



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 62865

C Patentti myönnetty 10 03 1983
(45) Patent meddelat

(51) Kv.it.³/Int.Cl.³ C 25 B 1/46

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	790722
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	02.03.79
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	02.03.79
(41) Tulit julkaistua — Blivit offentlig	03.09.79
(44) Nähtävöityminen ja kuul.julkaisu pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.11.82
(32)(33)(31) Pyydetty suojaus — Begärd prioritet	02.03.78

Ruotsi-Sverige(SE) 7802414-8

- (71) AB Olle Lindström, Lorensviksv 14, 18363 Täby, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Lars Olof Olle Birger Lindström, Täby, Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Oy Borenius & Co Ab
(54) Elektrolyysiksenno suolaliuosten elektrolysoimista varten -
Elektrolyscell för elektrolys av saltlösningar

Keksintö koskee ilmaelektrodien uutta rakennetta, joita käytetään suolaliuosten elektrolyysiä varten elektrolyysiksennoissa sähkövirran kulutuksen pienentämiseksi. Alkalinen katolyitti, joka muodostuu ilmaelektrodin luona, tunkeutuu ilmaelektrodiin, joka on yhdistetty kammioon, missä on myös välineet ilmaelektrodin saattamiseksi kosketukseen ilman kanssa. Tämä rakenne on käyttökelpoinen myös jo olemassa olevien elektrolyysiksennojen, etenkin diafragmalla tai membraanilla varustettujen kloori/alkalisennojen muuntamisessa.

Energiakustannukset ovat tärkeä kohta elektrolyyttisesti valmistettujen kloorin ja alkalien kustannuksia laskettaessa. Sähköenergian lisääntyvät kustannukset tekevät tämän kohdan entistä tärkeämmäksi. Kloori-alkali-alalla tapahtuvalla teknisellä kehitystyöllä on tästä syystä tavoitteena vähentää elektrolyysin energiakustannuksia. Eräs mahdollisuus kennojännitteen pienentämiseksi on ottaa käyttöön ilmakatodit, jotka eliminoivat energiaa kuluttavaa vedyn muodostusta katodipuikoissa. Tavanomaisissa elektrolysoimislaitteissa muodostuvalla vedyllä harvoin on merkityksellistä käyttöä kloori-alkalilaitoksissa. Ilmakatodien käyttö pienentää kennojännitettä 0,5...1 voltia riippuen virran tiheydestä, lämpötilasta ja ilmaelektrodien aktiivisuudesta. Tällä kennojännitteen pienentämisellä tulee ilmeisesti olemaan erittäin huomattava taloudellinen merkitys kloori-alkaliprosesseissa.

Keksijät ovat tästä syystä kiinnostuneet tästä kysymyksestä ja kirjallisuudessa löytyy useita kloori-alkalikennojen rakenteita, joissa on ilmakatodit, kuten esim. US-patentti 3.262.868.

Eräs toinen vielä radikaalimpi mahdollisuus on ottaa käyttöön kaksitoiminen vetyelektrodi samanaikaisesti kloorin ja alkalin tuotannon sovittamiseksi markkinakysyntää vastaavaksi, jolloin saadaan mahdollisimman pieni sähkö-energian hävikki kloorin tai alkalin kullekin erityiselle markkinamuodolle, ks. US-patentti 3.864.236.

Erittäin edullinen ilmakatodien rakenne, joka on melko käyttökelpoinen kaksinapaisissa kloori-alkalikennoissa, on esitetty saksalaisessa hakemuskäytössä 2627142. 1-41.

Klooria ja alkalia tuotetaan suuressa määrin kaikissa teollistuneissa maissa ja näihin kloori-alkalilaitoksiin on investoitu hyvin suuria pääomia. Näiden laitosten kestoikä on myös melko pitkä. Ei ole mitenkään epätavallista, että nämä laitokset kestävät 20...30 vuotta ja jopa kauemmin. Kuitenkin on välttämätöntä uudistaa kennot usein toistuvien aikavälein, vaihtaa anodit, sovittaa uudet diafragmat jne. On ollut mahdollista myös kehittää jo olemassa olevia kennoja parempaan hyötysuhteeseen, s.o. ottamalla käyttöön nk. mitoiltaan vakaat anodit grafiittianodien sijasta elohopeakennoissa samoin kuin diafragma-kennoissa. Näitä erilaisia kennotyyppejä on kuvannut esim. Kirk-Othmer julkaisussa "Encyclopedia of Chemical Technology", toinen painos, nide 1, ss. 668...707; J.S. Sconce julkaisussa "Chlorine" ACS nomogramma no 154, 1962, ja näitä on kuvattu myös esim. US-patenteissa 3.124.520 ja 3.262.868 sekä muissa julkaisuissa ja patenteissa. Sopivaa ajan tasalla olevaa tietoa on myös julkaisussa "Proceedings", jonka on laatinut Chlorine Bicentennial Symposium, ECS, 1974 ja Hardien julkaisemassa "Electrolytic Manufacture of Chemicals from Salt", Chlorine Institute 1975.

Tähän saakka tehty työ ilmaelektrodien kehittämiseksi ja ottamiseksi käyttöön kloori-alkalikennoissa, on keskittynyt täysin uuden elektrolyysikennon kehittämiseen, esim. käyttämällä kaksinapaisia elektrodirakenteita. Paljon olisi kuitenkin voitettavissa esittämällä rakenne, jonka ansiosta voitaisiin ottaa käyttöön ilma-

katodit jo olemassa olevissa diafragma- tai membraanikennoissa, joissa on yksinapaiset elektrodit. Tällaisia elektrodeja voitaisiin sitten käyttää olemassa olevissa elektrolyysilaitoksissa ja siten välittömästi saada aikaan erittäin tärkeä yleismaailmallinen sähköenergian säästö. Kloori-alkaliprosessin käyttökustannukset pienenisivät siis huomattavasti tällaisella muutoksella. On oikeutettua sanoa, että tällainen uudistus olisi vieläkin tärkeämpi kuin aikaisempi mitoiltaan vakaiden anodien käyttöönotto.

Tämän keksinnön eräänä tavoitteena on siksi tehdä mahdolliseksi muuttaa jo olemassa olevia kloori-alkalikennoja, joissa on diafragma tai membraani sekä yksinapaiset elektrodit, ilmaelektrodeille sopiviksi.

Eräänä toisena tavoitteena on vähentää elektrolyysin sähköenergian kulutusta huomattavasti siten, että myös jo olemassa olevat laitokset voidaan muuntaa ilmaelektrodeille sopiviksi.

Kolmantena tavoitteena on muodostaa rakenne, joka mahdollistaa ilmaelektrodien yksinkertaisen kunnostamisen samanaikaisesti mitoiltaan vakaiden anodien, membraanien tai diafragmojen vaihdon yhteydessä.

