

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 935818 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **935818**

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

C25B 9/00

C25B 1/22

C25B 1/16

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.06.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.12.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.12.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **26.06.1992** **PCT/EP1992/001442**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

27.06.1991 IT 91001765

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • De Nora S.p.A., Via Bistolfi, 35 20134 Milano, Italy, ITALIA, (IT)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Traini, Carlo, Italia, ITALIA, (IT)

2 • Faita, Giuseppe, Italy, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

<

Laite ja menetelmä suolaliuosten hajottamiseksi sähkökemiallisesti vastaavaksi emäkseksi ja hapoksi. - Anordning och förfarande för att upplösa saltlösningar elektrokemikaliskt i motsvarande bas och syra.

Kloorin ja alkalien elektrolyyttinen valmistaminen on kaikkein laajimmin levinnyt menetelmä sähkökemiallisessa teollisuudessa. Tässä menetelmässä käytetään natriumkloridia, joka muunnetaan natriumhydroksidiksi ja klooriksi sähkövirran avulla.

Lisäksi tunnetaan, vaikkakaan ei yhtä yleisesti, menetelmä, joka perustuu kaliumkloridin käyttämiseen lähtöaineena. Tässä menetelmässä saadaan lopputuotteina kaliumhydroksidia ja klooria. Klooria ja natriumhydroksidia voidaan vastaavasti valmistaa myös seuraavassa yhteenvedona luonnostelluilla menetelmillä:

- suolahappo, jota on saatavissa suuria määriä orgaanisten aineiden kloorauksen sivutuotteena, elektrolysoidaan tai hapetetaan katalyyttisesti; suolahappoa voidaan lisäksi saada natriumkloridin ja rikkihapon välisestä reaktiosta, jolloin sivutuotteena muodostuu natriumsulfaattia;
- natriumkarbonaattiliuos kaustisoidaan kalkilla, minkä jälkeen sivutuotteena muodostunut kiinteä kalsiumkarbonaatti suodataan ja väkevöidään natriumhydroksidin laimea liuos, joka sisältää erilaisia kalkista ja natriumkarbonaattiliuoksesta peräisin olevia epäpuhtauksia.

Natriumkarbonaatti valmistetaan tavallisesti Solvay'n kehittämällä menetelmällä, joka perustuu natriumkloridiliuoksen muuntamiseen ammoniakin kanssa, joka kierrätetään sen jälkeen takaisin, tapahtuvan kemiallisen reaktion avulla niukkaliukoiseksi natriumbikarbonaatiksi ja hiilidioksidiksi. Sen jälkeen bikarbonaatti muunnetaan natriumkarbonaatiksi pasuttamalla. Raaka-aineisiin kuuluvat siten natriumkloridi, kalkki ja

hiilidioksidi, jotka molemmat saadaan kalsiumkarbonaatista, ja väistämättömien tappioiden korvaamiseen tarvittava ammoniakki. Natriumkarbonaatin lähteenä voidaan käyttää myöstrona- tai nakoliittimineraalimalmeja, jotka sisältävät natriumkarbonaattia ja -bikarbonaattia ja pienehköt prosenttimäärät muita yhdisteitä, kuten natriumkloridia.

On ilmeistä, että edellä olevat vaihtoehdot perustuvat monimutkaisiin prosesseihin, joihin liittyy korkeat käyttökustannukset. Näistä syistä näistä menetelmistä on vähitellen luovuttu, ja markkinat ovat suuntautuneet yhä enemmän kohti elektrolyytistä kloorialkaliprosessia, joka on luonnostaan yksinkertaisempi ja energiaystävällisempi elohopeakatodikennoihin perustuvan teknologian kehittyessä yhä enemmän diafragmakennoiksi ja nyttemmin membraanikennoiksi. Kloorialkalielektrolyysi on kuitenkin nykyään menossa alamäkeä, mikä liittyy tuotettujen natriumhydroksidi- ja kloorimäärien väliseen jäykkään stökiometriseen tasapainoon. Tämä jäykkyys yhteys ei ollut mikään ongelma, kun kloorin (PVC, klooratut liuottimet, paperiteollisuuden valkaisu, erilaiset kemialliset reaktiot) ja natriumhydroksidin (lasiteollisuus, paperiteollisuus, erilaiset kemialliset käyttötavat) markkinat olivat molemmat oleellisesti tasapainossa. Kloorimarkkinoiden jatkuva suuntaus alaspäin (PVC:n ja kloorattujen liuottimien vähentynyt käyttö, pienempi käyttö paperiteollisuudessa) yhdessä natriumhydroksidin vankan kysynnän kanssa, joka näyttää olevan kasvamassa lähitulevaisuudessa, on viimeaikoina työntänyt teollisuutta kohti vaihtoehtoisia natriumhydroksidin valmistustapoja ilman, että samanaikaisesti tuotettaisiin klooria, jota eräissä tapauksissa pidetään jopa ei-toivottuna sivutuotteena. Tämä selittää natriumkarbonaatin kaustisointiprosessin heräämisen henkiin huolimatta sen monimutkaisuudesta ja korkeista kustannuksista.

Sähkökemiallinen teollisuus on tässä ilmapiirissä valmis ehdottamaan vaihtoehtoisia, olemassa olevista prosesseista

kehittyviä menetelmiä (kts. C. L. Manatell, Industrial Electrochemistry, Mc Graw-Hill), jotka uusien materiaalin ja erittäin selektiivisten ioninvaihtomembraanien saatavuus tekee kilpailukykyisemmiksi. Kaikkein mielenkiintoisin ehdotus on natriumsulfaatin, joko kaivosperäisen tai erilaisista kemiallisista prosesseista saadun sivutuotteen, liuosten elektrolyysi. Elektrolyysi suoritetaan elektrolyysilaitteissa, jotka muodostuvat sähköparikennoista, joissa on kaksi ioninvaihtomembraanien erottamaa elektrolyyttikammiota, tai kehittyneemmässä muodossa elektrolyysilaitteissa, jotka on tehty kolme elektrolyyttikammiota sisältävistä sähköparikennoista, joissa on anioninvaihto- ja kationinvaihtokalvoja. Tämä prosessi, joka tunnetaan myös natriumsulfaatin pilkkomismenetelmänä, tuottaa natriumhydroksidia (15 - 25 %, vetyä, happea ja yksinkertaisemmassa muodossa rikkihappoa sisältävää laimeaa natriumsulfaattia tai kehittyneemmässä muodossa laimeaa natriumsulfaattia ja puhdasta rikkihappoa. Vaikkakin natriumhydroksidi on haluttu tuote, puhdas rikkihappo ja vieläkin enemmän natriumsulfaatin happoliuos aiheuttavat vakavia ongelmia. Itse asiassa, jos näitä tuotteita ei voida kierrättää takaisin tehtaan muihin laitoksiin, ne on väkevöitävä siihen liittyvin korkein kustannuksin ennen kaupallistamista melko vaikeilla markkinoilla, joille on tavallisesti tunnusomaista suuri saatavuus 96-98-prosenttisesta rikkihaposta, joka on tuotettu alhaisin kustannuksin katalyyttisissä suurissa laitoksissa. Elektrolyysilaitteen sähköparikennojen anodeilla tapahtuvaan hapen kehittymiseen liittyy lisäksi korkea kennojännite, suuntaa-antavasti 3,5 V yksinkertaisemmassa rakenteessa ja 4,5 - 5V kehittyneemmässä rakenteessa, kun kummassakin tapauksessa toimitaan 3000 amperin teholla membraanin m² kohti. Nämä korkeat jännitteet merkitsevät korkeaa energiankäyttöä (2700 - 3700 kWh/tonni natriumhydroksidia).

US-patentissa 4,636,289, K. N. Mani et al., Allied Corporation, esitetty prosessi tarjoaa yhden menetelmän mainittujen ongel-

mien ratkaisemiseksi. Tämän patentin mukaisesti natriumsuolan, mieluummin natriumsulfaatin, vesiliuos syötetään elektrolysointilaitteeseen, joka on varustettu dipolaarisilla membraaneilla (vedenhajottajalla), ja hapan ulsotulovirta, joka sisältää laimeaa natriumsulfaattia ja rikkihappoa, neutraloidaan natriumkarbonaatilla, natriumbikarbonaatilla tai näiden seoksilla. Saatu neutraali natriumsuolaliuos puhdistetaan ja kierrätetään takaisin vedenhajottajaan (epäsuora elektrolyysi). Vaikka US-patentissa 4,636,289 ei erityisesti näin ole sanottu, menetelmällä voidaan valmistaa natriumhydroksidia energiankulutusten ollessa rajoitettuja (1500 - 2000 kWh/tonni natriumhydroksidia). Tämän teknologian ongelmana on dipolaaristen membraanien heikkous, jotka ovat arkoja hapettaville aineille ja jotka edellyttävät alhaisia virtatiheyksiä (1000 amperia/m² alueella), tarvittava erittäin tehokas natriumsuolaliuoksen puhdistaminen kahdenarvoisten metallien, kuten Mg⁺⁺:n poistamiseksi, suhteellisen alhaiset happokonsentraatiot, mihin liittyy kierrätettävien liuosten suurista virtausnopeuksista johtuvat korkeammat käyttökustannukset. Parhaimmissakin käyttöolosuhteissa dipolaarisille membraaneille on lisäksi tunnusomaista melko lyhyt elinikä, suuruusluokkaa noin 1 vuosi. Nämä haitat voidaan välttää korvaamalla Mani'n et al. kuvaama vedenhajottaja hydrolysointilaitteilla, jotka muodostuvat kationinvaihtokalvojen kahdeksi elektrolyyttikammioksi jakamista sähköparikennoista ja jotka on varustettu edellä kuvatuilla happea kehittäväillä anodeilla. Kuten edellä jo mainittiin, näillä elektrolyysilaitteilla on korkeat energiankulutukset, mutta ne tarjoavat useita tärkeitä etuja. Kationinvaihtokalvoilla on itse asiassa erittäin tyydyttävä elinikä, yli 2 vuotta, tyyppillisesti 3 vuotta, ja ne voivat toimia korkeilla virtatiheyksillä, noin 3000 amperia/m². Mitä tulee kahdenarvoisten metalli-ionien, kuten Mg⁺⁺:n pitoisuuteen, edellytetyt toleranssirajat eivät ole niin tiukast kuin dipolaarisilla membraaneilla varustetuissa vedenhajottajissa. Eräät epäpuhtaudet, kuten orgaaniset aineet ja kloridit on kuitenkin pidettävä

hallinnassa, koska ne saattavat aiheuttaa happea kehittävien anodien ennenaikaisen deaktivoitumisen. Lisäksi kloridit hapettuvat klooriksi, joka sekoittuu prosessin päätuotteen, hapen kanssa, missä tapauksessa happi on ennen ilmakehään päästämistä pestävä alkalilla kloorin absorboimiseksi.

