



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

82486

C (15) Patentti myönnetty
Patent beviljat 11 08 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 25B 1/26, C 01B 11/02

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	874699
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	26.10.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	26.10.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	30.04.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
29.10.86 CA 521735 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Tenneco Canada Inc., 2 Gibbs Road, Islington, Ontario, Canada, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Lipsztajn, Marek, 2757 Kipling Avenue, Apartment 1304, Rexdale, Ontario, Canada, (CA)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kloorin poistaminen selektiivisesti klooridioksidia ja klooria sisältävistä liuoksista
Selektivt avlägsnande av klor ur klordioxid och klor innehållande lösningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4222833 (C 25B 1/26), US A 4256554 (C 25B 1/26)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää kloorin poistamiseksi selektiivisesti klooridioksidia ja klooria sisältävistä vesiliuoksista elektrolyyttisesti katodilla elektrodipotentiaalin avulla vesiliuoksen pH:n ollessa korkeintaan noin 4. Kloori pelkistyy elektrolyyttisesti kloridi-ioneiksi, samalla kun käsiteltävän liuoksen klooridioksidipitoisuus säilyy suurin piirtein muuttumattomana. Kloorin pelkistys tapahtuu suoraan pH:n ollessa korkeintaan noin 2 käytettäessä katodia, jolla on lievä yli potentiaali, ja epäsuorasti pH:n ollessa korkeintaan noin 4 käytettäessä katodia, jolla on suuri yli potentiaali.

Uppfinningen avser ett förfarande för selektiv, elektrolytisk avlägsning av klor från en vattenlösning av klordioxid och klor vid katoden genom anbringande av en elektrodpotential vid ett pH hos vattenlösningen av upp till ca 4. Klor reduceras elektrolytiskt till kloridjoner medan koncentrationen av klordioxid förblir väsentligen densamma i den behandlade lösningen. Klorreduktionen utföres direkt vid pH-värden upp till ca 2 under användande av en katod med låg överpotential, och indirekt vid pH-värden upp till ca 4 under användande av en katod med hög överpotential.

Kloorin poistaminen selektiivisesti klooridioksidia ja klooria sisältävistä liuoksista

5 Tämä keksintö liittyy kloorin selektiiviseen poistamiseen klooridioksidia ja klooria sisältävistä vesiliuoksista elektrolyyttisesti.

10 Klooridioksidia käytetään laajasti puumassojen valkaisukemikaalina, ja sitä voidaan muodostaa monin eri menetelmin. Useimmat suurimittaiset kaupalliset prosessit perustuvat natriumkloraatin pelkistämiseen vettä sisältävässä, happamassa reaktioväliaineessa. Tavallisesti klooridioksidi liuotetaan veteen ja sitä käytetään vesiliuoksen muodossa.

15 Samanaikaisesti klooridioksidin kanssa syntyy tavallisesti klooria joko sen seurauksena, että pelkistimeksi lisätään kloridi-ioneja, tai seurauksena klooridioksidia tuottavan prosessin tehottomuudesta.

20 Usein, esimerkiksi massanvalkaisuprosesseissa, joihin suuri osa klooridioksidista tarvitaan, on toivottavaa, että käytettävissä on klooridioksidin vesiliuos, joka ei sisällä olennaisessa määrin klooria. Aikaisemmat ehdotukset kloorin erottamiseksi klooridioksidin vesiliuoksista ovat sisältäneet selektiivisiä haihdutusprosesseja, kuten on esitetty US-patenttijulkaisussa 3 854 901, jossa oikeudenomistaja on sama kuin tässä patenttihakemuksessa.

25 Nyt on todettu, että kloori voidaan poistaa selektiivisesti klooridioksidia ja klooria sisältävistä vesiliuoksista elektrolyysin avulla. Tämä keksintö koskee menetelmää klooridioksidia ja klooria sisältävän vesiliuoksen käsittelemiseksi sähkökemiallisesti, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että ainakin osa kloorista pelkistetään selektiivisesti katodilla mainitun vesiliuoksen pH:n ollessa korkeintaan 4, alentamatta olennaisesti näin käsitellyn liuoksen klooridioksidipitoisuutta. Klooridioksidipitoisuus
30 säilyy suurin piirtein muuttumattomana, ja ainoastaan kloori pelkistyy kloridi-ioneiksi. Elektrolyysiprosessia voidaan

käyttää osan liuenneesta kloorista tai kaiken liuenneen kloorin poistamiseen, miten vain halutaan. Kloori voidaan prosessiolosuhteista riippuen pelkistää suoraan tai epäsuorasti, kuten jäljempänä on yksityiskohtaisemmin esitetty.