Neljäntenä tavoitteena on vähentää kloridipitoisuutta alkalihydroksidiliuoksessa.

Viidentenä tavoitteena on lisätä tuoteluoksen väkevyyttä etenkin diafragmakennoissa.

Muut tavoitteet selviävät selityksestä.

Keksinnön mukaisten, elektrolyysissä käytettävien ilmaelektrodien eräänä tunnusmerkkinä on se, että ne muodostavat tilan, joka erotetaan ympäröivästä ulkopuolisesta anolyytistä, minkä tilan pinnat on peitetty erottimella, joka on tehty asbestidiafragmasta tai kationeja läpäisevästä materiaalista; että elektrokatalyyttisesti aktiivinen materiaali, joka on vähintään osittain hydrofobinen, sijoitetaan sinne, jolloin erotin ja elektrokatalyyttisesti aktiivinen materiaali tuetaan mekaanisesti sähköä johtavalla kannatusrakenteella, joka on varustettu välineillä ilman syöttämiseksi mainittuun tilaan ja poistamiseksi tästä tilasta; välineillä

alkalihydroksidiliuoksen poistamiseksi, joka on muodostunut hapen vaikuttaessa elektrolyyttiin, joka siirtyy mainittuun tilaan ympäröivästä ulkopuolisesta tilasta erottimen läpi; ja välineillä ilman ja alkalihydroksidiliuoksen saattamiseksi kosketukseen materiaalin elektrolyttisesti aktiivisen sivun kanssa, mikä on mainitun tilan sisempään osaan päin.

On heti huomattava, että yllä kuvattu ilmaelektrodin periaate eroaa erittäin tärkeältä osalta kloori-alkalikennojen tekniikan tason ilmaelektrodeista, koska elektrolyytti saatetaan kosketukseen myös ilmaelektrodin takasivun kanssa (etusivu tarkoittaa tässä sitä sivua elektrodista, joka on vastakkaiseen elektrodiin päin, tässä tapauksessa kloorianodi, takasivu on elektrodin toinen sivu). Tavanmukaisilla ilmaelektrodeilla ei normaalin käytön aikana ole elektrolyytti kosketuksessa elektrodin takasivuun, ks. esim. US-patentti 3.864.236 ja 3.262.868.

Tämä uusi rakenneperiaate antaa joukon käytännöllisiä ja prosessiteknisia etuja. Eräs tällainen käytännöllinen etu on tietenkin se, että keksinnön mukainen ilmaelektrodi mahdollistaa toimivan ilmaelektrodeilla varustetun kloori-alkalikennon. Nämä käytännölliset edut ilmenevät seuraavasta kuvauksesta. On kuitenkin myös havaittu, että keksintö tuottaa useita hyvin yllättäviä prosessiteknisia etuja verrattuna tavanomaisiin ilmaelektrodeihin, joissa katolyytti on sijoitettu ilmaelektrodin etusivulle eikä sen takasivulle, kuten keksinnössä on tehty. Näin on mahdollista tuottaa väkevämpi diafragmakennojen alkalihydroksidiliuos, mikä vähentää höyryn tarvetta väkevöimisvaiheessa. Eräs toinen hyvin tärkeä etu on se, että kloridipitoisuus on alhaisempi, mikä on erittäin tärkeää diafragmakennoissa.

Erittäin alhainen energian kulutus, korkea alkalipitoisuus ja alhainen kloridipitoisuus ovat kloorialkalielektrolyysin erittäin tärkeitä taloudellisia tekijöitä. Tässä keksinnössä on yhdessä useiden muiden kloori-alkalialueen keksintöjen kanssa, kuten mitoiltaan vakaat anodit, mitoiltaan vakaat diafragmat ja tehokkaat membraanit, rakenteellinen yksinkertaisuus yhdistettynä erittäin korkeaan tekniseen tehokkuuteen. Keksintö toteuttaa joka suhteessa yllä esitetyt tavoitteet. Keksintö selitetään seuraavassa muutaman esimerkin avulla. Ilmaelektrodi voidaan saattaa käytäntöön kolmea tietä:

- 1) lisäämällä se jo olemassa oleviin diafragma- ja membraanikennoihin, jolloin tarpeellinen rakenteen muutos on vähäinen,
- 2) kennon katodia tukevien osien radikaali muutos, mukaanlukien katodi-elementin muutos olemassa olevissa diafragma- ja membraanikennoissa,
- 3) koko elektrolysoimislaitteen täysin uusi rakenne niin, että saadaan keksinnön optimoitu suoritusmuoto.

Keksintö selitetään oheisten piirustusten avulla.

Kuvio 1 esittää kaaviomaisesti, miten keksinnön mukaisilla ilmaelektrodeilla varustetun kloori-alkalikennon toiminnalliset osat on järjestetty.

Kuvio 2 esittää samalla tavoin samanlaisen, tavanomaisella ilmaelektrodilla varustetun kennon vastaavan kennon seinämän osan.

Kuvio 3 esittää keksinnön mukaisilla ilmaelektrodeilla varustetun kaksinapaisen elektrolyyttikennon toimintarakenteen.

Kuvio 4 esittää, miten tavanomainen katodi, jossa kehittyy vetyä, voidaan muuttaa toimimaan keksinnön mukaisena ilmaelektrodina käytettäväksi kloori-alkalikennoissa, esim. sen tyyppisessä, jonka on kehittänyt Hooker Chemicals, muiden muutosten ollessa vähäisiä.

Kuvio 5 esittää erityisen suoritusmuodon, jossa huokoinen elektrolyyttiä kantava kappale on sijoitettu ilmaelektrodin sisäosaan.

Kuvio 6 esittää toisen erityisen suoritusmuodon, jossa ilmaelektrodia käytetään membraanikennoissa, jolloin elektrodi jaetaan ilmalle tai elektrolyyttille tarkoitettuihin osiin.

Tilan säästämiseksi selitys kohdistuu pääasiassa rakenteellisen ilmaelektrodin muotoon. Kloori-alkaliteknologiassa tekniikan tasoa on kuvattu paljon yllä mainitussa lähdekirjallisuudessa. Nykyisiä diafragma- ja membraanikennojen rakenteita on kuvattu julkaisuissa, joita ovat toimittaneet alan johtavat yhtiöt, Hooker Chemicals ja Diamond Shamrock. Yksityiskohtaisen uudenaikaisen

kloorialkalilaitoksen juoksukaavion on julkaissut Diacell AB, Gävle, Ruotsi, 1977. Ammattimies voi vaikeuksitta ottaa käyttöön ja käyttää keksinnön mukaisia elektrodeja kloori-alkalielektrolyysissä.

