećanjem kiselosti i koncentracije iona klorida), a u kiseloj sredini daje klorat čistim kemijskim procesom



Električna se struja također beskorisno troši anodnom redukcijom klorata. [Reakcije (8) i (9), u proizvodnji klorida i lužine štetne, iskorišćavaju se inače za proizvodnju klorata (v. *Klor*)].

Koncentracija iona klorida može se radi potiskivanja reakcija (6), (7) i (8) povećavati, npr., dovođenjem svježeg elektrolita u anodni prostor. Time se također smanjuje topljivost klorida u elektrolitu. Otapanje klorida u elektrolitu, a time i odvijanje reakcije (6), (7) i (8), može se smanjiti također povišenjem temperature. Visoka se temperatura održava u modernim ćelijama s dijafragmom najviše zbog toga što se tako smanjuje prenapon izlučivanja vodika na katodi a s time i radni napon ćelije, ali kako se istodobno smanjuje i napon izlučivanja kisika na anodi, povišenje temperature potpomaže i odvijanje štetne reakcije (5).

Smetnje slične onima što ih izaziva otopljeni klor mogu nastupiti i uslijed prisutnosti drugih iona koji sadrže kisik. Najčešće takve smetnje izazivaju sulfati koji dospjevaju u elektrolit s natrijum-kloridom i/ili vodom. Ako se ne poduzimaju prikladne mjere za njihovo uklanjanje, oni se gomilaju u elektrolitu i sve znatnijim učešćem u prenosu elektriciteta i vezivanjem iona vodika koji potječu od disocijacije vode (u sumpornu kiselinu) sve više pospješuju reakciju (5) i sve više ometaju osnovni proces. Zbog toga njihova koncentracija ne smije preći  $2\text{--}5 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$ .

Oksidacijom anode mogu nastati ne samo oksidi ugljika, koji onečišćuju klor, nego i organske kiseline, a kloriranjem vezivnih sredstava u elektrodama (to su obično ugljikovodične tvari), mogu nastati klor-ugljikovodici i slobodna solna kiselina.

*Procesi elektrolize alkalijevih klorida s amalgamskom katodom* zasnivaju se prvenstveno na razlikama ukupnih napona izlučivanja natrijuma i vodika na natrijum-amalgamu. (Natrijum-amalgamom nazivaju se svi spojevi natrijuma sa živom, a i njihove otopine u živi). Amalgami koji sadrže natrijuma više od 0,4% odviše su gusti da bi se mogli nesmetano transportirati cijevnim vodovima s pomoću črpki, pa je već to dovoljan razlog da se sadržaj natrijuma održava niskim, uglavnom oko 0,2%. Ioni natrijuma izbijaju se na katodi od takvog amalgama na  $\sim -1,83 \text{ V}$ , a vodik, unatoč okolnosti da mu je ravnotežni potencijal izbijanja pri tome svega  $\sim 0,61 \text{ V}$ , na  $\sim 1,91 \text{ V}$ , jer mu je prenapon izbijanja pod uvjetima koji vladaju u graničnim slojevima elektrolita uz katodu vrlo visok, tj.  $\sim 1,3 \text{ V}$ . Zbog toga se na katodi od natrijum-amalgama namjesto vodika izbija natrijum.

pH-vrijednost u graničnim slojevima uz katodu viša je od 10, tj. unatoč kiselosti glavne mase elektrolita, granični je sloj izrazito alkalni. Kako se amalgami u alkalnoj sredini mnogo sporije razlažu nego u kiseloj, alkalnošću uz katodu može se objasniti

vrlo mali opseg razvijanja vodika u amalgamskim elektrolizerima dok se nalaze u normalnom pogonu. Očito je da je za održavanje alkalnosti katodnih graničnih slojeva uz kiseli elektrolit važno da gibanje tekućine na površini elektrode ne bude turbulentno. Međutim, turbulencija se u praksi ne može sasvim spriječiti, pa je to glavni razlog tome što se ni na amalgamskim katodama ne može potpuno izbjeći razvijanje vodika. Drugi uzroci razvijanja vodika mogu se držati pod kontrolom pomnim održavanjem pogodnih koncentracija natrijuma u amalgamu i isključivanjem primjesa koje smanjuju napon vodika.

Kako je napon vodika na katodi od čiste žive niži od napona na amalgamu (pri niskim gustoćama struje kreće se, već prema uvjetima, u granicama od 0,9 do 1,12 V), a na katodi sa sadržajem natrijuma većim od 0,3% sve više dolazi do izražaja povratna reakcija (razlaganje amalgama), pogodna koncentracija natrijuma koju treba održavati u amalgamu iznosi maksimalno 0,25%. Razlaganje amalgama to je jače što je temperatura viša. Međutim, kako je općenito opseg povratne reakcije malen ako se sadržaj natrijuma u amalgamu održava na prikladnoj visini, sustav s amalgamskom elektrodom mnogo je manje osjetljiv prema promjenama temperature nego sustav sa čvrstom katodom.

Broj primjesa u elektrolitu koje mogu vrlo ozbiljno ometati proces i ugroziti sigurnost pogona u ćelijama s amalgamskom katodom mnogo je veći nego u ćelijama sa čvrstom katodom. (Te primjese u amalgamskim ćelijama ne samo što smanjuju napon vodika i time iskorišćenje, nego mogu biti i uzrokom eksplozija jer se nastali vodik odmah miješa s klorom.) Ioni kalcijuma, a pogotovo magnezijuma, osim toga što smanjuju napon vodika, u razlagaču smanjuju djelotvornost grafitu (kao katode u kratkom spoju s amalgamskom anodom), a pri visokim gustoćama struje stvaraju guste amalgame koji više ne teku. Zbog toga su granične dopustive koncentracije kalcijuma i magnezijuma u elektrolitu za većinu živinih ćelija 0,10–0,30 g/l, odn. 6 mg/l. Najopasnijim primjesama elektrolita u amalgamskim ćelijama smatraju se soli teških metala, jer oni, čak i u tragovima, toliko smanjuju napon vodika da se njegov sadržaj u kloru može popeti i do 30%. Među metalima koji se na živinoj katodi izlučuju iz svojih soli razlikuju se oni koji su topljivi u živi (npr. V, W i Mo) od onih koji nisu nikako, ili su samo djelomično topljivi u živi (npr. Cr, Co, Ge, Ti, Zr, Fe). Granične vrijednosti dozvoljenih koncentracija štetnih elemenata u elektrolitu amalgamskih ćelija navedene su u tablici 1.

Tablica 1  
MAKSIMALNE KONCENTRACIJE ONEČIŠĆENJA  
DOZVOLJENE U ELEKTROLITU AMALGAMSKIH ĆELIJA

Element	Sadržaj mg/l	Element	Sadržaj mg/l
V	0,03	Co	0,12
W	0,10	Ge	0,15
Mo	0,01	Ti	2,4
Cr	0,02	Zr	90,0
Fe	0,10		

Štetno djelovanje pojedinih primjesa može biti mnogo jače kada se u elektrolitu nalaze njihove kombinacije, nego kada su one prisutne same. Ali, s druge strane, neke primjese mogu i smanjivati razvijanje vodika. Kad amalgam sadrži npr. 0,01% cinka ili olova, stvaraju se između tih metala i metala iz tabl. 1 intermetalni spojevi koji se otapaju u živi stvarajući na taj način amalgame na kojima je napon vodika velik. Stoga te primjese djeluju inhibitorški na razvijanje vodika do te mjere da ono može potpuno prestati, čak i u slučajevima kad koncentracije metala sa štetnim djelovanjem daleko prelaze vrijednosti navedene u tablici 1 (npr. one tada mogu biti veće i 10<sup>4</sup> puta).

Smanjivanje iskorišćenja struje od 1% uslijed razvijanja vodika smatra se maksimalno dopustivim. Pri dobrom pogonskom režimu to smanjivanje iskorišćenja struje iznosi ~ 0,2%. Osim uvjeta skopčanih s razvijanjem vodika, smanjivanje iskorišćenja struje na katodi izaziva u stanovitaj mjeri u amalgamskim ćelijama još i reakcija s otopljenim klorom:



Gubici s tog naslova kreću se u normalnom pogonu ispod 3%.

Uz elektrodne procese amalgamskih ćelija, za njih su važni još i procesi koji se odvijaju za vrijeme transporta žive i amalgama kroz samu ćeliju i razlagača. U posljednjem je glavna reak-

cija razlaganje amalgama pri čemu se regenerira živa, nastaje natrijum-hidroksid i razvija se vodik. Ta reakcija prikazana je jednadžbom

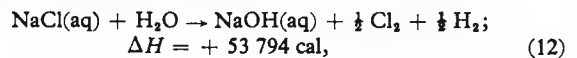


Uz prikladan fluiditet amalgama potreban za nesmetano proticanje, pri tome igraju presudnu ulogu činioci koji pogoduju razvijanju vodika, kao što je npr. čistoća elektrolita.

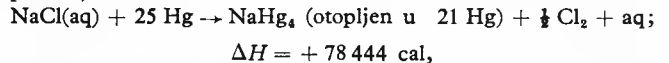
Na svaki način, elektroliza alkalijskih klorida jednostavnija je u amalgamskim ćelijama nego u ćelijama s čvrstim katodama jer se pri tome pojavljuje manje sporednih reakcija i one se odvijaju u mnogo manjem opsegu. Posebno je važno što u tim ćelijama nema značajnijeg prodiranja hidroksidnih iona u anodni prostor, jer oni nastaju na katodi u vrlo maloj koncentraciji, pa nisu potrebne protumjere kakvima se prelaz hidroksidnih iona iz katodnog u anodni prostor nastoji spriječiti u ćelijama s dijafragmom.

**Iskorišćenje struje i energije.** Prema Faradayevom zakonu, utroškom 1 Ah (3600 C) teorijski se pri elektrolizi alkalijskog klorida dobiva 1,32 g klora i 1,49 g natrijum-hidroksida, odn. 2,09 g kalijum-hidroksida. Zbog sporednih reakcija, gubitaka struje preko izolatora i gubitaka proizvoda, količine produkata koje se stvarno dobivaju nešto su manje. Omjer između stvarne i teoretske količine produkta dobivenog utroškom iste količine elektriciteta, koji je jednak omjeru između količine elektriciteta teoretski i stvarno potrebne za proizvodnju iste količine produkta, naziva se *iskorišćenjem struje*. Isto iskorišćenje različiti proizvođači izražavaju većom ili manjom numeričkom vrijednosti, već prema tome što razumijevaju pod gubitkom proizvoda. Najčešće se pod time razumijevaju gubici proizvoda za vrijeme same elektrolize zbog sekundarnih reakcija, uslijed propuštanja na brtvama ćelija itd., ali neki u njih ubrajaju i one gubitke koji nastaju pri doradi proizvoda. U ćelijama koje se danas upotrebljavaju, iskorišćenja struje kreću se u granicama od 90 pa sve do 99%, ali iznose najčešće oko 96%.

Teorijski napon razlaganja natrijum-klorida pri elektrolizi njegove otopine može se približno izračunati iz energije potrebne za taj proces prema jednadžbi



kojom se prikazuje reakcija u ćelijama s čvrstim katodama, ili prema jednadžbi



kojom se prikazuje reakcija u amalgamskim ćelijama, s pomoću Helmholtz-Thompsonovog pravila

$$E = \frac{\Delta H}{0,239 n F},$$

gdje je  $E$  napon razlaganja,  $n$  valencija iona soli (onog čija je valencija veća), a  $F$  Faradayeva konstanta. Pri ovakvoj procjeni dobivaju se vrijednosti oko 2,3 V za napon razlaganja u ćelijama s dijafragmama i oko 3,4 V u živinim ćelijama. S tim vrijednostima i vrijednostima stvarno potrebnog napona uz ovaj proces u svakom pojedinom slučaju, koje se mogu jednostavno mjeriti, može se tada izračunati *iskorišćenje energije*, kao jedan od najvažnijih podataka za pogon, množenjem kvocijenta teorijskog i mjerjenog napona razlaganja s iskorišćenjem struje (tj. kvocijentom teorijske i mjerene struje). Iskorišćenja energije u savremenim ćelijama s čvrstim katodama kreću se uglavnom u području od 58 do 68%, a u amalgamskim 65 do 85%, u skladu sa stvarno potrebnim naponima za proces, koji se za ćelije s čvrstom katodom kreće najčešće od 3,2 do 3,8, a za amalgamske najčešće od 4 do 5 V. (V. i *Elektrokemija*, str. 388 i 389.)

Namjesto procentnim iskorišćenjem energije, u industriji se energetski stupanj efikasnosti elektrolitskog procesa često izražava potrošnom energije po jedinici mase dobivenog proizvoda (obično 1 t). U USA ta se potrošnja najčešće računa na 1 t klora (uzimajući u obzir samo potrošak za elektrolizu i isključivši gubitke na drugim mjestima, kao što su npr. gubici u transformatorima i ispravljačima), a u Evropi na 1 t proizvedene lužine.

