



(11) **EP 1 753 894 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**12.09.2007 Patentblatt 2007/37**

(51) Int Cl.:  
**C25B 1/28 (2006.01) C25B 9/20 (2006.01)**  
**C25B 9/06 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **05756088.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2005/006008**

(22) Anmeldetag: **03.06.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2005/121408 (22.12.2005 Gazette 2005/51)**

---

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PEROXODISULFATEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG**  
**METHOD FOR PRODUCING PEROXODISULFATES IN AQUEOUS SOLUTION**  
**PROCEDE POUR PRODUIRE DES PEROXODISULFATES EN SOLUTION AQUEUSE**

---

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

- **KRAMER, Hans-Jürgen**  
**06844 Dessau (DE)**
- **FÖRSTER, Hans-Jürgen**  
**06749 Bitterfeld (DE)**

(30) Priorität: **05.06.2004 DE 102004027623**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.02.2007 Patentblatt 2007/08**

(74) Vertreter: **Dey, Michael et al**  
**Weickmann & Weickmann**  
**Patentanwälte**  
**Postfach 86 08 20**  
**81635 München (DE)**

(73) Patentinhaber: **Degussa Initiators GmbH & Co. KG**  
**82049 Pullach (DE)**

(72) Erfinder:  
• **THIELE, Wolfgang**  
**04838 Eilenburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A1- 10 015 209 DE-A1- 19 911 746**  
**DE-A1- 19 948 184**

**EP 1 753 894 B1**

---

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bzw. Regenerierung von Peroxodischwefelsäure und ihren Salzen durch Elektrolyse einer Schwefelsäure und/oder Metallsulfate enthaltenden wässrigen Lösung. Wie hierin verwendet, umfasst der Begriff "Metallsulfate" neben Sulfaten von Metallen wie beispielsweise Zink, Nickel oder Eisen auch Sulfate von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Ammoniumsulfat. So können als Metallsulfate beispielsweise Alkalisulfate oder Erdalkalisulfate verwendet werden, bevorzugt werden Alkalisulfate oder Ammoniumsulfat verwendet. Auch Mischungen aus verschiedenen Metallsulfaten, wie beispielsweise Magnesiumsulfat, Zinksulfat oder auch Nickel- bzw. Eisensulfat, können eingesetzt werden, vorzugsweise bei der Regenerierung von Atz- und Beizlösungen.

**[0002]** Im Stand der Technik ist bekannt, dass für die Herstellung von Peroxodisulfaten der Alkalimetalle und des Ammoniums diamantbeschichtete Elektroden aus Ventilmaterialien, vorzugsweise aus Niob, oder aus keramischen Materialien, vorzugsweise aus Silizium eingesetzt werden können [DE 199 48 184.9, DE 100 19 683]. Die Diamantschicht wird dabei durch Dotierung mit einem drei- oder fünfwertigen Element, vorzugsweise mit Bor, leitfähig gemacht. Im Vergleich zu den bei der Peroxodisulfatherstellung bis dahin ausschließlich eingesetzten Anoden aus glattem Platin ergeben sich Vorteile dadurch, dass es infolge des an der Diamantoberfläche erreichbaren hohen Potentials nicht erforderlich ist, dem Elektrolyten zur Erreichung ausreichend hoher Stromausbeuten potenzialerhöhende Zusätze zuzusetzen, wie es bei Platinanoden unverzichtbar ist. Bei der bevorzugten Verwendung von Thiocyanaten als Polarisatoren kommt es aber zu cyanidbelasteten Anodengasen, die aufwändige Gasreinigungsmaßnahmen erforderlich machen. Bei Verwendung diamantbeschichteter Anoden kann darauf verzichtet werden.

**[0003]** Ein weiterer Vorteil der diamantbeschichteten Anoden bei der Peroxodisulfatherstellung besteht darin, dass auch bei niedrigerem Sulfatgehalt im Anolyten noch deutlich höhere Stromausbeuten erreicht werden können als bei Verwendung von Platinanoden.