Teknisestä kirjallisuudesta, esimerkiksi H. V. Plessen et al. - Chem. Ing. Techn. 61 (1989), N. 12, sivu 935, voidaan löytää eräs tapa pienentää energiankulutusta elektrolysointilaitteissa. Näiden tietojen mukaan happea kehittävät anodit voidaan korvata vedyllä syötetyillä kaasudiffuusioanodeilla. Tällaiset kaasudiffuusioanodit käsittävät huokoisen levyn, joka sisältää siihen dispergoituna katalyyttiä, ja jotka on sopivalla tavalla tehty hydrofobisiksi huokosten sisälle immobilisoituneen nesteen pidättämiseksi, kuten on esimerkiksi kerrottu EP 0357077:ssa. Tämän laatuinen anodi on kuitenkin täysin epäluotettava, kun sen mitat nostetaan esimerkiksi arvoon 1 m² teollisten sovellutusten tarpeita vastaten ja kun se on laitettu useisiin kennoihin, kuten asianlaita on kaupallisissa elektrolysointilaitteissa. Itse asiassa niillä alueilla tapahtuu väistämättä tihkumista, joissa valmistuksesta tai väärästä käsittelystä johtuen on vikoja. Nämä vuodot estävät vedyn pääsyn katalyyttisiin kohtiin ja aiheuttavat vetykierron vaarallisen tukkeutumisen. Liuos, joka tulee kosketukseen katalyytin kanssa levyn huokosten sisällä, voi lisäksi saada aikaan deaktivoitumista, kun mukana on tiettyjä epäpuhtauksia, kuten elektrolysoitavissa liuoksissa usein havaittavia raskasmetalleja. Lisäksi, jos katalyytin kanssa kosketuksessa oleva liuos sisältää pelkistyviä komponentteja, jotka helposti reagoivat vedyn kanssa, muodostuu ei-toivottuja sivutuotteita ja prosessin teho laskee.

Nämä vedyn depolarisoimien anodien haitat vältetään US 3,124,520:ssa esitetyllä laitteistolla. Tämän patentin mukaisesti vedyn depolaroimassa anodilaitteistossa on

kationinvaihtokalvo ja huokoinen elektrokatalyyttinen levy kosketuksessa toisiaan vasten. Kalvo suojelee arkkia elektrolyytin tiiksumista vastaan ja estää levyn katalyyttipartikkeleiden ja elektrolyytissä olevien myrkyttävien epäpuhtauksien tai pelkistävien aineiden välisen kosketuksen. US-patentin 3,124,520 opetuksia on sovellettu natriumsulfaattielektrolyytiin US 4,561,945:ssa, jossa on havainnollistettu myös yksityiskohtia rakenteesta. Tarkemmin sanoen US-patentin 4,561,945 mukaisesti elektrokatalyyttinen levy saadaan sintraamalla katalyyttipartikkeleiden ja polymeeripartikkeleiden seos ja sitomalla sintrattu elektrokatalyyttinen levy membraanin pintaan lämmön ja paineen avulla. Tämän nimenomaisen tyyppinen rakenne on tarpeen, koska US 4,561,945:n mukaisessa vedyn depolarisoimassa anodilaitteistossa elektrokatalyyttisen levyn katalyyttipartikkelit ovat kosketuksessa vain vetykaasun ja membraanin kanssa, eikä membraanin tällä puolen ole läsnä lainkaan elektrolyyttiä vaan ainoastaan vastakkaisilla puolilla. Koska elektrolyytin varmistamaa johtavaa reittiä ei ole tehty, vedyn ionisoituminen voi tapahtua ainoastaan katalyyttipartikkeleiden ja membraanin välisissä suorissa kosketuskohdissa. Loput katalyyttipartikkeleiden pinnasta, joka ei ole kosketuksessa membraanin kanssa, aiheuttaa täydellisen inerttiyden. Tästä johtuen, jotta teollisuussovellutuksia varten saataisiin hyödyllinen virtatiheys, suuremman määrän yksittäisiä partikkeleita on oltava kosketuksessa membraanin kanssa useassa kohdassa. Tämä vaatimus voidaan toteuttaa tekniikan tason mukaisesti ainoastaan sitomalla membraani ja elektrokatalyyttinen levy. Nopeasti on ilmeistä, että tämä valmistusmenetelmä on erityisen kallis ja luonnostaan epäluotettava sovellettuna elektrodeihin, joilla on suuri yksikköpinta-ala, kukin välillä 1 - 2 m², joita on valmistettava suuri määrä, suuruusluokkaa useita satoja kutakin tuotantolaitosta kohti. Itse asiassa tarvitaan voimakkaita puristuslaitteita, jotka toimivat kontrolloidussa lämpötilassa ja siten on olemassa huomattavan suuri todennäköisyys, että membraaniin tulee puristamisen ja

kuumentamisen aikana reikiä tai halkeamia, jos se kuivuu liiaksi.

Esillä olevan keksinnön päätavoitteena on ratkaista aikaisempaan tekniikan tasoon vaikuttavat ongelmat tuomalla esiin elektrolysointilaitte ja siihen liittyvä elektrolyysiprosessi, joka elektrolysointilaitte käsittää vähintään yhden sähköparikennon varustettuna uudella vedyn depolarisoimalla anodilaitteistolla, joka tekee mahdolliseksi välttää elektrokatalyyttisen levyn ja membraanin välisen sitomisen. Kun tällaisia anodilaitteistoja sovelletaan suolan vesiliuosten membraanielektrolyysiin vastaavan lähtöemäksen ja -hapon valmistamiseksi, niille on ominaista, että ne eivät ole alttiita nesteen tihkumiselle, ja että ne kestävät erittäin hyvin epäpuhtauksien, kuten elektrolyyttien sisältämien raskasmetallien myrkyttävää vaikutusta ja että ne eivät pelkistä elektrolyytissä olevia pelkistyviä aineita. Tätä anodilaitteistoa voidaan syöttää vetyä sisältävillä kaasuvirroilla ja vieläkin mieluummin saman elektrolysointilaitteen katodeilla kehittyneellä vedyllä. Seurauksena oleva kennojännite on erityisen alhainen, kuten myös energiankulutuskin tuotettua emästönä kohti.

Esillä olevan keksinnön nämä ja muut edut ovat ilmeisiä esillä olevan keksinnön seuraavasta yksityiskohtaisesta kuvauksesta.

Esillä olevan keksinnön kohteena on elektrolysointilaitte, joka käsittää vähintään yhden, ioninvaihtokalvojen elektrolyyttikammioiksi jakaman sähköparikennon, jolloin kammiot on varustettu elektrolyyttiliuosten syöttämiseen tarkoitetulla piirillä ja elektrolyysituotteiden poistamiseen tarkoitetulla piirillä, ja kenno on varustettu katodilla ja vedyn depolarisoimalla anodilaitteistolla, joka muodostaa vetyä sisältävällä kaasuvirralla syötetyn vetykaasukammion. Tämä laitteisto muodostuu kolmesta osasta: kationinvaihtokalvosta, huokoisesta elektrokatalyyttisestä joustavasta levystä ja huokoisesta, jäykästä virtakollek-

torista. Sekä elektrokatalyyttisen levyn että kollektorin on oltava huokoisia, jotta vetykaasu pääsisi levyn sisällä sijaitsevien ja suorassa kosketuksessa kalvon kanssa olevien partikkeleiden luo.

Nämä kolme osaa, jotka muodostavat keksinnön mukaisen laitteiston, so. kalvo, elektrokatalyyttinen levy ja virtakollektori, puristetaan yksinkertaisesti yhteen paineen vaikutuksesta, jonka membraanin pinnalla, joka on vastapäätä elektrokatalyyttisen levyn kanssa kosketuksessa olevaa pintaa, oleva elektrolyytti ja elektrolysointilaitteen sisäinen joustava rakenne kohdistavat. Tällaiset ominaisuudet voidaan saada esimerkiksi elektrolysointilaitteen elektrolyyttikammioiden sisäpuolelle laitettulla joustavalla patjalla tai samankaltaisilla laitteilla.

Yllättäen on havaittu, että kun virtakollektori on samalla kertaa jäykkä ja riittävän paksu ja se on varustettu suurella määrällä kosketuskohtia elektrokatalyyttisen levyn kanssa, ja kun elektrokatalyyttinen levy on joustava, seurauksena oleva kennojännite, kun elektrolyysi suoritetaan teollisesti mielenkiintoisella virtatiheydellä, on huomattavan alhainen ja joka tapauksessa samanlainen kuin mitä saadaan tekniikan tason kuvaamilla sidotuilla, membraanista ja elektrokatalyyttisestä levystä muodostuvilla laitteilla. Tämä tulos on sitäkin yllättävämpää, kun otetaan huomioon, että kalvon sillä puolella, joka on kosketuksessa elektrokatalyyttisen levyn kanssa, eli vetykaasukammion puolella ei ole läsnä lainkaan elektrolyyttiä, ja sen vuoksi vedyn ionisointireaktio voi tapahtua vain elektrokatalyyttisen levyn katalyyttisten partikkeleiden pinnan niissä osissa, jotka ovat suorassa kosketuksessa kalvon kanssa.

