

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 813598 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 813598

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 13.11.1981

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 13.11.1981

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 14.05.1982

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

13.11.1980 FR 8024157

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Groupement Europeen de la Cellulose, 5, rue Jean Mermoz, Paris France, TOWN UNKNOWN, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Carles, Jacques, TOWN UNKNOWN, RANSKA, (FR)

2 • Canonne, Alain, TOWN UNKNOWN, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä happiveden valmistamiseksi alkaalisessa väliaineessa ja menetelmässä käytettävä elektrolyysikenno

Förfarande för framställning av syrevatten i ett alkaliskt medium och vid förfarandet användbar elektrolekrolyscell.

Menetelmä vetyperoksidin valmistamiseksi alkaalisissa olosuhteissa sekä sähkökenno mainitun menetelmän toteuttamiseksi

Vetyperoksidilla on hapetus- ja valkaisuaineena puolellaan se etu, että se ei synnytä syövyttäviä jätteitä eikä saasteita toisin kuin muut klassiset hapetus- ja valkaisuaineet, esimerkiksi kloorijohdannaiset (natriumhypokloriittiliuos, klooridioksidi jne.) Sen selektiivinen vaikutus on helposti valvottavissa ja sitä pidetään sen tähden arvossa lukuisilla teollisuudenaloilla, joilla lopullisen tuotteen laadulla on suuri merkitys, etenkin paperimassojen valkaisussa.

Vetyperoksidi on kuitenkin suhteellisen kallis reagenssi, mikä on omiaan rajoittamaan sen käyttöä: suuret kustannukset selittyvät sillä, että klassisissa vetyperoksidin tuotantomenetelmissä tuote puhdistetaan ja konsentroidaan kauppatavaraksi. Useissa sovellutuksissa nämä toimenpiteet eivät kuitenkaan ole välttämättömiä esimerkiksi paperimassan valkaisu suoritetaan laimeassa vetyperoksidiliuoksessa alkaalihydroksidin tavallisimmin natriumhydroksidin läsnä ollessa.

Tässä tapauksessa olisi edullisinta käyttää menetelmää, jolla voidaan tuottaa alkaalinen vetyperoksidi-liuos, sillä tällöin jäisivät pois kaupallisen konsentroidun vetyperoksidiliuoksen laimentaminen ja laimennetun liuoksen sekoittaminen alkaalihydroksidiliuokseen. Jos tämä tuotanto vielä tapahtuisi käyttöpaikalla, säästettäisiin kuljetuskustannukset ja olisi varmuus tavarantoimittamisesta.

Toisaalta tunnetaan tekniikka, jolla vetyperoksidia valmistetaan alkaalisissa olosuhteissa elektrokemiallisesti pelkistämällä happea tai ilmaa korotetussa paineessa alkaalisen vesiliuoksen läsnä ollessa huokóisten hiilikatodien avulla.

Nämä katodit koostuvat yleensä vettähylykivällä sideaineella toisiinsa liitetyistä hiilihiukkasista.

Näillä elektrodeilla on kuitenkin kaksi vakavaa haittaa:

- niiden valmistus on hankalaa ja
- niiden käyttöikä on suhteellisen lyhyt,

mikä johtuu niiden kolminkertaiseen kosketukseen (kaasu-
5 elektrolyytti-elektrodi) perustuvasta toimintaperiaat-
teesta.

Elektrodin vanheneminen johtuu siitä, että alkaalinen liuos tunkeutuu vähitellen huokoisen raken-
teen sisään pienentäen aktiivista pintaa.

10 Nämä katodit voivat niin ikään koostua kiinteästä grafiittihiukkaskerroksesta. Näillä katodeilla ilmenee pian merkittävää heterogeenisyyttä potentiaaleissa; lisäksi elektrolyytti ja happi on pidettävä paineen alaisena, mikä lisää kennon valmistuskustannuksia ja
15 lyhentää katodin käyttöikää.

Tämän keksinnön kohteena onkin menetelmä vetyperoksidin tuottamiseksi alkaalisissa olosuhteissa pelkistämällä sähköisesti happea tai jotain happea sisältävää kaasua veden ja alkaalihydroksidin läsnä ollessa
20 sähköisessä kennossa, joka käsittää katodin ja anodin ja jota käyttämällä välttyään aikaisemman tekniikan haitoilta; tämän menetelmän mukaisesti happea tai sitä sisältävää kaasua viedään alkaalihydroksidin vesiliuoksesta koostuvaan elektrolyyttiin emulgoituna hiili- tai
25 grafiittihuovasta tai -kudelmasta koostuvan huokoisen katodin kautta mainitun kennon sisään, jolloin vetyperoksidia muodostuu, kun happi pelkistyy joutuessaan veden ja alkaalihydroksidin läsnä ollessa kosketuksiin katodin kanssa, joka katodi on lisäksi erotettu anodista
30 puoliläpäisevällä eristävällä kalvolla, joka estää muodostuneen vetyperoksidin joutumasta kosketuksiin anodin kanssa.

Keksinnön kohteena on niin ikään yllä määritellyn menetelmän toteuttamisessa tarvittava elektrolyysikenno vetyperoksidin tuottamiseksi elektrokemiallisesti alkaalisessa vesiliuoksessa pelkistämällä sähköisesti happea tai sitä sisältävää kaasua veden ja alkalihydroksidin
 5 läsnä ollessa.

Keksinnön mukainen elektrolyysikenno käsittää täten:

- huokoisen hiili- tai grafiittihuopa tai -kudelmakatodin,
- 10 -nikkelistä tai nikkelöidystä teräksestä valmistetun perforoidun levymäisen anodin,
- katoditilan mainittua katodia varten,
- mainitun katoditilan vieressä olevan anoditilan mainittua anodia varten,
- 15 -puoliläpäisevän erottavan kalvon, joka erottaa katoditilan anoditilasta sekä vielä
- laitteen, jolla katoditilaan syötetään happea tai happea sisältävää kaasua alkalihydroksidin vesiliuosemulsiona,
- 20 -laitteen, jolla muodostunut vetyperoksidi poistetaan alkaalisena vesiliuoksenaan mainitusta katoditilasta, ja
- laitteen, jolla anoditilaan syötetään alkalihydroksidin vesiliuosta.
- 25 Erään erityisen suoritusmuodon mukaisesti katodi jakaa katoditilan kahteen alaosaan, joista toinen on katodiin nähden ylävirran puolella ja toinen alavirran puolella ja tällöin happiemulsion syöttö tapahtuu ylävirran puolella olevaan alaosaan ja muodostuneen vetyperoksidin poistaminen tapahtuu alavirran puolella olevasta alaosasta.
- 30

Keksinnön erään ominaispiirteen mukaisesti katodi on valmistettu ennalta hydrofiiliseksi käsitelystä hiili- tai grafiittijuvasta tai -kudelmasta.