**[0004]** Trotz der guten Beständigkeit besonders der diamantbeschichteten Siliziumelektroden ergaben sich bei ihrem Einsatz jedoch eine Reihe von Nachteilen. So bestand das Problem einer geeigneten Stromzuführung. Infolge der relativ niedrigen elektrischen Leitfähigkeit des Silizium-Grundkörpers musste die Kontaktierung über die gesamte Fläche der Elektrodenrückseite vorgenommen werden, so dass der Stromtransport lediglich von der kontaktierten Rückseite über die geringe Stärke der Siliziumelektrode von etwa 1 bis 2 mm zur Diamantbeschichtung zu fließen braucht. Dieses Problem konnte durch Aufkleben der dazu vorzugsweise metallisierten Rückseiten der Siliziumplatten auf eine gut leitfähige metallische Unterlage mittels eines elektrisch leitenden Klebstoffs zwar prinzipiell gelöst werden, jedoch ist der dabei zu betreibende Aufwand relativ groß.

**[0005]** Ein weiterer Nachteil der diamantbeschichteten Siliziumelektroden des Standes der Technik besteht in ihren begrenzten Abmessungen von derzeit maximal 200 x 250 mm. Um trotzdem großflächige Anoden zum Einsatz in technischen Elektrolysezellen bereitstellen zu können, wurde in der EP 1 229 149 vorgeschlagen, eine größere Anzahl solcher Silizium-Diamantelektroden mittels elektrisch leitendem Kleber auf eine Metallgrundplatte, z.B. aus einem Ventilmaterial, aufzukleben und die Kanten durch ein korrosionsbeständiges Harz, z.B. Epoxidharz zu versiegeln. Der zu betreibende Aufwand, beispielweise zur Bereitstellung des Leitklebers, z.B. aus Epoxidharz mit Silberpartikeln, und für die vollständige Beseitigung der Oxidschichten auf den zu verbindenden Flächen ist jedoch sehr hoch. Außerdem hat sich eine solche Elektrodenkonstruktion für die Herstellung von Peroxodisulfat als nicht ausreichend korrosionsbeständig erwiesen, so dass damit nur geringe Standzeiten von meist unter einem Jahr erreicht werden konnten.

**[0006]** Eine andere Möglichkeit des Standes der Technik, Elektrolysezellen mit ausreichend großer Stromkapazität aufzubauen, besteht in der Reihenschaltung einer größeren Anzahl von bipolaren Silizium-Diamantelektroden. In FR 2790268 B1 wird eine solche bipolare Elektrolysezelle vorgeschlagen, bei der die bipolaren Elektroden aus einem keramischen Substrat bestehen, welches mit einem Diamant-Film vollständig umhüllt ist. Allerdings wird diese Zelle nicht speziell für die Herstellung von Peroxodisulfaten vorgeschlagen, sondern für Anwendungen zum Schadstoffabbau bzw. zur Wasserdesinfektion.

**[0007]** Auch DE 200 05 681 beschreibt die Verwendung von beidseitig diamantbeschichteten bipolaren Elektroden.

**[0008]** In EP 1 254 972 wird eine für unterschiedliche Anwendungen geeignete Elektrolysezellenkonstruktion vorgeschlagen, die monopolar oder bipolar, als ungeteilte oder geteilte Zelle ausgeführt werden kann. Bei der bipolaren Ausführung werden wieder ausschließlich beidseitig diamantbeschichtete Siliziumscheibenelektroden eingesetzt. Für die Herstellung von Peroxodisulfaten sind diese Zellen mit beidseitig diamantbeschichteten Siliziumelektroden und der relativ aufwändigen Zellenkonstruktion lediglich für kleine Persulfat-Durchsatzleistungen effektiv einsetzbar. Will man durch eine größere Anzahl von bipolaren Einzelzellen die Durchsatzleistung bis in technisch relevante Bereiche erhöhen, kommt es bei dieser Konstruktion zu Ausbeuteminderungen durch die mit der Gesamtspannung stark ansteigenden Verlustströme in den Zu- und Abführungsleitungen.

**[0009]** Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung bzw. Regenerierung von Peroxodischwefelsäure und/oder ihren Salzen, wobei die dargestellten Nachteile der bisherigen Verfahren und Elektrolysezellen zumindest teilweise vermieden werden. Es wurde gefunden, dass sich Peroxodisulfate vorteilhafterweise in ungeteilten oder geteilten Elektrolysezellen in einfacher Weise unter Verwendung

von bipolaren, einseitig mit dotiertem Diamant beschichteten Siliziumelektroden herstellen lassen, wobei die unbeschichteten Siliziumrückseiten direkt als Kathoden wirken.

