Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **7904150**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor het uitvoeren van een elektrolyseprocédé, alsmede een daarvoor geschikte elektrolyseinrichting.**

(51) Int.Cl³.: C25B15/00, C25B9/04.

(71) Aanvrager: Magneto-Chemie B.V. te Schiedam.

(74) Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 7904150.

(22) Ingediend 25 mei 1979.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(23) - -

(61) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 27 november 1980.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

VO 7695

Magneto-Chemie B.V.
SCHIEDAM.

Werkwijze voor het uitvoeren van een elektrolyseprocédé, alsmede een daarvoor geschikte elektrolyseinrichting.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het uitvoeren van een elektrolyseprocédé, waarbij voor de verwijdering van aanslag op de kathode de polariteit daarvan periodiek anodisch wordt gemaakt en waarbij

a) ten minste één anode en ten minste twee elektroden, die als kathode kunnen dienen, worden toegepast,
b) door de anode een anodische stroom wordt gevoerd zodanig, dat de anode altijd anode blijft,
c) door een elektrode, die als kathode dienst kan doen, een gedeelte van de anodische stroom wordt gevoerd om de daarop gevormde aanslag te verwijderen,
d) door de andere elektrode, die als kathode dienst kan doen, een kathodische stroom wordt gevoerd, en
e) periodiek de polariteit van de als mede-anode functionerende elektrode en de als kathode functionerende elektrode wordt verwisseld.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Amerikaanse octrooischrift 3.600.286 en de Franse octrooiaanvrage 7312297.

Volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.600.286 wordt de vervuiling van de kathoden tegengegaan door de periodieke verwisseling van de polariteit uit te voeren in cycli met een tijdsduur van ongeveer 3 sec. tot ongeveer 18 min., bij voorkeur 5-6 min. Volgens de Franse octrooiaanvrage 7312297 wordt een cyclus met een overeenkomstige tijdsduur toegepast, terwijl bovendien vermeld is, dat de verwijdering van kalkafzetting op de kathode(n) veeleer een functie is van de tijd dan van de relatieve opstelling en afmetingen van de electroden.

Deze bekende werkwijzen hebben ten opzichte van eerdere werkwijzen het voordeel, dat de daarbij ondervonden sterke corrosie van de anode door polariteitswisseling van de anode wordt vermeden. Deze corrosie doet zich in het bijzonder voor bij anoden van moderne elektrodematerialen, zoals titaan of een ventielmetaal, zoals tantaal,

niobium en zirkoon, waarop een actieve laag van een edelmetaal of een mengsel van edelmetalen of van edelmetaaloxyden, eventueel gemengd met oxyden van titaan, tantaal, niobium of zirkoon is aangebracht. Door het verwisselen van de polariteit gaat de actieve laag snel in oplossing, waardoor de levensduur van de elektrode sterk wordt bekort. Deze bekorting van de levensduur is des te groter naarmate de neerslagvorming sterker aanwezig is, hetgeen het geval is bij hogere concentratie aan kalk en magnesium en bij de toepassing van een elektrolyl met een hoge pH, waardoor frequenter en met een hogere stroomdichtheid moet worden omgepoold.

Een groot nadeel van deze bekende werkwijzen is echter, dat bij hard water, zoals met een hardheid van meer dan 15° D-hardheid, toch nog een sterke afzetting op de als kathode dienst doende elektroden plaatsvindt.

Men heeft nu gevonden, dat dit nadeel kan worden opgeheven door het toepassen van ompoolcycli met een bepaalde tijdsduur, waarvan de benedengrens van ongeveer 80 min. aanzienlijk hoger ligt dan de tot dusver gebruikelijke tijdsduur van de ompoolcycli.

De werkwijze van het in de aanhef van de beschrijving aangegeven type wordt nu volgens de uitvinding daardoor gekenmerkt, dat men de polariteit van de als mede-anode functionerende elektrode en de als kathode functionerende elektrode verwisselt in cycli met een tijdsduur van 80-330 min.

De periode in de cycli, waarbij de elektrode, die als kathode dienst kan doen, als mede-anode werkzaam is, is bij voorkeur gelijk of nagenoeg gelijk aan de periode, waarbij hij als kathode werkzaam is.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige werkwijze worden ompoolcycli toegepast met een tijdsduur van 120-240 min.