Keksinnön toisen ominaispiirteen mukaisesti erottava kalvo koostuu kationeja vaihtavasta kalvosta tai hydrofiilistä tyyppiä olevasta mikrohuokoisesta kalvosta.

5 Vielä erään toisen keksinnön ominaispiirteen mukaisesti elektrolyysikenno käsittää järjestelmän, jolla katoditilan alavirran puoleisen alaosaston sisältö voidaan kierrättää uudelleen katoditilan ylävirran puoleiseen alaosaston syöttöön, jotta vetyperoksidin pitoisuus mainitussa alaosastolla saataisiin toivotulle tasolle.

10 Niin ikään erään toisen ominaispiirteen mukaisesti elektrolyysikenno käsittää laitteen, jolla luodaan pyörrevirta ylävirran puoleiseen katoditilan alaosaan, joka painaa suurella virtausnopeudella käsiteltävää emulsiota katodin pintaan.

15 Lisäksi kenno on varustettu lisäputkella, joka poistaa emulsiosta vapautuvan kaasun mainitusta ylävirran puoleisesta alaosastosta ja kierrättää sen katoditilan ylävirran puoleisen alaosaston syöttöön.

Erään uuden ominaispiirteen mukaisesti elektrolyysikenno käsittää järjestelmän, joka poistaa anoditilassa syntyneen kaasumaisen hapen ei-suljetussa pakko-

20 kierrossa.

Erään toisen uuden ominaispiirteen mukaisesti alkalihydroksidin vesiliuoksen pitoisuus pidetään 0,1-2,5 moolina litraa kohden.

25 Keksinnön tärkein ominaispiirre on se, että katodi koostuu koherentista hiili- tai grafiittikuituverkosta kuten hiili- tai grafiittihuovasta tai -kudelmasta; grafiittihuovan sähkönjohto-ominaisuudet ja mekaaninen kestävyys ovat kuitenkin paremmat kuin hiilihuovalla.

30 Käytettävät huovat tai kudelmät ovat mieluummin paksuudeltaan vähintään yhtä kuin 2 mm, jotta niiden aktiivinen pinta olisi riittävän suuri. Näiden huopien tai kudelmien huokoisuus on vähintään 98 %. Näille huo-

ville tai kudelmille on välttämätöntä suorittaa esikäsit-
tely, jotta niitä voidaan käyttää katodeina keksinnön
mukaisissa elektrolyysikennoissa.

Näillä huovilla tai kudelmilla on itse asiassa
selvä vettä hylkivä taipumus, jonka vuoksi niiden läpi
5 ei pysty virtaamaan riittävää määrää elektrolyyttiä.
Sen tähden on edullista suorittaa niille ennalta käsittely
tämän vettä hylkivän ominaisuuden poistamiseksi. Tämä voi-
daan suorittaa kahdella eri tavalla:

- ensimmäisen menetelmän mukaan huopa tai kudelman
10 upotetaan kiehuvaan alempaan alkoholiin, esimerkiksi
puhtaaseen etanoliin ja pidetään siinä noin kahden tunnin
ajan;

- toisen menetelmän mukaan huopa tai kudelman
upotetaan noin 50-prosenttiseen kuumaan sulfokromihappoon
15 noin 30 s - 5 minuutiksi.

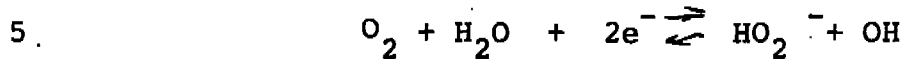
Molemmissa tapauksissa saadaan aikaan rasvan teho-
kas poistuminen huovasta tai kudelmasta ja samanaikai-
sesti kuitujen hapettuminen, minkä ansiosta kuitujen
pintaan voidaan saada hydrofiillisiä ryhmiä.

20 Sen jälkeen huopa tai kudelman pestään ja huuhdel-
laan molemmissa tapauksissa vedellä ja käytetään sitten
katodina.

Hydrofiilliseksi tekevän käsittelyn ansiosta kato-
din kautta kulkevan virran tiheydet on saatu kaksinker-
25 taisiksi ja joissakin tapauksissa jopa kolminkertaisiksi,
kun taas ilman vettä hylkivyyttä poistavaa esikäsitte-
lyä huopa- ja kudelmanäytteillä suoritetuissa kokeissa suurim-
mat mitatut hapen pelkistymistä vetyperoksidiksi vastaavat
virrantiheydet ovat olleet ainoastaan noin 15 mA/cm^2 .

30 Näin valmistettu katodi on edullisinta sijoittaa
kennon sisään kahden varauksen kokoojan väliin, jotka
koostuvat kumpikin perforoidusta nikkeli- tai nikkelite-
räksestä valmistetusta levystä tai mistä tahansa materi-
aalista, joka kestää ympäristön vaikutuksia kennon käyttö-
35 potentiaalilla.

Katoditilassa katodin pinnalla tapahtuva reaktio on hapen pelkistymisreaktio (jossa happo tuodaan paikalle laimennettuna elektrolyytin mukana) vetyperoksidiksi veden ja alkalihydroksidin läsnä ollessa:



Sen sijaan liukenemattomat happikaasukuplat eivät pysty läpäisemään suodattimena toimivaa huopaa tai kudelman johtuen näiden kuplien ja huovan tai kudelman huokosien
10 keskinäisistä mitoista.