**Materijali za gradnju elektrolitskih ćelija.** Pri konstrukciji ćelija za elektrolizu alkalijskih klorida značajan je problem kemijske otpornosti materijala, naročito materijala elektroda,

dijafragmi i drugih dijelova ćelije koji su u neposrednom dodiru s elektrolitom, s proizvodima elektrolize i s amalgamom u ćelijama gdje je on katoda.

Prve anode koje su se upotrebljavale u ćelijama Griesheim-Elektron bile su ugljene. One su se brzo trošile, proizvederi klor bio je jako onečišćen ugljik-dioksidom, a lužina produktima oksidacije ugljena i vezivnih sredstava u elektrodi. Danas su u upotrebi pretežno anode od grafitu. Otpornost im se povećava time što se njihov porozitet smanjuje impregnacijom prikladnim vezivnim sredstvima (sušivim uljima, smolastim tvarima, itd.). Otpornost suvremenih anoda, koja određuje i dužinu jednog radnog ciklusa ćelije između dva remonta (jedan od najvažnijih činilaca ekonomičnosti posebno sa stanovišta remontnih troškova i gubitaka u proizvodnji), tolika je da je moguć neprekinut pogon od 200...600 dana. Sve veći zahtjevi u pogledu povećanja kapaciteta ćelija, produženja trajanja radnog ciklusa, sniženja radnog napona, čistoće produkata itd. uzrokovali su da se grafitne anode uvelike zamjenjuju anodama od otpornijeg materijala, npr. od titana prevučenog slojem rutenijuma i rutenijum-oksida. Umjesto titana može se upotrijebiti i neki drugi metal koji se anodno pasivira i otporan je prema kloru, npr. niobijum, tantal, volfram, krom, a umjesto rutenijuma i rutenijum-oksida i neki materijal s niskim prenaponom klora, kao platina, radijum, iridijum, paladij, rijetke zemlje (oksidi lantanida). Za razliku od grafitnih elektroda, koje se troše pa ih treba stalno namještati i povremeno zamijeniti, metalne su elektrode dimenzijski stabilne, pa ih uopće ne treba namještati. Druga je velika prednost tih anoda što je zbog jačeg elektrokatalitičkog djelovanja i manje polarizacije napon ćelija s metalnim anodama znatno manji nego ćelija s grafitnim elektrodama, npr. napon jedne određene amalgamske ćelije sa specifičnim opterećenjem 10 kA/m<sup>2</sup> bio je 3,9 V s metalnim anodama, prema 4,7 V s grafitnim. U omjeru tih vrijednosti smanjuje se utrošak energije.

Takvih *dimenzijski stabilnih anoda* (DSA) bilo je 1971 po cijelom svijetu montirano za kapacitet proizvodnje od 5 Mt klora godišnje.

U novije vrijeme vrše se i pokusi s anodama od tzv. *bronz*a, nestehiometrijskih spojeva opće formule  $M_xM'_yO_z$ , gdje je  $M'_yO_z$  najviši binarni oksid prelaznog metala  $M'$  (npr.  $WO_3$ ),  $M'$  neki drugi metal, a  $0 < x < 1$ . Te su bronz (nazvane tako zbog njihove boje i metalnog sjaja) električki dobro vodljive i kemijski vrlo otporne.

Od čvrstih *katoda*, kakve se upotrebljavaju u ćelijama s dijafragmom, traži se da na njima prenapon izlučivanja vodika bude nizak, da su čvrste, kemijski otporne i jeftine. Ta svojstva najbolje sjedinjuje željezo, pa se katode za ćelije s dijafragmom i prave od njega.

Prve *dijafragme*, također upotrijebljene u ćelijama tvrtke Griesheim-Elektron, koje su bile izrađene formiranjem smjese portland-cementa s koncentriranom otopinom soli i solne kiseline, nisu imale sasvim zadovoljavajuću propusnost, a imale su i druge nedostatke zbog kojih se nisu mogle održati u praksi. Danas se za materijal dijafragme uglavnom upotrebljava azbest, jer zadovoljava većinu zahtjeva (u pogledu propusnosti i kemijske otpornosti). Pri tome se on izravno postavlja u obliku azbestnog papira na katode građene od žičanog pletiva (željezne gaze) ili perforiranog željeznog lima, ili se na njih nanosi usisavanjem iz suspenzije u vodi. Prednost je takvih dijafragmi, uz nisku cijenu, jednostavnost, dobru propusnost i kemijsku otpornost, još i to da se brzo postavljaju. Za izradu dijafragmi u nekim konstrukcijama vertikalnih ćelija uz azbest upotrebljavaju se još i smjese željezo-oksida, barijum-karbonata ili fluorita s nekim vezivom kao naliči koji se nanose u prema dnu sve debljim slojevima i koji ujednačuju propusnost za vrijeme radnog ciklusa još i svojim postepenim otapanjem. Zahtjevi za sve otpornijim materijalima dijafragmi, također posljedice gradnje ćelija sa sve većim kapacitetima, rješavaju se danas primjenom umjetnih masa.

*Korita ćelija* s dijafragmom najčešće su od betona. Amalgamske ćelije u novijim izvedbama najčešće imaju dno od golog čelika, a zidove od čelika prevučenog ebonitom. Električni kontakt s katodama u amalgamskim ćelijama ostvaruje se preko samog dna korita kad je ono od golog čelika, a preko čeličnih izdanaka koji prolaze kroz oblogu, kad je ono prevučeno ebonitom. Glavni materijal poklopaca ćelija s dijafragmom također je beton, a amalgamskih obično čelik zaštićen ebonitom i meka guma otporna

prema kloru. Za rezervoare, cjevovode i sl. upotrebljavaju se u novije vrijeme također perklorirani polivinilklorid i staklom armirane poliesterske smole.

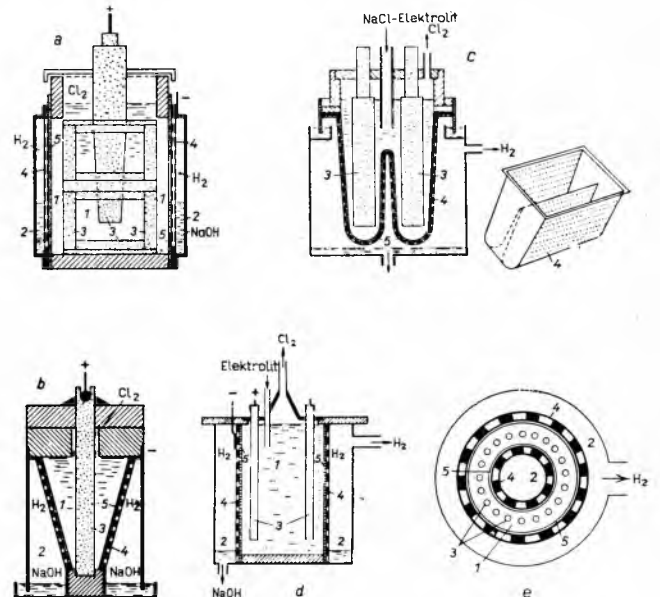
### ĆELIJE ZA ELEKTROLIZU ALKALIJSKIH KLORIDA

Prema tome koji je od dva načelno različita postupka elektrolize alkalijskih klorida u njima primijenjen, elektrolitske ćelije za tu svrhu mogu biti sa čvrstim katodama ili sa amalgamskom (živinom) katodom. Glavni konstruktivni problem ćelija s čvrstom katodom, problem sprečavanja prodiranja hidroksidnih iona iz katodnog u anodni prostor, u svim suvremenim tipovima takvih ćelija riješen je tako da su elektrodni prostori jedan od drugog odvojeni poroznom dijafragmom i da elektrolit kontinuirano struji kroz ćeliju u smjeru koji je suprotan smjeru putovanja hidroksidnih iona, tj. od anode prema katodi. Prema tome, sve ćelije s čvrstom katodom danas su *ćelije s dijafragmom* i one se obično tako i nazivaju. Dijafragma je uvijek nanijeta na katodu od željeznog lima, na kojemu su rupe za prolaz elektrolita. U ćelijama zvanim »praznim katodnim prostorom« ili s *nezaronjenim katodama*, lužina koja nastaje na katodi iz elektrolita prošlog kroz dijafragmu odmah se uklanja iz ćelije, te prostor iza katode ostaje prazan; u ćelijama zvanim »punjenim katodnim prostorom« ili sa *zaronjenim katodama*, taj je prostor ispunjen tekućinom. Katode s dijafragmom mogu u ćeliji biti smještene vertikalno ili pod oštrim kutom prema vertikali (*vertikalne ćelije*) ili horizontalno (*horizontalne ćelije*). Vertikalne katode mogu biti nezaronjene ili zaronjene, horizontalne katode uvijek su nezaronjene.

Uredaj za elektrolizu alkalijskih klorida sa amalgamskom katodom sastoji se od *elektrolizera* u kojemu se natrijum-amalgam obogaćuje natrijumom, i *razlagača ili dekompozera* u kojemu se bogati amalgam vodom razlaže na siromašni amalgam, natrijum-hidroksid i vodik. Katodu u klasičnom elektrolizeru tvori sloj tekućeg amalgama na dnu ćelije; takva ćelija je stoga nužno horizontalna; razlagač može biti ili isto takav, horizontalan, ili imati oblik tornja, kolone, dakle biti vertikalan. U novije vrijeme vršeni su i pokusi sa ćelijama s vertikalnim amalgamskim elektrodama (vertikalnim amalgamskim ćelijama), koje zauzimaju mnogo manje tlocrtnog prostora nego horizontalne, ali nisu prodrle u industrijsku primjenu zbog niza nedostataka.

### Ćelije s dijafragmom

**Vertikalne ćelije s dijafragmom.** Moderne izvedbe, razmjerno velikog kapaciteta, tih ćelija jesu: sa nezaronjenim katodama bipolarne ćelije Dow Chemical Co, a sa zaronjenim katodama ćelije Hooker i Diamond.



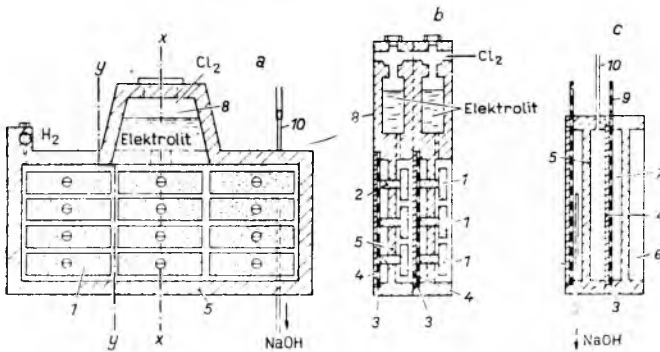
Sl. 1. Vertikalne ćelije s dijafragmom i nezaronjenim katodama. a Allenova ćelija, b Mooreova ćelija, c Krebsova ćelija, d Gibbsova ćelija, e Vorceva ćelija  
1 Anodni prostor, 2 katodni prostor, 3 anoda, 4 katoda, 5 dijafragma

**Razvoj vertikalnih ćelija s nezaronjenim katodama.** Prvu takvu ćeliju, i ujedno prvu ćeliju s kontinuiranim strujanjem elektrolita prema katodi, konstruirali su Englezi J. Hargreaves i Th. Bird. U njoj je anodni prostor pravokutna kutija kojoj bočne stijenke tvore dijafragme od mješavine cementa i azbesta; na te se dijafragme izvana naslanjaju perforirane katode s praznim katodnim prostorom. Konstrukciju Hargreaves-Birdove ćelije poboljšali su E. A. i H. J. Allen, te H. K. Moore; oni su pri tom cementno-azbestnu dijafragmu zamijenili znatno poroznijom i trajnijom dijafragmom od azbestne lipepne. Sl. 1 a pokazuje Allenovu ćeliju. U Mooreovoj ćeliji (sl. 1 b) katode s dijafragmama smještene su koso, da bi se smanjilo djelovanje razlike između hidrostatsičkog tlaka na dnu i na vrhu katode. Katoda Krebsove ćelije (sl. 1 c) ima oblik slova W; ona tvori dno i bočne stijene kutije koja se lako može izvaditi radi zamjene dijafragme. Dijafragma od azbestnog papira iznutra pokriva katodu, sloj azbesta na dnu je katodne kutije deblji nego na vrhu, da bi brzina difuzije elektrolita bila po cijeloj površini dijafragme jednaka i pored razlika u hidrostatsičkom tlaku.

Primjeri ćelija s kružnim tlactrom jesu Gibbsova (sl. 1 d) i Vorceova (sl. 1 e). Te su ćelije jeftine, zauzimaju malo prostora i sistem elektroda im je lako pristupačan.