Se etu, että vältetään kalvon ja elektrokatalyyttisen levyn sitominen, on teollisesti äärimmäisen mielenkiintoinen, koska se mahdollistaa vedyn depolarisoiman anodilaitteiston valmista-

misen yksinkertaisella, luotettavalla ja kustannustehokkaalla tavalla. Itse asiassa riittää, että valmistetaan tai ostetaan erikseen kalvo, elektrokatalyyttinen levy ja virtakollektori, jotka sen jälkeen kootaan ja pidetään paikallaan teollisessa elektrolysointilaitteessa yksinkertaisen paineen avulla, jonka kohdistaa esimerkiksi itse elektrolysointilaitteen sisäiseen rakenteeseen sisällytetty joustava elin. Ei membraaniin eikä elektrokatalyyttiseen levyyn kohdistu voimakkaita rasituksia, jotka ovat tyypillisiä paineen alla ja kuumentamalla tapahtuvalle sitomiselle. Kalvon ja elektrokatalyyttisen levyn valmistuksenaikaiset laadun rutiinikontrollit riittävät sen vuoksi takaamaan vedyn depolarisoimalle laitteistolle korkean luotettavuuden käytön aikana.

Esillä olevan keksinnön hyvänä pidetyssä suoritusmuodossa virtakollektori käsittää sähköä johtavan, litteän, karkean ja paksun ristikon, joka pitää huolen tarvittavasta jäykkyydestä ja virran ensijakamisesta, ja sähköä johtavan hienojakoisen, joustavan ristikon, joka pitää huolen suuresta määrästä kosketuspisteitä elektrokatalyyttisen levyn kanssa.

Jäljemmässä kuvauksessa nimityksellä "ristikko" tarkoitetaan mitä tahansa muotoa johtavasta, huokoisesta levystä, kuten lankaverkkoa, metalliverkkoa, rei'itettyä levyä, sintrattua levyä, levyjä, joissa on aukkoja, kuten esimerkiksi, mutta näihin kuitenkin rajoittumatta, sälekaihtimia. Hienojakoinen ristikko voidaan yksinkertaisesti puristaa karkeaa jäykkää ristikkoa vasten elektrolyytin kohdistaman paineen avulla tai elektrolysointilaitteen sisäisen joustavan rakenteen avulla kalvon ja elektrokatalyyttisen levyn päälle. Hienojakoinen ristikko voi vaihtoehtoisesti olla kiinnitetty mekaanisesti karkeaan ristikkoon, esimerkiksi pistehitsaamalla.

Kun hienojakoinen ja karkea ristikko on tehty metalliverkkolevystä, on havaittu, että optimaalisia tuloksia, ts. alhaisia

kennojännitteitä, kun elektrolysointilaitteeseen kohdistetut virtatiheydet ovat välillä 1000 - 4000 ampera/m², saadaan karkealla metalliverkkolevyllä, jonka paksuus on välillä 1 ja 3 mm ja kun vinoneliön muotoisten aukkojen lävistäjien pituus on välillä 4 - 20 mm. Hienojakoisen metalliverkkolevyn paksuuden on tyypillisesti oltava 1 mm asti, ja vinoneliön muotoisten aukkojen halkaisijoiden pituus on välillä 0,5 - 12 mm. Hienojakoisen ristikon on kaikissa tapauksissa oltava niin joustava, että se mukautuu jäykän karkean ristikon profiiliin elektrolyytin tai elektrolysointilaitteen sisäisen joustavan rakenteen kohdistaman paineen alaisena, kun se ei ole kiinnitetty mekaanisesti tähän karkeaan ristikkoon. Hienojakoisen ristikon on samoin oltava niin joustava, että se täydellisesti mukautuu jäykkään karkeaan ristikkoon myös mekaanisen kiinnittämisen aikana, esimerkiksi pistehitsattaessa. Lopputulos on, että hienojakoisen ristikon on kummassakin tapauksessa, olipa se kiinnitetty mekaanisesti jäykkään karkeaan ristikkoon tai ei, oltava homogeenisessa kosketuksessa jäykän karkean ristikon koko pinnalta. Virtakollektori voi vaihtoehtoisessa suoritusmuodossa olla tehty käyttämällä erilaisia geometrisiä ratkaisuja edellyttäen, että varmistetaan samanaikainen jäykkyys ja kosketuskohtien suuri määrä. Esimerkeiksi virtakollektoreiden, jotka on valmistettu sintraamalla johtavia levyjä, joiden maksimaalinen huokoshalkaisija on 2 mm ja paksuus välillä 1 - 3 mm, toimintakyky on riittävä, vaikkakin niiden pinta on selvästi korkeampi kuin karkeasta ja hienojakoisista seuloista valmistetun virtakollektorin.

Edellä kuvattu virtakollektori voi olla valmistettu johtavista materiaaleista, joille on tunnusomaista hyvä ja aikastabiili pintajohtavuus. Tällaisista materiaaleista esimerkkejä ovat grafiitti, grafiitti-polymeerikomposiitit, erityyppiset ruostumattomat teräkset ja nikkeli-lejeeringit, nikkeli, kupari ja hopea. Siinä tapauksessa, että käytetään materiaaleja, jotka muodostavat eristävän pintakalvon, kuten esimerkiksi ventti-

limetalleja, kuten titaania, zirkonia tai tantaalia, virtakollektorin pinta on varustettava sähköä johtavalla päällysteellä, joka on valmistettu jalometalleista, kuten kullasta, platinaryhmän metalleista ja näiden oksideista tai näiden oksidien seoksista venttiilimetallioksidien kanssa.

Edellä mainitut virtakollektorin ominaisuudet, so. jäykkyys, paksuus ja kosketuskohtien lukuisuus elektrokatalyyttisen levyn kanssa, ovat kaikki ehdottoman välttämättömiä. Itse asiassa jäykkyys mahdollistaa kalvon ja elektrokatalyyttisen levyn puristamisen virtakollektoria vasten, jolloin saadaan aikaan korkea kosketuspaine näiden kolmen osan kesken aiheuttamatta samanaikaisesti kalvon muodonmuutosta sen kehällä, jota tapahtuisi joustavalla kollektorilla ja joka väistämättä puhkaisisi aran kalvon.

Paksuus varmistaa virran homogeenisen jakaantumisen myös suurilla pinnoilla. Kosketuskohtien lukuisuus tekee virran jakaantumisen homogeeniseksi myös mikroskaalassa, mikä seikka on välttämätöntä, koska useimmiten elektrokatalyyttisille levyille on tunnusomaista pienempi johtokyky poikkisuunnassa. Virtakollektorin ja elektrokatalyyttisen levyn välisten kosketuskohtien monilukuisuus johtaa lisäksi yhtä suureen määrään kosketuskoh-
tia elektrokatalyyttisen levyn ja kalvon välillä, mikä varmistaa levyn pintakatalyyttisten kohtien oleellisesti täydellisen hyödyntämisen ja virran tehokkaan jakaantumisen kullekin kohdalle ja siten alhaisen kennojäännitteen. Huokoinen elektrokatalyyttinen levy voi olla ohut kalvo, joka on saatu sintraamalla katalyytin ja sideaineen partikkeleita, hiilen tai grafiitin huokoinen laminaatti, joka sisältää pieniä määriä katalyyttejä, joko mikronikokoisina partikkeleina tai päällysteinä, ja vielä yhtenä vaihtoehtona myös hienojakoinen lankaverkko tai sintrattu metallilevy, jotka on päällystetty ohuella katalyyttikerroksella. Katalyytti voi olla laitettu jollakin monesta tunnetusta tekniikasta, kuten saostamalla

tyhjössä, plasmasuihkulla, saostamalla galvaanisesti tai hajotamalla termisesti sopivia esiyhdisteitä. Kaikissa tapauksissa elektrolyyttisen levyn on oltava huokoinen, jotta vety voisi diffundoitua huokoisen virtakollektorin läpi ja päästä kalvon kanssa suorassa kosketuksessa oleviin katalyyttikohtiin. Tämän levyn on oltava myös niin joustava, että se mukautuu virtakollektorin profiiliin ja lisää näin mahdollisimman paljon kosketuskohtien lukumäärää, mitä jo itse virtakollektorin edellä kuvattu geometriakin edistää. Kalvon luontainen joustavuus toisaalta varmistaa, että levyn katalyytin pinnan ja itse kalvon välillä on maksimaalinen määrä kosketuskohtia, edellyttäen, että jäykkä virtakollektori tukee sitä. Koska elektrolyysin aikana kalvoon kerääntyy kulkeutuvia protoneja, kalvotypille tulisi olla tunnusomaista suuri kemiallinen kestävyys vahvan happamuuden suhteen.

Seuraavassa on kuvattu esillä olevan keksinnön mukaisen elektrolysointilaitteen rakennetta ja prosessia viitaten kuvioihin, joissa:

Kuvio 1 esittää kaaviollisesti yksinkertaisuuden vuoksi vain yhteen sähköparikennoon rajoitettua elektrolysointilaitetta

Kuvio 3 esittää kaaviollisesti prosessia, jolla valmistetaan natriumhydroksidia elektrolysoimalla epäsuorasti natriumkarbonaattia/bikarbonaattia elektrolysointilaitteessa, joka on varustettu keksinnön mukaisilla vedyn depolarisoimilla anodilaitteistoilla.

Kuvio 4 esittää kaaviollisesti prosessia, jolla valmistetaan natriumhydroksidia ja natriumsulfaatin happoliuosta elektrolysoimalla natriumsulfaattia elektrolysointilaitteessa, joka on varustettu keksinnön mukaisilla vedyn depolarisoimilla anodilaitteistoilla.

Kuvio 5 esittää kuvion 4 mukaisen menetelmän, jolla valmistetaan natriumhydroksidia ja puhdasta rikkihappoa, vaihtoehtoista suoritusmuotoa.

Kaikissa kuvioissa on käytetty samoja viitenumeroita tarkoittamaan samoja osia ja samoja liuos- ja kaasuvirtoja.

Seuraavassa viitataan kuvioon 1. Kationinvaihtokalvo 2 jakaa sähköparikennon kahteen elektrolyyttikammioon. Katodikammio 40 sisältää katodin 3, ja se on varustettu tulo- ja poistosuuttimilla 5 ja 6. Keskikammio 41, joka sisältää välikappaleen 29, on varustettu tulo- ja poistosu

tokyvystä kokonaisuutena ja virtakollektorin jäykkyydestä. Välikappaleen 29 tarkoituksena on säilyttää ennalta määrätty väli kalvon 2 ja keksinnön mukaisen anodilaitteiston välillä. Välikappale 29 voi muodostua yhdestä tai useammasta muoviverkostosta tai yhdestä tai useammasta muovipatjasta, joiden tarkoitus on myös lisätä elektrolyyttivirtauksen turbulenssia keskikammiossa 41. Kun välikappale 29 muodostuu yhdestä tai useammasta muovipatjasta, tyypillisesti seurauksena oleva joustavuus siirtää katodin kalvolle 2 kohdistaman paineen keksinnön mukaiseen, vedyn depolarisoimaan anodilaitteistoon jäykän virtakollektorin 14a ja 14b yhdessä toimivan vastustuksen ansiosta. Tiivistys pitkin katodikammion 40, kalvon 2, keskikammion 41, esillä olevan keksinnön mukaisen anodilaitteiston ja kaasukammion 4 välistä kehää pitkin saadaan aikaan tiivisteillä 26.