**[0010]** Die Beschichtung der Siliziumelektrode weist erfindungsgemäß eine Dicke von etwa 1 bis etwa 20  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von etwa 5  $\mu\text{m}$  auf.

**[0011]** Es war in hohem Maße überraschend, dass es lediglich der Beschichtung der Anodenseite der bipolaren Elektrode bedarf, um mit der dann als Kathode fungierenden unbeschichteten Siliziumrückseite zufriedenstellende Ergebnisse zu erreichen. Im Fall einer ungeteilten Bipolarzelle wurde darüber hinaus überraschenderweise gefunden, dass mit einer erfindungsgemäßen Siliziumkathode geringere Persulfatverluste durch kathodische Reduktion entstehen, im Vergleich zu den bei der Persulfatherstellung im Stand der Technik üblicherweise eingesetzten Metallkathoden.

**[0012]** Es wurde weiter gefunden, dass sich mit den erfindungsgemäßen bipolaren Elektroden nicht nur hohe Persulfat-Bildungsraten erreichen lassen, sondern dies auch bei geringstmöglichen Zellspannungen und damit niedrigen spezifischen Elektroenergieverbräuchen erfolgen kann. Das beruht einerseits auf der Erkenntnis, dass die Silizium-Kathodenoberflächen durch die kathodische Belastung von anfänglich vorhandenen, schlecht leitenden Oxidschichten befreit werden und im Verlauf der Elektrolyse diese weiterhin völlig frei gehalten werden können. Beispielsweise konnte im Dauerversuch (vgl. Beispiel 1) nachgewiesen werden, dass sich mit zunehmender Betriebszeit die Zellspannung sogar weiter verringert, während bei den auf eine Metallunterlage aufgeklebten diamantbeschichteten Siliziumelektroden des Standes der Technik infolge der zunehmenden Korrosion eine umgekehrte Tendenz zu beobachten ist.

**[0013]** Somit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafterweise die Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder ihren Salzen an einer echten bipolaren Elektrode mit hoher Stromausbeute und geringem Elektroenergieverbrauch, obwohl als Kathode nur das gering leitfähige Silizium verwendet wird. Zudem fallen keine Kosten für eine Kathodenbeschichtung an.

**[0014]** Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen bipolaren, einseitig diamantbeschichteten Siliziumelektroden besteht in der geringeren katalytischen Aktivität der Siliziumrückseite im Vergleich mit einer metallisierten Elektrodenrückseite, z.B. aus Platin oder Edelstahl. Es wurde gefunden, dass sich dadurch geringere Reduktionsverluste an Peroxodisulfat ergeben, wenn in einer ungeteilten Elektrolysezelle elektrolysiert wird. Dies führt bei ungeteilten Zellen dazu, dass der Anstieg der Peroxodisulfat-Konzentration mit der Elektrolysedauer etwas steiler verläuft und die erreichbare Endkonzentration höher ist als bei Verwendung einer metallisierten Kathode unter sonst gleichen Elektrolysebedingungen.

**[0015]** Gegenüber den beidseitig mit dotiertem Diamant beschichteten bipolaren Elektroden des Standes der Technik ergeben sich somit vorteilhafterweise sowohl Kosteneinsparungen für die Elektroden selbst und für die damit ausgestatteten Elektrolysezellen, als auch durch die erreichbaren niedrigeren Elektroenergieverbräuche.

**[0016]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder ihren Salzen kann sowohl in ungeteilten Elektrolysezellen als auch in Elektrolysezellen durchgeführt werden, welche geteilt sind, beispielsweise durch Ionenaustauschmembranen oder poröse Diaphragmen.

**[0017]** Die erfindungsgemäßen bipolaren, einseitig diamantbeschichteten Siliziumelektroden sind insbesondere geeignet für relativ einfach aufgebaute ungeteilte Elektrolysezellen, wie sie z.B. in DE G 200 05 681.6 für die Desinfektion von Wässern beschrieben werden. Dabei ist es für den Stromeintrag vorteilhaft, wenn die monopolaren Randanoden aus einem diamantbeschichtetem Ventilmaterial bestehen. Der Begriff "Ventilmaterial" bezeichnet ein Metall das sich bei anodischer Polung mit einer Oxidschicht überzieht, die auch bei hohen Spannungen nicht leitend wird. Als Anode geschaltet blockiert das Metall. Als Kathode geschaltet, löst sich die Oxidschicht auf und Strom fließt einigermaßen ungehemmt. Ventilmaterialien verhalten sich bei unterschiedlicher Polung somit wie ein Gleichrichter. Beispiele für geeignete Ventilmaterialien sind z.B. Tantal, Titan, Niob und Zirkonium. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt Niob verwendet.