Voorts verdient het bij de onderhavige werkwijze de voorkeur, dat door de permanente anode het grootste gedeelte van de totale anodische stroom wordt gevoerd, in het bijzonder 85 - 97 % van de totale anodische stroom.

Het ontkalkingseffect, dat volgens de onderhavige werkwijze wordt gerealiseerd, wordt wat groter naarmate de stroomsnelheid van het water langs de elektroden geringer wordt, bij voorbeeld minder dan 1 m/sec. Deze verbetering treedt vooral op bij stroomsnelheden van minder dan

25 cm/sec.

De anode kan bestaan uit titaan of een ander ventielmetaal, zoals niobium, tantaal en zirkoon, eventueel voorzien van een activerende laag. Deze activerende laag kan bestaan uit één of meer edelmetalen, edelmetaaloxyden en/of ventielmetaaloxyden, eventueel in de vorm van een mengsel met een ventielmetaal en/of een ander oxyde, zoals cobaltoxyde en silisiumoxyde. Bij voorkeur bestaat de anode uit titaanstrekmetaal, geactiveerd met een activerende laag van het bovenstaande type.

Als een elektrode, die als kathode dienst kan doen, kan een elektrode worden toegepast, bestaande uit hetzelfde materiaal als de anode of uit grafiet, silicium, ijzer of een ander materiaal, dat zowel kathodisch als anodisch eigenschappen heeft. Het is eveneens mogelijk om als elektroden, die als kathode kunnen dienen, consumeerbare elektroden toe te passen, bijvoobeeld bestaande uit grafiet of siliciumijzer. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van elektroden van grafiet, omdat deze duurzaam zijn en goede resultaten geven.

Volgens de onderhavige werkwijze blijft de anode altijd anode, terwijl de bij voorkeur plaatvormige elektroden aan weerszijden van de anode om de beurt kathode zijn. Terwijl de ene elektrode kathode is, is de andere elektrode anode, tezamen met de permanente anode. Door de elektrode, die als anode werkt, stroomt een gedeelte van de anodische stroom. Deze stroom kan worden geleverd door een hoofdstroombron, waarbij de permanente anode en de als anode werkende elektrode parallel zijn geschakeld. De anodestroom, die door de dan als mede-anode werkende elektrode stroomt, kan ook door een aparte stroombron worden geleverd. De polariteit van de als kathode en als mede-anode werkende elektroden, wordt periodiek verwisseld, zodat de aanslag, die gedurende de kathodische periode op de als kathode werkende elektrode onstaat, wordt verwijderd.

Het is onmogelijk om meerdere anoden en kathoden toe te passen, terwijl een dergelijk stelsel van anoden en elektroden, die periodiek van polariteit wisselen, in serie worden geschakeld.

Het kan ook mogelijk zijn, om tussen de mede-anode en de kathode een wisselstroom te laten lopen, terwijl tussen de hoofdanode en de kathode een gelijkstroom loopt.

De werkwijze volgens de uitvinding kan worden toegepast bij de bereiding van chloor door middel van elektrolyse van natriumchloride

in bijvoorbeeld zeewater, zwemwater of drinkwater, maar is daartoe vanzelfsprekend niet beperkt. Zo kan de onderhavige werkwijze eveneens worden toegepast bij de elektrolyse van water om zuurstof en waterstof te winnen.

De uitvinding omvat eveneens een inrichting voor het uitvoeren van het onderhavige elektrolyseprocédé, waarbij de elektroden zodanig met tenminste één stroombron verbonden zijn, dat tenminste één permanente anode, waardoorheen het grootste gedeelte van de anodische stroom loopt, een als mede-anode fungerende elektrode en een als kathode fungerende elektrode aanwezig zijn en dat middelen aanwezig zijn om de als mede-anode werkende elektrode en de als kathode werkende elektrode periodiek van polariteit te laten verwisselen, die daardoor wordt gekenmerkt, dat de middelen om de elktroden periodiek van polariteit te laten verwisselen zodanig zijn uitgevoerd, dat de ompoling plaats kan vinden in cycli met een tijdsduur van 80 - 330 min. Voorts kan de onderhavige inrichting doelmatigerwijze middelen bevatten om het gedeelte van de stroom, dat door de mede-anode gaat in te stellen of te regelen.