Kuvio 2 esittää kaaviollisesti elektrolysointilaitetta, joka on varustettu alalla tunnetulla, vedyn depolarisoimalla anodilla. Kuvaus on jälleen rajoitettu vain yhteen sähköparikennoon. Samat osat kuin kuviossa 1 on esitetty samoilla viitenumeroilla lukuunottamatta ved

piirteitä. Elektrolysointilaitte 1, joka on rajoitettu yksinkertaisuuden vuoksi yhden sähköparikennon kuvaamiseen, käsittää keskikammion 41, keksinnön mukaisen, vedyn depolarisoiman anodilaitteiston sisältämän vetykaasukammion 4 ja katodin 3 sisältämän katodikammion 40. Seuraavassa kuviossa prosessin oletetaan olevan natriumsulfaattiliuoksen elektrolyysi. Tässä tapauksessa kationinvaihtokalvo 2 erottaa katodikammion 40 ja keskikammion 41. Natriumsulfaattiliuosta syötetään kohdasta 10 keskikammioon 41. Esillä olevan keksinnön mukaisen anodilaitteiston ja katodin 3 välillä kulkevan sähkövirran vuoksi tapahtuu seuraavat reaktiot:

- katodi 3: kehittyy vetyä ja samalla muodostuu OH^- -ioneja ja Na^+ kulkee kalvon 2 läpi keskikammion 41 katodikammioon 40 ja samalla muodostuu natriumhydroksidia
- esillä olevan keksinnön mukainen anodilaitteisto: katodilla 3 muodostunut vety 8 pestään vedellä kontrolloidussa lämpötilassa vedyn mukana kulkeutuneiden pienten natriumhydroksidimäärien poistamiseksi (ei esitetty kuvassa). Pesty vety johdetaan sen jälkeen vetykaasukammioon 4, jossa ei ole läsn

pauttimeen 7: märkä vety 8 johdetaan pesuun (ei esitetty kuvassa) ja syötetään sen jälkeen vetykaasukammioon 4, kun taas natriumhydroksidiliuos kierrätetään kennoon kohdassa 5. Tarvittava vesi syötetään kohdassa 9 kennon katodipiiriin, jossa se säilyttää natriumhydroksidin halutun konsentraation (yleensä välillä 10 - 35 %); muodostunut natriumhydroksidi johdetaan käytettäväksi kohdassa 23. Mitä taas tulee toiseen elektrolyysipiiriin, niin hapan natriumsulfaattiliuos poistuu kennosta kohdassa 11 ja johdetaan osittain tai kokonaan säiliöön 15, jossa liuokseen lisätään kiteistä natriumkarbonaattia tai bikarbonaattia tai näiden seosta 17, vettä 16 ja natriumsulfaattia tai rikkihappoa 24, jos elektrolyytin konsentraatio on pidettävä vakiona. Kennossa muodostunut happamuus muunnetaan takaisin natriumsulfaatiksi, jolloin sivussa muodostuu vettä ja hiilidioksidia.

Natriumkarbonaatti tai -bikarbonaatti voi myös olla liuoksena. Kohdasta 15 tuleva märkä ja puhdas hiilidioksidivirta 25 voidaan haluttaessa puristaa ja käyttää hyödyksi, kun taas kohdasta 15 poistuva alkalinen liuos johdetaan kohtaan

Keksinnön mukainen menetelmä hajottaa siten natriumkarbonaatin tai -bikarbonaatin kahdeksi komponentiksi, so. natriumhydroksidiksi ja hiilihapoksi, joka on pysymätön ja hajoaa vedeksi ja hiilidioksidiksi. Tästä johtuen natriumhydroksidia muodostuu ilman mitään sivutuotetta, joka vaikeuttaisi samalla tavoin kaupallistamista kuin happamen natriumsulfaatin tai puhtaan rikkihapon tapauksessa.

Lisäksi, koska käytetään esillä olevan keksinnön mukaista, vedyn depolarisoimaa anodilaitteistoa, yksikkökennojen jännite on vain 2,3 - 2,5 V virtatiheydellä 3000 amperia/m², ja energiankulutus on noin 1800 kWh/valmistettu natriumhydroksiditonni.

Keksinnön mukainen prosessi ei suoraan elektrolysoi natriumkarbonaattia, sillä keskikammiossa 41 tapahtuva happameksiteko tuottaisi niukkaliukoista natriumbikarbonaattia, mikä aiheuttaisi saostumia kennon sisällä ja tukkisi kanavat. Tällaisten ongelmien välttämiseksi kennon ja astian 15 välisen kiertonopeuden tulisi olla korkea. Tämä rankaisisi elektrolyysiprosessia kierrätyksen korkeasta energiankulut

eikä millään tavoin rajoita esillä olevaa keksintöä, voidaan ajatella lisättävän kalsiumkarbonaattia kohdan 20 kautta neutralointiaineena, minkä jälkeen saostunut kalsiumsulfaatti erotetaan kohdassa 22. Neste 21, joka koostuu natriumsulfaattista ja natriumkarbonaatin tai -bikarbonaatin kanssa tulleista ja piiriin kerääntyneistä epäpuhtauksista, johdetaan poistettavaksi laimentamisen jälkeen. Vaihtoehtoisessa ratkaisussa poistetaan osa säiliöstä 15 tai 18 poistuvasta liuoksesta ja huolehditaan sen jälkeen puhdistamisesta, esimerkiksi haihduttamalla tai kiteyttämällä. Tässä tapauksessa kiteytetty natriumsulfaatti kierrätetään kohdan 24 läpi, kun taas emäliuos, joka sisältää pienen tilavuuden epäpuhtauksien suhteen rikkaita natriumsulfaatin väkevöityä liuosta, johdetaan poistoon laimentamisen jälkeen. Huomattakoon, että liukoinen epäpuhtaus, joka useimmiten liittyy karbonaattiin tai bikarbonaattiin tai niiden seoksiin (erityisesti trona-mineraalien tapauksessa) ja joka sen vuoksi voi kerääntyä natriumsulfaattiliuokseen, on natriumkloridi.

Kloridien läsnäolo natriumsulfaattiliuoksessa aiheuttaisi huomattavan ongelman käytettäessä happ

negatiivisia ioneja, kuten klorideja. Jos kloridit onnistuisivat kulkeutumaan kalvon läpi, elektrokatalyyttinen levy ei myöskään hapettaisi niitä, koska vety pitää levyn jännitteen alhaisena.

Jos kuvion 3 kohdassa 11 saadut happoliuokset voidaan käyttää suoraan tehtaassa, kuvion 3 mukaista prosessia voidaan tarkoituksenmukaisesti muuntaa kuviossa 4 esitetyllä tavalla. Tässä tapauksessa kierto on kohdassa 24 syötetty raaka-aine muodostuu mieluummin kiteisestä natriumsulfaattista tai natriumseksvisulfaattista tai valinnaisesti näiden liuoksista. Jos prosessin kokonaismassataseen kannalta on välttämätöntä, vettä voidaan lisätä kohdan 16 kautta. Kohdassa 15 poistuvasta liuoksesta erotetaan liukenemattomat aineet kohdassa 18 suodattamalla ja liuos syötetään kohdassa 10 elektrolysointilaitteeseen 1. Kohdassa 11 poistetusta elektrolysoidusta nesteestä osa syötetään säiliöön 15 ja osa syötetään käytettäväksi kohdassa 33. Tämä neste muodostuu rikkihappoa sisältävästä natriumsulfaattiliuoksesta. Sen maksimaalisen konsentraation määrää tarve välttää natriumhydroksidin muodostumisessa aiheut

siksi. Katodipuoli ei muutu kuvioon 3 nähden, mutta sen sijaan natriumsulfaattipiirissä voidaan ajatella lisättävän kohdassa 24 natriumsulfaattia ja mahdollisesti vettä ja natriumkarbonaattia, joilla ylläpidetään vesitase kokonaisuutena ja happamuus määrätyissä rajoissa. Kun natriumionit kulkeutuvat kationinvaihtokalvon 2 läpi ja muodostavat natriumhydroksidia katodikammiossa 40, kaikki sulfaatti-ionit kulkeutuvat anioninvaihtokalvon 34 läpi ja muodostavat rikkihappoa kammiossa 42, joka on kalvon 34 ja esillä olevan keksinnön mukaisen anodilaitteiston välissä. Keksinnön mukainen depolarisoitu anodi tuottaa H^+ -ionit. Kaavio on monimutkaisempi, koska siinä on rikkihappopiiri varastosäiliöineen 35 ja veden injisointi kohdassa 37, millä säädetään rikkihapon konsentraatiota. Puhdas rikkihappo poistetaan kohdassa 36 ja johdetaan käytettäväksi. Myös yksikkökenno on monimutkaisempi, koska se käsittää rikkihapon muodostamista varten lisäkammion 42. Kaksi välikkappaletta 29 ja 38 säilyttävät kalvon 2 ja 34 ja kalvon 34 ja esillä olevan keksinnön mukaisen anodilaitteiston välisen etäisyyden. Ne voivat myös tarvittaessa osallistua siihen, että elektrolysointilaitteen sisäiseen rakenteeseen kohdistuu tietty joustavuus, joka hyödyllisesti koh

sesti ottaen hyvänä pidetty lämpötilaväli on 70 - 90°C, jotta mahdollisimman paljon lisättäisiin elektrolyysiliuosten ja kalvojen sähkönjohtokykyä.