**[0018]** Die monopolaren Randkathoden bestehen vorzugsweise aus einem geeigneten, gut leitfähigem Werkstoff, wie z.B. Edelstahl, Hastelloy, Platin und imprägniertem Graphit. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung hochlegierte Edelstähle oder Hastelloy verwendet. Auch eine Silizium-Randkathode mit metallisierter Rückseite, kontaktiert mit einer Stromzuführungsplatte aus einem gut leitfähigen Material, z.B. Kupfer, kann wegen der guten Dauerbeständigkeit in ungeteilten Zellen verwendet werden. Insbesondere bei Einsatz von Randelektroden aus metallischen Werkstoffen ist der Stromeintrag wegen der guten Leitfähigkeit in einfacher Weise und ohne größere Spannungsabfälle optimal realisierbar.

**[0019]** In einer Elektrolysezelle können auch mehrere aus bipolaren Elektroden und Randelektroden mit Stromzuführung bestehende Elektrodenstapel elektrisch parallel geschaltet werden. Falls erforderlich, kann der Abstand der bipolaren Elektroden durch Abstandshalter bzw. Spacer eingestellt bzw. fixiert werden. Durch solche parallel geschaltete Elektrodenstapel ist es möglich, größere Stromkapazitäten in einer Elektrolysezelle unterzubringen, ohne dass eine unvertretbar hohe Gesamtspannung erforderlich ist. Damit kann die Spannung auch optimal an die verfügbare Gleichrichterspannung angepasst werden. Außerdem können dadurch die Kurzschlussströme in den gemeinsamen Zu- und Abführungsleitungen für die Elektrolytlösungen weiter minimiert werden, was zudem in bekannter Weise durch die Anordnung von zusätzlichen Widerstandsstrecken in diesen Leitungen unterstützt werden kann.

**[0020]** Erfindungsgemäß aufgebaute ungeteilte Bipolarzellen sind besonders vorteilhaft einsetzbar, wenn die Pero-

xodisulfatkonzentration für den betreffenden Anwendungsfall nicht allzu hoch sein muss, wie z.B. für den oxidativen Schadstoffabbau in Prozesslösungen und Abwässern. Wie aus Beispiel 2 ersichtlich ist, können in einer ungeteilten Zelle mit den erfindungsgemäßen bipolaren Elektroden im Batch-Betrieb Natriumperoxodisulfat-Reaktionslösungen mit einem Gehalt von 50 bis 100 g/l noch mit mit Stromausbeuten zwischen 75 und 50 % und spezifischen Elektroenergieverbräuchen zwischen 1,3 und 1,9 kWh/kg sehr effektiv hergestellt werden.

**[0021]** Noch bessere Stromausbeuten bzw. die gleichen Ausbeuten bei höheren Peroxodisulfat-Endkonzentrationen können durch Abschirmung der Kathode mittels geeigneter, den Stofftransport zur Kathodenoberfläche hemmender Materialien erreicht werden, wie aus Beispiel 3 ersichtlich ist. Für diese Zwecke geeignete Materialien sind beispielsweise PVC-Gazen. In ungeteilten Zellen können somit mit dem erfindungsgemäßen Verfahren noch Natrium-Peroxodisulfat-Konzentrationen von 150 bis 200 g/l mit vertretbaren Stromausbeuten um die 50 % hergestellt werden, wenn auch mit höheren Zellspannungen.

**[0022]** Falls höhere Endkonzentrationen an Peroxodisulfaten, z.B. im Bereich von 200 bis 400 g/l Natriumperoxodisulfat erwünscht sind, ist die Verwendung geteilter Elektrolysezellen mit den erfindungsgemäßen bipolaren Siliziumelektroden bevorzugt. Wie aus Beispiel 4 ersichtlich ist, sind damit Stromausbeuten zwischen etwa 75 und 85 % erreichbar, allerdings mit einem aufwändigeren Zellenaufbau und bei höheren Zellspannungen von etwa 5,5 bis 6 V. Es sind damit allerdings immer noch vergleichsweise sehr günstige spezifische Elektroenergieverbräuche von unter 2,0 kWh/kg erreichbar.