Kuitenkin tulee huomata, että muutos vedyn kehityksestä hapen reduktioon aiheuttaa muutamia yksinkertaisia muutoksia, jotka ammattimies voi helposti suorittaa. Vetykaasuvirran lämpösisältö otetaan usein talteen alkalihydroksidiliuoksen evaporaatiota varten. Katoditiloista poistuvan lämpimän ilmahöyryn lämpösisältö voidaan käyttää samalla tavalla hyväksi. Toisinaan vetyä käytetään polttoaineena höyrykattiloissa, joissa tuotetaan prosessihöyryä. Näiden höyrygeneraattoreiden tulee tietenkin toimia eri polttoaineella tulevaisuudessa. Putkijohdot, joita on asennettu jo olemassa oleviin vetyjärjestelmää varten oleviin laitoksiin, voidaan pitää käytössä ilmajärjestelmää varten, sen jälkeen kun on suoritettu muutos vetykehityksestä happireduktioon.

Ilman, hapella rikastetun ilman tai hapen tarve happireduktiossa riippuu tietenkin käytettävän kaasun happipitoisuudesta. Mikäli käytetään puhdasta happea, määrä nousee puoleen aikaisemmasta vetyvirrasta tilavuuteen nähden, kun otetaan huomioon reaktion stökiometrisyys. Hapessa olevat inertit komponentit voidaan tässä tapauksessa poistaa jaksottaisesti, jotta näiden inerttien komponenttien, kuten argon ja typpi, pitoisuus ei lisääntyisi katoditilassa. Ilmalla työskennellessä saattaa usein olla sopivaa käyttää ylimäärää kaksinkertaisen hapen tarpeen mukaisesti, jolloin ilman määrä nousee noin nelinkertaiseen, mikä vastaa poistuvan vetykaasun virtaa tilavuuteen nähden. Tässä tapauksessa noin puolet syötetystä hapesta käytetään elektrodireaktiossa, kun taas jäljelle jäävä happi poistuu ulosmenevän ilman mukana. Toisinaan saattaa olla edullista esilämmittää ja kostuttaa ilmavarastoa. Toisinaan saattaa myös olla hyödyllistä jäähdyttää ja kuivata katoditilan viileän ja kylmän ilman varastoa. Toisinaan saattaa myös olla edullista kierrättää ilma takaisin katoditiloihin, sen jälkeen kun se on rikastettu tuoreella ilmalla, hapella rikastetulla ilmalla tai hapella. Tällainen kierätys saattaa olla myös edullista, jotta alkalihydroksidiliuoksen hiilidioksidin otto vähenisi. Kaikki nämä kysymykset on nähtävä optimoinnin käytännöllisinä kysymyksinä, minkä ammattimies voi helposti päätellä tapaus tapaukselta riippuen kyseessä olevista toimintaedellytyksistä, halutusta tuotteen laadusta jne.

Ilman hiilidioksidipitoisuus on luku sinänsä. Hiilidioksidi imeytyy alkalihydroksidiliuokseen, mikä aiheuttaa lisääntyvän karbonaattipitoisuuden elektrolyytissä. Tietyissä käyttötapauksissa on toivottavaa minimoida karbonaattipitoisuutta ja tällöin on välttämätöntä ensin poistaa ilman hiilidioksidi erityisellä esipuhdistimella, jolloin ilma esipuhdistetaan mieluiten alkalihydroksidiliuoksella, mistä sitten poistetaan hiili tunnetulla tavalla esim. elektrodialyysin tai kalkilla tapahtuvalla kaustisoimisella.

Ilman hankintajärjestelmä ei tuota ongelmia ammattimiehelle, kuten yllä olevasta ilmenee.

Muutos vetykehityksestä happireduktioon jo olemassa olevassa laitoksessa vaatii erityismenettelyä, mikä on ratkaistava tapaus tapaukselta riippuen kennomuutoksen laajuudesta. Usein halutaan, että muutos suoritetaan vaihe vaiheelta häiritsemättä tuotantoa ja lisäksi on toivottavaa käyttää laitteita, joita käytetään kennon huollossa. Silloin on hyödyllistä käyttää hyväksi siirrettäviä aggregaatteja yksilöllisessä ilman syötössä kennoyksikköön. Sen jälkeen, kun kenno on muodostettu uudelleen, se asetetaan takaisin paikoilleen kennoholviin ja liitetään järjestelmään lukuunottamatta poistuvan vedyn putkea. Ilmavarasto yhdistetään sitten, minkä jälkeen kenno jatkaa hapen reduktiota häiritsemättä mitenkään järjestelmän toimintaa. Tällä tavalla voidaan onnistuneesti muuttaa määrätty määrä kennoja ja liittää ne sitten yhdessä yhteiseen ilmajärjestelmään. Kun riittävä joukko kennoja on muutettu, yhteinen vetyjärjestelmä voidaan irroittaa. Tietenkin voidaan toimia myös muulla tavalla, esim. pysäyttää tuotanto kokonaan muutoksen ajaksi tai liittää muutetut kennot uuteen yhteiseen ilmajärjestelmään jo alusta lähtien. Ilmakatodeilla varustettujen kloorikennojen paljon alhaisempi kennojännite vaatii myös joko sähkönsä hankintajärjestelmän muutosta tai kennoholvin laajennusta, jotta käytettävissä olevaa järjestelmän jännitettä voidaan käyttää täysin hyväksi. Tällä tavoin parannettu toiminnan taloudellisuus voidaan yhdistää kapasiteetin lisäykseen.

Kloori-alkalikennoissa olevat aktiiviset materiaalit ovat eliniältään rajoitettuja ja sen vuoksi on välttämätöntä poistaa kenno aika ajoin uudistusta tai esim. diafragman vaihtoa varten. Ilmaelektrodissa oleva elektrokatalyyttisesti aktiivinen aine on myös eliniältään rajoitettu. Sen vuoksi on käytännöllistä valita materiaali ja toimintaedellytykset siten, että elektrokatalyyttisesti

aktiivin aineen vaihdos tai uudelleen aktivointi voi tapahtua samoin aikavälein kuin muut huoltotoiminnot. Tietenkin on erittäin edullista regeneroida elektrokatalyyttisesti aktiivinen materiaali samanaikaisesti diafragman tai membraanin uusimisen tai vaihdon yhteydessä. On tietysti myös erittäin tärkeää, että elektrokatalyyttisesti aktiivinen materiaali voidaan regeneroida tai vaihtaa helposti. Myös on erittäin käytännöllistä käyttää tätä materiaalia tukirakenteessa suihkuttamalla, maalaamalla, kastamalla, ionoforeettisena saostuksena tai muulla tavoin käyttämättä mekaanisia toimintoja.