5 Kuviot 1-4 ovat kloorin ja klooridioksidin volta-
metristä pelkistystä vesiliuoksessa kuvaavia graafisia esi-
tyksiä.

On olemassa monia parametrejä, joita täytyy kontrol-
loida, jotta kloori saadaan poistetuksi selektiivisesti
10 klooridioksidia ja klooria sisältävästä vesiliuoksesta,
kuten jäljempänä yksityiskohtaisemmin kerrotaan.

Eräs sellainen ratkaiseva tekijä on klooridioksidia
ja klooria sisältävän vesiliuoksen pH. Kloorin suora pel-
kistys edellyttää, että pH-arvo ei ole suurempi kuin noin
15 2. pH-arvon ollessa alle 2 kloori esiintyy vesifaasissa
Cl₂:na ja voidaan siten pelkistää suoraan. Korkeammilla
pH-arvoilla aina noin pH-arvoon 4 saakka kloori esiintyy
tasapainotilassa, jossa on mukana muita "aktiivisen kloo-
rin" muotoja, pääasiassa HOCl:ä, mikä mahdollistaa kloorin
20 epäsuoran pelkistämisen kloridi-ioneiksi. Sellaisilla pH-
arvoilla toteuttavan kloorinpoistoprosessin tehokkuus riip-
puu silloin tasapainoreaktion



25 nopeudesta. Tästä syystä on välttämätöntä toteuttaa suora
pelkistys korkeintaan noin pH:ssa 2, kun sen sijaan epä-
suora pelkistys, jota kuvataan yksityiskohtaisemmin jäl-
jempänä, voidaan toteuttaa jopa noin pH:ssa 4. pH-arvon
30 ylittäessä 4 "aktiiviseen klooriin" ei sisälly vapaata
Cl₂:ta, joten Cl₂:n selektiivinen pelkistys kloridi-ioneik-
si ei ole mahdollista.

Väliaineen pH on liuoksen pH sen saapuessa elektro-
dille. Elektrodisissa vallitsevat hyvin korkeat paikalliset
35 elektrodipotentiaalit saattavat saada pH:n kohoamaan toi-
votun arvon yläpuolelle, joskaan tämä ei vaikuta haitalli-
sesti prosessin kokonaistehokkuuteen.

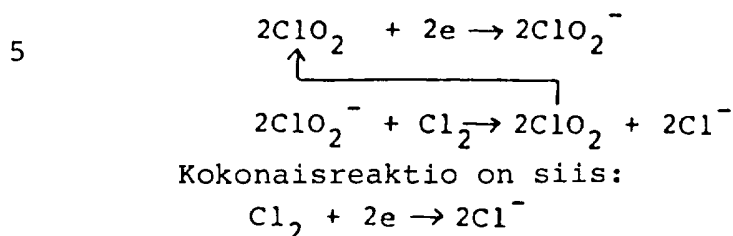
Katodi, jolla on lievä ylipotentialiaali suhteessa sähkökemialliseen reaktioon $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}^-$, soveltuu liuoksille, joiden pH on korkeintaan noin 2.

5 Kuten sähkökemian perehtyneet tietävät, elektrodin ylipotentialiaali suhteessa sähkökemialliseen reaktioon $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}^-$ tarkoittaa käytetyn elektrodipotentiaalin suhdetta siihen tasapainopotentialiin, joka tarvitaan pitämään sähkökemiallisen reaktion nopeus kohtuullisena. Mikäli elektrodipotentiaali on lähellä tasapainopotentialiaa, niin
10 elektrodilla katsotaan olevan "lievä" ylipotentialiaali, kun taas kohtuullisen pelkistysnopeuden saavuttamisen vaatiessa paljon negatiivisemmän potentiaalin elektrodilla katsotaan olevan "suuri" ylipotentialiaali.

Materiaaleja, joista sellaisia lievän ylipotentialiaalin omaavia elektrodeja voidaan valmistaa, tunnetaan ja
15 käytetään ns. "dimensioiltaan stabiileissa" elektrodeissa. Sellaiset elektrodit sisältävät tavallisesti titaania, zirkoniumia, tantaalia tai hafniumia olevan alustan, joka on päällystetty sähköä johtavalla jalometallilla, esimerkik-
20 si platinalla; jalometalliseoksella, esimerkiksi platina-iridiumseoksella; metallioksidilla, esimerkiksi rutenium- tai titaanioksidilla; platinaatilla, esimerkiksi litium- tai kalsiumplatinaatilla; tai kahden tai useamman sellaisen materiaalin seoksella. Lievän ylipotentialiaalin omaavan
25 katodin valmistamiseen voidaan käyttää mitä tahansa näistä materiaaleista. Platinapinnalla on tyypillisesti noin 40 mV:n ylipotentialiaali reaktioon $\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}^-$ nähden.

