



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **304032**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 25 B 9/04, 9/00

Patentstyret

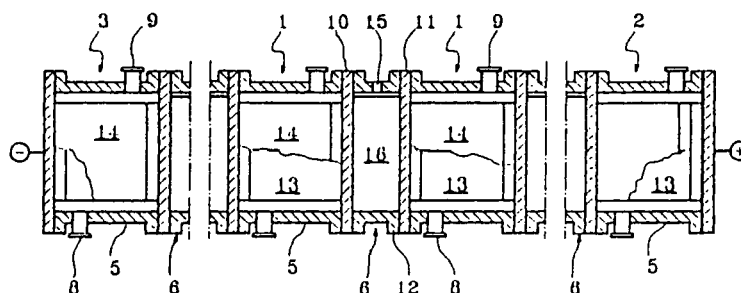
(21) Søknadsnr	19912725	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	11.07.1991	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	11.07.1991	(30) Prioritet	12.07.1990, BE, 9000714
(41) Alm. tilgj.	13.01.1992		
(45) Meddelt dato	12.10.1998		

(73) Patenthaver	Solvay & Cie SA, 33, rue du Prince Albert, B-1050 Brussel, BE
(72) Oppfinner	Frédéric Muret, Brussel, BE
(74) Fullmektig	Arild Friberg, Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) **Benevnelse** **Elektrolysator bestående av i det minste to elementære elektrolyse-celler koplet i elektrisk serie langs en felles vertikal vegg.**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag** En elektrolysator omfatter minst to elementær-elektrolyse-celler (1), anordnet i elektrisk seriekopling langs en felles vertikal vegg (16) som omfatter to vertikale metallplater (10, 11) anordnet på hver sin side av en periferisk ramme (12) slik at de definerer et vertikalt kammer (16). En av platene (10) bærer en anode (13) for en av cellene, og den andre platen (11) bærer en katode (14) for den andre cellen. Kammeret (16) inneholder en metallmasse hvis smelte-temperatur er lavere enn den temperatur som hersker i kammeret når elektrolysatoren er i drift. Elektrolysatoren er egnet for elektrolytisk produksjon av natriumklorat.



Oppfinnelsen angår elektrolysatorer av serietypen, og består av en rekke elementære elektrolyse-celler koplet i elektrisk serie.

Den gjelder mer spesielt en elektrolysator i hvilken to etterfølgende elementære celler omfatter en felles vertikal metallvegg som danner den elektriske forbindelse mellom cellene.

I kjente elektrolysatorer av denne typen bærer den felles vertikale vegg for de to cellene på én side en anode for én av cellene, og på den andre siden en katode for den andre cellen. For dette formål er den felles vegg vanligvis laget av to plater av forskjellige metaller, forbundet med hverandre f.eks. ved sveising. I tilfeller med elektrolysatorer som benyttes for elektrolyse av vann eller vannholdige oppløsninger, er platen som bærer anoden vanligvis laget av titan, mens den andre platen er laget av jern, stål, nikkel eller en legering av disse metallene. Nærvær av titanplaten i kombinasjon med en plate av et annet metall kan resultere i vanskeligheter med bruk av elektrolysatoren. Disse vanskeligheten er beslektet med generering av atomisk hydrogen på katoden under elektrolysen; en del av atomisk hydrogen migrerer gjennom platene i den felles vegg og lager titanhydrid inne i titanplaten, hvilket resulterer i at denne blir sprø. Det er dessuten en risiko for at molekylært hydrogen vil dannes ved overgangen mellom platene i metallveggen, hvilket resulterer i innvendige mekaniske spenninger som kan forårsake sprekker i platene eller lokale brudd i sveisingen som holder dem sammen.

For å overvinne denne ulempen har det vært foreslått å plassere, mellom titanplaten og platen av jern, stål eller nikkel, en plate laget av et barrieremateriale som har den egenskap at det motvirker migrering av atomisk hydrogen så langt som til titanplaten. Wolfram, sink, bor, silisium, kadmium, karbon, germanium og aluminium er foreslått som barriere-materiale (patent BE-A-815,411). Skjønt den løser problemet med dannelse av titanhydrid, unngår ikke denne løsningen dannelse av lommer av molekylært hydrogen ved

overgangen mellom katodeplaten og platen av barriere-materiale.