Edellä mainittujen suoritusmuotojen kuvauksessa on viitattu kiertävään elektrolyysiliuokseen, joka sisältää ainoastaan natriumsulfaattia. Tämän on tarkoitus olla vain esimerkki. Esimerkiksi natriumkarbonaatin/bikarbonaatin epäsuoran elektrolyysin tapauksessa (kuvio 3), hapanta natriumsulfaattia sisältävä kiertävä liuos voitaisiin korvata liuoksella, joka sisältää muuta suolaa, kuten natriumasetaattia tai suolojen seoksia, kuten natriumasetaattia ja natriumkloridia.

Prosessia, jolla tuotetaan hapanta suolaa tai puhdasta happoa (kuviot 4 ja 5), voidaan samoin soveltaa muiden suolojen kuin natriumsulfaatin käyttöön. Esimerkiksi, jos kohdassa 24 (kuviot 4 ja 5) syötetään natriumnitraattia kiteisessä muodossa tai liuoksena, kohdassa 33 (kuvio 4) saataisiin liuosta, joka sisältää jäljelle jääneen natriumnitraatin ja typpihapon seosta, tai kohdassa 36 (kuvio 5) saataisiin puhdasta typpihappoliuosta.

Lisäksi voidaan sanoa, että prosessia, jossa suola erotetaan kahdeksi emokomponentiksi, emäkseksi ja hapoksi, mikäli se suoritetaan esillä olevan keksinnön oppien mukaisesti, voidaan soveltaa vaikeuksitta myös luonteeltaan orgaanisiin suoloihin, kuten orgaanisten happojen alkalisuoloihin tai orgaanisten emästen halideihin tai sulfaatteihin.

Seuraavassa kuvauksessa annettujen esimerkkien tarkoituksena on ainoastaan kuvata keksintöä paremmin ilman, että keksintöä on tarkoitus rajoittaa.

ESIMERKKI 1

Kuviossa 1 kuvattu kenno rakennettiin kokoamalla läpinäkyvästä polymetakrylaatista kaksi puolikennoa ja samasta materiaalista valmistettu kehikko. Näiden kolmen osan poikkileikkaus oli $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Katodisen puolikennon (katodikammio 40 kuviossa 1) ja kehikon väliin laitettiin Du Pont'in valmistama kationinvaihtokalvo, Nafion^(R) 324 (2 kuviossa 1). Kehä tiivistettiin litteällä EPDM-tiivisteellä. Kehikon vastakkaisen sivun ja anodisen puolikennon (vetykaasukamm

muodostui platinaryhmän metallien ja venttiilimetallien oksidien seoksesta. Katodi muodostui 2 mm paksusta nikkeliwerkosta ja se puristettiin vasten Nafion^(R) 324 kalvoa ja anodin virtakollektori puristettiin vasten esillä olevan keksinnön mukaista anodilaitteistoa, so. tarkemmin sanoen vasten elektrokatalyyttistä levyä. Nafion^(R) 324 kalvoa ja esillä olevan keksinnön mukaista anodilaitteistoa piti paikallaan väliin laitetun välikappaleen (29 kuviossa 1) joustavuus. Välikappale oli valmistettu useista päällekkäin asetetuista polypropyleeniverkko-kerroksista. Nafion^(R) 324 kalvon ja esillä olevan keksinnön mukaisen anodilaitteiston välinen etäisyys oli noin 3 mm. Kenno laitettiin kuviossa 3 esitettyyn piiriin, jonka kokonaistilavuus oli 8 litraa.

Katodikammioon (40 kuviossa 1) syötettiin aluksi 15-prosenttista natriumhydroksidia ja 16-prosenttista natriumsulfaattia syötettiin kennon, säiliön 15, puhdistuslaitteen 18 (muodostuu liukenemattomien ainesten suodattimesta) ja poistovirran käsittelyosan 19 keskikammion (41 kuviossa 2) muodostamaan piiriin. Vetykaasukammioon (4 kuvios

Kennojännite rekisteröitiin ajan ja jäljempänä esitettyjen karkeiden ja hienojakoisten ristikkotyypin funktiona:

1. karkea, litteä, metalliverkkolevy: puhdasta titaania, paksuus 3 mm, vinoneliöiden muotoisten reikien lyhyiden ja pitkien lävistäjien pituudet olivat vastaavasti 10 ja 20 mm;
2. sama kuin kohdassa 1, mutta paksuus 1 mm;
3. sama kuin kohdassa 2, mutta paksuus 1,5 mm, lyhyet ja pitkät lävistäjät olivat vastaavasti 4 ja 8 mm;
4. hienojakoinen, litteä metalliverkkolevy: titaania päällystettynä 0,5 mikronilla galvaanista platinaa, paksuus 1 mm, vinoneliön muotoisten reikien lyhyet ja pitkät lävistäjät olivat vastaavasti 2 ja 4 mm;
5. sama kuin kohdassa 4, mutta lyhyet ja pitkät lävistäjät olivat vastaavasti 6 ja 12 mm;
6. sama kuin kohdassa 4, mutta paksuus 0,5 mm ja lyhyet ja pitkät lävistäjät olivat vastaavasti 1,5 ja 3 mm;
7. rei'itetty titaanilevy, paksuus 1 mm, reikien halkaisija 1,5 mm, varustettu 0,5 mikronin galvaanisella platinapäällysteellä;
8. rei'itetty titaanilevy, paksuus 0,3 mm, reikien halkaisija 1 mm, varustettu 0,5 mikron galvaanisella platinapäällysteellä.

Taulukossa 1 on annettu

TAULUKKO 1 - Kennojännite virtakollektorin geometrian funktiona

Karkeiden ja hienojakoisten ristikoiden yhdistelmät	Kennojännite volttia
1 + 4	2,4
1 + 5	2,6
1 + 8	2,2
2 + 4	2,5
2 + 8	2,3
3 + 4	2,4
3 + 5	2,6
3 + 6	2,3
3 + 7	2,2

Nämä tulokset osoittavat selvästi, että kun virtakollektoriin käytetty materiaali on titaani, kennojännite kasvaa, kun karkean ristikon paksuus on niinkin pieni kuin 1 mm ja reikien lävistäjät ovat niinkin pitkiä kuin 20 mm. Nämä kennojännitteen nousut johtuvat kaikkein todennäköisimmin ohmitappioista, missä tapauksessa reikien lävistäjien kriittinen paksuus ja mitat ovat metallin sähkönjohtokyvyn funktio. Mitä tulee hienojakoiseen titaaniristikoon, niin taulukossa 1 annetut arv

kanssa. Sen vuoksi tämän arvon arvioidaan pätevän riippumatta hienojakoisen ristikon valmistamiseen käytetyn materiaalin tyypistä.

Huomattakoon, että koska kennoa ei oltu varustettu hapetta kehittäväillä anodeilla, kloorikaasun kehittymiseen liittyvät ongelmat jäivät pois. Sen vuoksi tämän esimerkin mukaisessa prosessissa kloridien kerääntymisen yläraja voi olla paljon suurempi kuin tässä esimerkissä käytetty 1 g/l, jolloin vastaavasti poistotarve selvästi pienenee.

ESIMERKKI 2

Taulukon 1 yhdistelmä 3 + 7 esimerkissä 1 korvattiin samanlaisella yhdistelmällä, jossa käytettiin samaa karkeaa titaaniverkkolevyä, joka oli varustettu 0,5 mikronin galvaanisella platinapäällysteellä, ja hienojakoista lankaverkkoa Hastelloy^(R) C-276 nikkeli-lejeeringistä, joka oli yksinkertaisesti puristettu vasten karkeaa titaaniverkkolevyä. Tässä lankaverkossa oli 0,5 mm halkaisijaiset langat toisistaan 1 mm etäisyydellä. Tulos oli sama kuin mitä saatiin yhdistelmällä 3 + 7, mikä siten osoittaa, että elektrokatalyyttisen ristikon kanssa kosketuksessa olevan materiaalin

että hienojakoiselle ristikolle asetettavat tarpeelliset vaatimukset ovat joustavuus ja lukuisa määrä kosketuspisteitä elektrokatalyyttisen levyn kanssa, kun taas sen rakenne, so. tapa, jolla joustavuus ja kosketuskohtien lukuisuus saadaan aikaan, ei ole määräävä tekijä.

ESIMERKKI 3

Esimerkissä 1 käytetty kenno purettiin ja virtakollektori (karkea ja hienojakoinen metalliristikko) korvattiin huokoisesta grafiitista olevalla levyllä, jonka paksuus oli 10 mm ja huokosten keskimääräinen halkaisija noin 0,5 mm. Muita komponentteja ei vaihdettu. Kenno koottiin uudelleen ja laitettiin samaan elektrolyysipiiriin kuin esimerkissä 1. Kennossa käytetty kennojännite oli välillä 2,3 ja 2,4 V, ja se pysyi oleellisesti muuttumattomana ajan kuluessa. Samanlainen tulos saatiin käyttämällä grafiittilevyn asemesta 10 mm paksua sienilevyä ruostumattomasta teräksestä (tunnetaan myös verkkometallina), jonka huokosten keskimääräinen halkaisija oli 1 mm. Nämä kaksi koetta osoittivat, että esillä olevan keksinnön tavoitteiden saavuttamiseksi virtakollektori voi muodostua myös yhdestä ainoasta elementistä edellyttäen, että tämä element

kolla, jolla oli samat ominaisuudet kuin esimerkissä 1 määritellyllä ristikolla numero 1. Tämä ristikko oli varustettu 0,5 mikronin galvaanisella platinapäällysteellä. Muita osia ei vaihdettu. Kenno koottiin uudelleen ja laitettiin elektrolyysi-piiriin. Kun toimittiin jo kuvatuissa samoissa olosuhteissa, kennojännitteeksi saatiin 3,4 V. Tämä osoittaa, että virtakollektorin ja elektrokatalyyttisen levyn välisten kosketuskohtien lukumäärä oli riittämätön.