Ćelije navedenih tipova nalaze se, ili su se donedavno nalazile, u pogonu u nekim starijim postrojenjima ili postrojenjima za malu proizvodnju. Za montažu u novim postrojenjima velikog kapaciteta one se danas više ne proizvode.

**Bipolarna ćelija Dow Chemical Co.** (sl. 2) sastavljena je po principu filter-preše od dva čeonu okvira i (pri ukupnom padu napona od 220 V) pedesetak okvira-ćelija između njih. Svaki



Sl. 2. Bipolarna ćelija Dow Chemical Co. a Uzdužni presjek, b poprečni presjek x—x, c poprečni presjek y—y. 1 Anode, 2 nastavci za spajanje anode s katodom, 3 katoda, 4 dijafragma, 5 betonski okvir s proširenim rubom, 6 anodni prostor, 7 katodni prostor

okvir-ćelija obrazovan je od betonske ploče s proširenim rubom unakolo, tako da u radnom dijelu okvir ima vertikalni i horizontalni presjek oblika slova I. Prošireni rub tvori s jedne i druge strane okomite ploče po jednu plitku komoru. U jednoj komori smještene su grafitne anode, drugu zatvara katoda napravljena od žičane mreže; na katodu, a između dva okvira poput filter-skog platna u filter-preši, položena je dijafragma. Anode su tanke pravokutne grafitne ploče smještene u anodnoj komori okvira u nekoliko nizova jedna do druge; svaka od njih vodljivo je spojena s katodom istog okvira grafitnim cilindričnim nastavcima koji prolaze kroz rupe u vertikalnoj pregradi. Na taj način, kad se okviri spoje i njihovi anodni prostori ispunje elektrolitom, u svakom je okviru jedna bipolarna elektroda i sve su te bipolarne elektrode serijski spojene u strujnom krugu: katoda—grafitni nastavak u betonskoj pregradi—grafitna anoda—elektrolit—dijafragma—katoda—...—anoda, pri čemu su samo krajnje elektrode u čeonim okvirima spojene s izvorom istosmjerne struje. Svaki okvir ima u sredini gornjeg ruba komoru-spremište elektrolita koji je dolje spojen s anodnim prostorom, a gore ima otvore koji, kad se okviri spoje, tvore kanal za odvod klor. Sa strane u gornjem rubu okvira nalazi se otvor spojen s katodnim prostorom; ti otvori zajedno obrazuju kanal za odvod vodika. Katode gore strše iz okvira; ako u kojoj komori nastane kvar, ona se može isključiti iz kruga struje kratkim spajanjem tih izdanka katoda. Lužina koja se skuplja na dnu katodnog prostora svake ćelije odvodi se podesivim preljevom.

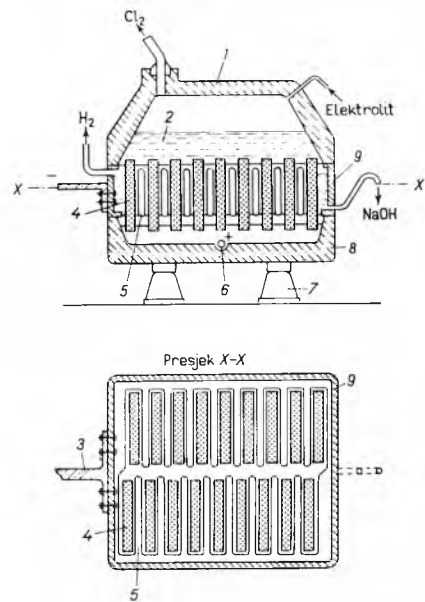
Iako Dow-ćelije imaju i dosta nedostataka (česti popravci, velik potrošak dijafragma, osjetljive i teško zamjenjive anode, problem brtvenja okvira i dr.), one su u praksi zadovoljile, te su u pogonu u nekoliko velikih tvornica klor u USA. Mogu se graditi s kapacitetima od 200 do 450 kW.

**Razvoj vertikalnih ćelija sa zaronjenim elektrodama.** Da bi dijafragme u ćelijama s praznim katodnim prostorom mogle odoljeti jednostranom hidrauličkom pritisku kojemu su izvrnute, one moraju biti dosta debele; to povećava unutarnji otpor ćelije i time smanjuje iskorišćenje energije. Da bi bar donekle tome izbjegao, C. P. Townsend je katodni prostor ispunio petrolejem; time je razliku hidrauličkih pritisaka na dijafragmu smanjio za ~70%, a anolit je ostao električki izoliran od katolita. Na taj način Townsend je postigao uz upotrebu dijafragme ojačane željezo-oksidiom i -hidroksidom bolje

iskorišćenje struje nego itko i prije i poslije njega. Međutim, velike količine petroleja u pogonu predstavljale su veliku opasnost. Kad su u toku daljeg razvijanja Townsendove ćelije (koje je preuzelo društvo Hooker Electrochemical Co) pustili da se katodni prostor ispunji katolitom (lužinom), a anolit je održan stalno zasićen natrijum-kloridom, pokazalo se da se iskorišćenje struje smanjilo znatno manje nego što se očekivalo. Dalje znatno poboljšanje tako nastale ćelije sa zaronjenim katodama predstavljala je primjena tanke i jednolične dijafragme koja se obrazuje na samoj šupljikavoj katodi time što se ona zaroni u suspenziju azbestnih vlaknaca i s jedne strane stavi pod vakuum.

Dalji razvoj ćelije sa zaronjenim elektrodama doveo je do Hookerove ćelije S3, u čijoj su konstrukciji primijenjene sve mjere za koje je teorijski i/ili pokušima utvrđeno da povećavaju iskorišćenje struje i optimiraju iskorišćenje energije: visoka temperatura (80...97 °C), optimalna gustoća struje (650...750 A/m<sup>2</sup>); manja gustoća struje dala bi preisku temperaturu i stoga manje iskorišćenje struje, veća bi dala previsok napon i stoga manje iskorišćenje energije, umjerena visina anode (visoke elektrode svojim gornjim dijelom slabo djeluju zbog toga što se tamo nakupljaju mjehurići klor koji se na donjem dijelu anode razvijaju).

Ćelija Hooker S3 (sl. 3) ima u cjelini oblik kocke, da bi površina kroz koju se gubi toplina bila mala u odnosu prema zapremini ćelije; da bi se održala visoka temperatura u unutrašnjosti, ćelija je osim toga u većem svom dijelu toplinski dobro izolirana. Ona je sastavljena od tri dijela: plitkog betonskog bazena s grafitnim anodama, čeličnog okvira s perforiranom katodom i na nju nanesenom dijafragmom, i teškog betonskog poklopca s dovodom elektrolita i odvodom klor. Anode, grafitne ploče 46 × 46 × 3,8 cm, usadene su u postelju od olova i uspravno strše iz bazena (na taj se način plinovi s elektroda nesmetano odvođe, a smještaj anoda u odnosu prema katodama lako se kontrolira prije nego se stavlja poklopac na ćeliju). U olovnu postelju zaliven je bakreni priključak anoda na izvor struje, a površina olova pokrivena je slojem asfalta da bi se zaštitila od djelovanja vrućeg elektrolita. Čelični okvir s katodom naslanja se na bazen, a na nj je postavljen poklopac. Na okviru pričvršćena katoda predstavlja sa svih strana zatvorenu posudu; njezini vijugavi zidovi tvore džepove koji se uvlače u prostore između anoda: s vanjske strane na njih je nasisan sloj azbestnih vlaknaca. (Na taj način izbjegnuto je svako brtvenje dijafragme, koje je uvijek predstavljalo problem.) Okvir katode je bakrenim vodičima spojen s izvorom struje. Spojevi između bazena, okvira i poklopca brtve sa vlažnim azbestnim brtvama i lanenoulnim kitom. Lužina se skuplja u prostoru između okvira i katode i odvodi se običnim preljevom koji ujedno održava razinu u katodnom prostoru. Iznad te razine skuplja se vodik i odande se odvodi.



Sl. 3. Hookerova ćelija. 1 Betonski poklopac, 2 elektrolit, 3 priključak struje na okvir katode, 4 anoda, 5 džepovi katode koji se uvlače među anode, 6 priključak struje na olovnu postelju anode, 7 izolatori, 8 betonski bazen, 9 okvir katode

Trajnost anoda Hookerovih ćelija je ~400 dana. Za to vrijeme dijafragme se obično izmijene četiri puta. Jednostavnost zamjene dijafragme velika je njihova prednost (izvuče se cijeli okvir s katodom, stara dijafragma ukloni se mlazom vode pod velikim tlakom, a pri nanošenju nove dijafragme vakuum se

napravi kroz cijev za odvod vodika). Ostale prednosti Hookerovih ćelija jesu velika površina elektroda po jedinici tlocrtnne površine, razmjerno male dimenzije i razmjerno veliki kapaciteti. Ovi se kreću od 5 kA (u ćelijama Hooker-S 3) do 40 kA (u ćelijama Hooker-S 3 A). (Ćelije s kapacitetom manjim od 30 kA danas se više ne grade, iako se nalaze u eksploataciji.) Hookerove su ćelije u USA u širokoj primjeni: njima, i nekim vrlo sličnima, sredinom pedesetih godina proizvodilo se 45% ukupno proizvedenog klora u USA.

U daljem razvoju Hookerove ćelije sve su više povisivane radne temperature i gustoće struje, te se time povećavalo iskorištenje struje (do 96%), na teret, dakako, iskorištenja energije (palo je od 68 na 58,5%) i trajnosti anoda (palo je na 300 dana) i dijafragma (palo je na 100 dana). Proizvođač pri tome nalazi račun jer se proizvodnja klora po jedinici tlocrtnne površine povećava na četverostruko (od 22,3 na 88 kg/m<sup>2</sup>), a proizvodnja po ćeliji još više (od 149 na 720 kg klora na dan). Uvođenjem metalnih (DSA) anoda učinjen je dalji velik skok u razvoju Hookerovih ćelija: kapacitet je povećan za 40...50%, trajanje anoda na nekoliko godina, smanjen je potrošak elektro-energije itd. (ćelije Hooker-S 4B).

Ćelije tvrtke *Diamond Alkali Co* dosta su slične Hookerovima. Radne temperature su još više (skoro 100 °C), dijafragma se obrazuje prisravanjem azbestnog papira na perforiranu katodu. Ćelija ima vrlo veliku proizvodnju po jedinici tlocrtnne površine.

U SSSR također je u upotrebi niz elektrolizera s dijafragmom vlastite konstrukcije. Ćelije tipa BGK, kapaciteta do 50 kA, s grafitnim anodama, slične su Hookerovim ćelijama.

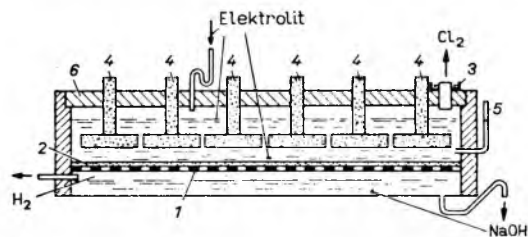
**Horizontalne ćelije s dijafragmom** možda su još ponegdje u eksploataciji, ali su uglavnom samo historijski zanimljive. Polaganjem katoda s dijafragmama i anoda u vodoravan položaj omogućilo se održavanje katodnog prostora »praznim« kao i u vertikalnim ćelijama s neuronjenim dijafragmama, uz istovremeno isključenje nepovoljnog djelovanja razlika hidrostatskog tlaka, glavnog nedostatka tih ćelija. Pri tome se ostvaruju i neke druge prednosti. Tako raslojavanje elektrolita u njima (uslijed porasta gustoće horizontalnih slojeva prema katodi) omogućava smještaj dijafragmi u teški, alkalni sloj, te se, budući da je azbest otporan prema lužinama, time povećava njihova trajnost. Trajnost dijafragmi povećava se i time što se primjese izlučuju u graničnom sloju između kiselog i alkalnog elektrolita, tj. iznad dijafragme, i zbog toga ne prodiru u njene pore, kako je to kod drugih ćelija s dijafragmom, već se na njoj rahlo talože. Osim toga vodoravni položaj anoda omogućava podešavanje njihove udaljenosti od katode, jednako kao i u amalgamskim ćelijama, čime se može kompenzirati opadanje iskorišćenja energije uslijed trošenja grafita neizbježno u vertikalnim ćelijama s dijafragmama. Svim tim prednostima horizontalnih ćelija pridružuje se k tome još i njihova jednostavnost i lakše posluživanje u pogonu. Glavni je nedostatak vodoravnog položaja elektroda što one zahtijevaju veliku tlocrtnu površinu.