Man har også tenkt på å opprettholde et mellomrom mellom de to platene i den vertikale vegg for å danne et vertikalt kammer for fjerning av hydrogen etter dets migrering gjennom platen som bærer katoden (patent US-A-4.088.551). I denne kjente enheten er den elektriske forbindelse mellom de to platene i den vertikale vegg som er felles for de to cellene anordnet ved hjelp av metalltapper som er plassert med mellomrom på platenes overflate. En lignende løsning er foreslått i patent GB-A-2.027.053, hvor kammeret som er definert mellom de to platene er fylt med et porøst ledende materiale, f.eks. et polymerisk cellemateriale fylt med metallpartikler. I disse kjente elektrolysatorene er ikke den elektriske forbindelse mellom de to platene homogen, og den har dessuten en elektrisk resistans som ikke kan neglisjeres siden den forekommer bare på en del av platenes overflate.

Den foreliggende oppfinnelse overvinner de ovennevnte ulemper i de kjent elektrolysatorer ved å frembringe en anordning for å produsere en metallvegg som er felles for to etterfølgende elektrolyse-celler, som kombinerer en lav elektrisk resistans og effektivt utslipp av gass som migrerer inne i veggen. Oppfinnelsen gjelder følgelig en elektrolysator bestående av minst to elementære elektrolyse-celler koplet i elektrisk serie langs en felles vertikal vegg som omfatter to vertikale metallplater anordnet slik at de vender mot hverandre på hver side av en perifer ramme, slik at de definerer et vertikalt kammer hvor én av platene bærer en anode for én av cellene, og den andre platen bærer en katode for den andre cellen. Elektrolysatoren ifølge oppfinnelsen kjennetegnes ved at kammeret inneholder en metallmasse hvis smeltetemperatur er lavere enn den temperatur som hersker i kammeret når elektrolysatoren er i drift.

I elektrolysatoren ifølge oppfinnelsen er de to cellene tilstøtende. En av platene danner som nevnt ovenfor en del av veggen for en av cellene, og bærer en anode for denne cellen, mens den andre platen danner en del av veggen for den andre

cellen og bærer en anode for denne. Platene kan danne disse elektrodene eller brukes som elektrode-understøttelse som f.eks. er tilfelle i cellene som er beskrevet i patent US-A-4.088.551. Platene er laget av et elektrisk ledende materiale som er i stand til å motstå de mekaniske, termiske og kjemiske forhold som normalt hersker i cellen når elektrolysatoren blir brukt. For eksempel, i tilfelle med en elektrolysator som er ment for bruk til elektrolyse av vannholdige natriumklorid-oppløsninger, kan platen som bærer anoden være laget av et filmdannende metall blant titan, tantal, niob, zirkonium og wolfram, platen som bærer katoden kan være laget av et materiale blant jern, nikkel, kobolt, og legeringer av disse metallene. I de tilfellene hvor platen av filmdannende metall danner i det minste en del av anoden, er denne platen belagt, over i det minste en del av den overflaten som befinner seg i cellen, med elektrisk ledende belegg som utviser en lav overspenning for oksydering av klorid-ioner. Dette belegg kan f.eks. være valgt blant metaller i platina-gruppen (platina, rutenium, rodium, palladium, iridium, osmium), legeringer av disse metaller og deres oksyder. Den kan med fordel være laget av blandede krystaller av oksyder av et metall i platina-gruppen og av oksyder av et filmdannende metall som beskrevet ovenfor. Det er dessuten anbefalt å belegge, med en film av nikkel, den overflaten på platen av filmdannende metall som er plassert inne i det vertikale kammer. Denne nikkelfilm kan oppnås ved hvilken som helst egnet teknikk for nikkelplettering. Dets funksjon er å forbedre vetingen av platen med massen av smeltet metall.

De to platene i veggen som er felles for de to cellene er anordnet slik at de vender mot hverandre, på hver side av sin perifere ramme, slik at de danner et vertikalt kammer. Enheten av rammen og de to platene må være hermetisk, slik at kammeret kan inneholde en flytende masse under normal operasjon av elektrolysatoren. For dette formål kan man benytte en ramme laget av et elastisk materiale, som er sammenpresset mellom de to platene, eller en stiv ramme, f.eks. laget av et metall eller av et polymerisk materiale,

som er lagt mellom de to platene med pakninger plassert imellom, eller som er sveiset eller klebet hermetisk til de to platene. Det er dessuten å anbefale at man anordner minst én åpning i det øvre området av kammeret for å tillate utslipp av gassformig hydrogen ut av kammeret. Denne åpningen kan være anordnet gjennom rammen.