Jatkotestissä tämä yksi karkea titaaniristikko korvattiin hienojakoisella titaaniristikolla, jolla oli samat ominaisuudet kuin esimerkissä 1 ristikolla numero 4 ja joka oli varustettu 0,5 mikronin galvaanisella platinapäällysteellä. Kennoa käytettiin sen jälkeen samoissa olosuhteissa kuin mitä jo edellä kuvattiin, jolloin kennojännitteeksi saatiin 2,8 - 2,9 V. Tässä tapauksessa korkeamman kennojännitteen voidaan oleellisesti katsoa johtuvan virtakollektorin liiallisesta ohuudesta aiheutuvista ohmitappioista. Tästä syystä suoritettiin vielä yksi testi käyttämällä virtakollektoria, joka oli tehty yhdestä ainoasta titaaniristikosta, jonka paksuus oli 3 mm ja jossa vinoneliön muotoisten reikien lyhyet ja pitkät lävistäjät olivat vastaavasti 2 ja 4 mm. Saatu kennoj

ESIMERKKI 5

Esimerkin 1 yhdistelmä 3 + 7 testattiin edelleen korvaamalla joustava elektrokatalyyttinen levy, joka oli saatu sintraamalla elektrokatalyyttin ja sideaineen partikkeleita, joustavalla elektrokatalyyttisellä levyllä, joka oli valmistettu E-TEK Inc.:n, U.S.A., kauppanimellä ELAT(R) valmistamasta aktivoitusta hiilihuovasta.

Myös tässä tapauksessa suorituskyvyt olivat samat kuin mitä on raportoitu esimerkin 1 taulukossa 1.

Yhdistelmä 3 + 7 testattiin lisäksi korvaamalla joustava aktivoitu hiilihuopa aktivoitulla hiililevyllä, joka oli saatu laittamalla Toray Co.:n, Japani kauppanimellä TGPH 510 valmistaman huokoisen hiililevyn päälle platinaelektrokatalyyttiä, joka oli saatu hajottamalla termisesti sopivaa prekursoriliuosta.

Tämä hiililevy joustaa vain vähän, ja kosketus virtakollektorin kanssa jää melko huonoksi, myös silloin, kun elektrolyytti ja kennon sisäinen joustava rakenne kohdistaa kalvoon paineen

lyijy- ja elohopeaioneja muutama mg litraa kohti. Nämä ionit ovat yleisesti tunnettuja myrkkyjä vedyn ionisoitumisreaktiolle. Kennojännite ei muuttunut. Tämäm yllättävä deaktivoitumisen vastustuskyky johtuu kalvon (13 kuviossa 1) mukanaolosta, joka toimii tehokkaana suojaavana sulkuna myrkkyä sisältävän liuoksen ja elektrokatalyyttisen levyn (12 kuviossa 1) välissä.

Sama elektrolyysi suoritettiin kennolla, joka oli varustettu EP 0357077:ssa kuvatulla vedyn depolarisoimalla anodilla. Tämä elektrolyysi oli keskeytettävä lyhyen toiminta-ajan kuluttua liian voimakkaan kennojännitteen nousun vuoksi, mikä todennäköisimmin johtui siitä, että levyn huokosten sisäpuolella oleva liuos kostutti ja myrkytti katalyytin.

ESIMERKKI 7

Esimerkissä 1 kuvattu testi toistettiin yhdistelmällä 3 + 7 muuttamalla kiertävää liuosta ja toimintalämpötilaa, joka oli 65°C. Natriumsulfaatti korvattiin:

oli sen vuoksi suhteellisesti muutettava. Parhaat tulokset saatiin suolojen seoksilla, jolloin vahvan hapon suolan, so. natriumkloridin, havaittiin varmistavan korkean sähkönjohtavuuden, kun taas heikon hapon suolan, so. natriumasetaatin, havaittiin toimivan happamuuden kerääjänä. Tarkemmin sanoen, kun käytettiin liuosta, joka sisälsi 10 % natriumkloridia ja 10 % natriumasetaattia, jännitteeksi havaittiin 2,5 V ja kokonaisvirraksi 30 amperia (3000 amperia/m^2) sekä energiankulutukseksi 1,9 kWh/kg tuotettua natriumhydroksidia.

ESIMERKKI 8

Kennoa, joka oli varustettu keksinnön mukaisella, vedyn depolarisoimalla anodilaitteistolla ja yhdistelmällä 3 + 7 esimerkin 1 mukaisesti, käytettiin kuvion 4 mukaisessa piirissä. Yleisesti olosuhteet olivat seuraavat:

- kiertävän liuoksen konsentraatio: 120 g/l rikkihappoa ja 250 g/l natriumsulfaattia; osa liuoksesta poistettiin koko ajan (33 kuviossa 4)
- syöttö (15 kuvios

ESIMERKKI 9

Käyttöolosuhteet olivat samat kuin esimerkissä 8 paitsi, että happoliuosta ei poistettu, vaan se neutraloitiin kokonaan kemiallisesti puhtaalla rakeisella kalsiumkarbonaatilla (syöttö kohtaan 15 kuviossa 4). Piiriin lisättiin myös kiteistä natriumsulfaattia ja vettä. Kokonaisreaktio oli natriumsulfaatin, kalsiumkarbonaatin ja veden muuntuminen natriumhydroksidiksi, kalsiumsulfaatiksi (suodatettiin kohdassa 18 kuviossa 4) ja hiilidioksidiksi. Stabiilin käytön aikaansaamisessa ei esiintynyt mitään erityistä vaikeutta. Kokonaisvirta oli 30 amperia ja kennojännite 2,4 V. Tällöin tuotettiin 40 g/tunti 18-prosenttista natriumhydroksidia (faradinen teho 90 %, 1,9 kWh/tonni) ja noin 70 g/tunti kiinteää kalsiumsulfaattia. Kulutus oli 70 g/tunti natriumsulfaattia Na_2SO_4 :na ja 50 g/tunti kalsiumkarbonaattia. Esillä olevan keksinnön tämän vaihtoehdoisen suoritusmuodon mukaisesti on ilmeistä, että esimerkin 8 hapan liuos on korvattu kiinteällä kalsiumsulfaatilla, joka voidaan hävittää inerttinä kiinteänä jätteenä tai se voidaan käyttää sopivan käs

väliin laitettiin keksinnön mukainen vedyn depolarisoima anodilaitteisto, joka käsitti Nafion^(R) 117 kalvon (13 kuviossa 5), E-TEK Inc.:n, U.S.A., kauppanimellä ELAT^(R) valmistaman elektrokatalyyttisen grafiittihiilihuovan (12 kuviossa 5) ja esimerkin 1 yhdistelmän 3 + 7 virtakollektorina (14 kuviossa 5). Kalvojen välinen etäisyys, joka vastasi kummankin kehikon ja kyseisen tiivisteen paksuutta, oli 3 mm. Kyseinen väli täytettiin joustavilla välikappaleilla (29 ja 38 kuviossa 5), jotka oli valmistettu polypropyleenistä tehdyn suuriverkkoisen kankaan useasta kerroksesta. Katodi (3 kuviossa 5) ja virtakollektori (14 kuviossa 5) painettiin kalvoja vasten, joita välikappaleiden joustavuus piti kiinteästi paikallaan. Aluksi kennoon syötetyt liuokset olivat 15-prosenttinen natriumhydroksidi, 16-prosenttinen natriumsulfaatti ja 5-prosenttinen rikkihappo. Piiriin (15 kuviossa 5) syötettiin kemiallisesti puhdasta natriumsulfaattia, volyymin ja konsentraatioiden muuttumattomana pitämiseen tarvittavaa vettä ja natriumhydroksidia, joka piti natriumsulfaattiliuoksen lähellä neutraalia. Kun kokonaisvirta oli 30 A ja koko ajan toimittiin 60°C:ssa 3,7

sesti puhtaalla kiinteällä natriumkloridilla ja 20-prosenttisella natriumkloridiliuoksella. Samoissa olosuhteissa saatiin 18-prosenttinen natriumhydroksidiliuos ja 2-prosenttinen suolahappoliuos samalla faradisella teholla ja pienemmillä energiankulutuksilla. Huomattakoon, että anodilaitteiston läsnäolo estää kloorin muodostumisen, joka vahingoittaisi irreversibelisti anionikalvoa. Samanlaisia tuloksia saatiin käyttämällä 15-prosenttista natriumnitraattiliuosta ja kiteistä natriumnitraattia, jolloin tässä tapauksessa saatiin 15-prosenttinen natriumhydroksidiliuos ja 3-prosenttinen typpihappoliuos, kulloinkin stabiileissa käyttöolosuhteissa ja korkeilla faradisilla tehoilla ja alhaisilla energiankulutuksilla. Tämän esimerkin 11 kennoa käytettiin myös orgaanisen hapon ja emästen suolojen elektrolyyttiseen hajottamiseen. Ensimmäisessä tapauksessa kennoa käytettiin syöttämällä aluksi 12-prosenttista natriumlaktaattiliuosta ja kiinteää natriumlaktaattia, kun toimittiin samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 10, saatiin 13-prosenttinen natriumhydroksidiliuos ja 10-prosenttinen maitohappoliuos korkeilla faradisilla tehoilla ja alhaisilla energiankulutuksilla ja ilman sivutuotteita. Tavanomainen tekniikka käyttämällä anodeja hapen kehittämiseen olisi täysin epätyytyttävä, koska maitohappo ei ke

ESIMERKKI 12

Esimerkissä 8 kuvattu testi toistettiin korvaamalla natrium-sulfaatista ja rikkihaposta kiertävä liuos ensin liuoksella, joka aluksi sisälsi noin 600 g/l natriumkloraattia ja sen jälkeen liuoksella, joka aluksi sisälsi 200 g/l natriumsulfaattia 200 g/l natriumkloraattia. Kummassakin tapauksessa käyttöolosuhteet olivat seuraavat

- lämpötila 60°C
- kokonaisvirta 30 amperia (300 amperia/m²)
kennojännitteellä noin 2,3 V
- 14-prosenttinen natriumhydroksidi
- ensimmäisessä tapauksessa kiinteä natriumkloraatti ja toisessa tapauksessa natriumkloraatti plus natriumsulfaatti (syöttö kohtaan 15 kuviossa 4)
- natriumhydroksidi- ja natriumkloraattiliuosten hydrauliset korkeudet ovat sellaiset, että Nafion^(R) 117 kalvo (13 kuviossa 4) ja elektrokatalyyttinen levy (12 kuviossa 4) pysyi puristuneena vasten virtakollektoria (14 kuviossa 4) ja Nafion^(R) 324 kalvo (2 kuviossa 4) pysyy puristuneena vasten polypropyleenistä välikappaletta.