Erityispiirteidensä ansiosta hydrofiiliseksi käsitelty hiilihuopa tai -kudelmaelektrodit soveltuvat hyvin korvaamaan mainitunlaisen reaktion suorittamiseen käytetyt klassiset elektrodit, nimittäin suodattavat elektrodit ja kolminkertaiseen kosketukseen perustuvat elektrodit, joilla ilmenee merkittäviä haittoja. Suodattavilla elektrodeilla ilmenee ongelmia monilla tasoilla: valmistustavasta johtuen niillä ilmenee pian merkittävää heterogeenisyyttä potentiaaleissa, mikä taas pienentää
20 niiden kapasitiivista suorituskkyä. Toisaalta taas elektrolyytin on oltava paineen alainen läpäistääkseen elektrodin, mikä lisää kennon valmistuskustannuksia ja lyhentää huomattavasti elektrodin käyttöikä. Sen lisäksi käyttöpaineen alaisena ei anna mahdollisuutta ohjata elektrolyytin kiertoa aina parasta mahdollista tietä. Lopuksi
25 suodattava elektrodi ei kustannuksiltaan hiilihuopa- tai kudelmanelektrodia kalliimpaa erityisen hyvin sovellovin pienimuotoiseen käyttöön. Kolminkertaiseen kosketukseen perustuvalla elektrodilla on siltäkin vakavia
30 haittapuolia: sen valmistaminen on erityisen vaikeaa sikäli, että hiilellä on taipumus elektrodia käytettäessä muuttua yhä hydrofiilisemmäksi. On löydettävä äärimmäisen herkkä tasapainotila liiallisen kostumisen

ja liian suuren vedenhylkivyyden välillä käsittelemällä elektrodi teflon-pohjaisella sideaineella. Joka tapauksessa elektrodi vanhenee verrattain nopeasti, mikä ilmenee sen vähittäisenä kostumisena ja kuplien ilmestymisenä kaasufaasin pintaan.

- 5 Hiili- tai grafiittihuopina tai -kudelmoina voidaan käyttää tässä keksinnössä etenkin firman "Le Carbone Lorraine" kaupallisia tuotteita, joiden ominaisuudet käyvät ilmi seuraavasta taulukosta.

Taulukko I

10	<u>Kudelmot</u>	TCM 128 hiili	TCM 909 hiili	RCM 285 grafiitti
	kuitujen läpimitta (mm)	0,2-0,4	0,4-0,7	0,4-0,5
	paksuus (mm)	0,25	0,35-0,4	0,6-0,7
15	neliöltä mitattu vastus (ohmeina)	1-1,5	0,85	1,25
	<u>Huovat</u>	TVG 1000 grafiitti	RVG 2000 grafiitti	RVG 4000 grafiitti
	kuitujen läpimitta (μ)	9	9	9
20	paksuus (mm)	1,2	3,5	9
	neliöltä mitattu vastus (ohmeina)	1,7	1	0,2

- 25 Nämä esimerkit eivät tietenkään ole mitenkään keksintöä rajoittavia ja muut analogiset tuotteet, esimerkiksi Union Carbide-yhtiön kauppanimikkeellä UCAR myymät tuotteet tai Toyobo-yhtiön tuotteet soveltuvat aivan yhtä hyvin.

- 30 Toisaalta jotta OH^- -ionit pääsisivät siirtymään katoditilasta anoditilaan, mutta HO_2^- -ionien (vetyperoksidionien) vaeltaminen sinne estyisi ja välttyttäisiin vetyperoksidin käänteiseltä tuhoutumisreaktiolta anodilla keksinnön mukaan katoditilaa ja anoditila erotetaan tietyllä erottimella toisistaan.

Tämä erotin voi olla joko kationeja vaihtava kalvo tai hydrofiilinen mikrohuokoinen kalvo.

Seuraavassa taulukossa on annettu viitteinä erilaisilla kaupallisilla kationeja vaihtavilla kalvoilla saadut vetyperoksidin pitoisuudet testeillä, joissa on teoreettisina arvoina käytetty pitoisuuksia 10 g/l ja 30 g/l.

Taulukko II

Teoreettiset pitoisuudet (saanto 100 %)

10	Kalvot	10 g/l	30 g/l
	(kauppanimikkeitä)	H ₂ O ₂ g/l	H ₂ O ₂ g/l
	Ionac MC 3470	9,2	15,7
15	Naftion 427	2,2	3,6
	Naftion 152 E	5,6	8,2
	Naftion 125	4,1	0,7
	Rhône Poulenc OU 2082	4,8	9,8
20	Sélénion CVM	7.1	11.5

Mikäli kationikalvo kestää hyvin hapettavia aineita ja alkaalisia olosuhteita, sen avulla on mahdollista erottaa eri ionit toisistaan täydellisesti.

Kuitenkin tällaisessa kalvossa voi tapahtua elektrodialyysirekatio, jolle on ominaista pH:n vaihtelu siten, että anoditilassa pH laskee ja katoditilassa pH nousee.

Paperinvalmistukseen liittyvissä sovellutuksissa tämä reaktio aiheuttaa pientä haittaa, sillä natriumhydroksidipitoisuuden kasvaessa katoditilassa painosuhteella H₂O₂/NaOH (vetyperoksidin suhde natriumhydroksidiin) on taipumus alentua.

Sen sijaan mikrohuukoiset kalvot päästävät OH⁻-ionit vapaasti lävitseen estäen näin HO₂⁻-ionien liiallisen diffuntoitumisen kohti anoditilaa, jolloin elektrodialyysi-reaktiota ei pääse muodostumaan. Kuitenkin mitä suuremmaksi vetyperoksidin konsentraatio kasvaa katoditilassa, sitä

voimakkaampi on HO_2^- -ionien taipumus vaeltaa kohti anoditilaa. Tulokset, joita on saatu vetyperoksidipitoisuuden ollessa katoditilassa noin 20 g/l ovat kuitenkin varsin kiinnostavia, sillä kapasitiiviset saannot ovat näinkin korkealla pitoisuudella 80 %:n luokkaa.