Ifølge oppfinnelsen inneholder kammeret mellom de to platene en metallmasse hvis smeltepunkt er lavere enn den temperaturen som normalt hersker i kammeret mens elektrolysatoren er i normal drift. Valget av metall vil avhenge av elektrolysatorens normale driftstemperatur, og derfor av den elektrolyse-prosess som benyttes. I tilfelle med en elektrolysator som er ment for elektrolyse av vann eller vannoppløsninger, velger man en metallmasse hvis smeltepunkt er lavere enn 100°C, f.eks. kvikksølv.

Under normal drift av elektrolysatoren er metallmassen ansvarlig for overføring av den elektriske strøm gjennom veggene som er felles for de to cellene. Videre, siden den er oppvarmet til en temperatur som er høyere enn dens smelte-temperatur, blir den flytendegjort. Hydrogen som migrerer gjennom veggene og som når kammeret, kan således unnsnippe gjennom den ved å passere gjennom den flytende metallmassen.

I en spesiell utførelse av elektrolysatoren ifølge oppfinnelsen har metallmassen en smeltetemperatur som er høyere enn romtemperaturen, f.eks. høyere enn 25°C. Denne utførelsen har således det spesielle trekk at metallmassen er fast ved romtemperatur, og flytende ved elektrolysatorens normale driftstemperatur. Denne utførelsen av oppfinnelsen har den fordel at den gjør elektrolysatoren lettere å montere og demontere. Eksempler på metallmasser som kan benyttes i denne utførelsen av oppfinnelsen er en eutektisk binær legering av rubidium (68 vekt%) og kalium (32 vekt%)

(smeltetemperatur:

33°C), eutektisk kvaternær legering av bismut (49,5 vekt%), av bly (17,6 vekt%), av tinn (11,6 vekt%), og indium (21,3 vekt%)

(smeltetemperatur: 58,2°C), eutektisk ternær legering av

indium (51,0 vekt%), av bismut (32,5 vekt%) og av tinn (16,5

vekt%) (smeltetemperatur: $60,5^{\circ}\text{C}$), Woods legering [kvaternær legering av bismut (50 vekt%), av bly (25 vekt%), av tinn (12,5 vekt%) og av kadmium (12,5 vekt%) (smeltetemperatur: 70°C], eutektisk binær legering av indium (67 vekt%) og bismut (33 vekt%) (smeltetemperatur: 70°C) og ternær legering av bismut (51,6 vekt%), av bly (40,2 vekt%) og av kadmium (8,2 vekt%) (smeltetemperatur: $91,5^{\circ}\text{C}$). Andre eksempler på metalllegeringer som kan brukes i elektrolysatoren ifølge oppfinnelsen kan finnes i den tekniske litteratur (Handbook of Chemistry and Physics, 52. utg., the Chemical Rubber Company, 1971, side F-18, "Low melting point alloys").

Elektrolysatoren ifølge oppfinnelsen er spesielt innrettet for prosessene for elektrolyse av vannoppløst natriumklorid ved bruk av temperaturer nær 100°C , f.eks. mellom 80 og 120°C . Oppfinnelsen finner derfor fordelaktig anvendelse i konstruksjonen av elektrolysatorer ment for produksjon av vannløsninger av natriumklorat ved elektrolyse av vannoppløsninger av natriumklorid. Det finnes andre fordelaktige anvendelser i konstruksjonen av elektrolysatorer med difragmaer eller membraner som er selektivt gjennomtrengelige for kationer, brukt for produksjon av klor og av vannoppløst natriumhydroksyd ved elektrolyse av vannoppløst natriumklorid.

Særskilte trekk og detaljer av oppfinnelsen vil fremgå av den følgende beskrivelse av en spesiell utførelse av elektrolysatoren ifølge oppfinnelsen, under henvisning til tegningene, hvor:

Fig. 1 viser i et vertikalt lengdesnitt med delvis utsnitt, en spesiell utførelse av elektrolysatoren ifølge oppfinnelsen,

fig. 2 viser i et grunnriss i større målestokk, en detalj av elektrolysatoren på fig.1;

fig. 3 viser et snitt langs planet III-III på fig. 2.

I disse figurene er de samme henvisningstall benyttet for å betegne identiske komponenter.