**Razvoj horizontalnih ćelija s dijafragmom.** Prednosti su horizontalnih ćelija tako očite da su i prve konstrukcije kontinuiranih ćelija (Hargreaves-Bird, Allen-Moore) bile horizontalne. U Americi su prve (diskontinuirane) ćelije s dijafragmom (E. Le Sueur 1891) bile horizontalne, ali budući da ni one ni prve kontinuirane horizontalne ćelije zbog konstruktivnih nedostataka nisu povoljno radile, konstruktori su se posvetili isključivo poboljšanju vertikalnih ćelija. U Njemačkoj razvoj je tekao obrnuto: prve su (diskontinuirane) ćelije bile vertikalne (između 1920 i 1930); kontinuirane ćelije koje su ih zamijenile dosta kasno bile su horizontalne (ćelije Siemens-Billiter). Od četrdesetih godina u (razmjerno malobrojnim) tvornicama koje u Njemačkoj upotrebljavaju ćelije s dijafragmama ugrađuju se vertikalne ćelije, koje su se dijelom razvile iz horizontalnih (preko horizontalne ćelije s valovitom katodom), a koriste se i američkim iskustvima.

Upotrebljiva horizontalna ćelija mogla se konstruirati tek kad je Nijemac S. Billiter pronašao pogodnu dijafragmu koja ima dovoljno sitne pore da kroz nju ne prolaze mjehurići vodika i kojoj se propusnost može dovoljno lako regulirati. Billiterovu horizontalnu ćeliju s tom dijafragmom dotjerala je tvrtka Siemens & Halske, te je ona pod imenom Siemens-Billiterova ćelija u dvadesetim i tridesetim godinama u Njemačkoj čak istiskivala živine ćelije i bila primijenjena također u Americi.

**Siemens-Billiterova ćelija** prikazana je shematski na slici 4 u obliku koji joj je dao Billiter. U kadu od čeličnog lima, kojoj su zidovi izvana obloženi slojem cementa, zavarena je horizontalna katoda od perforiranog čeličnog lima ili čelične mreže. Na katodi leži dijafragma; ona se sastoji od azbestne tkanine

koja je na rubovima cementom zabrtvena uz zidove kade i na koju je nanosena razmuljena smjesa barita u prahu i azbestnih vlakana. Kada je zatvorena betonskim poklopcem kroz koji prolaze cilindrični grafitni nosači anoda, cijev za dovod elektrolita i otvor za odvod klora. Anode su četverouglaste grafitne ploče koje su preko nosača spojene s pozitivnim polom izvora struje, katode su s negativnim polom spojene preko čelične kade. Elektrolit prolazi kroz dijafragmu, pri čemu je tok i tekućine i struje jednolično razdijeljen po njezinoj površini. Lužina koja se stvara na katodi najvećim dijelom kapa kroz katodu na dno praznog katodnog prostora ispod nje; jedan dio hidrosidnih iona difundira u suprotnom smjeru kroz dijafragmu, tako da je ona sva u alkalnoj tekućini. Ako se uslijed začepjenja pora smanji protok elektrolita kroz dijafragmu, poraste njegova razina u kadi, povećava se hidrostatički tlak i automatski se time ubrza protok kroz dijafragmu. Vodik se nakuplja ispod katode i odande se odvodi; i mijenjanjem tlaka vodika može se varirati brzina protjecanja elektrolita kroz dijafragmu.



Sl. 4. Siemens-Billiterova ćelija. 1 Katoda, 2 dijafragma, 3 vodeni zapor, 4 anode, 5 nivo-cijev, 6 poklopc

Najveća prednost Siemens-Billiterove ćelije bio je njezin elasticitet: normalni joj se kapacitet mogao u trajnom pogonu prekoračiti i za 100%. Pogonski ciklus između remonta bio joj je dug. Međutim, radni napon je (prvenstveno zbog velikog međuelektrodnog razmaka) bio veći nego vertikalnih ćelija. Najveći nedostatak bio joj je što je proizvodnja po jedinici tlocrtnog prostora bila mala (~ 12 kg/m<sup>2</sup> klora na dan).

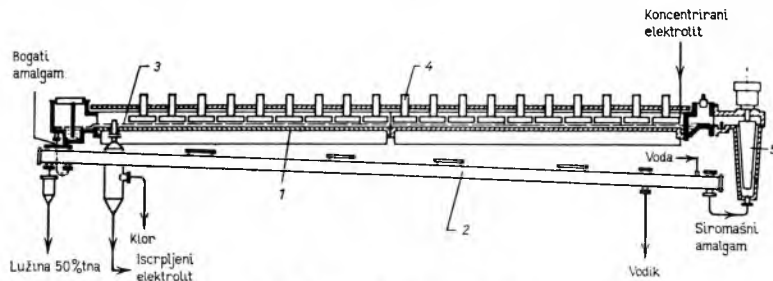
Nedostaci Siemens-Billiterove ćelije smanjeni su time što je u nju, umjesto ravne horizontalne katode, ugrađena valovita katoda, a anodama dan trokutast oblik prilagodno obliku katode. Zbog povećanja elektrodnih površina moglo se uz istu gustoću struje povećati opterećenje strujom, protok elektrolita i kapacitet proizvodnje na dvostruko, a uz isto opterećenje strujom mogla se smanjiti gustoća struje, radni napon i iskorištenje energije. Povišenjem valova katode te ćelije postepeno se ona pretvorila u vertikalnu.

Pri današnjim zahtjevima za velikim kapacitetom postrojenja za elektrolizu alkalijskih klorida i pojedinih ćelija u njima, horizontalne ćelije ne mogu izdržati konkurenciju modernih ćelija drugoga tipa.

### Amalgamske ćelije

Amalgamske ćelije koje se danas grade i upotrebljavaju velikom su većinom horizontalnog žljebastog tipa, tj. elektrolizer im ima oblik dugog, prema horizontalno slabo nagnutog žlijeba. U novije vrijeme (od 1940) konstruirane su, i mjestimice uvedene, amalgamske ćelije s rotirajućom katodom, koje zauzimaju znatno manji tlocrtni prostor nego žljebaste. Pokušaji da se isti efekt postigne ćelijama u kojima amalgam struji vertikalno po nekoj pregradi, umjesto horizontalno po žlijebu, nisu još imali uspjeha.

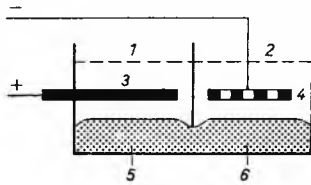
**Žljebaste amalgamske ćelije** (sl. 5). Po glatkom dnu korita 1 teče amalgam 2, koji je vodljivo spojen s negativnim



Sl. 5. Žljebasta amalgamska ćelija

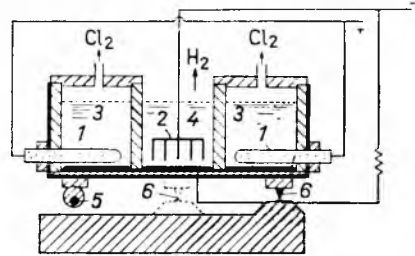
polom izvora struje, predstavlja dakle katodu elektrolitske ćelije; gore je korito hermetički zatvoreno poklopcem kroz koji prolaze nosači anoda 3, grafitnih ploča koje su (radi lakšeg odvođenja klora) perforirane i imaju na donjoj površini žljebove, a smještene su na vrlo maloj udaljenosti od površine amalgama (2 mm). Iz donjeg kraja elektrolizera amalgam, koji se u njemu obogatio natrijumom, teče u razlagač 5 (dekompozer) gdje se u kontaktu s grafitom razlaže vodom koja mu struji ususret i koja se pretvara u koncentriranu lužinu. U slici je nacrtan horizontalni razlagač, koji ima oblik slabo nagnutog žlijeba kao elektrolizer i sadrži grafit u obliku prostorne rešetke, ali upotrebljava se i vertikalni razlagač, uspravan bubanj napunjen lomljenim grafitom preko kojeg odozgo dolje teče amalgam ususret vodi ili istosmjerno s njom. S gornjeg kraja razlagača odvodi se lužina, a s donjeg pumpa 4 prebacuje amalgam siromašan natrijumom u gornji kraj elektrolizera. U elektrolizer pušta se zasićena otopina soli (300 g/l NaCl); »iscrpljeni« elektrolit koji izlazi iz donjeg kraja elektrolizera sadrži redovno još 260 g/l NaCl; iz njega se istjera klor i on se, pošto je ponovo zasićen solju, vraća u proces.

**Razvoj amalgamske ćelije.** Patente za prve amalgamske ćelije prijavili su gotovo istodobno u Americi H. Y. Castner, a u Evropi Austrijanac C. Kellner (1892). Oba izuma imala su znatne nedostatke, ali su se na izvanredan način dopunjavali. Prve Castnerove ćelije radile su po principu prikazanom na sl. 6. Ćelija je razdijeljena na dvije komore pregradom koja ne seže do dna, tako da živa koja se nalazi na dnu ćelije može prelaziti iz jedne komore u drugu, a da elektroliti u obje komore ostaju odvojeni. Grafitna anoda u jednoj komori, elektrolizeru, rastvara otopinu soli, pri čemu živa (koja nije spojena s izvorom struje) djeluje kao katoda i pretvara se u amalgam. Budući da se ćelija periodički podiže i spušta (tljuznja) na strani te komore (s pomoću ekscentra), amalgam periodički teče u drugu komoru, dekompozer, gdje se razlaže vodom, i osiromašen se vraća u elektrolizer. Željezna katoda u dekompozeru ubrzava razlaganje amalgama,



Sl. 6. Shema Castnerove ćelije. 1 Elektrolizer, 2 razlagač, 3 anoda, 4 katoda, 5 amalgamska međuanoda, 6 amalgamska međuanoda

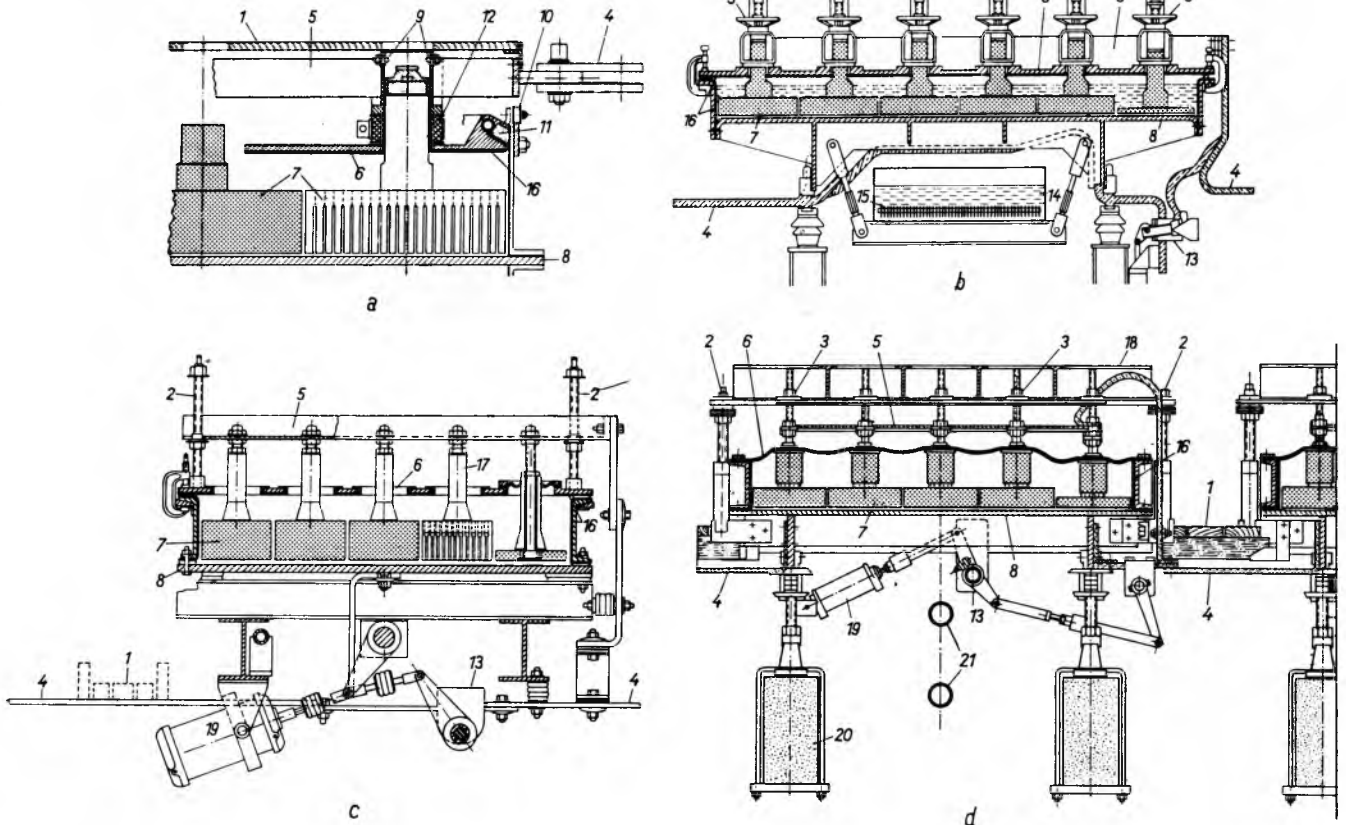
pri čemu ovaj djeluje kao anoda. Ovakav sklop u praksi je zatajio zbog toga što je iskorištenje struje u elektrolizeru bilo svega 90%, a u dekompozeru 100%, pa je višak struje oksidirao živu i time je onesposobio za dalju elektrolizu. Kellner je upotrijebio u elektrolizeru anode od platine, živu je spojio s izvorom struje kao katodu, željeznu katodu u dekompozeru uronio je u amalgam, tako da je tamo nastao kratko spojeni galvanski element, a amalgam je transportirao iz elektrolizera u dekompozer i natrag komprimiranim