5 Suositeltavat käytettävät mikrohuokoiset kalvot koostuvat joko sulatetusta polyvinyylidikloridista (PVC) tai mikrohuokoisesta polypropyleenikalvosta, joka sisältää vettä hylkivyyttä vähentää ainetta ja jolla on erittäin hyvä kemiallinen satbiillisuus alkaalisessa liuoksessa.

10 Seuraavassa taulukossa on annettu esimerkkejä vetyperoksidipitoisuuksista, joita on saatu testattaessa erilaisia kaupallisia mikrohuokosia kalvoja teoreettisilla pitoisuuksilla 10 g/l ja 30 g/l.

15 Taulukko III

Teoreettiset pitoisuudet (saanto %)

	Mikrohuokoinen kalvo	Materiaali	10 g/l	30 g/l
			H_2O_2 g/l	H_2O_2 g/l
20	"Porvic"	PVC	5,1	7
	"Accuma"	PVC	4,8	7,4
	"IRCHA" 5A	polysulfoni	3,2	4,7
	"Celgard" 3501 ^x	polypropyleeni	8,4	14,8
25	"Celgard" 5511 ^{xx}	"	6,8	12

x vedellä kostuva, ilman läpi päästävä kalvo, huokoisuus 45 %, huokosen koko 200 Å, myyjä CELANESE CORPORATION laminaatti, vedellä kostuva, Celgard 3501 ei-kudotulla polypropyleenikalvolla, myyjä CELANESE CORPORATION.

30 Polyvinyylidikloridista valmistetuilla erottimilla on kaikkein suurin huokoisuus, mistä johtuen anoditilan ja katoditilan välinen vaihtopinta on myös suurempia.

35 Kaupallisten huokoisten polypropyleenikalvojen huokosten koko on aivan liian pieni, yleensä 200-400 Å. Tällaisilla kalvoilla varustetun kennon napojen välinen jännite

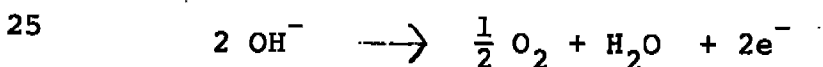
pysyy kuitenkin hyväksyttävällä tasolla ja on noin 2 V:n luokkaa virrantiheydellä 30 mA/cm².

Lisäksi keksinnön erään toisen erityispiirteen mukaisesti hapetta (tai sitä sisältävää kaasua) syötetään katoditilan ylävirranpuoleiseen alaosaan emulgoiduna alkalihydroksidiliuokseen. Tämä emulsio sisältää samalla kertaa:

- vetyperoksidin muodostumisreaktioon osallistuvan hapen kyllästymispisteeseen liuotettuna,
 - sekä kaasumaista emulsioon dispergoitua hapetta
- joka ei osallistu reaktioon suoraan tässä muodossa, vaan muodostaa happireservin, joka liukenee mainittuun liuokseen sitä mukaa, kun liuennutta hapetta kuluu vetyperoksidin muodostumisreaktiossa.

Näin ollen vetyperoksidin muodostumisreaktioon osallistuva happi on liuennutta hapetta. Tämän vuoksi kaikki ne tekijät, jotka vaikuttavat suotuisasti hapen liukoisuuteen alkalihydroksidin vesiliuokseen, ovat varsin kiinnostavia.

Erityisesti katoditilan ylävirran puoleiseen alaosaan synnytettävä pyörrevirta, jonka tarkoituksena on painaa käsiteltävä happiemulsio suurella virtausnopeudella katodin pintaa vasten, lisää samalla hapen liukoisuutta ja nesteen virtausnopeutta. Lisäksi on taloudellisesti kannattavaa kierrättää anodilla reaktion



mukaan muodostunut happi katoditilan syöttöjärjestelmään ja tällöin tämä kierrätys voi kattaa puolet katodilla tapahtuvasta hapen kulutuksesta.

Lisäksi elektrolyytin alkalihydroksidipitoisuudella on kaksinainen vaikutus: kun tämä pitoisuus laskee, hapen liukoisuus kasvaa samoin kuin vetyperoksidin muodostusreaktion kineettisyys lisääntyy mutta sen sijaan elektro-

lyytin kohtavuus pienenee ja katodin aktiivisuuden lisääntymiseen liittyy yhä suurempia ohmisen vastuksen putoamisia ja tästä syystä taas kennon napoihin on ohjattava suurempi jännite.

Jotta vetyperoksidin muodostumisnopeus ja menetelmän energiankulutus saataisiin sovitetuksi toisiinsa, elektrolyytin alkalihydroksidipitoisuus on syytä sovittaa välille 0,1-2,5 moolia litraa kohden.

Jäljempänä kuvataan keksinnön mukaisen elektrolyysikennon erityinen suoritusmuoto ja tällöin viitataan oheiseen piirrokseen, jonka ainoassa kuviossa esitetään kaavamaisesti keksinnön mukainen vetyperoksidia alkaalisena liuoksena tuottava elektrolyysikunno.

Tämä elektrolyysikunno koostuu sähkökemiallisesta kammiosta 1, jonka erottava kalvo 2 jakaa

-katoditilaan, johon on sijoitettu katodi 3 ja -anoditilaan, johon on sijoitettu anodi 4.

Katodi 3 jakaa katoditilan kahteen alaosaan 5 ja 6, joista toinen on katodiin nähden ylävirran puolella ja toinen alavirran puolella.

Anodi 4 sijaitsee aivan erottavan kalvon 2 välittömässä läheisyydessä anoditilassa 7.

Reagenssien syöttäminen ylävirran puoleiseen katoditilan alaosaan 5 tapahtuu happea tai happea sisältävää kaasua 8 syöttävän johdon kautta ja natriumhydroksidin vesiliuosta 9 syöttävän johdon 10 kautta.

Hapen sähköisessä pelkistämisreaktiossa veden ja natriumhydroksidin läsnä ollessa katodilla muodostuva vetyperoksidi kerääntyy alavirran puoleiseen katoditilan alaosaan 6 ja sieltä se voidaan kierrättää rikastamista varten johtojen 12, 13 pumpun 14 ja johdon 10 kautta uudelleen katoditilan ylävirran puoleiseen alaosaan 5, kun happea ja natriumhydroksidiliuosta on tuotu lisää, ja kierrätystä voidaan jatkaa niin kauan kunnes on saavutettu haluttu vetyperoksidin pitoisuus. Kun haluttu pitoisuus on

saavutettu, vetyperoksidiliuos poistetaan johdon 11 kautta.