Materiaaleja, joita käytetään keksinnön mukaisissa ilmaelektrodeissa, käytetään nykyisin kloori-alkalitekniikassa, polttokennotekniikassa, metallisissa ilmapattereissa jne. Erotinmateriaaleina voidaan käyttää diafragmoja tai membraaneja, joita nykyisin käytetään kloori-alkalikennoissa. Erilaisia diafragmoja on kuvattu US-patenteissa 3.694.281; 3.723.264 ja muissa. Myös muita kloori-alkalikennojen diafragmoja tai membraaneja voidaan käyttää.

Kirjoituksia, jotka liittyvät nk. Nafion[®]-membraaneihin, löytyy esimerkiksi julkaisusta "Proceedings", jonka on toimittanut Electrochemical Society's meeting, Georgia, lokakuu 9...14, 1977, ss. 1135...1150.

Elektrokatalyyttisesti aktiivinen materiaali sisältää katalyyttejä tunnettua hapen reduktiota varten, mikä tapahtuu aktiivihilellä, hopeamäksellä, metallioksidoilla, jotka sisältävät nikkeliä ja kobolttia, nk. perovskiitti- ja spinellirakenteilla ja tietenkin jalometallikatalyyteillä. Nämä katalyytit, jotka sisältävät johtavia lisäaineita hiilen, grafiitin, nikkelijauheen ja rakennetta stabiloivien lisäaineiden, kuten karbidin, nitridin jne muodossa, on sidottu yhteen huokoiseksi millimetrin vahvuiseksi rakenteeksi parhaiten Teflonin[®]-sintratuilla hiukkasilla. Tämä antaa samalla halutun hydrofobisen ominaisuuden ilman kosketuksen parantamista varten. Nämä tekniikan kehitykset on saatu aikaan ennen kaikkea sillä edistyksellä, mikä on tehty polttokennoalueella. Tässä viitataan ruotsalaiseen kuulutusjulkaisuihin 300.246; 329.385; 369.006; 349.130; 333.783; 371.913; 5742/72, sekä julkaisuihin Power Sources Symposium No 6 ja 7, Siemens Berichte 5, 1976, ss. 266...271.

Mekaanisesti tuettu rakenne voidaan kaikilta tärkeiltä osiltaan suunnitella mallien

mukaan, jotka on kehitetty katodipuikoille, ks. esim. US-patentti 2.987.463. Tukirakenne voidaan valmistaa nikkelillä päällystetystä hiiliteräksestä tai muista materiaalien yhdistelmistä, jotka ovat alkalia kestäviä kyseessä olevaa hapen reduktiota varten olevalla elektrodipotentiaalilla. Jos diafragma valmistetaan tunnetulla tavalla kastamalla rakenne asbestikuituseokseen, minkä jälkeen ilmaelektrodin sisus laitetaan tyhjööön, rakenteen tulee olla tietenkin varustettu sisäisellä tuella ulkoapäin tulevan paineen vastaanottamiseksi. Nämä sisätuet on suunniteltu edullisesti siten, että ne samanaikaisesti toimivat välilevyinä varastoidun ilman saattamiseksi kosketukseen elektrokatalyyttisesti aktiivisen materiaalin kanssa, joka on sijoitettu sisemmän tilan seinämille.

Tämän tunnettujen tekniikan kehitysmuotojen selostuksen jälkeen, joita kehitysmuotoja voidaan käyttää sovellettaessa keksintöä, selitetään seuraavassa rakenteellinen ilmaelektrodin muoto. Tässä rajoitutaan puhtaasti mekaaniseen rakenteeseen ja luotetaan yllä kuvattuihin suosituksiin.

Kuvio 1 esittää täysin kaaviomaisesti keksinnön mukaisella ilmaelektrodilla varustetun kloori-alkalikennon toiminnallista rakennetta. Yksinkertaisuuden vuoksi on esitetty vain yksi yksittäinen kennoelementti, jossa on nk. mitoiltaan vakaa kloorianodi 1, jota ympäröi anolyyttitila 2 ja ilmakatodi sekä sen sisätila 3. Kennoalustan levy 4 kantaa anodia. Katodit on sijoitettu kennon seinämän-osaan 5 sekä välineet 6 alkalihydroksidiliuoksen poistamiseksi sekä välineet 7 ja 8 prosessi-ilman syöttämiseksi ja poistamiseksi. Kennon kansi 9 sisältää putken poistettavaa klooria 10 varten ja liitoksen alkalikloridiliuoksen 11 syöttämiseksi. Sähköenergian syöttö tapahtuu liitinten 12 ja 13 kautta. Anodi on eristetty kennoalustan levystä eristeellä 14 ja kennoalustan levy on tietenkin sähköisesti eristetty kennon seinämän osasta 5 eristystiivisteellä 15.

Kuten ammattimies voi helposti todeta, kuvio 1 esittää periaatteessa täysin tavanomaista kloori-alkalikennoa, poikkeuksena uusi elektrodi. (Piirustus on kuitenkin tavallaan rakenteellisesti harhaanjohtava, koska ilmaelektrodi on samalla esitetty leikkauksena pinnalta, joka on anodin edessä ja leikkauksena kennoseinämän osan läpi.) Todellisuudessa ilmaelektrodi näyttää ulkoapäin hyvin paljon samalta kuin katodiputki tavanomaisessa kloori-alkalikennoissa. Ilmaelektrodi käsittää erotinmateriaalin 17, mikä voi olla asbestidiafragma.

tai Nafion-membraani, elektrokatalyyttisesti aktiivinen materiaali 18 voi olla Teflon-sidoksinen huokoinen Raney-hopeakatalyytti tai aktiivinen hiilikatalyytti, rei'itetty tai huokoinen tukirakenne 19 rajoittaa ilmaelektrodin sisempää tilaa 3. Tukirakenne 19 on varustettu aukoilla 21 ja se on parhaiten päällystetty Teflonilla niin, että koko tukirakenne on elektrolyyttiä torjuva, mikä helpottaa ilmakuplien tarttumista ja aikaansaa paremman kosketuksen ilman ja elektrokatalyyttisesti aktiivin materiaalin 18 välillä. Lisäksi on edullista käyttää erikoista tukimateriaalia 22 elektrokatalyyttisesti aktiiviselle aineelle. Tämä tukimateriaali voi olla nikkelilangasta valmistettu verkko, joka sijoitetaan tukirakenteelle, huokoista grafiittia tai hiilipaperia jne. Tukimateriaalia voidaan myös käyttää tukirakenteen sisäisivulla.