De onderhavige inrichting is bij voorkeur zodanig uitgevoerd, dat de als mede-anode werkende elektrode en de als kathode werkende elektrode aan weerszijden van de permanente anode zijn aangebracht.

Voorts bestaat de anode van de onderhavige inrichting bij voorkeur uit een van openingen voorziene plaat, bijvoorbeeld van strekmetaal, of uit een geperforeerde plaat.

De uitvinding wordt aan de hand van de tekening nader toegelicht.

In fig. 1a is een schematisch dwarsdoorsnede weergegeven van een elektrolyseinrichting volgens de uitvinding bevattende plaatvormige permanente anode 1 van een strekmetaal (derhalve een anode, die van openingen is voorzien), die geplaatst is tussen twee elektroden 2 en 3, alsmede een stroombron 4. Hierbij is de elektrode 2 als mede-anode geschakeld. In fig. 1b is de situatie weergegeven, waarbij de periodieke ompoling heeft plaatsgevonden, zodat de mede-anode weer kathode is geworden.

In fig. 2a is eveneens een elektrolysecel volgens de uitvinding weergegeven, waarbij de permanente anode 1 weer tussen twee elektroden 2 en 3 is geplaatst, die als kathode kunnen fungeren. In de inrichting volgens deze figuur zijn twee stroombronnen 5 en 6 aanwezig en is de

elektrode 2 tot mede-anode geschakeld. Stroombron 5 levert de hoofdstroom en stroombron 6 de nevenstroom. Fig. 2b geeft de situatie weer na ompoling, waaruit blijkt, dat bij de periodieke ompoling de aanvankelijke mede-anode wordt verbonden met de negatieve pool van de beide spanningsbronnen.

De uitvinding wordt aan de hand van de voorbeelden nader toegelicht.

Voorbeelden I en II en vergelijkingsvoorbeelden 1-3.

Voor de ontwikkeling van chloor in het water van een zwembad met een chloridegehalte van 500-1500 dpm werd in de circulatieleiding een elektrolysecel geplaatst, waarmee door middel van elektrolyse uit het aanwezige chloride aan de anode chloor kan worden ontwikkeld.

De cel bestond uit een permanente anode van strekmetaal met een geometrisch opptervlak van 3,2 dm^2 en een actief oppervlak van 4,8 dm^2.

Aan weerszijden van de anode waren twee elektroden opgesteld van grafiet met een oppervlakte van elk 3,2 dm^2.

De ene elektrode was voor één periode verbonden aan de anode, terwijl de andere verbonden was met de negatieve pool van een voedingsbron en derhalve als kathode werkt, zowel ten opzichte van de anode van strekmetaal als ten opzichte van de elektrode van grafiet, die met de anode parallel was geschakeld.

De anode van strekmetaal bestond uit titaan, dat geactiveerd was met een laag bestaande uit platina en iridium in de verhouding 70 : 30 met een dikte van 1 μ.

Afhankelijk van de chloorbehoefte in het bassin werd een zodanige spanning aangebracht, dat door de cel een stroom liep van 8 - 20 A. Van deze stroom liep 0,8 - 1,5 A door de elektrode, die parallel aan de anode was geschakeld, zodat het grootste gedeelte van de totale anodische stroom door de permanente anode liep.

Door de in het water, dat een hardheid had van 19° D-hardheid, aanwezige kalk vormde zich gedurende deze periode kalk op de elektrode, die als kathode was geschakeld. Na het einde van de periode werd de elektrode, die aan de anode was verbonden, losgekoppeld en aan de negatieve pool van de voedingsbron gekoppeld en werd de elektrode, die aan de negatieve pool was verbonden, aan de anode gekoppeld. Derhalve

functioneerde de grafietelektrode, die in de voornoemde periode als kathode werkte, nu als anode, waardoor de kalkaanslag verdween. De grafietelektrode, die als anode meewerkte in de vorige periode, functioneerde nu als kathode.