Samoin hapen ja natriumhydroksidin vesiliuoksen muodostaman emulsion ylimäärä voidaan poistaa katoditilan alaosastosta 5 johdon 15 kautta ja kierrättää se johdon 13, pumpun 14 ja johdon 10 kautta uudelleen katoditilan ylävirranpuoleiseen alaosastoon 5, kun on tuotu jälleen uusi annos happea ja natriumhydroksidiliuosta.

Anoditilassa 7 oleva anodilla muodostuneella hapella rikastuva liuos voidaan poistaa mainitusta tilasta johdon 16 kautta pakkokierrolla, johon kuuluvat pumppu 17 ja erotin 18; jäteliuos kierrätetään uudelleen johdon 19 kautta mainittuun anoditilaan 7 ja erottunut kaasu johdon 20 kautta hapen syöttöjärjestelmään 8.

Kennon toimiessa katodin ja anodin navat on kytetty tasavirtalähteeseen, happea tai sitä sisältävää kaasua syötetään johdon 8 kautta ja se emulgoidaan natriumhydroksidin vesiliuokseen (jonka pitoisuus voi esimerkiksi olla 0,1-2,5 moolia/litra), jota puolestaan syötetään johdon 9 kautta, ja johdosta 10 muodostunut emulsio johdetaan pumpun 14 kautta katoditilan katodiin 3 nähden ylävirran puolella olevaan alaosastoon 5, missä synnytetty pyörrevirta saattaa emulgoitumisen loppuun asti ja painaa emulsion nopeana virtauksena vasten katodin 3 pintaa. Suurin osa emulsiota painuu väkisin katodin läpi, samalla kun taas johdon 15 avulla voidaan valvoa katodin läpi tapahtuvan virtauksen määrää ja eliminoida ylimääräinen kaasu poistamalla osa emulsiosta, joka sitten kierrätetään uudelleen johdon 13 kautta siirtäen se pumpun 14 avulla takaisin alaosastoon 5 sen jälkeen, kun happea 8 ja natriumhydroksidia 9 on tuotu lisää.

Katodin läpi kohti katoditilan alavirran puoleista alaosastoa 6 kulkeutuvassa emulsiossa tapahtuu sen joutuessa kosketuksiin katodin kanssa sen sisältämän hapen sähkökemiallinen pelkistysreaktio, jossa muodostuu vetyperoksidia elektrolyyttiliuoksessa.

Katoditilaan alavirran puoleisessa alaosastossa 6 oleva liuos rikastuu elektrolyysin aikana muodostuvalla vetyperoksidilla; tämä kierrätetään uudelleen ylävirran puoleiseen alaosastoon 5 johdon 12 kautta kunnes tässä järjestelmässä saavutetaan haluttu vetyperoksidipitoisuus, jolloin tuote poistetaan johdon 11 kautta.

Anoditilassa 7 ja pumpun 17 käyttämässä anoditilan kiertojärjestelmässä kiertävä liuos on luonteeltaan samanlainen natriumhydroksidiliuos kuin se, johon happi emulgoidaan, katoditilan alaosastoon 5 viemistä varten, eli liuos, jonka pitoisuus on noin 0,1-2,5 moolia/litra.

Anoditilassa 7 kosketuksissa anodin 4 kanssa tapahtuva elektrolyysireaktio tuottaa kaasumaista happea, joka erotetaan anoditilan kiertojärjestelmän erottimessa 18 ja siirretään sitten kennonhapensyöttöjärjestelmään 8.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä sitä millään tavalla rajoittamatta.

Esimerkki 1

Yllä kuvatun kaltainen piirroksen kuviossa esitetyn mukainen sähkökemiallinen kenno varustettiin grafiittihuopakatodilla (RVG 2000), joka paksuus oli 3,5 mm ja jonka kuitujen läpimitta oli 9 µm ja jolle oli ennalta suoritettu vettä hylkivyyttä vähentävä käsittely upottamalla se kuumana 50-prosenttiseen sulfokromihappoliuokseen. Tämä huopa asetettiin kahden perforoidusta nikkelilevystä valmistetun kollektorin väliin.

Erottava kalvo oli mikrohuokoinen polypropyleenikalvo (Celgard 5511). Anodi oli perforoitu nikkelilevy.

Happiemulsion virtausnopeus oli 3 l/min/dm².

Olosuhteet olivat lämpötilan ja paineen osalta normaalit.

Erilaisilla toiminta-arvoilla saadut tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa.

Taulukko IV

5	Pitoisuus NaOH, g/l	20 —————>			20 —————>			30 —————>		
	Pitoisuus H ₂ O ₂ g/l (käyttötilassa)	10 —————>			4 —————>			15 —————>		
	Suhde H ₂ O ₂ /NaOH	0,5 —————>			0,7 —————>			0,5 —————>		
	Virran tiheys A/ dm ²	2	4	6	2	4	6	2	4	6
	Sähkön määrä kA/h, kg H ₂ O ₂	2,0	2,0	2,0	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
10	Käytetty vjännite	1,8	2,4	3,1	1,8	2,4	3,1	1,6	2,2	2,8
	Energia kWh/kg H ₂ O ₂	3,6	4,8	6,2	4,1	5,45	7,0	3,6	5,0	6,4
	Kapasitiivinen saanto %	80	80	80	70	70	70	70	70	70

20

Saadut suhteet H₂O₂/NaOH ovat erittäin korkeita (0,5 ja 0,7); kapasitiiviset saannot ovat erittäin kiintoisat (70 ja 80 %).

25 Nämä tulokset osoittavat niin ilään, että eri virrantiheyksillä voidaan saada pitoisuudeltaan samansuuruisia H₂O₂-liuoksia ja pitoisuudeltaan samansuuruisia natriumhydroksidiliuoksia, mikäli potentiaali säädetään sellaiselle tasolle, että happi pelkistyy optimiolosuhteissa.