**[0023]** Ein weiterer überraschender Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die im Dauerversuch mit saurem persulfathaltigem Elektrolyten in ungeteilten Elektrolysezellen festgestellten sehr geringen Abtragsraten an den Siliziumkathoden. So wurden bei einem ca. 7monatigen Dauerversuch (vgl. Beispiel 1) in einer ungeteilten Zelle mit einem stationären Natriumperoxodisulfatgehalt von ca. 150 g/l überraschend geringe Abtragsraten von nur 2 bis 3 µm festgestellt. Das war besonders deshalb überraschend, weil unter diesen sehr stark korrosiven Bedingungen selbst an Platin-kathoden des Standes der Technik ein 10 bis 100fach stärkerer Abtrag zu beobachten war. Auch Kathoden aus Graphit oder hochlegierten Edelmetallen erwiesen sich in solchen Peroxodisulfat enthaltenden schwefelsauren Elektrolytlösungen als ungeeignet, da nicht ausreichend korrosionsbeständig.

**Beispiele**

**Beispiel 1:**

**[0024]** Eine analog DE G 200 05 681.6 aufgebaute ungeteilte bipolare Elektrolysezelle enthielt 9 bipolare Siliziumelektroden, einseitig mit ca. 3 µm bordotiertem Diamant beschichtet (durchschnittlich ca. 3.000 ppm Bor). Als Randanode diente eine mit Stromzuführung ausgestattete, einseitig diamantbeschichtete Niobelektrode. Die Randkathode mit Stromzuführung bestand aus Hastelloy. Die bipolaren Elektroden hatten eine Abmessung von 100 x 33 mm (33 cm<sup>2</sup>). Der mittlere Abstand der etwa 1 mm starken bipolaren Elektroden wurde durch Abstandshalter auf ca. 2 mm eingestellt. Der Elektrolysestrom wurde auf 16,5 A konstant eingeregelt, einer anodischen und kathodischen Stromdichte von 0,5 A/cm<sup>2</sup> entsprechend. Die gesamte Stromkapazität der Elektrolysezelle ergab sich daraus mit 10 x 16,5 = 165 A. Als Elektrolyt dienten 2 l einer 300 g/l Natriumsulfat und 200 g/l Schwefelsäure enthaltenden wässrigen Lösung. Sie wurde aus einem Umlaufgefäß mit einer Geschwindigkeit von ca. 600 l/h im Kreislauf über einen Wärmeaustauscher und durch die Zelle gepumpt (Batch-Betrieb). Der Elektrolysebetrieb wurde über 5000 h aufrecht erhalten, wobei lediglich das verdampfte bzw. zersetzte Wasser ergänzt wurde. Im stationären Zustand stellte sich eine Konzentration zwischen 170 und 190 g/l Natriumperoxodisulfat bei einer stationären Temperatur von ca. 35 °C ein. Die Gesamtspannung bei Inbetriebnahme lag bei 50 V. Die mittlere Zellspannung entwickelte sich im Verlauf des Dauerbetriebes wie folgt:

Betriebszeit von	5 h	50 h	500 h	5000 h
Mittlere Zellspannung	4,95 V	4,60 V	4,35 V	4,18 V

**[0025]** Nach 5.000 Betriebsstunden wurden die Elektroden ausgebaut und der Gewichtsverlust bestimmt. Daraus wurde die mittlere Abnahme der Silizium-Elektrodenstärke zu durchschnittlich 3 µm berechnet. Die Dicke der Siliziumkathode nimmt also nur um etwa 10 µm pro Jahr ab.

**Beispiel 2:**

**[0026]** Mit der ungeteilten Elektrolysezelle aus Beispiel 1 wurde unter den gleichen Elektrolysebedingungen (Stromdichte, Temperatur, Batch-Betrieb, Elektrolytzusammensetzung) die Abhängigkeit der Stromausbeute von der erreichten Endkonzentration an Natriumperoxodisulfat (NaPS) bestimmt. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

## EP 1 753 894 B1

Endkonzentration an NaPS in g/l	25	50	75	100	125	150
Stromausbeute der NaPS-Bildung in %	84	77	64	50	40	34

5 [0027] Bei der sich nach längerer Betriebszeit einstellenden günstigsten Zellspannung von etwa 4,2 V ergab sich für die Endkonzentration von 50 g/l ein spezifischer Elektroenergieverbrauch von 1,23 kWh/kg, für die Endkonzentration von 100 g/l NaPS trotz der auf 50 % abgesunkenen Stromausbeute immer noch von 1,89 kWh/kg.