Myös suuren ylipotentialiaalin omaavia elektrodeja, esimerkiksi hiilielektrodeja, voidaan käyttää pH-arvon ol-
30 lessa korkeintaan noin 2, ja niiden käyttö on edullista pH-arvon ollessa korkeampi mutta korkeintaan noin 4. Sellaisia elektrodeja käytettäessä tapahtuviin reaktioihin ei sisälly kloorin suoraa sähkökemiallista pelkistymistä, joka tapahtuu käytettäessä lievän ylipotentialiaalin omaavia kato-
35 deja, vaan pikemminkin epäsuora pelkistyminen, jossa kloori pelkistyy kloridiksi kemiallisesti kloriitti-ionien

vaikutuksesta, joita kloriitti-ioneja syntyy sähkökemiallisesti klooridioksidista, seuraavien reaktioyhtälöiden mukaisesti:



10 Tässä keksinnössä käytettävän katodin fysikaalinen muoto ei ole ratkaiseva, ja katodi voi olla litteä levy-elektrodi tai edullisemmin suuripinta-alainen elektrodi, jolla on kolmiulotteinen elektrolyytin kanssa kosketuksissa oleva pinta. Jälkimmäistä tyyppiä oleva elektrodi

15 mahdollistaa klooridioksidia ja klooria sisältävän vesiliuoksen olemisen pitkään kosketuksissa elektrodin kanssa.

Katodin yhteydessä ilmaus "suuri pinta-ala" viittaa sellaiseen elektrodityyppiin, jossa elektrolyytti joutuu kosketuksiin alaltaan suuren elektrodipinnan kanssa elektrodin dimensiot huomioon ottaen. Elektrodista muodostetaan sellainen, että siinä on rakoja, joiden läpi elektrolyytti virtaa, ja niin sillä on kolmiulotteinen elektrolyytin kanssa kosketuksissa oleva pinta.

Suuripinta-alainen katodi voi olla tyypiltään ns.

25 "läpivirtauselektrodi", joka muodostetaan sähköä johtavasta huokoisesta materiaalista, esimerkiksi sähköä johtavista kangaskerroksista, ja elektrolyytti virtaa elektrolysoitaessa huokoisen rakenteen läpi yleensä yhdensuuntaisesti sähkövirran suunnan kanssa ja joutuu siten kosketuksiin

30 elektrodiverkon suuren pinnan kanssa.

Suuripinta-alainen katodi voi myös olla tyypiltään ns. "ohivirtauselektrodi", joka käsittää tiiviisti pakatun kerroksen erillisiä sähköä johtavia hiukkasia, ja elektrolyytti virtaa elektrolysoitaessa pakkautuneen kerroksen

35 läpi yleensä kohtisuoraan sähkövirran suuntaan nähden ja joutuu siten kosketuksiin kerroksen sisältämien sähköä johtavien hiukkasten suuren pinnan kanssa.

Katodin suuri pinta-ala mahdollistaa elektrolyytin olemisen kosketuksissa katodin kanssa pitkään kloorin pelkistämiseksi elektrolyyttisesti kloridi-ioneiksi. Käytettävä pinta-ala ja elektrolyysikennon toimintaolosuhteet riippuvat klooridioksidia ja klooria sisältävän vesiliuoksen klooripitoisuudesta. Kennon kapasiteetista riippuen elektrolyytti voidaan kierrättää moneen kertaan suuri-

5 pinta-alaisen katodin läpi liunneen kloorin pelkistämiseksi.

10 Kenno, jossa elektrolyysi toteutetaan tämän keksinnön mukaisesti, voi olla millä tahansa sopivalla tavalla konstruoitu. Tavallisesti kenno jaetaan anolyytti- ja kato-

lyyttitilaan ioninvaihtokalvolla, yleensä kationinvaihtokalvolla, jotta estetään anodilla syntyvien kaasujen, ta-

15 vallisesti hapen, ja klooridioksidin sekä katodilla tapahtuvan sähkökemiallisen pelkistymisen välinen vuorovaikutus. Jaettua kennoa käytettäessä anolyytti voi olla mikä tahansa haluttu elektrolyytti, tyypillisesti hapen väliaine, kuten rikkihappo. Kennon anodi voi olla valmistettu mistä

20 tahansa halutusta sähköä johtavasta materiaalista, esimerkiksi grafiitista tai metallista.

