

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 800112 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 800112

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)
C25B 1/26

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 15.01.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 15.01.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

16.01.1979 FR 7900957

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Tour Manhattan - La Defense 2, 5 & 6, Place de l'Iris, F-92400 Courbevoie,
RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Charvin, Roger, France, RANSKA, (FR)

2 •Pignan, Jean-Louis, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä Faraday-saannon parantamiseksi natriumkloraatin elektrolyttisessä valmistuksessa.

Förfarande för förbättrande av Faraday- utbytet vid elektrolytisk framställning av natriumkloratet.

P C U K Produits Uguine Kuhlmann, Tour Manhattan,
La Defense 2, 5 & 6, Place de l'Iris, 92400 Courbevoie,
Ranska

Menetelmä Faraday-saannon parantamiseksi natriumkloraatin elektrolyyttisessä valmistuksessa - Förfarande för förbättrande av Faraday-utbytet vid elektrolytisk framställning av natriumklorat

Esillä oleva keksintö kohdistuu parannettuun menetelmään natriumkloraatin valmistamiseksi elektrolyyttisesti, ja tarkemmin sanottuna Faraday-saannon parantamiseen sellaisessa tapauksessa, jossa käytetään elektrolyysikennoja, joissa anodit ovat titaania sekä päällystetyt sähköaktiivisella kerroksella, kuten platinairidiumilla tai ruteniumoksidilla.

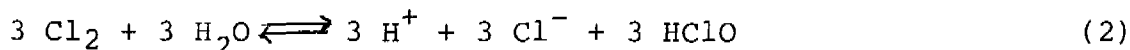
Natriumkloraatin valmistaminen elektrolyyttisesti tapahtuu olennaisesti elektrolysoimalla natriumkloridin liuosta.

Elektrodien kohdalla tapahtuvat reaktiot ovat seuraavat:

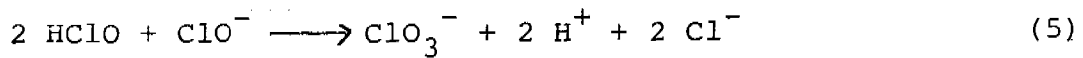
- anodilla muodostuu klooria seuraavasti:



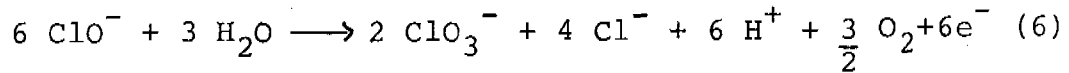
anodilla muodostuva kloori reagoi veden kanssa seuraavasti:



ja muodostunut hypokloriitti muuttuu kloraatiksi seuraavan reaktion mukaan:



Samanaikaisesti muodostuu sähkökemiallisesti kloraattia lähtien hypokloriitti-ioneista seuraavasti.



Tämä reaktio johtunee hapen vapautumisesta, jota voidaan havaita elektrolyysin aikana ja joka olennaisesti aiheuttaa Faraday-saannon huononemista.

- Katodilla muodostuu vetyä seuraavasti:

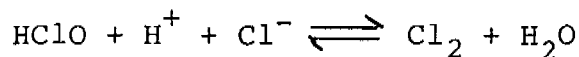
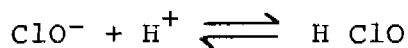


Kennossa syntyvää hypokloriittia voidaan pelkistää vedyllä seuraavasti:



Tämä sivureaktio (8), joka niinikään aiheuttaa Faraday-saannon alenemista, tukahdutetaan yleensä lisäämällä natriumbi-kromaattia määrässä 2-10 g/l elektrolyyttiin.

Eräs toinen syy Faraday-saannon huononemiseen on se tosi-asia, että anodin kohdalla muodostuva kloori voi suoraan poistua kennosta tulematta absorboiduksi, seuraavien tasapainoyhtälöiden mukaisesti



Liuoksen yläpuolella vallitsee tietty kloorihöyryn paine ja kloori voi poistua nesteen koko pinnasta.

Reaktio (5) on ensimmäinen kloraatin syntymisprosessissa ja tämä reaktio tapahtuu edullisimmin pH-arvon ollessa välillä 6-6,5, jolloin optimaalinen arvo riippuu toimintalämpötilasta. pH-arvon pitämiseksi optimaalisena lisätään elektrolyyttiin happoliuosta, yleensä suolahappoa, joka muun muassa pysyy kompensoimaan mahdolliset kloorihäviöt.

Tämä lisäys suoritetaan vakiintuneiden prosessien mukaisesti

- kennoon syötettävään liuokseen
- suoraan kennoon
- samanaikaisesti molemmilla tavoilla

ja se on yleensä automatisoitu pH-säädön avulla.