Tijdens een continu bedrijf ging deze verwisseling van de polariteit tussen de beide grafietelektroden periodiek door terwijl de spanning op de cel gelijk werd gehouden, en wel telkens in cycli zoals aangegeven in tabel A met twee gelijke perioden. De resultaten van de proeven zijn eveneens in de tabel A aangegeven.

Tabel A

Voorbeelden en vergelijkingsvoorbeelden	Duur van de cycli met twee gelijke perioden	Proefresultaten
Verg. voorbeeld 1	15 min.	Reeds na 6 dagen was de stroomdoorgang met 40% teruggelopen, zodat een wassing met zuur noodzakelijk was.
Verg. voorbeeld 2	60 min.	Na 7 dagen was de stroomdoorgang met 40% teruggelopen, zodat wassen met een zuur noodzakelijk was.
Voorbeeld I	120 min.	Na 50 dagen was de stroomdoorgang met slechts 12% teruggelopen; wassen met een zuur was nog niet nodig
Voorbeeld II	180 min.	Na 100 dagen was de stroomdoorgang slechts met 10% teruggelopen; wassen met zuur was nog niet nodig
Verg. voorbeeld 3	360 min.	Reeds na 7 dagen was de stroomdoorgang met 45% teruggelopen, zodat wassen met een zuur noodzakelijk was.

Uit de tabel blijkt duidelijk, dat door het toepassen van ompoolcycli met een tijdsduur binnen het traject volgens de uitvinding verrassend betere resultaten worden verkregen.

Voorbeeld III

Voor het verkrijgen van chloor in zeewater, waarmee afvalwater gedesinfecteerd moest worden, werd het zeewater door een elektrolysecel geleid, waarin onder invloed van elektrische stroom aan de anode chloor werd ontwikkeld. De cel bestond uit een anode van titaanstrekmetaal met een geometrisch oppervlak van 3,2 dm^2 en een actief oppervlak van 4,8 dm^2. Het titaan was geactiveerd met een laag van een mengsel van rutheniumoxyde en titaanoxyde. Aan weerszijden van de anode waren twee elektroden opgesteld van titaan met dezelfde activeringslaag als die van de anode (oppervlak 3,2 dm^2). De anode was verbonden aan de positieve pool van een eerste spanningsbron.

Gedurende één periode was de ene elektrode verbonden aan de negatieve pool van de eerste spanningsbron en werkte derhalve als kathode. De andere elektrode was verbonden aan de positieve pool van een tweede spanningsbron en werkte als mede-anode, terwijl de negatieve pool van de tweede spanningsbron verbonden was met de als kathode werkende elektrode.

Afhankelijk van de chloorbehoefte in het afvalwater stroomde door de cel een stroom van 10 - 40 A. De spanningen op de spanningsbronnen werden zodanig aangelegd, dat door de permanente anode altijd het grootste gedeelte van de totale anodische stroom en door de als mede-anode functionerende elektrode een klein gedeelte van de totale anodische stroom liep, namelijk 1 - 4 A. De snelheid van de elektrolyt langs de platen was minder dan 3 cm/sec.

Gedurende de elektrolyse in deze periode vond kalkaanslag plaats op de kathode. Om dit te verwijderen werd in de volgende periode de als kathode werkende elektrode losgekoppeld van de negatieve polen van de beide stroombronnen en verbonden met de positieve pool van de tweede spanningsbron, terwijl de als mede-anode werkende elektrode werd losgekoppeld van de positieve pool van de tweede spanningsbron en verbonden werd met de negatieve polen van de beide spanningsbronnen. De elektrode, die in de vorige periode als kathode werkte, functioneerde

derhalve in de tweede periode als anode, waardoor de kalkaanslag werd verwijderd. Tijdens het bedrijf vond deze polariteitswisseling van de elektroden periodiek voortdurend plaats in cycli met een tijdsduur van 210 min. met twee gelijke perioden van 105 min.

Bij inspectie van de cel na 3 maanden bleek zich nagenoeg geen kalk op de elektroden te bevinden. Tevens was de actieve laag op de anode en de elektroden nog in goede conditie.