Patenttivaatimukset

1. Elektrolysointilaitte, joka käsittää vähintään yhden ioninvaihtokalvojen elektrolyyttikalvoiksi jakaman sähköparikennon, jolloin kammiot on varustettu elektrolyyttiliuosten syöttämiseen tarkoitettulla piirillä ja elektrolyysituotteiden poistamiseen tarkoitettulla piirillä, ja kenno on varustettu katodilla ja vedyn depolarisoimalla anodilaitteistolla, joka muodostaa vetyä sisältävällä kaasuvirralla syötetyn vetykaasukammion, t u n n e t t u siitä, että laitteisto käsittää kationinvaihtokalvon, huokoisen, joustavan elektrokatalyyttisen levyn ja huokoisen, jäykän virtakollektorin, jossa on suuri määrä kosketuskohtia elektrokatalyyttisen levyn kanssa, jolloin kalvo, levy ja virtakollektori on pidetty kosketuksessa keskenään paineen avulla ilman sitomista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolysointilaitte, t u n n e t t u siitä, että laitteiston kationinvaihtokalvo on haponkestävä kalvo.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektro

tarkoitettua elektrokatalyyttiä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolysointilaite, tunnettu siitä, että elektrokatalyyttinen levy muodostuu sintratusta metallilevystä, joka sisältää vedyn ionisointiin tarkoitettua elektrokatalyyttiä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolysointilaite, tunnettu siitä, että virtakollektori on tehty venttiilimetallista ja se on varustettu sähköjohtavalla päällysteellä.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolysointilaite, tunnettu siitä, että virtakollektori käsittää huokoisen, karkean, jäykän metalliristikon ja huokoisen, hienojakoisen, joustavan metalliristikon kosketuksessa toistensa kanssa.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen elektrolysointilaite, tunnettu siitä, että karkea metalliristikko ja hienojakoinen metalliristikko on yhdistetty toisiinsa pistehitsaamalla.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen elektrolysointilaite, tunnettu siitä, että karkea metalliristikko on karkea metalliverkkolevy ja hienojakoinen metalliristikko on hienojakoinen metalliverkkolevy.

reikien lävistäjien suurin paksuus ja suurin pituus ovat vastaavasti 1 mm ja 12 mm.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolysointilaitte, t u n n e t t u siitä, että virtakollektori käsittää yhden ainoan huokoisesta grafiitista olevan levyn.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolysointilaitte, t u n n e t t u siitä, että virtakollektori käsittää yhden ainoan metallisienestä olevan levyn.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolysointilaitte, t u n n e t t u siitä, että mainittu paine on kationinvaihtokalvon sen sivun kanssa kosketuksessa olevan elektrolyyttiin kohdistama paine, joka on vastapäätä sivua, joka on kosketuksessa elektrokatalyyttisen levyn kanssa.

16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrolysointilaitte, t u n n e t t u siitä, että mainittu paine on joustavan laitteen kohdistama paine.

17. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 16 mukainen elektrolysointilaitte, t u n n e t t u siitä, että sähköparikenno käsittää kaksi, kationinvaihtokalvon

- kalvon ja anodilaitteiston määrittelymän kammion piiriin,
- poistetaan tästä piiristä jäljelle jäänyttä suolaa ja happoa sisältävää liuosta
 - syötetään vettä toisen, katodin sisältävän kammion piiriin
 - poistetaan emäksen liuos tästä toisen kammion piiristä
 - syötetään vetyä sisältävää kaasuvirtaa vetykaasukammioon.

20. Menetelmä valmistaa emäksen liuosta ja puhtaan hapon liuosta elektrolysoimalla suolan liuosta, joka menetelmä suoritetaan patenttivaatimuksen 18 mukaisessa elektrolysointilaitteessa, t u n n e t t u siitä, että

- syötetään suolaa, suolana tai liuoksena, kationinvaihtokalvon ja anioninvaihtokalvon määrittelymän

24. Patenttivaatimuksen 19 tai 20 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kiinteänä tai suolana oleva liuos on
alkalinen.

25. Patenttivaatimuksen 19 tai 20 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kiinteänä aineena tai liuoksena oleva
suola on hapan.

26. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että kiinteänä aineena tai liuoksena oleva suola on
natriumsulfaatti tai natriumsesquisulfaatti, emäksen liuos on
natriumhydroksidia, ja jäljelle jäänyttä suolaa ja happoa
sisältävä liuos sisältää natriumsulfaattia ja rikkihappoa.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että natriumsulfaattia ja rikkihappoa sisältävä
liuos ainakin osittain neutraloidaan kalsiumkarbonaatilla,
suodatetaan kalsiumsulfaatin poistamiseksi, valinnaisesti
puhdistetaan ja syötetään takaisin elektrolyysiin.

28. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että natriumsulfaattia ja

31. Patenttivaatimuksen 19 tai 20 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kiinteänä aineena tai liuoksena oleva
suola on orgaanisen hapon alkalisuola.

32. Patenttivaatimuksen 19 tai 20 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kiinteänä tai liuoksena oleva suola on
orgaanisen emäksen suola.

33. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että kiinteänä aineena tai liuoksena oleva suola on
sulojen seos.

34. Patenttivaatimuksen 33 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että suolojen seos sisältää natriumkloridia ja natrium-
asetaattia, emäksen liuos on natriumhydroksidia ja jäljellä
olevan suolan ja hapon liuos sisältää