Sl. 7. Castner-Kellnerova ćelija. 1 Anoda, 2 pomoćna katoda, 3 anodni prostor, 4 razlagač, 5 ekscentar, 6 potporni bridovi

zrakom. (Takvo postrojenje radilo je jedino u tvornici Elektrobosne u Jaicu kroz dugi niz godina: od 1903 do 1939. Te su ćelije bile ujedno prve amalgamske ćelije u Evropi.) U većoj mjeri primijenjena je (i održala se do nedavna u nekim starijim tvornicama) kombinacija Castnerove i Kellnerove ćelije koja je u Evropi bila poznata kao Castner-Kellnerova ćelija. Jednu izvedbu te ćelije prikazuje sl. 7. Ljuljanje joj ograničava kapacitet na 0,7...1 kA. Prvu ćeliju građenu prema principu sl. 7 uvelo je društvo Solvay & Cie (1898). U starijoj ćeliji od 60 kW bilo je 1200...1500 kg žive, anode su bile od platin-iridijumskog lima debljine 0,03 mm, napon ćelije bio je, pri opterećenju od 6...15 kA, 5...5,5 V. Temperatura u ćeliji bila je 50...60°C. Proizvodila je vrlo čistu lužinu sa 30...37% NaOH i 99,6%tni klor sa svega 0,2% H<sub>2</sub>. Kasnije su u Solvayevoj ćeliji anode od platin-iridijuma zamijenjene grafitima, povećan joj je kapacitet i uvedena su različita poboljšanja. U tom obliku Solvayeva ćelija danas uz druge modifikacije horizontalne amalgamske ćelije, kao Hoechst-Uhde, Vickers-Krebs-BASF, De Nora, Kureha, spadaju među ćelije koje se u svijetu najviše upotrebljavaju.

Moderne modifikacije horizontalne amalgamske ćelije većinom su u načelu gotovo jednake, ali se razlikuju u detaljima po konstrukcijama kojima postižu povećanje gustoće struje bez znatnog povišenja radnog napona, povećanje iskorištenja struje i energije, povećanje proizvodnje po jedinici tlocrtne površine,



Sl. 8. Poprečni presjek žljebastih amalgamskih ćelija. a Detalj Solvayeve ćelije, b ćelija Hoechst-Uhde 30 m<sup>3</sup>, c ćelija Olin Mathieson E 11, d ćelija De Nora 24 x 5. 1 Radna platforma, odn. hodnik za posluživanje, 2 grupno namještanje anoda, 3 individualno namještanje anoda, 4 električni spoj s prethodnom, odn. idućom ćelijom, 5 bakrena sabirnica koja spaja anode, 6 poklopac ćelije, 7 anode, 8 dno ćelije, 9 spoj za priključak ručnog alata kojim se namještaju anode, 10 kotačići na sekcijama poklopcu, 11 brtva pritiskivana u zid zrakom pod pritiskom u gumenoj cijevi, 12 grafitni kontaktni prsten, 13 sklopka za kratko spajanje radi isključivanja ćelija, 14 razlagač, 15 grafitna rešetka, 16 podstava od tvrde gume, 17 porculanski tuljak, 18 okvir koji nosi grupu anoda, 19 pneumatski pokretač za sklopku 13, 20 betonski nosači ćelija, 21 cijevi za amalgam

smanjenje količine žive, smanjenje radne snage za posluživanje, remont bez prekida rada, sigurnost pogona, itd. Trend razvoja je prema sve većim ćelijama (što je omogućeno upotrebom ispravljača ekonomičnih i sa niskim naponima), elektrolizeri se grade sve više sa dnom od golog čelika i bočnim zidovima od tvrde gume, horizontalni dekompozer smješta se, radi smanjenja tlacrtne površine, ispod elektrolizera a ne kraj njega na istoj visini, ili se uvode vertikalni dekompozeri. Najviše razlika ima u konstrukciji nosača anoda i načinu održavanja grafitnih anoda (unatoč njihova trošenja) na 2-3 mm od površine amalgama, u obliku i smještaju sabirnica i spojnih tračnica među ćelijama radi što manjeg pada napona, u konstrukciji sigurnosnih sklopki i pumpi za živu.

U nastavku navode se primjeri konstrukcija i podaci o najvažnijim amalgamskim ćelijama s grafitnim anodama koje se danas grade. Ti se primjeri navode više radi toga da se ilustriraju problemi s kojima se konstruktori sukobljavaju i načini na koje ih rješavaju, nego da se istaknu razlike među pojedinim konstrukcijama ćelija, jer je neizbježno da u toku vremena konstruktori, kadgod im je to moguće, usvajaju uspješna tuđa rješenja i napuštaju neuspješna vlastita i time smanjuju mnoge razlike među konstrukcijama.

**Ćelije Solvay** (sl. 8 a) grade se danas s kapacitetom do 230 kA, 30 m<sup>2</sup> katodne površine. Anode se individualno namještaju na isti razmak od katode. Poklopac sastavljen je od sekcija, njih 180 u najvećoj ćeliji, brtvnenih prema bočnom zidu zrakom punjenom gumenom cijevi i na kotačićima pomičnih po tračnicama na rubu bočnih zidova. Kad treba zamijeniti anode, najprije se skine prva sekcija poklopca na jednom kraju ćelije, a onda se sve sekcije pomiču na kotačićima prema tom kraju ćelije i tamo jedna za drugom skidaju, dok se na drugom kraju u istom tempu postavljaju nove sekcije sa svježim anodama. Tako se anode zamjenjuju bez prekida rada; nije potrebna mosna dizalica iznad cijelog postrojenja ćelija, pa se ćelije mogu smjestiti i u više katova i tako na višestruko povećati proizvodnja po jedinici tlacrtne površine. Ta je proizvodnja povećana i time što između ćelija nema hodnika za posluživanje, nego se radnici kreću po platformama smještenim na samim ćelijama.

**Ćelije Hoechst-Uhde** (sl. 8 b) grade se s kapacitetom do 346 kA. Korito im je sastavljeno od sekcija koje se pri remontu ne moraju sve zamjenjivati istodobno. Anode se individualno namještaju na različitim razmacima od katode po određenom iskustvenom planu koji osigurava jednolično opterećenje elektroda strujom. Poklopac je pričvršćen na koritu C-sponama. Velike ćelije imaju sigurnosni prekidač za slučaj kratkog spoja.

Pod imenom **ćelije Krebs-BASF** (u Americi Vickers-Krebs-BASF) poznate su ćelije koje u novije vrijeme grade u kolaboraciji tvrtke Krebs, Zürich, i Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, koje su razvijale i svaka svoj tip amalgamskih ćelija. Glavna je razlika između ovih ćelija i drugih što je dno elektrolizera obrazovano od jednog komada razmjerno tankog čeličnog lima i što su i to dno elektrolizera i dekompozer iznutra prevučeni tvrdom gumom. Dno je elastično te se velikim brojem vijaka može namjestiti da bude savršeno ravno. Time je omogućeno da se anode približe katodi na minimalni i svagdje jednak razmak. Te se ćelije grade za nominalne kapacitete do 300 kA.

**Ćelija Olin Mathieson** (sl. 8 c) bila je do 1955 jedina amalgamska ćelija američke proizvodnje. Izvedba E-812 s nominalnim kapacitetom max. 288 kA radi sa istom gustoćom struje kao većina drugih ćelija: 10 kA/m<sup>2</sup>. Nosač je anode od bakra i na kraju gdje ima navoj za spoj s anodom napravljen je od olova. U slučaju većeg kratkog spoja koje anode, olovo se rastali i ta se anoda isključila. Anode se namještaju u grupama po pet. Anode su deblje nego u drugim ćelijama (17 cm prema 10 cm), što, zajedno s bakrenim nosačem, smanjuje specifični potrošak grafita. Za vodove upotrebljen je u velikoj mjeri aluminijum umjesto bakra.

Elektrolizeri talijanske tvrtke **Oronzio de Nora** bili su ranije od sijenita, danas ćelije (do 300 kA) imaju klasično golo čelično dno i tvrdom gumom prevučene bočne zidove. Starije ćelije imale su samo grupno namještanje anoda (po 14 i više anoda odjedanput), nove ćelije imaju kombinirano grupno i individualno namještanje.

Jedinstven je poklopac ćelije de Nora: napravljen je od elastične gume debele ~ 5 mm, i stoga, kažu, bolje podnosi manje eksplozije koje povremeno nastupaju kad sadržaj vodika u kloru naraste. Radi jednoličnog potroška anoda može se cijeli poklopac zajedno s anodama zaokrenuti u horizontalnoj ravnini za 180°. Sve ćelije de Nora upotrebljavaju vertikalne dekompozere.

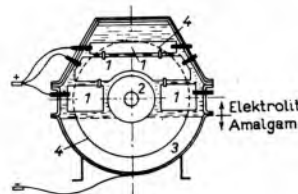
Japanska tvrtka **Kureha** nastojala je u svojoj ćeliji optimirati sve faktore koji uvjetuju tehnički i ekonomski najpovoljniji pogon. Da bi se smanjila potrebna širina hale za elektrolizu, korito nije ispruženo, nego ima oblik slova U, tako da su ulaz i izlaz amalgama i elektrolita na čelu ćelije jedan kraj drugog. Amalgam se crpe od izlaza u ulaz sporohodnim pumpama s vedrima na kotaču, tako da se živa ne raspršuje i gubi kao pri upotrebi centrifugalnih pumpi (koje danas upotrebljavaju sve druge konstrukcije ćelija). Od iscrpljenog vrućeg elektrolita 50% se vraća u ćeliju: pri time postignutoj većoj brzini strujanja elektrolit bolje isplakuje ćeliju i održava je čišćom, a snižuje radni napon time što sa anoda odnosi mjehuriće klora koji im smanjuju aktivnu površinu. Recirkulacija dijela elektrolita osim toga izjednačava temperaturu i koncentraciju elektrolita uzduž ćelije, što izjednačava opterećenje i trošenje anoda i time snižuje radni napon, a omogućava i da se održava u ćeliji maksimalna srednja temperatura. (U drugim ćelijama temperatura raste od ulaza k izlazu, te je ograničena najvišom temperaturom na izlazu koja ne napada zaštitnu prevlaku elektrolizera.) Nagib žljebeba prema horizontali razmjerno je velik, te je brzina strujanja amalgama velika, količina žive koja cirkulira u jednoj ćeliji stoga je neobično mala (40 000 kg za proizvodnju 100 tona/d, prema 55 000 kg s ćelijama Olin Mathieson i 60 000 kg s ćelijom de Nora). Kureha je pokušavao da održi međuelektrodni razmak konstantnim s pomoću nevodljivih podupora na kojima se anode oslanjaju svojom težinom. Za ćeliju nominalnog kapaciteta 150 kA gustoća je struje 7,6 kA/m<sup>2</sup>, napon između elektroda 4,3 V.

U istočnoj Evropi konstruirano je također nekoliko tipova amalgamskih horizontalnih elektrolizera. Tako je u ČSSR konstruiran tip SU od 100 kA, u SSSR tip R od 100 i 200 kA, a u DDR (s osloncem na veliku tradiciju) serija tipova različitih veličina i kapaciteta. Svi se ti tipovi ne razlikuju bitno od tipova razvijenih u zapadnoj Evropi i u USA, nego samo u nekim detaljima izvedbe.

U Jugoslaviji je konstruiran domaći amalgamski elektrolizer (konstruktori Löw i Nikolić) u nekoliko veličina. Taj je elektrolizer konstrukcijskim rješenjima prilagođen našim mogućnostima izrade, a kapacitetom našim potrebama. Prva serija elektrolizera domaće konstrukcije počela se montirati u fabrici celuloze u Banjoj Luci 1966, s opterećenjem 35 kA, a 1971 montirana je u Tovarni kemičnih izdelkov u Hrastniku serija elektrolizera kapaciteta 55 kA. Priprema se ugradnja elektrolizera domaće konstrukcije, kapaciteta 100 kA.

**Amalgamske ćelije s rotirajućim katodama.** Nedostatak amalgamskih ćelija žljebastog tipa predstavlja činjenica što zahtijevaju veliku tlacrtnu površinu. To je dalo poticaj konstrukciji amalgamskih ćelija s rotirajućom katodom, naročito za slučajeve kada za ugradnju opreme stoji na raspoloženju samo ograničena građevna površina (npr. pri rekonstrukciji starijih pogona, ili tamo gdje se radi o vrlo velikim kapacitetima).