Tavallisimmin käytetyissä toimintaolosuhteissa

NaClO ₃	g/l	0 - 700
NaCl	g/l	320 - 120
natriumbikromaattia	g/l	2 - 10

toimintalämpötila 55-85°C

pH-arvo 6-6,5 saatu lisäämällä 25-40 kg 33 %:sta HCl:ää tuotettua natriumkloraattitonnia kohti

virran tiheys A/m² 1500-6000

anodit: runko titaania, päällystys Pt/Ir tai RuO₂

on vapautuvilla kaasuilla seuraava koostumus:

H ₂	96 %
O ₂	3,5 %
Cl ₂	0,2 - 0,5 %

ja Faraday-saanto on yli 92 %.

On yritetty parantaa saantoa. On ehdotettu erilaisia ratkaisuja, jotka perustuvat kaikki anodien päällystysten parantamiseen, kuten on esitetty ranskalaisessa patentissa n:o 2 187 416.

Esillä olevan keksinnön kautta on aikaansaatu prosessi, joka sallii Faraday-saannon parantamisen noin 1-3 % vaikuttamalla suoraan elektrolyyttiin.

Prosessi sisältää olennaisesti sen, että pH-arvon pitämiseksi optimaalisena käytettyyn suolahappoon lisätään fosforihappoa noin 1-2 kg 85 %:sena tuotettua natriumkloraattitonnia kohti.

Saannon paraneminen riippuu elektrolyytin saannosta, kennon teknologiasta sekä käytetyistä toimintaolosuhteista.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön mukaista prosessia sitä kuitenkaan rajoittamatta.

Esimerkki 1

1) Suoritetaan elektrolyysi klassillisin keinoin 35 000:n ampeerin teollisessa kennossa, joka on varustettu rutenium-dioksidilla päällystetyillä titaanianodeilla. Kennoon syötetään seuraavaa liuosta:

NaCl	g/l	210
NaClO ₃	g/l	325
bikromaattia	g/l	7
NaClO	g/l	0,3
Ca + Mg	mg/l	35
Fe, Co, Ni	mg/l	2

syöttönopeuden ollessa 120 l/h.

Kennoon syötetään jatkuvasti 550 ml 33 %:sta HCl:ää.

Kenno toimii virrantiheydellä 2000 A/m² lämpötilassa 70°C. pH-arvo on 6,3.

Kennosta poistuvan liuoksen koostumus on seuraava:

NaCl	g/l	110
NaClO ₃	g/l	520
bikromaattia	g/l	7
NaClO	g/l	1,5
Ca + Mg	mg/l	15
Fe, Co, Ni	mg/l	2

ja elektrolyysissä muodostuvan kaasun koostumus on seuraava

H ₂	96,7 %
O ₂	2,9 %
Cl ₂	0,4 %

Faraday-saannon ollessa 92,7 %.

2) Samoissa toimintaolosuhteissa ja esillä olevan keksinnön menetelmän mukaisesti lisätään suolahappoon jatkuvasti 220 ml termisesti saatua 10 %:sta H₃PO₄:ä. Muodostuvan kaasun koostumus on seuraava:

H ₂	97,6 %
O ₂	2 %
Cl ₂	0,4 %

ja Faraday-saanto on 94,5 %.

Näin ollen voidaan todeta saannon parantuneen 1,8 %.

Esimerkki 2

Samoissa elektrolyysiolosuhteissa kuin esimerkissä 1 lisätään kosteata tietä saatua 10 %:sta fosforihappoa määrässä 0,15 g happoa elektrolyyttilitraa kohti.

Hapen osuus kaasussa vähenee 0,3 %, mikä nostaa Faraday-saantoa arvosta 92,72 % arvoon 93,32 %.

Patenttivaatimus

Menetelmä Faraday-saannon parantamiseksi natriumkloraatin elektrolyyttisessä valmistuksessa, jolloin käytetään metalli-anodeja, jotka ovat päällystetyt platinairidiumilla tai ruteniumoksidilla, t u n n e t t u siitä, että pH:n optimiarvossa pitämiseksi käytettyyn suolahappoon lisätään fosforihappoa vastaten 1-2 kg 85 %:sta happoa valmistettua natriumkloraattitonnia kohti.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland P 58,267 (C25B1/26)
 Iso-Britannia - Storbritannien P 1.104.728 (B01L3/00)
 Norja - Norge _____
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige _____
 Saksa - BRD - Tyskland _____
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

EERO TOMMILA: FYSIKAALINEN KEMIA,
 OTAVA, HELSINKI (1969), s. 415, n. 20-21

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

5.10.85

Peter J. Bryk

Allekirjoitus