Elektrolysatoren som vist på fig. 1 er konstruert for fremstilling av vannoppløsninger av sodiumklorat ved

elektrolyse av vannopløsninger av natriumklorid. Den omfatter elementære celler 1 plassert nær hverandre mellom to elementære celler 2 og 3 ved endene. Cellene 1 omfatter et elektrolysekommer definert ved en horisontal sidevegg 5 med rektangulært tverrsnitt og to endevegger 6 som er felles for de to tilstøtende celler. De to endecellene 2 og 3 omfatter også en horisontal sidevegg 5, en endevegg 6 plassert mellom den og den tilstøtende celle 1 og en endevegg 7 som er tilkopleet en likestrømskilde, ikke vist. To rør 8 og 9 i forbindelse med elektrolysekommeret er ment for å tilkoples en til en generell inngangsmanifold for en vannopløsning av natriumklorid, og den andre til en generell manifold for å fjerne elektrolyseproduktene.

Fig. 2 og 3 viser, i større målestokk, endeveggen 6 som er felles for to tilstøtende celler. Veggen 6 omfatter to vertikale metallplater 10 og 11 anordnet slik at de vender mot hverandre på hver side av en perifer ramme 12. Platen 10 er laget av titan, og bærer en anode bestående av en vertikal metallplate 13 som er sveiset på tvers av platen 10. Metallplatene 13 er laget av titan, og har et belegg av blandede krystaller av ruteniumoksyd og titanoksyd. Platen 11 er laget av stål, og bærer en katode bestående av en rekke vertikale metallplater 14 laget av stål, og sveiset på platen 11. Rammen 12 er laget av stål, og er gjennomtrengt av en rekke åpninger 15 i sin øvre del. Platene 10 og 11 er festet på en lekkasjesikker måte til rammen 12, for å danne et lekkasjesikkert kommer 16. Platene 10 og 11 er dessuten festet på en lekkasjesikker måte til sideveggene 5 av to tilstøtende celler. Festingen av platene 10 og 11 til rammen 12 og til sideveggene 5 kan utføres ved sveising. Det er foretrukket å benytte en enhet med bolter og muttere, som har den fordelen å gjøre det lettere å montere og demontere elektrolysatoren.

Innerveggen 7 på cellen 2 er en titanplate, lik platen 10 i fellesveggen 6, og lik den bærer den en anode bestående av en rekke vertikale metallplater 13 laget av titan som bærer et belegg av titanoksyd og ruteniumoksyd. Innerveggen 7 på cellen 3 er en stålplate, lik platen 11 i fellesveggen 6, og

lik den bærer den en katode bestående av vertikale metall-plater laget av stål 14. Festingen av platene 7 til veggen 5 i cellene 2 og 3 er lik festingen av platene 10 og 11.

I hver av cellene 1, 2 og 3 veksler anode-metallplatene 10 med katode-metallplatene 11.

Ifølge oppfinnelsen inneholder kammeret 16 i fellesveggen 6 en metall-legering av bismut (50 vekt%), av bly (25 vekt%), av tinn (12,5 vekt%) og av kadmium (12,5% vekt%) (Woods legering) hvis smeltetemperatur er omkring 70°C. Denne legeringen fyller praktisk talt hele kammeret 16. Et lite hulrom 17 må imidlertid anordnes over legeringen, for å tillate denne å utvide seg når elektrolysatoren er i drift.

For å konstruere veggen 6 er det tilstrekkelig å montere platene 10 og 11 på rammen 12, for deretter å helle inn i kammeret 16, gjennom åpningene 15 legeringen som er oppvarmet til en temperatur over dens smeltetemperatur. Under den følgende montering av elektrolysatoren er legeringen til stede i fast form i kammeret 16.

Under operasjonen av elektrolysatoren som vist på figurene, blir en vannopløsning av natriumklorid ført inn i elektrolyse-cellene gjennom rørene 8, og endeveggen 7 er tilkopleet terminalene på en likestrømskilde (ikke vist), natriumklorid-oppløsningen gjennomgår elektrolyse i elektrolysecellene, og en vannopløsning av natriumklorat og hydrogen generert på metall-platene 14 i katodene blir samlet opp gjennom rørene 9. Metallmassen som er til stede i kammeret 16 smelter under effekten av varmen som utløses under hydrolysen. Hvis atomisk hydrogen diffuserer gjennom platen 11 så langt som til kammeret 16, bobler den gjennom den flytende metallmassen som er til stede i kammeret, og slipper ut gjennom åpningene 15. Den flytende metallmassen i kammerne 16 sikrer dessuten elektrisk strøm mellom tilstøtende celler.