Prve je takve ćelije na elektrolizu alkalijskih klorida uspješno primijenila tvrtka I. G. Farbenindustrie za vrijeme drugog svjetskog rata. Ćelija I. G. ima vertikalne rotirajuće katode (sl. 9). Iz činjenice da su pri posljednjem proširenju postrojenja s takvim ćelijama montirane klasične žljebaste ćelije može se zaključiti da ćelije s vertikalnim rotirajućim katodama nisu mogle konkurirati dotjeranim žljebastim ćelijama.

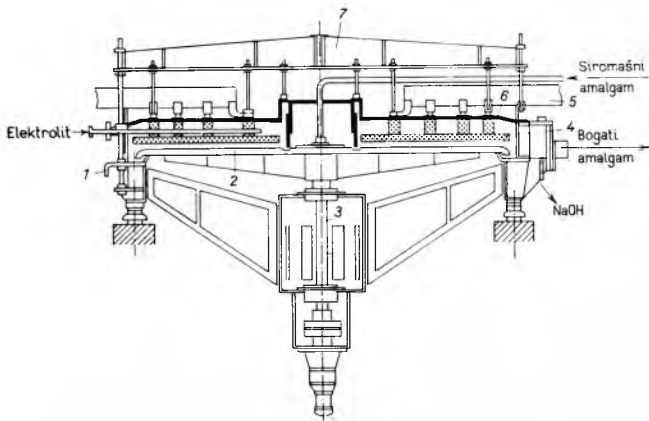


Sl. 9. Ćelija s vertikalnim rotirajućim katodama na bubnju. 1 Anode, 2 bubanj, 3 istisna tijela, 4 katode u obliku kružnih ploča

Japanska tvrtka **Asahi Glass Co.** razvila je poslije rata elektrolizer s horizontalnom rotirajućom katodom, prikazan na sl. 10. Amalgam i elektrolit ovom se elektrolizeru dodaju u središtu



čelične ploče kružnog oblika koja se, zagonjena odozdo, polako obrće. Tjerani centrifugalnom silom, amalgam i elektrolit putuju od sredine katodne ploče na njezin rub, prolazeći pri tom kroz međuelektrodni prostor ispod anode. Odozgo zavješene elektrode mogu se brzo podesiti i zamijeniti. Bočni zidovi ovih ćelija napravljeni su od polivinilklorida, a poklopac od gume.



Sl. 10. Čelija Asahi Glass Co. 1 Priključak struje na katodu, 2 rotirajući tanjur-katoda, 3 vratilo, 4 grafitna anoda, 5 priključak struje na anodu, 6 poklopac ćelije, 7 ovišenje anode

Amalgam koji napušta elektrolizer razlaže se u okomitim razlagračima. Od 1960 u Japanu su u pogonu takve ćelije kapaciteta 30 kA (promjer katode 3,3 m, brzina vrtnje  $8 \text{ min}^{-1}$ ); 1960 stavljene su u pogon ćelije kapaciteta 60 kA.

U tablici 2 sastavljeni su neki konstruktivni i pogonski podaci modernih amalgamskih ćelija. Ti podaci potječu iz  $\sim 1965$ . Odonda je razvoj dosta naglo napredovao, naročito primjenom metalnih (DSA) anoda kako u amalgamskim elektrolizerima tako i u elektrolizerima s dijafragmom. Tabl. 3 prikazuje dinamiku razvoja nekih najpoznatijih tipova elektrolizera, izraženu promjenama nekih konstruktivnih i pogonskih karakteristika. Može

Tablica 3  
DINAMIKA RAZVOJA NEKIH TIPOVA ELEKTROLIZERA

Godina	Karakteristika	BASF-Krebs	De Nora	Hochst-Uhde	Olin
1956	Katodna površina, m <sup>2</sup>	23	30,5	20	6,3
	Opterećenje, kA	80	120	80	30
	Spec. opterećenje, kA/m <sup>2</sup>	3,48	3,93	4,0	4,76
	Žive za 100 t/d Cl <sub>2</sub> , t	116	104	112	161
	Materijal anode	grafit			
1970	Katodna površina, m <sup>2</sup>	20,2	34,2	34,6	42,0
	Opterećenje, kA	200	300	346	420
	Spec. opterećenje, kA/m <sup>2</sup>	9,9	8,77	10	10
	Žive za 100 t/d Cl <sub>2</sub> , t	36	42	35	36
	Materijal anode	grafit			
1970	Katodna površina, m <sup>2</sup>	20,2	34,2	34,6	42,0
	Opterećenje, kA	280	450	518	630
	Spec. opterećenje, kA/m <sup>2</sup>	13,9	13,2	15,0	15,0
	Žive za 100 t/d Cl <sub>2</sub> , t	28	38	33	30
	Materijal anode	metal			

se predvidjeti da će u budućnosti grafit kao materijal za anode biti potpuno zamijenjen metalima.

#### POGON POSTROJENJA ELEKTROLIZE ALKALIJSKIH KLORIDA

Procesi u postrojenjima za proizvodnju klora i alkalne lužine mogu se podijeliti u procese pripreme elektrolita, procese same elektrolize u užem smislu riječi i procese dorade produkata. (U nastavku se pod alkalnom lužinom razumijeva natrijumska kao važnija; kalijumska lužina proizvodi se u kudikamo manjim količinama na analogan način kao natrijumska.)

Shemu postrojenja elektrolize natrijum-klorida s horizontalnim amalgamskim ćelijama prikazuje sl. 11.

**Priprema elektrolita.** Kao sirovina za elektrolit u ćelijama s dijafragmom može se upotrebljavati i čvrsta suha sol i slana voda, bilo prirodna bilo dobivena izluživanjem podzemnih slojeva soli; za elektrolit u amalgamskim ćelijama upotrebljava se

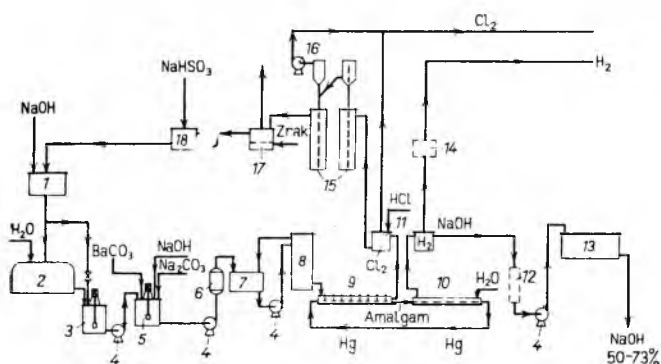
Tablica 2  
KONSTRUKTIVNI I POGONSKI PODACI AMALGAMSKIH ČELIJA S GRAFITNIM ANODAMA ( $\sim 1965$ )  
i jedne ćelije s dijafragmom, radi usporedjenja

	Hooker S-4	Olin-Mathieson E-11	Solvay V-200 F	De Nora 24 H 5	Hoechst-Uhde 31,5 m <sup>2</sup>	Vickers-Krebs 36.7 m <sup>2</sup>	Kureha HD-4	Jugoslavija E-28/3	SSSR R-200
Dužina bez razlagača i prolaza, mm	2 040	14 200	24 620	20 400	16 000	23 200	10 610	13 300	
Širina uključivo prolaz, mm	2 028	1 880	2 000	3 080	3 000	2 500	3 300	1 850	
Tlocrtna površina, uključivo prolaz, m <sup>2</sup>	9,70	32,5	57,2	75,2	60,0	68,0	48,2	29	
Tlocrtna površina po toni klora, m <sup>2</sup> /t	5,80	8,6	11,8	12,5	10,5	15,0	10,6	11,6	
Nagib elektrolizera, mm/m		6	6	6...7	5...6	5	18,8	8...10	15
Potrebna količina žive, kg		2 220	3 700	4 100	4 550	4 120	2 000	1 400	2600
Broj ćelija za 100 t Cl <sub>2</sub> na dan	60	26	21	17	18	22	22	40	17
Dužina katode, mm	2 040	12 300	23 260	19 300	14 000	23 500	16 500	12 600	18 700
Širina katode, mm	1 780	1 220	1 290	1 770	2 250		1 200	1 090	1420
Katodna površina, m <sup>2</sup>	42,73	15,0	30,0	34,2	31,5	36,3	19,8	13,7	26,7
Širina anode, mm		230		342	365		287	350	
Dužina anode, mm		1 220		787	574		1 180	890	
Debljina anode, mm		165		100	100	125	135	100	
Broj anoda po širini		5	4	5	6	3	8	3	4
Broj anoda po dužini		10	45	24	24	48	8	14	100
Broj štapova po anodi		2	1	2	1	1	2	2	1
Opterećenje nominalno, kA	55	125	160	200	189	150	150	85	200
Opterećenje maksimalno, kA	60	135	190	220	221	200	230	100	
Gustoća struje na katodi, nominalna, A/m <sup>2</sup>	1 287	8 330	5 330	5 850	6 000	4 130	7 570	6 200	7500
Gustoća struje na katodi, maksimalna, A/m <sup>2</sup>	1 404	9 000	6 333	6 430	7 000	5 500	11 610	7 500	
Napon kod nominalnog opterećenja <sup>1</sup> , V	3,97	4,77	4,34	4,60	4,50	4,50	4,30	4,25	4,55
Napon kod maksimalnog opterećenja <sup>2</sup> , V	4,06	4,90	4,56	4,75	4,73	4,69	4,92	4,45	
Iskorištenje struje (NaOH) <sup>3</sup>	96,2	95	95	95...97	95	95...96	95,25	96,0	96

<sup>1</sup>) među elektrodama

<sup>2</sup>) kod nominalnog opterećenja

po pravilu čvrsta suha sol; njome se u »iscrpljenom« elektrolytu, koji sadrži još natrijum-klorida u koncentraciji 260 g/l, sadržaj NaCl opet povisi do koncentracije zasićenja (305...310 g/l) prije nego se vrati u elektrolizer.



Sl. 11. Shema postrojenja za elektrolizu alkalijskog klorida s amalgamskim ćelijama. 1 Skladište iscrpljenog elektrolyta iz kojeg je uklonjen klor, 2 skladište soli kojom se zasićuje elektrolyt, 3 spremište sirovog elektrolyta, 4 pumpe, 5 posuda za taloženje onečišćenja, 6 filtrar, 7 i 8 spremišta očišćenog elektrolyta, 9 elektrolizer, 10 razlagač, 11 odvajanje tekućine od plinova, 12 filtrar, 13 skladište čiste lužine, 14 eventualno uklanjanje žive, 15 desorpcija klorida iz iscrpljenog elektrolyta vakuumom, 16 desorpcija klorida strujom zraka, 17 uklanjanje otopljenog klorida natrijum-hidrogenosulfidom

Otapanje suhe soli najekonomičnije se obavlja na samom skladištu na koje je dopremljena: ako se nalazi u hrpi na tavama, prska se po njoj vruća voda odn. iscrpljeni elektrolyt, ako se nalazi u uspravnim cilindričnim spremnicima (s koničnim dnom), voda ili otopina dovedena pogodnim cijevima u spremnik pušta se da prolazi odozdo gore kroz sloj soli. Najčešće se sol otapa u rezervoarima s mješalom, a ponekad i tokom transporta u žljebovima s pužnim mješalom, u pogodno građenim transportnim kolima, ili u manjim miješalicama.

Iscrpljeni elektrolyt amalgamskih elektrolizera mora se prije nego što se zasiti solju osloboditi klorida koji je u njemu otopljen. Prema postupku tvrtke I. G., na primjer, to se obavlja u četiri stepena: najprije se iz zakiseljene otopine desorbira klor pod vakuumom od 400...450 mmHg do koncentracije 0,3 g/l, onda se u desorpcijskom tornju klor istjera zrakom do 0,1 g/l, i konačno se ostatak klorida u otopini kemijski veže dodatkom bisulfita, tiosulfata ili sumpor-dioksida. Time se i sadržaj klorida u elektrolytu održava niskim. Obično se elektrolyt prije zasićavanja solju zaluzi, da se smanji njegova korozivnost; usput se time i počinje taložiti magnezijum. Osim ovog postupka uklanjanja klorida upotrijebljeni su i drugi, npr. s pomoću aktivnog ugljena, otpadnog grafita, generatorske troske i dr.