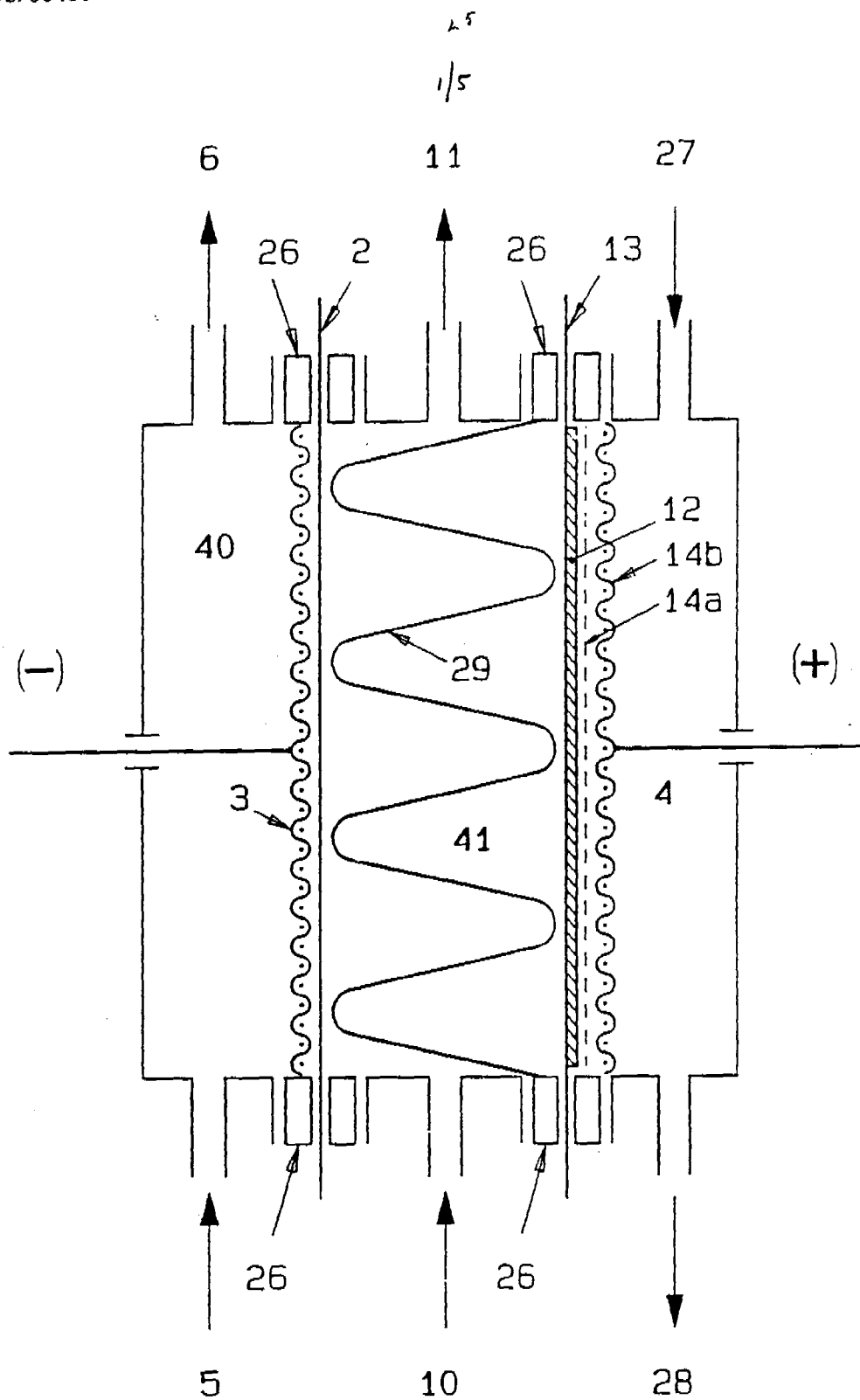
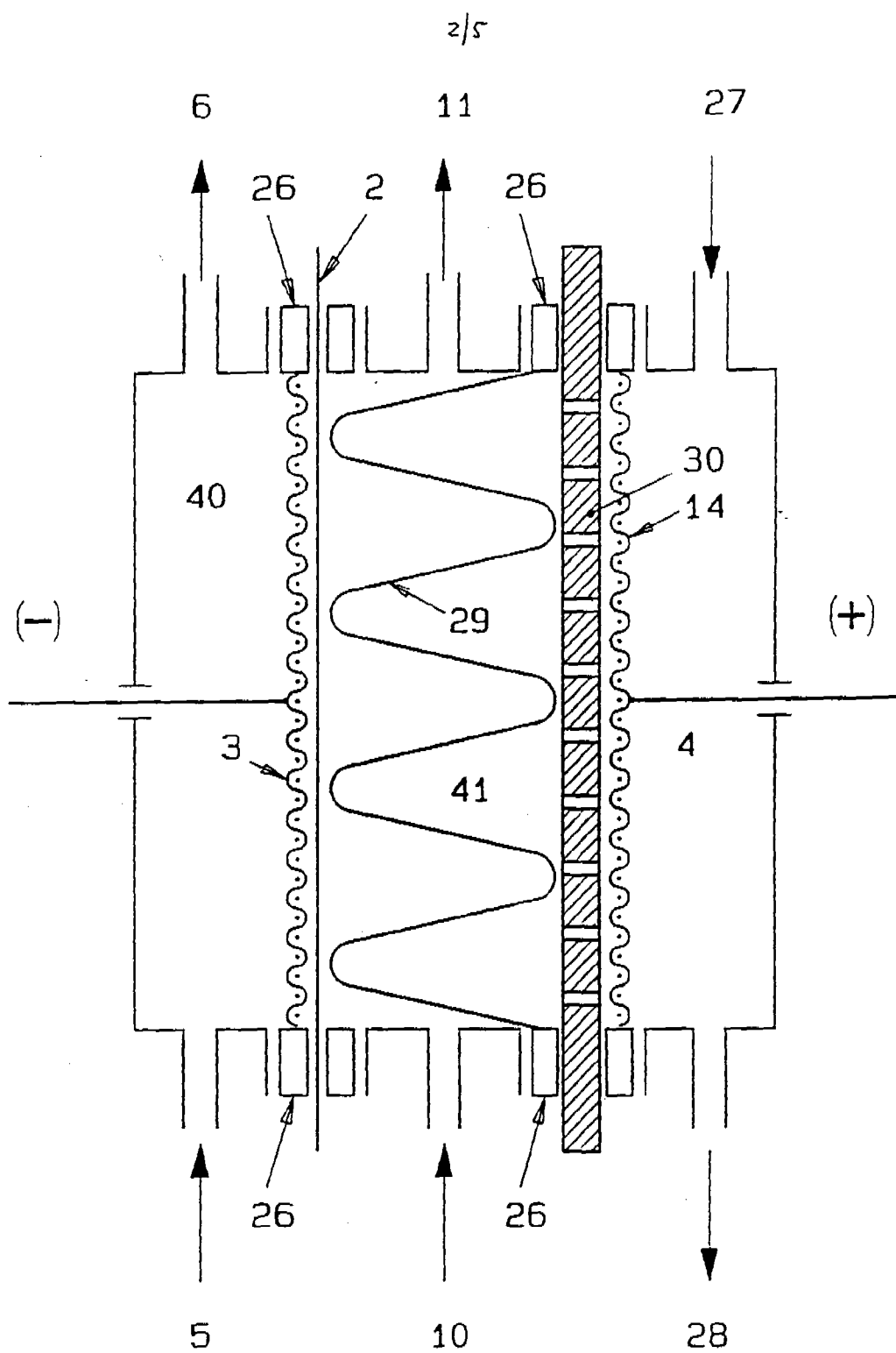
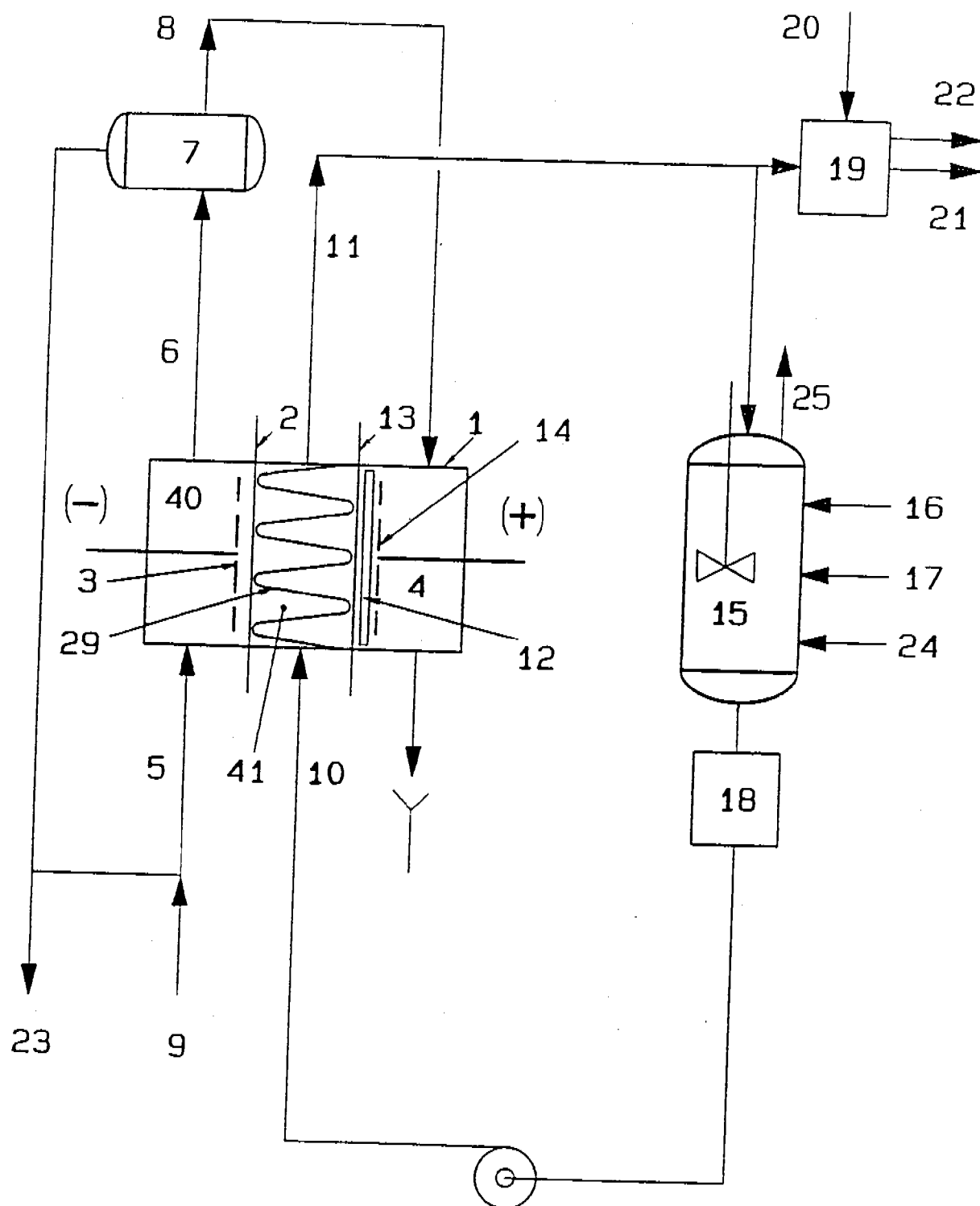


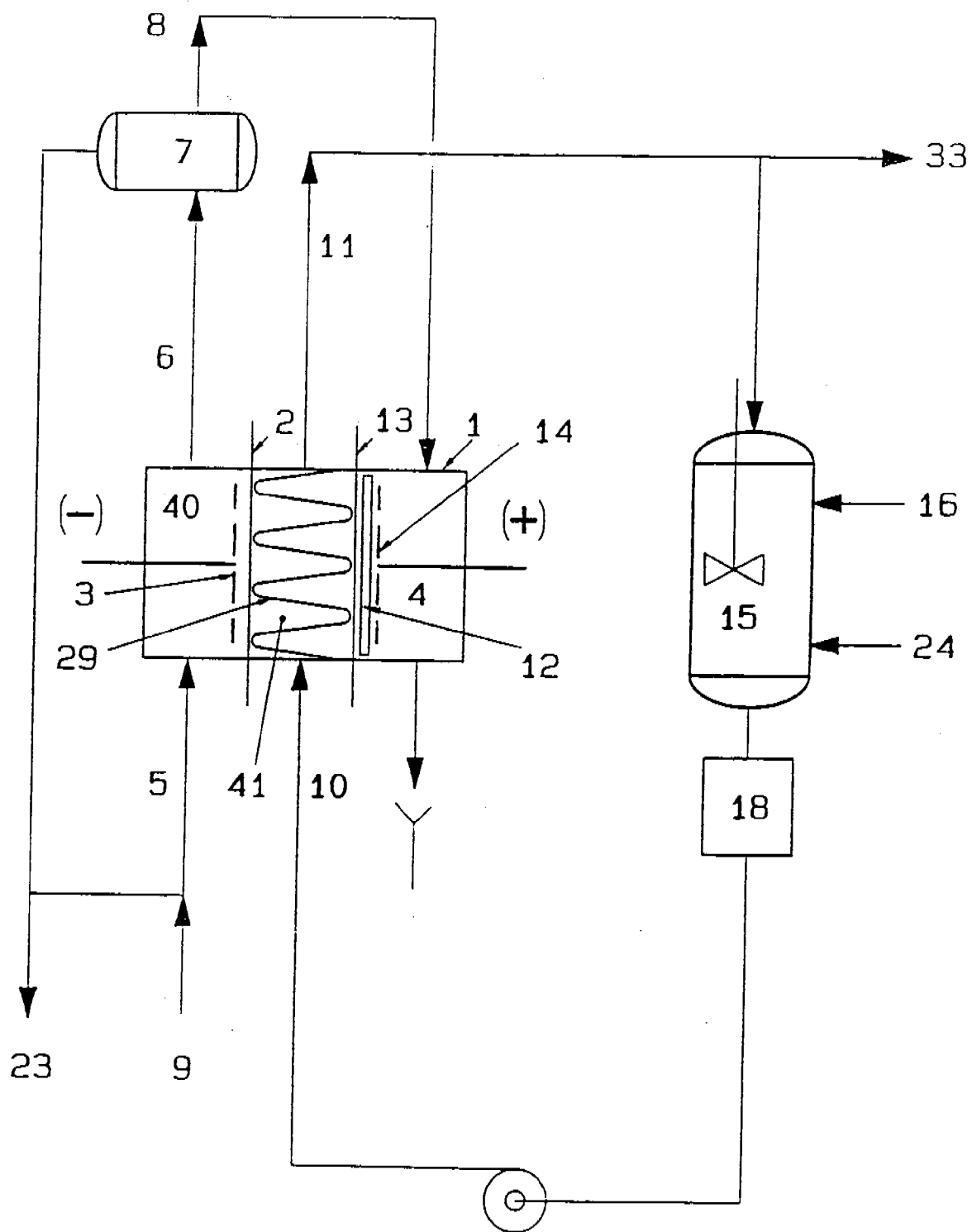
Fig. 1



3/5



4/5



5/5