30 Energian kulutus pienenee pienennettäessä virrantiheyttä, mutta tällöin on vastaavasti suurennettava elektrodin pintaa, jotta sen läpäisee tarpeellinen sähkömäärä. Optimi pinnan koko määritetäänkin kullekin tapaukselle erikseen sähköenergiakustannukset ja investointikustannukset huomioon ottaen.

Jotta voitaisiin esimerkiksi valmistaa vetyperoksidia pitoisuudella 10 g/l ja jotta vetyperoksidin ja natriumin painosuhde olisi 0,5, niin edellä olevan taulukon mukaan:

- 5
- natriumhydroksidin pitoisuuden on oltava 20 g/l
 - virrantiheys on asetettava käytettävän kennon koon mukaan arvoon 2 tai 4 6 A/dm².

Kun virrantiheys on asetettu esimerkiksi arvoon 4 A/dm², muut parametrit ovat tällöin myös kiinteät: jännite 2,4 V; sähkömäärä 2 kA/h.kg H₂O₂; energia 4,8 kWh/kg H₂O₂; 10 kapasitiivinen saanto 80%.

Esimerkki 2

Hydridynaamisilla käyttöarvoilla eli nesteiden virtaus- ja syöttöolosuhteilla on varsin ratkaiseva merkitys kennon toimintaan, kuten alla esitetyt tulokset osoittavat. 15 Näiden olosuhteiden on oltava sellaiset, että käsiteltävä happiemulsio painuu suurella virtausnopeudella vasten katodin pintaa. Virtausnopeuden lisäys tekee mahdolliseksi suurentaa myös virrantiheyttä, joka voidaan kohottaa annettua potentiaalia vastaavaan arvoon ja mitä suurempi 20 virrantiheys on sitä suurempi on elektrolyyttinen saanto.

Taulukko V

25 O₂/NaOH: Hapen kyllästetty natriumhydroksidiemulsio
Katodi/anodierottava kalvo: kts esimerkki 1

Emulsion virtaus l/min/dm ²	Sallittu virrantiheys arvolla -700 mV/Hg.HgO
1	1,25
30 3	3

Voidaan todeta, että mitä suurempi on virtaus, sitä korkeampi on vakipotentialiaalia vastaava virrantiheys. Näin ollen siis potentialilla -700 mV/Hg.Hgo virrantiehys on 1,25 A/dm³ kun virtaus on heikko (1 l/min) ja 3 A/dm³ kun virtaus on luokkaa 3 l/min.

Esimerkki 3

Esimerkissä 1 kuvattu kenno varustettiin saman hiilihuovan erilaisilla koekappaleilla, joista yksi ei ole ennalta käsitelty hydrofiiliseksi kun taas kahdelle muulle on suoritettu hydrofiiliseksi tekevä käsittely kahdella eri menetelmällä. Hydrofiiliseksi tekevä käsittely mahdollistaa virrantiheyden nostamisen arvoon, joka vastaa hapen pelkistämiseksi vetyperoksidiksi vaadittavaa potentiaalia (~ 700 mV) (vertailuelektrodina käytetty kalomeelielektrodi)

Taulukko VI

Hydrofilisointi	Virrantiheys mA/cm ²
ei lainkaan	15
Käsittely sulfokromi- happoseoksella 50 %	40
Käsittely etanolilla	40

Esimerkki 4

Erottavan kalvon merkitys ja kysymykseen tulevat erilaiset mahdollisuudet käyvät ilmi alla olevista tuloksista:

Taulukko VII

	Happi	:	natriumhydroksidiemulsiona 40 g/l
	Nesteiden virtaus	:	3 l/min/dm ²
	Kenno/elektrodit	:	vertaa esimerkki 1
	Lämpötila	:	20 °C
	Virrantiheys	:	30 mA/cm ²
5	Erottava kalvo		H ₂ O ₂ :n pitoisuus (g/l)
			(C = 10 g/l vastaa 100%:n saantoa)
	Ei lainkaan kalvoa		0,2
	<u>Mikrohuukoinen kalvo</u>		
10	vettä hylkivä (kopolymeeri, akrylonitriili/PVC - Acropor ANH)		6,3
	hydrofiilinen polypropyleeni (Celgard 3501)		8,4
	<u>Ioneja vaihtava kalvo</u>		
15	(kationinen IONAC MC 3470)		9,2

Taulukon mukaan kationeja vaihtavat kalvot ja hydrofiiliset mikrohuukoiset kalvot antavat selvästi parempia tuloksia kuin vettä hylkivät mikrohuukoiset kalvot.

Esimerkki 5

Tämän esimerkin tarkoituksena on osoittaa millaisia tuloksia saadaan keksinnön mukaisella menetelmällä tuotetulla vetyperoksidilla käytettäessä sitä sellaiseen stabilointiaineita lisäämättä toisin kuin kaupallisiin peroksidiin. Tähän valittu sovellutusesimerkki koskee paperimassan valkaisua, joka on suoritettu toimenpidesarjan C (klooraus) p (peroksidi) D (klooridioksidi) mukaisesti. Käytetty peroksidi on esimerkin 1 tuote, jolla

suhde H₂O₂/NaOH = 0,533.

Taulukko VIII

Massa: Hapella esikäsitelty eri lehtipuista (tammi, pyökki jne)
saatu Kraft-massa, jonka kauppaluku = 10,1

Valkaisu

5	Vaihe C (klooraus)	% Cl ₂ massa	: 2,8	
		lämpötila	: 40°C	
		kesto	: 30 min	
		suojaus	: 0,1% urea/massa	
10	Vaihe P (peroksidi)	% NaOH/massa	1,5	
		lämpötila	50°C	
		kesto	60 min	
		% H ₂ O ₂	0,8	
		Kaupallinen paroksidi	Keksinnön mukai- nen alkaalinen peroksidi	
15	Vaihe D (dioksidi)			
	% ClO	1,1	1,0	
	lämpötila	80°C	80°C	
	kesto	3 h	3 h	
	valkoisuus	89,3	90,2	
	polymeroitumisaste	800	800	

- 20 Edellä olevasta taulukosta käy ilmi, että keksinnön mukaisella alkaalisella vetyperoksidiliuoksella päästään laadullisesti yhtä hyvään massaan (polymeroitumisaste 800) ja samalla hieman parempaan valkoisuuteen (90,2 versus 89,3) ja taloudellisuuteen reagenssien käytössä (klooridioksidi:
- 25 1,0% versus 1,1%) mikä johtuu luultavimmin siitä, että keksinnön mukainen stabiloimaton sellaisenaan käytetty peroksidituote on aktiivisempi kuin kaupallinen stabiloitu peroksidi.