Kuvio 2 esittää tavanomaista ilmaelektrodia samantyyppisessä kennossa. Kuvaa tarkasteltaessa ilmenee, että tässä on erityinen katolyttitila 23 erottimen 17 ja ilmaelektrodin 16 välillä ja erityinen kaasutila ilmalle 24. Tämä ilmaelektrodi on siten toiminnallisesti rakennettu samalla tavalla kuin elektrolysoimislaitteiden kaasudiffuusioelektrodit US-patentissa 3.864.236.

Kuvion 1 mukaisen kennon toiminnassa ilma syötetään putken 7 kautta ja se saatetaan kosketukseen aktiivin elektrodimateriaalin kanssa, joka on aukkojen 21 kautta viety tukirakenteeseen 19. Sisempi tila on täytetty enemmän tai vähemmän jatkuvalla ilmafaasilla ja enemmän tai vähemmän jatkuvalla elektrolyyttifaasilla, jolloin jako ilman ja elektrolyytin välillä riippuu sisemmän tilan konstruktiivisesta rakenteesta, hydrofobisuudesta, välilevyistä, tukirakenteesta jne.

Kuvio 3 esittää, miten keksintöä käytetään kaksinapaisissa kennoissa. Tämä kuvio on myös pelkkä periaatteellinen kaavio, joka näyttää perustoiminnan. Kuvio esittää palautuselementin kaksinapaisen elektrodin 25 päässä, jossa on välillä oleva eristävä runkoelementti 26. Merkinnät ovat samat kuin edellisissä kuvioissa. Erotin 17 on tällöin parhaiten kationin läpipäästävä membraani kuten Nafion.

Kuvio 4 esittää, miten kuvion 1 mukainen periaatteellinen rakenne voidaan saada aikaan jo olemassa olevan kloori-alkalikennon uudelleenmuokkauksella. Yksinkertaisuuden vuoksi kuvio 4 esittää vain leikkauksen tukirakenteen läpi. Kennon

seinämän osa, jossa on sen katodiputki, on purettu tunnetulla tavalla ja asbestidiafragma on poistettu. Aluksi rakenne päällystettiin nikkelillä galvaanisesti tunnetulla tavalla. Ohutta, nikkelilangasta tehtyä verkkoa, jota ei ole esitetty kuviossa, on käytetty siten, että se peittää rei'itetyn tai huokoisen rakenteen osan. Tämä nikkelilankaverkko toimii tukena elektrokatolettisesti aktiiviselle materiaalille. Lisäksi ilmanjakolaite 27, jossa on reiät ilman hankintaa varten tasaisesti katodiputken sisemmän osan yläpuolella, on otettu käyttöön jokaisessa katodiputkessa. Tämä ilmanjakolaite on yhdistetty pääputkeen, jota ei ole esitetty, saapuvaa ilmaa varten, joka on vuorostaan liitetty yhteiseen ilmajärjestelmään. Elektrokatolettisesti aktiivinen materiaali on sitten asetettu nikkelilankaverkolle maalaamalla ohut kerros (0,1 mm) nk. Siemens-tyyppisen Raney-hopean seosta (ks. yllä). Seos, jossa on 100 g hopeaa 100 g:ssa Teflon-dispersiota (DuPont Teflon 30 N) on riittävä 1 m²:ä kohden. Nikkelilankaverkon verkkonumeron tulisi olla yli 60 (MESH). Sintraus tapahtuu 350 °C:ssa 15 minuutin ajan ilmassa.

Jotta elektrolyytin siirto olisi mahdollista, joka yleensä sijoitetaan tunnetun tekniikan mukaisissa elektrodeissa ilmasivulle, kerros rei'itetään neuloilla varustetuilla rullilla reikien aikaansaamiseksi kerrokseen. Nämä reiät, usein 0,2...1 mm läpimittaisia, voivat peittää elektrodipinnan pienehkön osan, useimmiten n. 1...10%. Sen jälkeen, kun elektrodimateriaalin rakenne on sintrattu yhteen esim. kuumentamalla 300 °C:een 20 min, asbestidiafragma varustetaan tunnetulla tavalla. On mahdollista myös sintrata elektrolyytisesti aktiivinen aine ja diafragma yhdessä ja samassa työvaiheessa.

Muutettu kennon seinämän osa voidaan nyt asentaa sen kennoalustan levyille kennoholviin sillä erolla, että liitos vetyjärjestelmään korvataan liitoksella poistettavan ilman järjestelmään ja lisäksi ilmatila on liitetty ilman hankintajärjestelmään.

Tärkeä seikka on tietenkin hydraulisen resistanssin säätäminen elektrolyytin siirtämiseksi anolyttitilasta ilmaelektrodin sisäosaan. Tässä on kokeilemalla etsittävä sopiva hydrofobisuus, huokosrakenne ja mahdollinen rei'itys aktiiviselle ilmaelektrodimateriaalille. Samanaikaisesti voidaan vähentää diafragman paksuutta ottamalla huomioon kuljetusresistanssi, jonka ilmaelektrodit tarjoavat. (On myös mahdollista tehdä diafragma- ja elektrodimateriaalit yhteen yksikköön, mikä voidaan kuvata erottimen eliminoimisella). Periaatteessa on kaksi

mahdollisuutta. Toisessa tapauksessa elektrolyytin sallitaan "tihkua" anolyyttitilasta ilmaelektrodin sisempään tilaan, jolloin se kootaan ilmaelektrodin alemmassa osassa, jolloin ilmaelektrodi täyttyy pääasiassa ilmalla. Elektrolyytin siirto katolyyttitilaan riippuu monimutkaisista sähköosmoottisista ja muista siirtoprosesseista membraanissa ja on vain vähäisessä määrin riippuvainen hydrostaattisesta painedifferentiaalista näiden kahden tilan välillä. Toisessa tapauksessa katolyyttitila on pääasiassa täytetty elektrolyytillä ja kuljetuksen käyttövoimana anolyyttitilan ja ilmaelektrodin sisätilan välillä on pääasiassa hydrostaattinen paine-ero. Tämä vaatii siten sen, että ilmaelektrodi on rei'itetty, kuten edellä on kuvattu. Edelleen saadaan hyvä kosketus ilman ja elektrokatolyttisesti aktiivin materiaalin välillä, koska ilmakuplat on kerätty tukirakenteessa oleviin aukkoihin. Ilmakuplat kuljetetaan tällöin onnistuneesti tasolta tasolle ilmaelektrodissa.