7904150

C O N C L U S I E S :

1. Werkwijze voor het uitvoeren van een elektrolyseprocédé, waarbij voor de verwijdering van aanslag op de kathode de polariteit daarvan periodiek anodisch wordt gemaakt en waarbij

a) ten minste één anode en ten minste twee elektroden, die als kathode kunnen dienen, worden toegepast,

b) door de anode een anodische stroom wordt gevoerd zodanig, dat de anode altijd anode blijft,

c) door een elektrode, die als kathode dienst kan doen, een gedeelte van de anodische stroom wordt gevoerd om de daarop gevormde aanslag te verwijderen,

d) door de andere elektrode, die als kathode dienst kan doen, een kathodische stroom wordt gevoerd, en

e) periodiek de polariteit van de als mede-anode functionerende elektrode en de als kathode functionerende elektrode wordt verwisseld,

met het kenmerk, dat men de polariteit van de als mede-anode functionerende elektrode en de als kathode functionerende elektrode verwisselt in cycli met een tijdsduur van 80-330 min.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de periode in de cycli, waarbij de elektrode, die als kathode dienst kan doen, als mede-anode werkzaam is, gelijk of nagenoeg gelijk is aan de periode, waarbij hij als kathode werkzaam is.

3. Werkwijze volgens conclusies 1-2, met het kenmerk, dat door de permanente anode 85-97% van de totale anodische stroom wordt gevoerd.

4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat een anode van titaanstrekmetaal wordt toegepast, die van een activerende laag is voorzien.

5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat als elektroden, die als kathode dienst kunnen doen, elektroden van grafiet worden toegepast.

6. Inrichting voor het uitvoeren van een elektrolyseprocédé volgens conclusies 1-5, waarbij de elektroden zodanig met ten minste één stroombron verbonden zijn, dat een als permanente anode waardoorheen

het grootste gedeelte van de anodische stroom loopt, een als mede-anode fungerende elektrode en een als kathode fungerende elektrode aanwezig zijn en dat middelen aanwezig zijn om de als mede-anode fungerende elektrode en de als kathode fungerende elektrode periodiek van polariteit te laten verwisselen, met het kenmerk, dat de middelen om de elektroden periodiek van polariteit te laten verwisselen zodanig zijn uitgevoerd, dat de ompoling plaats kan vinden in cycli met een tijdsduur van 80 - 330 min.

7. Inrichting volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de als mede-anode fungerende elektrode en de als kathode fungerende elektrode aan weerszijden van de permanente anode zijn aangebracht.

8. Inrichting volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de anode bestaat uit een van openingen voorziene plaat of een geperforeerde plaat.

9. Inrichting volgens conclusies 6-8, met het kenmerk, dat gebruikelijke middelen voor het instellen of regelen van de stroom door de permanente anode en de mede-anode aanwezig zijn.

VEREENIGDE OCTROOIBUREAUX
'S-GRAVENHAGE (HOLLAND)

o.a. no. 79 04150 ned.
beh. bij schrijven dd. 31 juli 1979

Verbetering(en) van erratum(a) in de beschrijving,
behorende bij octrooiaanvrage no. 79 04150
voorgesteld door aanvrager(ster) onder datum
31 juli 1979

-ooo-

Blz.2, regel 8 "elektrolyl" verbeteren in "elektrolyt";

Blz.3, regel 7 tussen "ijzer" en "of" tussenvoegen ", roestvrij staal, magnetiet,";

Blz.3, regel 35 "Zo .... eveneens" schrappen;

Blz.4, regels 1 en 2 schrappen

Blz.5, regel 14 "opptervlak" verbeteren in "oppervlak"

Blz.7, regel 27 "3 cm/sec" verbeteren in "5 cm/sec"