P A T E N T K R A V

1. Elektrolysator som består av minst to elementære elektrolyse-celler (1), koplet i elektrisk serie langs en felles vertikal vegg (6) som omfatter to vertikale metallplater (10, 11) anordnet slik at de vender mot hverandre på hver side av en perifer ramme (12), slik at de definerer et vertikalt kammer (16) hvor én av platene (10) bærer en anode (13) for én av cellene, og den andre platen (11) bærer en katode (14) for den andre celle,

k a r a k t e r i s e r t v e d at kammeret (16) inneholder en metallmasse hvis smeltetemperatur er lavere enn den temperatur som hersker i kammeret (16) når elektrolysatoren er i drift.

2. Elektrolysator ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at åpninger (15) er laget i den øvre del av rammen (12).

3. Elektrolysator ifølge krav 1 eller 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at rammen (12) er stiv og er festet til platene (10, 11) ved hjelp av en montering som benytter bolter og muttere.

4. Elektrolysator ifølge ett eller flere av kravene 1-3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at smeltetemperaturen for metallmassen er mellom 25 og 100°C.

5. Elektrolysator ifølge krav 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at metallmassen er en legering av vismut (50 vekt%), av bly (25 vekt%), av tinn (12,5 vekt%) og av kadmium (12,5 vekt%).

6. Elektrolysator ifølge krav 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at metallmassen er en eutektisk binær legering av indium og vismut.

7. Elektrolysator ifølge hvilket som helst av kravene 1-6, karakterisert ved at platen (10) som bærer anoden (13) er laget av titan, og platen (11) som bærer anoden (14) er laget av et materiale valgt blant jern, nikkel, kobolt og legeringer av disse metallene.

8. Elektrolysator ifølge hvilket som helst av kravene 1-7, karakterisert ved at anoden (13) og katoden (14) er laget av vertikale metallplater som er festet på tvers av platene (10, 11).

9. Elektrolysator ifølge hvilket som helst av kravene 1-8, karakterisert ved at den er ment for elektrolyse av vannopløsninger.

10. Elektrolysator ifølge krav 9, karakterisert ved at den er ment for produksjon av vannopløst natriumklorat eller elektrolyse av vannopløst natriumklorid.