Kuvio 5 esittää erään toisen hyödyllisen suoritusmuodon, jossa on huokoinen elektrolyyttiä sisältävä rakenne 29, joka on sijoitettu ilmaelektrodin sisäosaan. Tämä elektrolyyttipitoinen rakenne voidaan valmistaa katodiputken sisällä sintraamalla alkalia kestäväällä polymeerillä, kuten polysulfonilla, pentonilla, polyfenyylioksidilla jne., jolloin avoin huokoisuus tuotetaan välikkeillä kuten natriumkloridihiukkasilla, mitkä sitten uutetaan pois. Elektrolyyttiä sisältävä rakenne sisältää myös kanavia ilman 30 lisäämiseksi tai vastaavasti ilman poistamiseksi 31 ja kanavat 32 kosketuksen aikaansaamiseksi ilman ja elektrokatolyttisesti aktiivin materiaalin kanssa. Elektrolyyttiä sisältävä rakenne sisältää lisäksi kaistaleita 33 tai muita kosketuskohtia elektrolyytin johtamiseksi elektrokatolyttisesti aktiivista aineesta elektrolyyttiä sisältävään rakenteeseen. Tämä rakenne antaa täysin kontrolloidun ilman ja elektrolyytin jakautumisen ilmaelektrodissa sekä kontrolloidun kosketuksen elektrolyytin, ilman ja elektrokatolyttisesti aktiivin aineen välillä.

Kuvio 6 esittää erään toisen erikoisen suoritusmuodon, jossa on erillinen ilmaelementti ja elektrolyyttielementit on sijoitettu elektrodin sisäosaan. Kuvio 6 esittää laitetta ylhäältä päin, jossa on pystyssä rei'itetyt elementit 34 ja 35, elektrodimateriaali 18 elementin 34 pinnalla erotinta 17 vasten. Nämä elementit on siten asetettu katodipuikkoihin, että ilma johdetaan kunkin elementin 34 pohjaa kohden.

Alkali virtaa elementtiin 35 ja täyttää tämän elementin melkein täysin. Muita kuvion 1 mukaisia välineitä ei ole piirustuksessa esitetty.

Laboratoriokokeet, joissa on periaatteessa kuvion 4 mukainen toimintamalli ja jotka on varustettu yllä kuvatulla materiaalilla, ovat osoittaneet, että elektrodi voi toimia arvolla 150 mA/cm^2 80°C :ssa, jolloin kennojännitettä vähennetään 3,25 voltista vastaavan tavanomaisen kennon 2,40 volttiin. Näiden kokeiden perusteella on suoritettu täydellinen uudelleenmuokkaus diafragmakennojen jo olemassa olevissa kloori-alkalilaitoksissa, joiden kapasiteetti on 70.000 metristä tonnia klooria vuodessa. Spesifinen energian kulutus on vähentynyt 24%, alkali-pitoisuutta voidaan lisätä 18%:iin ja kapasiteettia 33% ilman sähköjärjestelmän muutosta.

Ammattimiehen ei ole vaikeaa saada samantapaisia parannuksia aikaan muissa olemassa olevissa laitteissa keksinnön mukaisilla ilmaelektrodeilla. Lisäksi ei ole vaikeaa muokata uudestaan kennoja, joissa on keksinnön mukaiset ilma-elektrodit, jolloin toiminnalliset ja käytännölliset edut saavat lisämerkitystä.

Yllä selitetty ja esimerkein ja piirustuksin esitetty ei rajoita millään tavoin keksintöä. Sen puitteissa on muita mahdollisuuksia, joita ammattimies voi käyttää keksinnön ajatusten mukaisesti.

Patenttivaatimukset

1. Elektrolyysikenno suolaliuosten elektrolysoimista varten, jossa on positiivinen elektrodi (1) kosketuksessa anolyytin kanssa ja negatiivinen elektrodi (3) happea varten, joka koostuu ainakin osittain hydrofobisesta elektrodikerroksesta (18), joka on muodostettu elektrokatalyyttisestä aktiivisesta materiaalista, kosketuksessa alkalisen katolyytin kanssa, jolloin anolyytti ja katolyytti on erotettu erottimella (17), joka koostuu asbestidiafragmasta tai kationeja läpäisevästä materiaalista ja on reiitetyn ontton tuen (19) kannattama, joka on muotoilu katodisormeksi, joka muodostaa tilan (20), jossa on laitteet (7, 8, 34) hapen saattamiseksi kosketukseen elektrodikerroksen (18) pinnan kanssa ja laitteet katolyytin jakamiseksi ja poistamiseksi, jolloin elektrodikerros (18) on joko asennettu erottimen (17) ja tuen (19) väliin ja on tällöin edullisesti integroitu erottimeen (17), tai asennettu katodisormen sisäpuolelle, t u n n e t t u siitä, että laitteet katolyytin jakamiseksi ja poistamiseksi käsittävät laitteet (6, 29, 35), jotka on siten muotoiltu, että tilassa (20) oleva katolyytti muodostaa ainakin osittain yhtenäisen elektrolyyttifaasin kosketuksessa elektrodikerroksen (18) koko pinnan kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolyysikenno, t u n n e t t u siitä, että laitteet katolyytin jakamiseksi ja poistamiseksi käsittävät poistamislaitteet (6), jotka on siten muotoiltu että tila (20) on suurimmaksi osaksi elektrolyyttifaasin täyttämä ja että tilan pohjassa on laitteet (27) ja (28) hapen jakamiseksi elektrodikerroksen pinnan yli.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen elektrolyysikenno, t u n n e t t u siitä, että elektrodikerroksessa (18) on läpimeneviä huokosia tai reikiä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolyysikenno, t u n n e t t u siitä, että laitteet katolyytin jakamiseksi ja poistamiseksi sisältävät huokoisen elektrolyyttiä pitävän tilaan (20) sijoitetun kappaleen (29).

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen elektrolyysikenno, t u n n e t t u siittä, että reiitetyssä ontossa tuessa (19) on elektrolyyttiä hylkäävä pintakerros.

Patentkrav

1. Elektrolyscell för elektrolys av saltlösningar med en positiv elektrod (1) i kontakt med en anolyt och en negativ elektrod för syre (3) bestående av ett åtminstone delvis hydrofobt elektrodskikt (18) av ett elektrokatalytiskt aktivt material i kontakt med en alkalisk katolyt varvid anolyten och katolyten är åtskilda av en separator (17) bestående av ett asbestdiafragma eller ett katjon-permeabelt membran och uppburen av ett genombrutet ihåligt stöd (19) utformat som ett katodfinger vilket bildar ett utrymme (20) försett med anordningar (7, 8, 34) för att bringa syret i kontakt med elektrodskiktets (18) yta och anordningar för fördelning och avledning av katolyten varvid elektrodskiktet (18) antingen är anordnat mellan separatorn (17) och stödet (19), då företrädesvis integrerat med separatorn, eller också är anordnat på katodfingrets insida k ä n n e t e c k n a d därav, att anordningarna för fördelning och avledning av katolyten innefattar anordningar (6, 29, 35) som är så utformade att katolyten i utrymmet (20) bildar en åtminstone delvis sammanhängande elektrolytfas i kontakt med elektrodskiktets (18) hela yta.