Esimerkki 6 kestävyyskoe

- 30 Esimerkkissä 1 kuvattua kennoa, joka oli varus-
tettu Celgard K 511 -kalvolla ja RVG 2000 -huovalla pidet-
tiin toiminnassa 3000 tunnin ajan, pitäen lämpötilaa 21°C:ssa
Aina 150 tunnin kuluttua suoritettiin potentiaalin mittaus
katodista ja otettiin näyte elektrolyytistä. Todettiin että
- 35 H₂O₂:n pitoisuus pysyi käytännöllisesti katsoen vakiona
kennon käyttöajan suhteen ja tällöin keskimääräinen arvo oli 16 g/l
virrantiheyden ollessa 5 A/dm².

Patenttivaatimukset:

1. Mentelmä vetyperoksidin valmistamiseksi alkaali-
 sena vesiliuoksena pelkistämällä sähköisesti happea tai
 5 happea sisältävää kaasua veden ja alkalihydroksidin läsnä
 ollessa elektrolyysikennossa, joka käsittää huokoisen ka-
 todin ja anodin sekä erottavan kalvon, joka on sijoitettu
 katodin ja anodin väliin siten että se erottaa toisistaan
 katoditilan ja anoditilan, ollen mainittu menetelmä t u n -
 10 n e t t u siitä, että siinä viedään happea tai sitä sisäl-
 tävää kaasua emulgoituna alkalihydroksidin vesiliuokseen
 huokoisen katodin läpi, joka katodi koostuu hiili- tai gra-
 fiittihuovasta tai -kudelmasta, jolle on ennalta suoritettu
 hydrofilisoiva käsittely, mainitun kennon katodiosaan,
 15 jolloin muodostuu vetyperoksidia alkaalisena vesiliuoksena,
 minkä jälkeen näin saatu vetyperoksidia sisältävä alkaali-
 nen vesiliuos otetaan talteen.

2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
 siitä, että siinä hiili- tai grafiittihuovan tai -kudelman
 20 hydrofilisoiva käsittely käsittää mainitun huovan tai ku-
 delman upottamisen alempaan alkanoliin, etenkin puhtaaseen
 etanoliin jälkimmäisen kiehumislämpötilassa noin 2 tunnin
 ajaksi, minkä jälkeen suoritetaan pesu ja huuhtelu vedellä.

3. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
 25 siitä, että siinä hiili- tai grafiittihuovan tai -kudelman
 hydrofilisoiva käsittely käsittää mainitun huovan tai ku-
 delman upottamisen kuumaan noin 50-prosenttiseen sulfokro-
 mihappoon noin 30 s - 5 minuutiksi, minkä jälkeen suorite-
 taan pesu ja huuhtelu vedellä.

30 4. Vaatimusten 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n -
 n e t t u siitä, että siinä alkalihydroksidin vesiliuok-
 sen pitoisuus pidetään 0,1 - 2,5 moolina litraa kohden.

35 5. Vaatimusten 1-4 mukaisen menetelmän toteuttami-
 sessa tarvittava elektrolyysikemno vetyperoksidin tuottami-
 seksi alkaalisena vesiliuoksena sähkökemiallisesti pelkis-
 tämällä happea tai sitä sisältävää kaasua veden ja alkali-

hydroksidin läsnä ollessa, ollen mainittu kenno tunnettu siitä, että se käsittää:

- huokoisen hiili- tai grafiittihuopa- tai -kudelmakatodin, jolle on suoritettu ennalta hydrofilisoiva käsittely,
 - anodin, joka on valmistettu perforoidusta nikkeli- tai nikkelöidystä teräslevystä,
 - katoditilan, johon mainittu katodi sijoitetaan,
 - mainitun katoditilan vieressä olevan anoditilan, johon mainittu anodi sijoitetaan,
 - erottavan kalvon, joka erottaa katoditilan anoditilasta sekä
 - laitteen, joka syöttää katoditilaan happea tai sitä sisältävää kaasua emulgoituna alkalihydroksidin vesiliuokseen,
 - laitteen, joka poistaa muodostuneen veryperoksidin alkaalisen vesiliuoksen katoditilasta ja
 - laitteen, joka syöttää anoditilaan alkalihydroksidin vesiliuosta
- ollen mainittu katoditila kaksiosainen siten, että mainittu katodi jakaa sen kahteen alaosaan, joista toinen on katodiin nähden ylävirran puolella ja toinen alavirran puolella ja tällöin hapen tai sitä sisältävän kaasun emulsion syöttö tapahtuu ylävirran puoleiseen alaosaan ja se poistetaan alavirran puoleisesta alaosasta.
6. Vaatimuksen 5 mukainen elektrolyysikenno, tunnettu siitä, että siinä erottava kalvo koostuu katio-neja vaihtavasta kalvosta tai hydrofiilistä tyyppiä olevasta mikrohuokoisesta kalvosta.
7. Vaatimuksen 5 mukainen elektrolyysikenno, tunnettu siitä, että se käsittää järjestelmän katodin alavirran puoleisen alaosaan sisällön uudelleen kierrättämiseksi katodin ylävirran puoleisen alaosaan syöttöjärjestelmään siinä tarkoituksessa, että vetyperoksidin pitoisuus mainitussa alavirran puoleisessa alaosastossa saataisiin halutulle tasolle.

8. Vaatimuksen 5 mukainen elektrolyysikenno, t u n -
n e t t u siitä, että se käsittää laitteen, jolla luodaan
pyörrevirta ylävirran puoleiseen katoditilan alaosaan,
jotta käsiteltävä emulsio painuisi mahdollisimman suurella
virtausnopeudella katodin pintaa vasten.