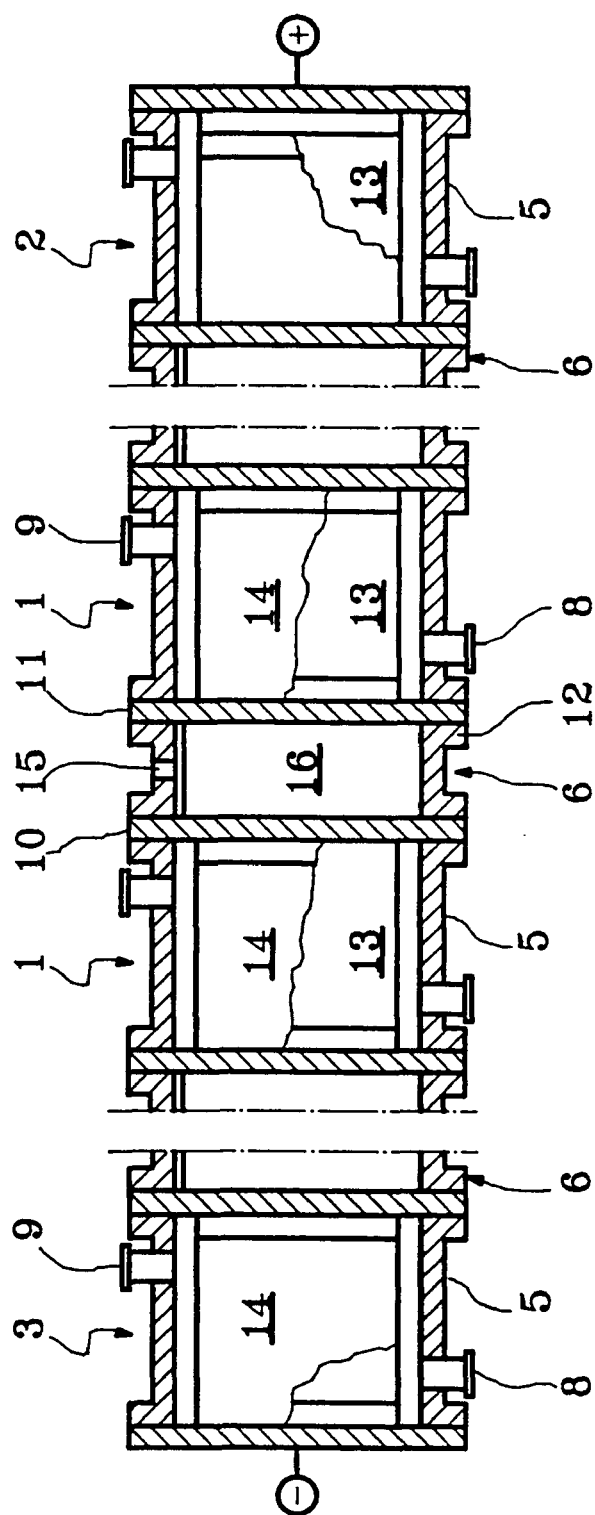


FIG. 1

FIG. 3

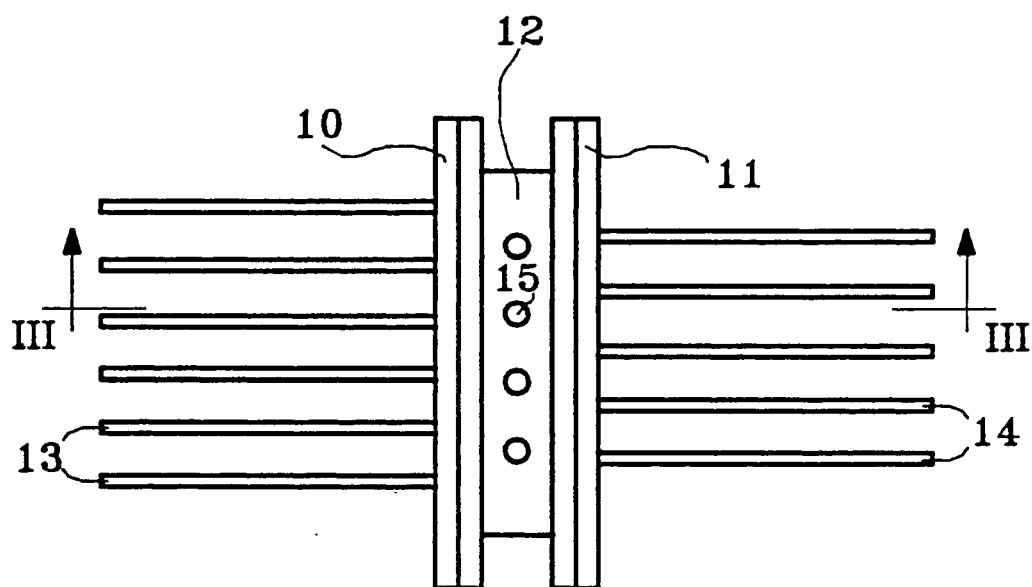
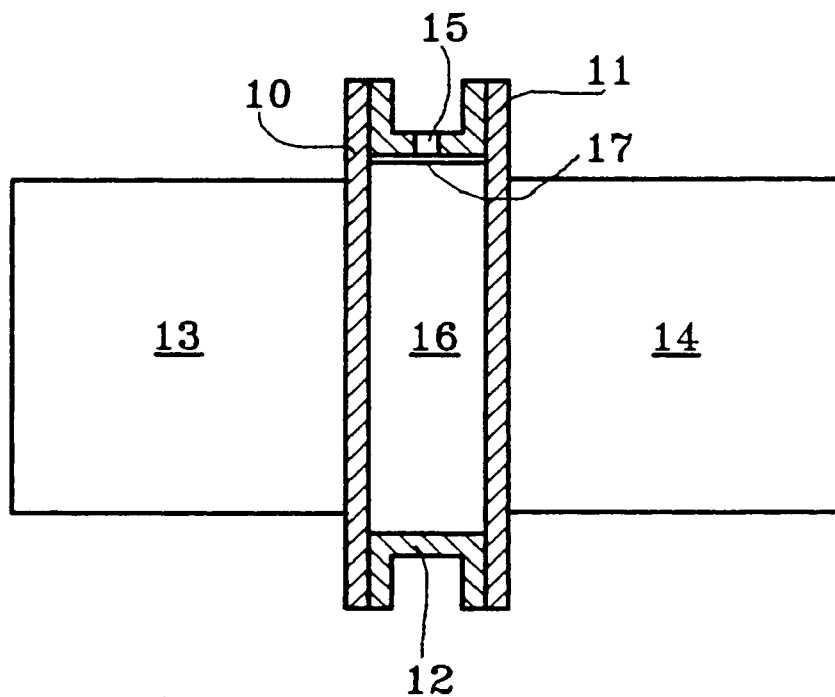


FIG. 2