2. Elektrolyscell enligt patentkravet 1 k ä n n e t e c k n a d därav, att anordningarna för fördelning och avledning av katolyten innefattar anordningar för avledning (6) som är så utformade att utrymmet (20) till största delen är uppfyllt av elektrolytfasen och att utrymmets botten är försedd med anordningar (27) och (28) för fördelning av syret över elektrodskiktets yta.

3. Elektrolyscell enligt patentkravet 1 eller 2 k ä n n e t e c k n a d därav, att genomgående porer eller hål är upptagna i elektrodskiktet (18).

4. Elektrolyscell enligt patentkravet 1 k ä n n e t e c k n a d därav, att anordningarna för fördelning och avledning av katolyten innefattar en porös elektrolythållande kropp (29) anordnad i utrymmet (20).

5. Elektrolyscell enligt något av de föregående patentkraven k ä n n e t e c k n a d därav, att det genombrutna ihåliga stödet (19) är försett med ett elektrolytavvisande ytskikt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 262 868 (204-98), 3 864 236 (C 22 d 1/02), 4 035 254 (C 25 B 1/16).

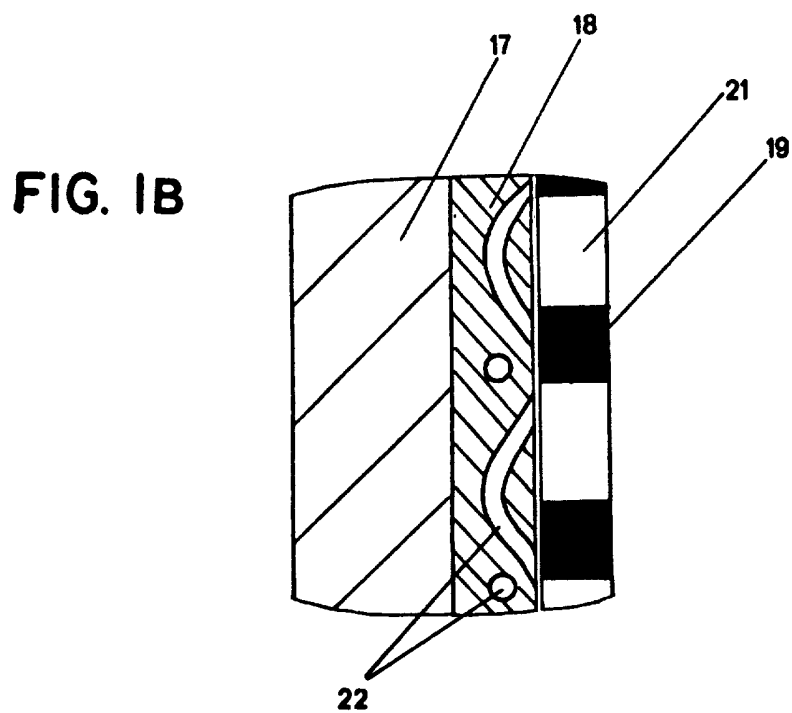
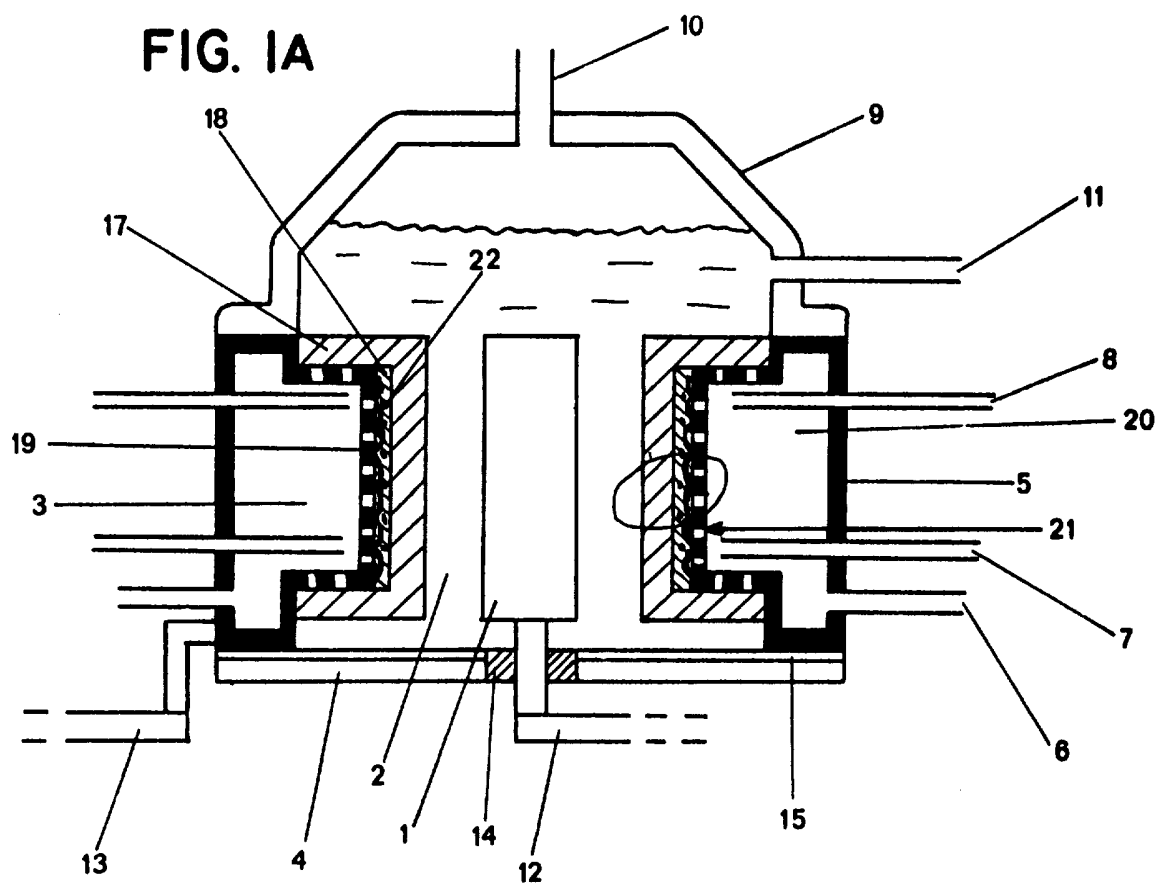