Eräs tärkeä piirre keksintöä on vielä käytettävä katodin elektrodipotentiaali. Keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa, jossa pH on korkeintaan noin 2, ts. suorassa pelkistyksessä, elektrodin, jolla on lievä yli potentiaali, elektrodipotentiaalin on erittäin edullista olla noin

25 +0,8 - 1,2 V (volttia) kylläiseen kalomelielektrodiin (SCE) nähden, edullisesti noin +1 V SCE:hen nähden. Elektrodipotentiaalin ollessa negatiivisempi kuin +0,8 V sähkökemiallinen pelkistyminen ei ole enää selektiivistä kloori-

30 dioksidia ja klooria sisältävissä vesiliuoksissa, joiden pH on korkeintaan noin 2, ja saattaa tapahtua klooridioksidin sähkökemiallista pelkistymistä. Elektrodipotentiaalin ollessa positiivisempi kuin +1,2 V kloorin sähkökemiallista pelkistymistä ei tapahdu. Keksinnön mukaisessa suoritus-

35 muodossa, jossa pH on korkeintaan noin 4, ts. epäsuorassa

pelkistyksessä, on olennaisen tärkeätä, että elektrodin, jolla on suuri yli potentiaali, elektrodipotentiaali on noin $+0,8 - -0,6$ V SCE:hen nähden.

Elektrodin elektrodipotentiaali tarkoittaa liuoksen potentiaalia virtalähteellä mitattuna, vastaavalla tavalla kuin litteän levyelektrodin tapauksessa. Kolmiulotteisessa elektrodissa, kuten esimerkiksi sellaisessa, jota käytetään tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, esiintyy rakenteen sisällä luonnostaan potentiaalijakautuma, ja todellinen potentiaali riippuu määrittelykohdasta ja voi olla negatiivisempi kuin $0,6$ V.

Anodin ja katodin välillä halutun elektrodipotentiaalin saavuttamiseksi käytettävä jännite riippuu niistä materiaaleista, joista katodi ja anodi on valmistettu, mutta on yleensä pienempi kuin noin 2 V. Elektrodipotentiaali on edullista aikaansaada vakiojännitteen avulla, vaikka muitakin tapoja voidaan soveltaa.

Tämän keksinnön mukaisesti käsiteltävä vesiliuos, joka sisältää klooridioksidia ja klooria, on tavallisesti liuos, joka on muodostettu liuottamalla klooridioksidia tuottavasta laitoksesta sivutuotteena saatavan kaasuvirran sisältämä klooridioksidi veteen. Sellainen liuos sisältää klooridioksidia pitoisuutena, joka vaihtelee absorptiometriin syötettävän veden virtausnopeuden ja lämpötilan mukaan, sekä myös klooria pitoisuutena, joka vaihtelee edellä mainittujen muuttujien mukaan mutta riippuu myös kloorin osapaineesta tuotantolaitoksesta sivutuotteena saatavassa kaasuvirrassa. Tavallisesti klooridioksidin ja kloorin vesiliuos sisältää noin $0,01-10$ g klooria/litra.

Klooridioksidin ja kloorin vesiliuoksen sisältämän kloorin pelkistys katodilla voidaan toteuttaa niin, että saavutetaan haluttu kloorinpoistoaste, joka määräytyy liuoksen ajattelun käyttötarkoituksen mukaan. Tavallisesti katodielektrolyysi alentaa klooripitoisuuden nopeasti hyvin matalalle tasolle.

Käyttämällä tarkkaan valittua parametriyhdistelmää on mahdollista poistaa kloori selektiivisesti ja haluttaessa täydellisesti klooridioksidia ja klooria sisältävästä vesiliuoksesta, joko suoraan tai epäsuorasti, sähkökemiallisin keinoin. Menetelmä on nopea eikä ole pääomakustannuksiltaan kallis, päinvastoin kuin edellä mainitut tähän saakka tunnetut menetelmät.

Esimerkki 1

Suoritettiin voltametrisiä tutkimuksia vesiliuoksella, joka sisälsi noin 1,5 g klooridioksidia/litra ja noin 1,1 g klooria/litra ja jonka pH oli 1,1, käyttäen reaktion $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$ aikaansaantiin pyörivää platinakiekkoelektrodia, jonka pinnan ala oli $0,196 \text{ cm}^2$. Elektrodia pyöritettiin sähkökemiallisen pelkistyksen aikana nopeudella 400 min^{-1} . Piirrettiin pelkistysvirtaa käytetyn potentiaalin funktiona kuvaava käyrä, ja tulokset on toistettu kuviossa 1.