9. Vaatimuksen 5 tai 8 mukainen elektrolyysikenno,
t u n n e t t u siitä, että se on varustettu lisäjohtolla
ylimääräisen kaasun poistamiseksi katoditilan ylävirran
puoleisesta alaosaan ja sen kierrättämiseksi uudelleen
tämän ylävirranpuoleisen alaosaan syöttöjärjestelmään.

10. Vaatimuksen 5 mukainen elektrolyysikenno, t u n -
n e t t u siitä, että se käsittää järjestelmän anoditilas-
sa muodostuneen kaasumaisen hapen poistamiseksi ja siirtä-
miseksi ei-suljettuun pakkokiertoiseen anodijärjestelmään,
jossa erotettu kaasu kierrätetään ylävirran puoleisen kato-
ditilan alaosaan syöttöjärjestelmään ja jäteneste takai-
sin mainittuun anoditilaan.

11. Vaatimuksen 5 mukainen elektrolyysikenno, t u n -
n e t t u siitä, että siinä hiili- tai grafiittihuopa- tai
kudelmakatodi on sijoitettu kahden perforoidusta nikkeli-
tai nikkelöidystä teräslevystä valmistetun kollektorin vä-
liin.

12. Vaatimuksen 5 tai 6 mukainen elektrolyysikenno,
t u n n e t t u siitä, että siinä anodi on sijoitettu ai-
van erottavan kalvon välittömään läheisyyteen.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av väteperoxid i en alkalisk vattenlösning genom elektroreduktion av syre eller en syre innehållande gas i närvaro av vatten och alkalihydroxid i en elektrolyscell, som omfattar en porös katod och en anod samt en skiljande membran, som är placerad mellan katoden och anoden så, att den åtskiljer ett katodutrymme och ett anodutrymme, k ä n n e t e c k n a t därav, att syre eller en syre innehållande gas emulgerad i en vattenlösning av alkalihydroxid leds genom den porösa katoden, som består av en kol- eller grafitfilt eller -väv, som på förhand utsatts för en hydrofiliserande behandling, in i nämnda cells katodsektion, varvid väteperoxid bildas som en alkalisk vattenlösning, varefter den så erhållna väteperoxid innehållande alkaliska vattenlösningen utvinns.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den hydrofilliserande behandlingen av kol- eller grafitfilten eller -väven omfattar neddoppning av nämnda filt eller väv i en lägre alkohol, speciellt ren etanol vid den senares koktemperatur under cirka 2 timmar, varefter tvätt och sköljning med vatten utförs.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den hydrofiliserande behandlingen av kol- eller grafitfilten eller -väven omfattar neddoppning av nämnda filt eller väv i het cirka 50-procentig sulfokromsyra under cirka 30 s - 5 minuter, varefter tvätt och sköljning med vatten utförs.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2, eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att koncentrationen av vattenlösningen av alkalihydroxid hålls vid 0,1 - 2,5 mol per liter.
5. Elektrolyscell för utförande av förfarandet enligt patentkraven 1-4 för elektrokemisk produktion av väteperoxid i en alkalisk vattenlösning genom reduktion av syre eller en syre innehållande gas i närvaro av vatten och alkalihydroxid, k ä n n e t e c k n a t därav, att den omfattar:
- en porös katod av kol- eller grafitfilt eller -väv, som på förhand utsatts för en hydrofiliserande behandling,

- en anod av perforerad nickel- eller förnicklad stålplåt,

- ett katodutrymme, i vilket nämnda katod placeras,

5 - ett bredvid nämnda katodutrymme beläget anodutrymme, i vilket nämnda anod placeras,

- en skiljande membran, som åtskiljer katodutrymmet från anodutrymmet samt

10 - en anordning, som matar syre eller syre innehållande gas emulgerad i en vattenlösning av alkalihydroxid till katodutrymmet,

- en anordning, som avlägsnar den bildade alkaliska vattenlösningen av väteperoxid ur katodutrymmet och

- en anordning, som matar en vattenlösning av alkalihydroxid till anodutrymmet,

15 varvid nämnda katodutrymme är av nämnda katod indelat i två underavdelningar, av vilka den ena ligger uppströms relativt katoden och den andra nedströms, och varvid matningen av emulsionen av syre eller den syre innehållande gasen sker till den uppströms belägna underavdelningen och den avlägsnas från
20 den nedströms belägna underavdelningen.

6. Elektrolyscell enligt patentkravet 5, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den skiljande membranen består av en katjoner bytande membran eller av en mikroporös membran av hydrofil typ.

25 7. Elektrolyscell enligt patentkravet 5, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den omfattar en krets för omcirkulering av innehållet av den nedströms relativt katoden belägna underavdelningen till matningssystemet av den uppströms relativt katoden belägna underavdelningen för att bringa väteperoxidkoncentrationen i nämnda nedströms belägna under-
30 avdelning till önskad nivå.

8. Elektrolyscell enligt patentkravet 5, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den omfattar en anordning för åstadkommande av en virvelström i den uppströms belägna under-
35 avdelningen av katodutrymmet för att emulsionen som behandlas med största möjliga strömningshastighet skall pressas mot katodytan.

9. Elektrolyscell enligt patentkravet 5 eller 8,
k ä n n e t e c k n a d därav, att den är förseed med en
ytterligare ledning för avlägsnande av överskottsgas från den
uppströms belägna underavdelningen av katodutrymmet och för
5 omcirkulering av densamma till matningssystemet av denna upp-
ströms belägna underavdelning.

10. Elektrolyscell enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den omfattar en krets för evakuering
av det i anodutrymmet vildade gasformiga syret och överföring
av detsamma till ett icke-slutet anodsystem med tvångscirkula-
tion, där den separerade gasen cirkuleras till matningssyste-
met av den uppströms belägna underavdelningen av katodutrymmet
och avfallsvätska tillbaka till nämnda anodutrymme.

15. Elektrolyscell enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att katoden av kol- eller frafitfilt
ller -väv är placerad mellan två kollektorer av perforerad
nickel- eller förnicklad stålplåt.

20. Elektrolyscell enligt patentkravet 5 eller 6,
k ä n n e t e c k n a d därav, att anoden är placerad omedel-
bart intill den skiljande membranen.