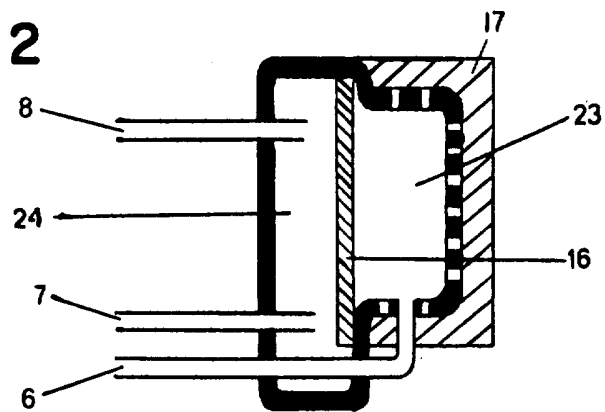
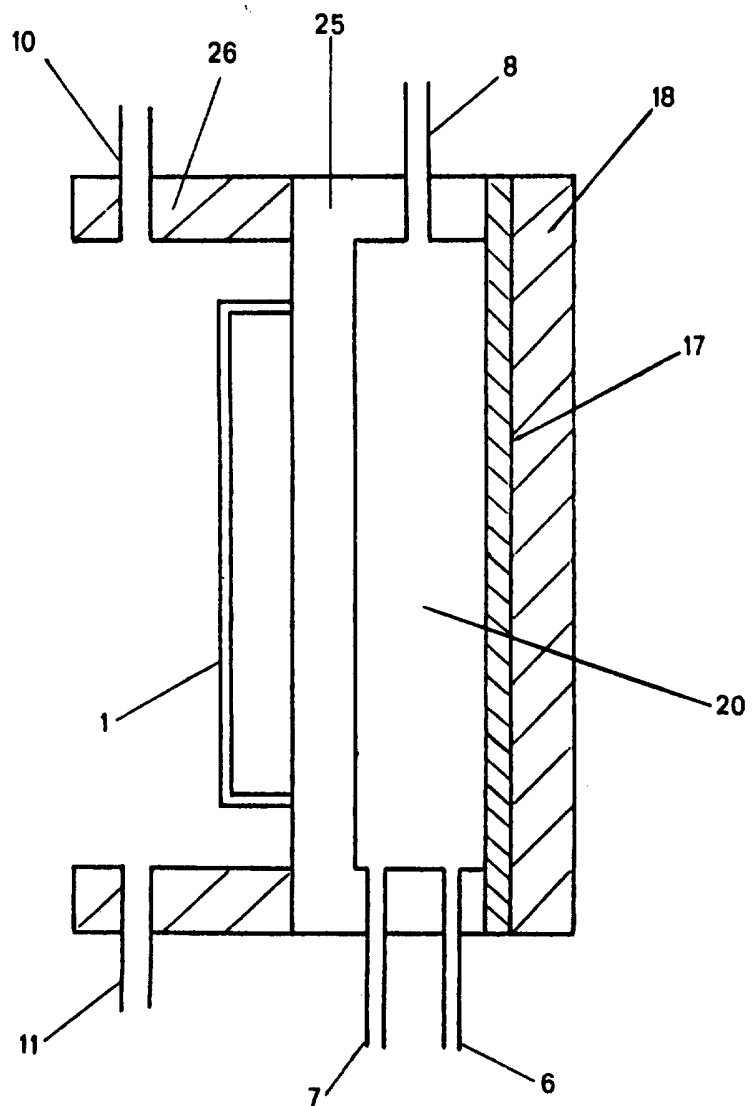
FIG. 2**FIG. 3**

FIG. 4

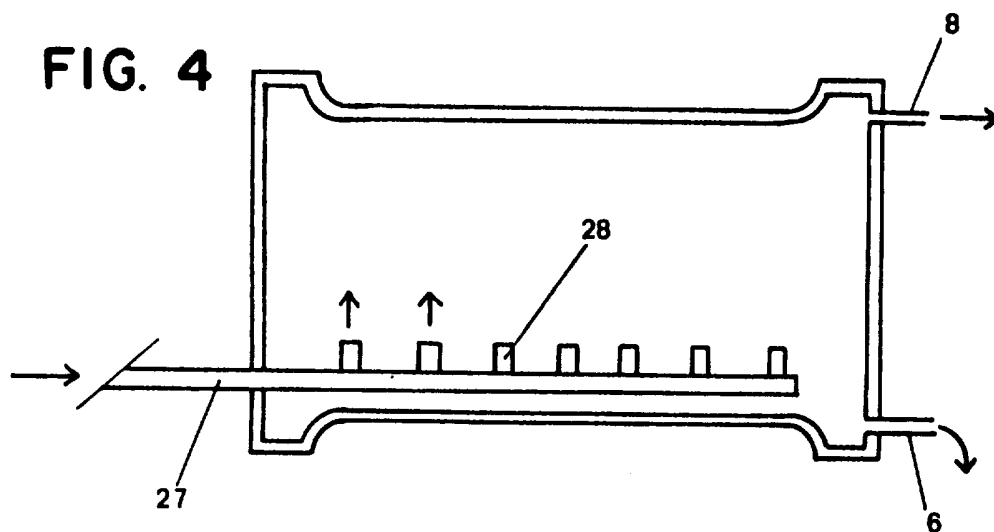


FIG. 5

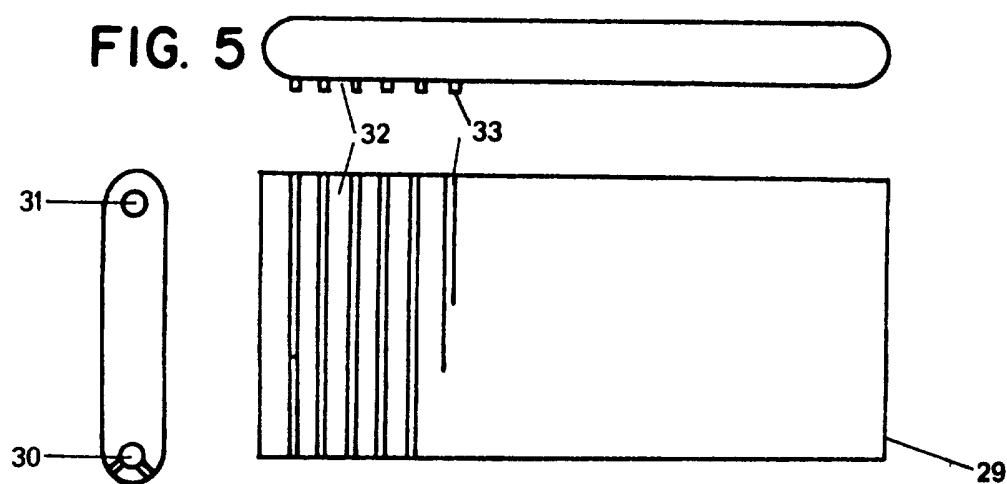


FIG. 6