Čišćenje elektrolyta od štetnih primjesa — bez kojeg je nesmetani pogon elektrolizera nemoguć — mora se provesti potpunije i sa više pažnje u pogonu s amalgamskim ćelijama nego u pogonu sa ćelijama s dijafragmom. U ćelijama s dijafragmom radi se uglavnom samo o tome da se uklone onečišćenja koja izazivaju začepljivanje dijafragme (Mg, Ca, Fe, Al, SiO<sub>2</sub>), amalgamske ćelije, pak, vanredno su osjetljive i prema tragovima kroma, vanadjuma i sličnih teških metala, koji mogu toliko smanjiti prenapon vodika da se na katodi izlučuje pretežno on, umjesto natrijuma. Onečišćenja u elektrolytu amalgamskih ćelija osim toga dezaktiviraju grafit u dekompozeru i stvaraju u katodi guste i viskozne amalgame.

Nečistoće se talože natrijumskom lužinom, sodom i barijum-kloridom. Lužina se obično dodaje slanoj otopini (kako je spomenuto) prije njenog zasićenja solju, soda i barijum-klorid dodaju se redovno zasićenoj otopini kontinuirano u obliku otopine, odn. mulja. Potpunost taloženja i filtrirljivost taloga zavise od temperature, trajanja boravka reakcijske smjese u posudi za taloženje i o alkalitetu otopine. Pri većem alkalitetu vrijeme stajanja može biti kraće, ali se iz razloga ekonomičnosti obično ne dodaje veći višak lužine nego što odgovara potrošku 0,5 cm<sup>3</sup> n/10 HCl za 100 cm<sup>3</sup> otopine (na fenolftalein). Pri toj alkalnosti otopine za elektrolyt amalgamskih ćelija dostaju 3 sata zadržavanja u taložniku na 60...70 °C. Barijum-klorid dodaje se redovno u manjku, tako da u očišćenju otopini ostaje od 2 do najviše 5 g/l

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, uz 1 do najviše 2 mg/l MgO, 3...4 mg/l CaO i 1...2 mg/l Fe. U Americi se u otopini obično ostavlja CaO koliko odgovara topljivosti CaSO<sub>4</sub>, tj. 1,5...3,6 g/l, ali se ponekad (za amalgamske ćelije) traži da sadržaj Fe bude najviše 0,1 mg/l. Nakon taloženja elektrolyt se filtrira tlačnim ili pješčanim filtrom. Pri čišćenju elektrolyta za ćelije s dijafragmom, dekantacija prije filtracije može biti kraća, a otopina se prije ulaza u ćelije zakiseli (da se spriječi stvaranje klorata) i (pri upotrebi modernih ćelija) ponovo zagrije na 80...90 °C.

Troškovi čišćenja elektrolyta za amalgamske ćelije znatno utječu na ekonomiku postupka elektrolize alkalijskih klorida s tim ćelijama. Zbog toga je u Americi sagradeno nekoliko tvornica po kombiniranom postupku: pored ćelija s dijafragmom montirane su i amalgamske ćelije tolikog kapaciteta da za zasićivanje njihovog recirkuliranog elektrolyta dostaje sol koja ispada pri uparivanju lužine dobivene u ćelijama s dijafragmom; kako je ta sol izvanredno čista, recirkulirani elektrolyt nije potrebno čistiti.

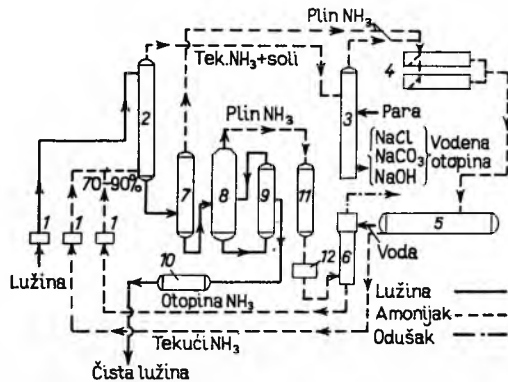
**Pogon elektrolizera.** Osim faktora koji su spomenuti u toku dosadašnjeg izlaganja, na konstrukciju i ekonomiku elektrolizera utječe i način proizvodnje istosmjerne struje kojom se napajaju. Budući da nabavni troškovi za pojedinu ćeliju ne rastu linearno s povećanjem njezinog kapaciteta nego sporije, ekonomski je povoljno ugraditi u tvornici što manji broj ćelija što većeg kapaciteta. Zaista se moglo iz dosadašnjih izlaganja razabrati da razvoj u gradnji tvornica klorida i pokazuje tu tendenciju. To je omogućeno također razvojem ispravljača trafodne struje. Živini ispravljači, koji su od dvadesetih do četrdesetih godina ovog stoljeća istisnuli motor-generatore, omogućivali su jednostavan rad sa strujama velike jakosti, ali su, zbog neizbježnog vlastitog unutarnjeg pada napona od 30...35 V, postizali dobar stupanj korisnosti tek iznad 800 V, te je u tvornicama manjeg i srednjeg kapaciteta trebalo spojiti u serije velik broj ćelija malog kapaciteta da bi se postigao toliko napon na ispravljaču. Kontaktni ispravljači, koji su se pojavili tik prije početka drugog svjetskog rata, i silicijumski ispravljači, koji su zamijenili kontaktne poslije rata, imaju visoku korisnost i na niskim naponima, pa su omogućili izgradnju postrojenja s malim brojem ćelija velikog kapaciteta. Silicijumski ispravljači zauzimaju malo prostora i mogu se smjestiti u neposrednoj blizini ćelija, što omogućava smanjenje pada napona u spojnim vodovima. (V. članak *Ispravljači* u ovoj enciklopediji.)

**Dorada produkata.** Dorada klorida i vodika (ako se doraduje) ne zavise bitno od vrste ćelija u kojima su dobiveni; lužina, naprotiv, vrlo se razlikuje prema tome da li je dobivena u ćelijama s dijafragmom ili u amalgamskim ćelijama, pa se i dorada lužine iz jedne od tih vrsta ćelije razlikuje od dorade lužine iz druge.

**Dorada lužine.** Lužina koja napušta ćelije s dijafragmom sadrži 10...12% NaOH i ~15% NaCl. Nema primjene u industriji i, da bi se mogla prodati, mora se upariti do koncentracije od ~50% NaOH. Pri tome iskristalizira najveći dio soli, ali lužina nakon filtriranja sadrži još uvijek 1,5...2% NaCl. Takva lužina dovoljno je čista za mnoge tehničke svrhe, ali nije prikladna za industriju viskoze. Velik dio proizvedene 50%tne lužine redovno se, radi uštede transportnih troškova, dalje uparava do koncentracije 70...73% NaOH, pri čemu se njen sadržaj soli ne mijenja (kristalizira samo količina soli koja odgovara otparenoj vodi). Lužina se uparuje u višestrukim isparivačima (v. *Isparivanje*); za koncentracije iznad 28% NaOH oni su od čelika koji je platiniran niklom ili su u cijelosti napravljeni od nikla. Sol se iz koničnog dna uparivača diskontinuirano ili kontinuirano vadi (v. *Kristalizacija*) i nakon pranja filtrira kontinuiranim vakuum-filtrima ili centrifugira. Lužina se nakon uparivanja ohladi na sobnu temperaturu, izbjeljuje i tlačnim filtrom ili nučama odvoji od ispale soli.

Za temeljitije uklanjanje soli iz lužine ćelija s dijafragmom postoji niz patentiranih postupaka, većinom na bazi kristalizacije (npr. hidrata natrijum-hidrosulfida, ili trosoli NaOH·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·NaCl). Međutim, ni jedan od njih nije prihvaćen u širokim razmjerima, uglavnom zbog velikih gubitaka skopčanih s takvim metodama ili zbog nedovoljnog učinka čišćenja. Najprikladniji postupak za ovu svrhu i zbog toga najvažniji u praksi, posebno američkoj, jest ekstrakcija tekućim amonijakom u protustruji.

Princip funkcioniranja za to potrebnog postrojenja prikazan je shemom u sl. 12. Ovim postupkom sadržaj soli u 50%tnoj lužini može se spustiti na nekoliko stotinki, pa čak i tisućinki postotka, a sadržaj klorata na tragove. Kao ostatak od otparivanja amonijaka iz ekstrakta preostaje pri tome otopina natrijum-klorida, hidroksida i karbonata. Gubitak natrijum-hidroksida (u ostatku) kreće se oko 5% od količine koja napušta ćelije.



Sl. 12. Čišćenje lužine tekućim amonijakom. 1 Pumpe, 2 ekstrakcijske kolone, 3 kolona za desorpciju amonijaka parom, 4 kondenzator, 5 rezervoar za tekući amonijak, 6 kolona za apsorpciju amonijaka, 7 kolona za desorpciju amonijaka vakuumom, 8 isparivač, 9 predgrijač, 10 hladilo lužine, 11 hladilo amonijaka, 12 vakuum-pumpa

Lužina iz amalgamskih ćelija sadrži 50...55% NaOH (samo iznimno sadrži nešto više). S obzirom na to da je uz to i vrlo čista, kako se to vidi iz tablice 4, može se izravno otpremati potrošačima. Za tu svrhu služe ćelijske cisterne s ugrađenim tijelima za grijanje parom, potrebnim da ne bi došlo do skrućivanja natrijum-hidroksida.

Tablica 4  
ONEČIŠĆENJA ELEKTROLITIČKE LUŽINE  
(u postocima)

Onečišćenje	Normalna lužina ćelija s dijafragmama	Lužina ćelija s dijafragmama očišćena amonijakom	Lužina amalgamske ćelije Mathieson
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,10...0,30	0,15	0,10
NaCl	1,00...1,5	0,08	0,006
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,013...0,020	0,01	0,0002
SiO <sub>2</sub>	0,018...0,025	0,009	0,006
NaClO <sub>4</sub>	0,05...0,10	0,0002	—
CaO	0,017	0,0010	0,001
MgO	0,0010...0,0020	0,0010	0,0001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0013...0,0030	0,0015	0,0002
NH <sub>3</sub>	—	0,00015	—
Fe	0,0005	0,00025	0,0002
Ni	0,00003	0,00001	—
Cu	0,00003	0,00002	0,00003
Mn	0,00001...0,00006	0,00003	0,00002

Osim lužina ponekad se u postrojenjima za elektrolizu alkalijskih klorida proizvodi i čvrsta kaustična soda (v. *Natrijum, Kalijum*).

**Dorada klora.** Moderne ćelije za elektrolizu alkalijskih klorida rade na razmjerno visokim temperaturama i u njima se isparava mnogo vode, koja izlazi u obliku pare zajedno s vrućim klorom. Osim toga klor koji izlazi iz ćelije sadrži više ili manje slane vode suspendirane u obliku sitnih kapljica. Prije konačne dorade kompresijom i ukapljivanjem, klor se ohladi (pri tome se kondenzira najveći dio vodene pare) i osuši dokraj sumpornom kiselinom, pošto se prethodno očistio od soli koja bi — reagirajući sa sumpornom kiselinom — uzrokovala smetnje u daljoj preradi. Prije tridesetak godina klor se hladio u širokim cijevima (od Pyrex-stakla) ili kamenine, jedinog onda raspoloživog dovoljno jeftinog i prema vlažnom kloru otpornog materijala. Danas se hladila za klor prave rjeđe od građevnog ugljika (Karbate), a najčešće od titana. Klor se gdjekad hladi i direktnim kontaktom sa vodom u punjenim tornjevima. Pri tome se dakako nešto klora

otapa u vodi; on se može iz nje istjerati time što se u dno tornja duže vodena para, ili se klorna voda upotrijebi za proizvodnju natrijum- ili kalcijum hipoklorita, za čišćenje vode ili za druge svrhe. Za uklanjanje kapljica slane vode upotrebljavaju se elektrofiltre. Sušenje koncentriranom sumpornom kiselinom (93...98%, prema vanjskoj temperaturi) obavlja se obično protustrujno u dva ili tri punjena tornja. Osušeni klor sadrži obično manje od 0,5 mg/l vode.

Kad se klor troši na licu mjesta, npr. kad se spaljuje s vodikom u klorovodik, često nije potrebno dalje ga čistiti. O čišćenju, ukapljivanju, transportu i upotrebi klora v. *Klor*.

**Dorada vodika.** Od ukupne količine vodika proizvedenog u svijetu ili u pojedinim tehnički razvijenim zemljama, vodik dobiven kao nusproizvod elektrolize alkalijskih klorida samo je vrlo mali dio. Ako nema potrebe ili prilike da se odmah upotrijebi u istoj tvornici ili u susjedstvu, vodik se u tvornicama klora i lužine često spaljuje kao gorivo. Nisu rijetki ni pogoni u kojima se vodik ne iskorištava nikako nego pušta u zrak. Primjese od kojih vodik treba prije dalje upotrebe eventualno očistiti jesu voda, kapljice lužine i (u vodik iz amalgamskih ćelija) pare žive. Lužina se iz vodika uklanja u separatorima smještenim uz same ćelije; pri tome se istovremeno uklanja i nešto žive. Do sadržaja 10...15 mg/m<sup>3</sup> Hg ukloni se živa zajedno s glavnom količinom vode indirektnim hlađenjem u hladilima i apsorpcijom u sumpornoj kiselini u punjenim tornjevima (katkada i s pomoću silikagela, kaustične sode i dr.). Do sadržaja ispod 0,05 mg/m<sup>3</sup> ukloni se živa iz vodika hlađenjem na vrlo niske temperature (~ -50 °C). Kad se traži još veća čistoća, npr. kad vodik treba da služi za hidrogeniranje ulja za prehrambene svrhe, ostaci se žive još i adsorbiraju aktivnim ugljenom. Time se sadržaj žive u vodik iz amalgamskih ćelija može smanjiti do 0,001 mg/m<sup>3</sup>. Često se dovoljna čistoća postiže i postupcima pranja djelomično dekloriranim elektrolitom i zatim, nakon dodatka sumpor-dioksida, vodom. (V. i *Vodik*.)