### 10 Beispiel 3:

15 [0028] Die gleiche ungeteilte Elektrolysezelle wie in Beispiel 1 und 2 wurde mit einer auf den Kathoden der bipolaren Elektrodenplatten sowie der Randkathode aufliegenden PVC-Gaze ausgerüstet, die durch einen Kunststoffspacer an die Oberfläche angedrückt wurde. Unter den gleichen Elektrolysebedingungen wie im Beispiel 2 wurde wieder elektrolysiert. Es wurden folgende Stromausbeuten, bezogen auf die erreichte NaPS-Endkonzentration, erhalten.

Endkonzentration an NaPS in g/l	50	75	100	125	150	175	200
Stromausbeute der NaPS-Bildung in %	84	77	73	68	61	54	49

20 [0029] Selbst im Konzentrationsbereich zwischen 100 und 200 g/l wurden noch relativ günstige Stromausbeuten erreicht, die im Durchschnitt etwa 20 % höher waren als ohne Abschirmung der Kathodenoberflächen. Allerdings lagen die Zellspannungen durch den zusätzlichen Widerstand der Gazeabschirmung um etwa 0,8 V höher. Trotzdem ergab sich z.B. bei 150 g/l NaPS-Endkonzentration immer noch ein sehr günstiger spezifischer Elektroenergieverbrauch von  
25 etwa 1,85 kWh/kg.

### Beispiel 4:

30 [0030] Die neun bipolaren Elektroden sowie die beiden monopularen Randelektroden der in den Beispielen 1 bis 3 verwendeten ungeteilten Elektrolysezelle wurden in einer geteilten Bipolarzelle eingesetzt. Zur Separierung von Anolyt und Katholyt wurden Kationenaustauschermembranen eingesetzt, beidseitig fixiert durch Anoden- und Kathodenspacer aus Kunststoff. Die durch Dichtrahmen begrenzten Anoden und Kathodenräume hatten eine Stärke von je 2 - 3 mm. Anolyt und Katholyt wurden in getrennten Kreisläufen unter Zwischenschaltung eines Wärmeaustauschers im Kreislauf gefördert. Als Katholyt diente eine 500 g/l Schwefelsäure. Der Anolyt bestand wieder aus einer 200 g/l Schwefelsäure  
35 und 300 g/l Natriumsulfat enthaltenden wässrigen Lösung. Um bei den angestrebten hohen NaPS-Endkonzentrationen eine zu große Verarmung an Natriumsulfat sowohl durch den Verbrauch zur Peroxodisulfatbildung, als auch durch die Oberführung von Na<sup>+</sup>-Ionen durch die Kationenaustauschermembran in den Katholyten zu vermeiden, wurden im Anolyten während der Elektrolyse 100 g/l Natriumsulfat nachgelöst (insgesamt also 400 g/l Natriumsulfat). Die anodische und kathodische Stromdichte wurde auf jeweils 0,5 A/cm<sup>2</sup> eingestellt.

40 [0031] Unter sonst vergleichbaren Elektrolysebedingungen wurden folgende Stromausbeuten für verschiedene NaPS-Endkonzentrationen erhalten:

- bei 200 g/l NaPS-Endkonzentration eine Stromausbeute von 86 %
- bei 300 g/l NaPS-Endkonzentration eine Stromausbeute von 82 %
- 45 bei 400 g/l NaPS-Endkonzentration eine Stromausbeute von 74 %

[0032] Die mittleren Zellspannungen lagen im Bereich von 5,5 und 6 V. Für die Endkonzentration von 400 g/l konnte damit ein immer noch sehr niedriger spezifischer Elektroenergieverbrauch von ca. 1,8 kWh/kg erreicht werden.