7904150

FIG. 1a

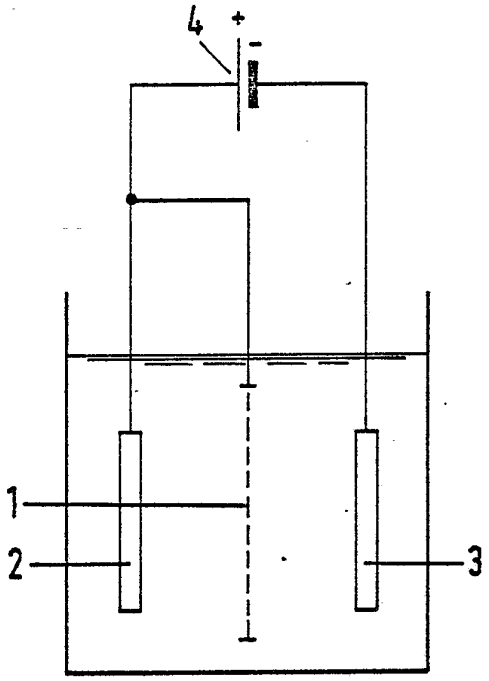


FIG. 1b

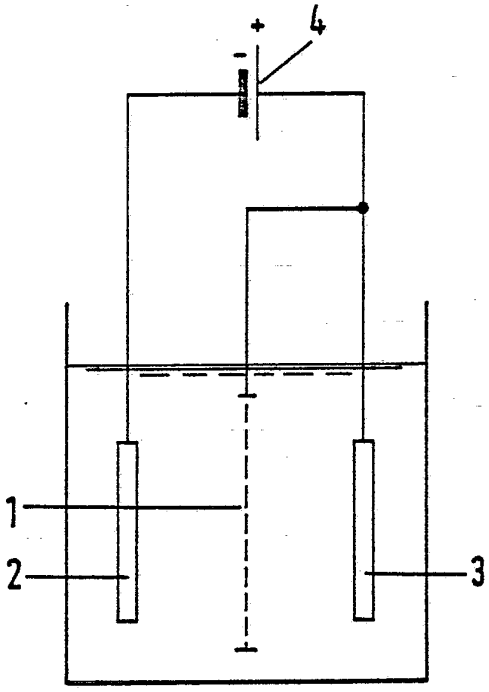


FIG. 2a

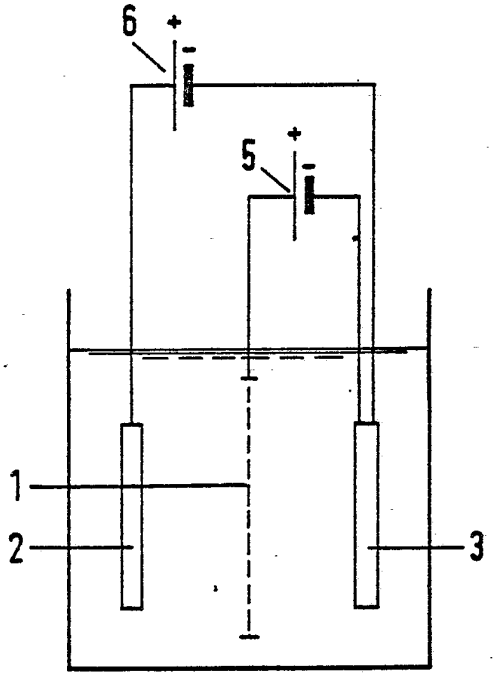
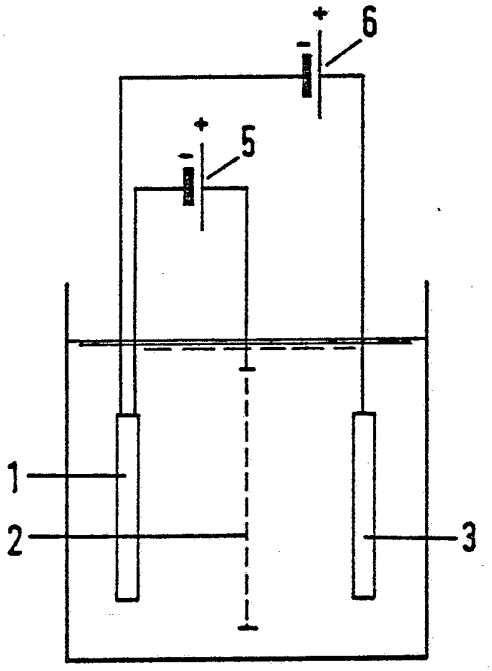


FIG. 2b



7904150

Magneto-Chemie B.V.