#### Tendencija razvoja elektrolize alkalijskih klorida

Do završetka drugog svjetskog rata elektroliza alkalijskih klorida razvijala se različitim putovima u Evropi i u USA. Razvoj elektrolize alkalijskih klorida u Njemačkoj prikazan je u tabl. 5. Ona pokazuje da je tek u dvadesetim godinama ovog stoljeća, dakle u vrijeme kad je u USA razvijen usavršen tip moderne vertikalne ćelije s dijafragmom, u Njemačkoj Billiterova horizontalna ćelija zamijenila staru Griesheim-ćeliju i (dotjerana valovitom katodom) u tridesetim se godinama uspješno suprotstavljala amalgamskoj ćeliji. Ali kad je u četrdesetim godinama silno porasla potražnja za klorom (i lužinom), također za ratne svrhe, ta se potražnja ćelijama s dijafragmom nije mogla zadovoljiti, i zbog relativno nesavršenog oblika Billiterove ćelije, ali velikim dijelom i zbog deficitnosti azbesta potrebnog za dijafragme i nikla potrebnog za isparivače lužine (i, konačno, ćelika). Živu za amalgamske ćelije, koje neposredno daju koncentriranu lužinu, Njemačka je, naprotiv, lako i uz povoljne uvjete dobila od Španije. Tako se može objasniti činjenica da je već

Tablica 5  
KAPACITET KLORALKALNE ELEKTROLIZE U NJEMAČKOJ  
tona klora godišnje

Godina	Ukupni kapacitet	Ćelije s dijafragmama ukupno	Ćelije Griesheim	Ćelije Billiter	Amalgamske ćelije
1894	2 590	2 590	2 590	—	—
1900	29 450	25 500	25 500	—	—
1910	54 680	36 700	34 300	200	17 980
1920	102 490	77 510	38 130	27 430	24 980
1930	148 765	127 655	530	115 200	21 110
1940	389 250	142 350	—	139 875	246 900
1960*	690 000	26 000	—	—	664 000
1969*	1 550 000	68 000	—	—	1 482 000

\* Samo SRNJ

1940 u Njemačkoj proizvodnja u amalgamskim ćelijama znatno premašila proizvodnju u ćelijama s dijafragmom, a u poslijeratnim godinama omjer je tih proizvodnja dosegla 9 : 1 u korist amalgamskih ćelija. USA je između 1939 i 1948 utrostručila pro-

izvodnju klorida i 1949 proizvodila 60-70% ukupne količine na svijetu proizvedenog klorida. Ta je povećana proizvodnja postignuta uglavnom primjenom i poboljšanjem ćelija s dijafragmom. Razvoju proizvodnje u ćelijama s dijafragmom pogodovalo je što je sirovina raspoloživa u obliku slane vode, u blizini izvora jeftinog goriva i pare iz protutlačnih turbina; što su konstrukcije ćelija s dijafragmom, i također postupci čišćenja i koncentriranja lužine, bili već jako usavršeni i što nabavka materijala za gradnju ćelija nije pravila većih teškoća. Naprotiv je razvoj amalgamskih ćelija bio hendikapan deficitnošću i skupoćom žive; živa je k tome prema američkim propisima osnovno sredstvo koje se ne amortizira. Tako se još 1950 90% elektrolizom proizvedenog klorida proizvodilo u ćelijama s dijafragmom. (U Kanadi, naprotiv, gdje je (hidro)električna energija u poređenju s termičkom jeftina, u isto vrijeme već je 70% proizvedenog klorida bilo iz amalgamskih ćelija.) Međutim, kad je poslije rata potražnja za klorom nastavila eksponencijalno da raste (proizvodnja se u USA od 1946 do 1956 opet utrostručila), konkurencija među potencijalnim proizvođačima tih golemih količina klorida tražila je imperativno da se troškovi proizvodnje do krajnosti smanje. Proizvodnja tolikih količina klorida u ćelijama s dijafragmom, zbog razmjerno malog kapaciteta pojedine ćelije (1965: max. 60 kA, prema 230 kA amalgamske ćelije), zahtijeva vrlo velik broj jedinica, s odgovarajućim brojem osjetljivih električnih spojeva, itd.; ćelije s dijafragmom stoga sve teže mogu pod takvim okolnostima izdržati konkurenciju s amalgamskim ćelijama, te se razvoj elektrolize alkalijskih klorida i u USA počeo kretati prema sve većoj primjeni amalgamskih ćelija, kojima se ekonomika bez prestanka poboljšava: 1967 već je jedna trećina svega u USA proizvedenog klorida bila iz amalgamskih ćelija, do kraja 1970 računa se da je to bila već polovina. Pri tome proizvodnja u ćelijama s dijafragmom, i pored opadanja njezinog udjela u ukupnoj proizvodnji, po apsolutnoj količini stalno (linearno) raste. Ne može se, dakle, govoriti o nestajanju ćelija s dijafragmom; jedan se dio klorida i lužine očito proizvodi u okolnostima u kojima su ćelije s dijafragmom tehnički i ekonomski povoljnije od amalgamskih. Npr. kad se ne traži krajnja čistoća lužine (odsutnost natrijum-klorida), proizvodnja u ćelijama s dijafragmom je jeftinija, a tehnički i sa stanovišta zdravstvene zaštite manje osjetljiva nego proizvodnja u amalgamskim ćelijama. Stoga ni razvoj ćelija s dijafragmom nije zaustavljen: upotrebom metalnih anoda, npr., i u ćelijama s dijafragmom moći će se proizvoditi lužina veće koncentracije uz viši stupanj rastvaranja alkalijskog klorida u elektrolitu. Kao što je već rečeno, ponekad se pokazao najekonomičnijim kombinirani pogon i s jednim i s drugim tipom ćelija.

#### Problem vezane proizvodnje klorida i lužine

Pri elektrolizi alkalijskih klorida proizvode se uporedo tri proizvoda: klor, natrijum-hidroksid i vodik, u težinskim omjerima 1000 : 1128 : 28. U početnom periodu razvoja elektrolize alkalijskih klorida (i još danas u zemljama sa slabo razvijenom organskokemijskom industrijom) pojavljuje se tzv. »problem klorida«, tj. pitanje što da se radi s klorom koji nastaje istodobno s natrijum-hidroksidom kad je potražnja za njime mnogo manja nego za lužinom. S razvojem organske kemijske industrije sintetskih proizvoda naglo se razvijala i potražnja za klorom; on je postao jedna od baznih sirovina kemijske industrije i eksponencijalnom rastu njegove svjetske proizvodnje (utrostručenju u periodu od 10 godina) ne nazrijeva se kraj. Potražnja za lužinom neće rasti istom brzinom, te se u industriji proizvodnje klorida već pojavljuje »problem lužine«, i pored toga što je ta industrija već počela da proizvodi također sodu neutralizirajući lužinu ugljik-dioksidom. Rješenje tog problema traži se u razvijanju postupaka proizvodnje klorida bez istovremenog proizvođenja lužine. (Općenito o tome v. *Klor*.) Jedan od tih postupaka predviđa da se pri amalgamskom postupku elektrolize natrijum-klorida bogati amalgam ne rastvara vodom u dekompozerima, nego kao međuprodukt upotrijebi u proizvodnjama pri kojima se živa redovito regenerira i vraća u elektrolizu (proizvodnja natrijuma, njegovih soli i metaloorganskih spojeva, primjena u organsko-kemijskim redukcijama, proizvodnja natrijum-peroksida i vodik-peroksida, »amalgamska metalurgija«, tj. proizvodnja različitih metala djelovanjem natrijum-

-amalgama na otopine njihovih soli). Drugi postupak elektrolize alkalijskih klorida bez proizvodnje lužine jest *postupak Clormetals* s tzv. Szechtmanovom ćelijom. Ta je ćelija načelno slična amalgamskoj žlijebnoj ćeliji, ali joj je katoda rastaljeno olovo, a elektrolit je rastaljeni alkalijski klorid. Iz obogaćene legure olova i alkalijskog metala alkalijski se metal odvaja isparavanjem, a zaostala se rastaljena siromašna legura recirkulira. Prvi pokusni pogon po postupku Clormetals trebalo je da proradi početkom 1965. O postignutim rezultatima još se nije ništa čulo.

#### Elektroliza alkalijskih klorida u svijetu i u Jugoslaviji

Budući da se od ukupne svjetske proizvodnje klorida 57% (1966) troši u organskokemijskoj industriji, glavni su proizvođači klorida zemlje u kojima je ta industrija razvijena, kako to pokazuje tabl. 6. Od ukupne svjetske proizvodnje klorida oko 97% potječe od elektrolize natrijum-klorida.

Tablica 6  
SVJETSKA PROIZVODNJA KLORIDA

	1957		1967		1967	1969
	Mt	%	Mt	%	1957	Mt
USA	3,58	55,1	6,95	42,4	1,94	8,46
Japan	0,37	5,6	1,41	8,6	3,81	
SR Njemačka	0,52	8,0	1,37	8,3	2,63	1,56
SSSR	0,26	4,0	1,20	7,3	4,61	
Vel. Britanija	0,47	7,2	0,82	5,0	1,74	0,90
Francuska	0,21	3,2	0,77	4,7	3,66	0,95
Italija	0,15	2,3	0,69	4,2	4,60	0,79
Ostale zemlje	0,94	14,5	3,20	19,5	3,40	
UKUPNO	6,50	100,0	16,40	100,0	2,52	20,0

Tablica 7  
KAPACITETI ELEKTROLIZE ALKALIJSKIH KLORIDA  
U JUGOSLAVIJI (1971)

Tvornica	Broj ćelija	Opterećenje po ćeliji kA	Ukupno opterećenje kA	Tip ćelija
•Elektrobosna*, Jajce	38	22	836	Krebs
•Jugovinil*, Kaštel Sućurac	14	45	630	Krebs
Fabrika celuloze, Banja Luka	50	14	700	Krebs
Fabrika celuloze, Banja Luka	14	35	490	De Nora
Tovarna kemičnih izdelkov, Hrastnik	13	35	455	Domae
Tovarna kemičnih izdelkov, Hrastnik	14	52	728	De Nora
•Biljana* (OHIS), Skopje	2	52	104	Domae
•Biljana* (OHIS), Skopje	15	45	675	De Nora
Fabrika celuloze, Sremska Mitrovica	10	25	250	De Nora
Fabrika celuloze, Ivangrad	12	20	240	Pintsch-Bamag
Sveukupno opterećenje			5108	

U Jugoslaviji proizvodnja klorida je mala zbog nerazvijenosti organskokemijske industrije. Ta se proizvodnja odvija u 7 tvornica, kako je navedeno u tabl. 7. Podaci u toj tablici obuhvaćaju kapacitete koji su godine 1971 bili u pogonu i u izgradnji. Računajući da se elektrolizom alkalijskih klorida može s jednim kiloperom instaliranog opterećenja proizvesti 10 t klorida, izlazi da je ukupni kapacitet tvornica navedenih u tablici (nakon proširenja njihova kapaciteta) oko 50 kt godišnje. Ukupna proizvodnja klorida u Jugoslaviji iznosila je (1970) 25,1 kt. Pored klorida u našim se tvornicama proizvodi također natrijum-hipoklorit i natrijum-klorat (1970 70,4 kt hipoklorita i 1967 0,9 kt klorata).

Natrijum-hidroksid proizveden u našoj zemlji elektrolizom natrijum-klorida pokriva tek manji dio potražnje. Otprilike jednake količine natrijum-hidroksida proizvedene su 1970 elektrolizom i kaustifikacijom sode (51,1, odn. 41,3 kt), a razmjerno znatne količine ga se uvoze.

LIT.: D. W. F. Hardie, *Electrolytic manufacture of chemicals from salt*, London-New York-Toronto 1959. — Л. С. Генин, *Электролиз растворов поваренной соли*, Москва 1959. — С. Я. Файнштейн, *Производство хлора методом диафрагменного электролиза*, Москва 1964. — С. М. Круль, *Производство хлора, каустической соды и водорода*, Москва 1967. — Г. И. Волков, *Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом*, Москва 1968. V. i literaturu iz tehnike elektrokemije u članku *Elektrokemija*. B. Novak