### 50 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder ihren Salzen durch Elektrolyse wässriger Lösungen von Schwefelsäure und/oder Metallsulfaten an diamantbeschichteten Elektroden ohne Zusatz von Promotoren,  
55 **dadurch gekennzeichnet, dass** bipolare Siliziumelektroden eingesetzt werden, die einseitig mit dotiertem Diamant beschichtet sind und deren unbeschichtete Siliziumrückseite als Kathode dient.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse in ungeteilten Elektrolysezellen durch-

geführt wird.

- 5
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse in Elektrolysezellen durchgeführt wird, welche durch Ionenaustauschermembranen oder porösen Diaphragmen geteilt sind.
- 10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine diamantbeschichtete Anode aus einem Ventilmaterial, z.B. Niob, ausgestattet mit einer Stromzuführung, als Randanode eingesetzt wird.
- 15
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** für die mit einer Stromzuführung ausgestattete Randkathode Edelstahl, Hastelloy, Platin, imprägnierter Graphit oder einseitig metallisiertes Silizium eingesetzt wird.
- 20
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** innerhalb einer Elektrolysezelle mehrere aus bipolaren Elektroden und Randelektroden mit Stromzuführung versehene Elektrodenstapel elektrisch parallel geschaltet sind.
7. Bipolare ungeteilte oder geteilte Elektrolysezellen, ausgestattet mit einseitig diamantbeschichteten bipolaren Elektroden zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

### Claims

- 25
1. Process for producing peroxodisulphuric acid and/or its salts by electrolysis of aqueous solutions of sulphuric acid and/or metal sulphates at diamond-coated electrodes without addition of promoters, **characterized in that** bipolar silicon electrodes are used which are coated on one side with doped diamond and whose uncoated silicon rear side serves as a cathode.
- 30
2. Process according to claim 1, **characterized in that** the electrolysis is carried out in undivided electrolytic cells.
- 35
3. Process according to claim 1, **characterized in that** the electrolysis is carried out in electrolytic cells which are divided by ion-exchange membranes or porous diaphragms.
- 40
4. Process according to one of the claims 1 to 3, **characterized in that** a diamond-coated anode composed of a valve metal e.g. niobium and provided with a power supply is used as an edge anode.
- 45
5. Process according to one of the claims 1 to 4, **characterized in that** stainless steel, Hastelloy, platinum, impregnated graphite or silicon which has been metallized on one side is used for the edge cathode provided with a power supply.
6. Process according to one of the claims 1 to 5, **characterized in that** a plurality of electrode stacks comprising bipolar electrodes and edge electrodes provided with a power supply are connected electrically in parallel within an electrolytic cell.
7. A bipolar undivided or divided electrolytic cell equipped with bipolar electrodes coated with diamond on one side for use in a process according to one of the claims 1 to 6.

### Revendications

- 50
1. Procédé de préparation d'acide peroxodisulfurique et/ou de ses sels par électrolyse de solutions aqueuses d'acide sulfurique et/ou de sulfates métalliques sur des électrodes revêtues de diamant sans addition de promoteurs, **caractérisé en ce que** l'on utilise des électrodes de silicium bipolaires qui sont revêtues sur une face de diamant dopé et dont la face arrière de silicium non revêtue sert de cathode.
- 55
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'électrolyse s'effectue dans des cellules d'électrolyse non séparées.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'électrolyse s'effectue dans des cellules d'électrolyse qui sont séparées par des membranes échangeuses d'ions ou par des diaphragmes poreux.

## EP 1 753 894 B1

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on utilise comme anode latérale une anode constituée d'un métal valve, par exemple de niobium, revêtue de diamant, équipée d'une arrivée de courant.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, pour la cathode latérale équipée d'une arrivée de courant, on utilise de l'acier inoxydable, du Hastelloy, du platine, du graphite imprégné ou du silicium métallisé sur un côté.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que**, à l'intérieur d'une cellule d'électrolyse, plusieurs empilements d'électrodes bipolaires et d'électrodes latérales munis d'une arrivée de courant, sont montés électriquement en parallèle.
7. Cellules d'électrolyse bipolaires non séparées ou séparées, équipées d'électrodes bipolaires revêtues de diamant sur une face, destinées à une utilisation dans un procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

## EP 1 753 894 B1

### IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19948184 [0002]
- DE 10019683 [0002]
- EP 1229149 A [0005]
- FR 2790268 B1 [0006]
- DE 20005681 [0007]
- EP 1254972 A [0008]
- DE G20005681 [0017] [0024]