Kuten näistä tiedoista voidaan havaita, se potentiaali, jolla kloorin pelkistyminen tapahtuu, on aivan eri kuin se potentiaali, jolla klooridioksidin pelkistyminen tapahtuu, käytettäessä lievän yli potentiaalin omaavaa platinamateriaalia.

Kuten näistä tiedoista voidaan havaita, kloori poistuu selektiivisesti tässä pH:ssa ainoastaan hyvin kapealla potentiaalialueella $+0,8 - +1,2 \text{ V SCE:hen}$ nähden käytettäessä katodia, jolla on lievä yli potentiaali.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaiset voltametriset tutkimukset toistettiin liuoksen pH:ta muuttaen. Piirrettiin taas pelkistysvirtaa käytetyn potentiaalin funktiona kuvaava käyrä, ja tulokset on toistettu kuviossa 2.

Kuten näistä tiedoista voidaan havaita, pH:n muutos emäksisempien arvojen suuntaan muuttaa sitä potentiaalia, jolla kloorin sähkökemiallinen pelkistyminen tapahtuu, negatiivisempaan suuntaan (suhteessa SCE:hen), kun taas se potentiaali, jolla klooridioksidin sähkökemiallinen pelkis-

tyminen tapahtuu, säilyy muuttumattomana. Nämä tiedot osoittavat myös pH-arvojen, jotka ovat alle 2, edullisuuden suorapelkistysreaktiossa.

Esimerkki 3

5 Esimerkin 1 mukaiset voltametriset tutkimukset toistettiin klooridioksidin ja kloorin pitoisuuksia muuttaen pH:ssa 0,6. Piirrettiin taas pelkistysvirtaa käytetyn potentiaalin funktiona kuvaava käyrä, ja tulokset on toistettu kuviossa 3. Merkityt käyrät yksilöidään seuraaviksi:

10	Käyrän no.	Pitoisuudet (g/l)	
		ClO_2	Cl_2
	1	0,9	0,7
	2	1,5	1,3
15	3	2,1	1,8
	4	2,6	2,2
	5	2,9	2,6

20 Kuten kuvion 3 tiedoista voidaan havaita, kloorin selektiivisen poiston edellyttämä elektrodipotentiaali on riippumaton kloori- ja klooridioksidipitoisuudesta.

Esimerkki 4

25 Esimerkin 1 mukaiset voltametriset tutkimukset toistettiin käyttäen lasimaista hiilikatodia, jolla on noin 0,5 V:n yli potentiaali suhteessa reaktioon $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$, pH-arvoa vaihdellen. Piirrettiin taas pelkistysvirtaa käytetyn potentiaalin funktiona kuvaava käyrä, ja tulokset on toistettu kuviossa 4.

30 Kuten tiedoista voidaan havaita, suuren yli potentiaalin omaavan katodin käyttö ei mahdollista kloorin suoraa sähkökemiallista pelkistystä, joskin kloori voidaan pelkistää kemiallisesti elektrolyyttisesti muodostetun kloriitin avulla aivan erilaisissa elektrodipotentiaaliolosuhteissa.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki valaisee kloorin epäsuoraa poistamista

klooridioksidia ja klooria sisältävistä vesiliuoksista kato-
todia, jolla on suuri yli potentiaali, käyttäen.

Suoritettiin sarja elektrolyyttisiä kokeita, joissa
5 klooridioksidia ja klooria sisältävää vesiliuosta käsitel-
tiin kationinvaihtokalvon jakaman elektrolyysikennon kato-
ditiilassa ohivirtausmenetelmää soveltaen. Katoditiilassa oli
kolmiulotteinen lasimainen hiiliverkkoelektrodi, joka oli
yhdistetty DSA-virransyöttölaitteistoon. Katodin ulkomitat
olivat seuraavat: pituus 17 cm, leveys 3,3 cm ja paksuus
10 0,3 cm. Anoditiilassa oli lasimainen hiilianodi, ja elektro-
lyysi toteutettiin potentiostaattisesti asettaen katodi-
potentiaali sellaiseksi, että se rajoitti klooridioksidin
pelkistysprosessin tarvitseman virran muodostumista. Ano-
lyyttinä oli 0,5 N rikkihappo, ja sekä anolyytin että kato-
15 lyytin virtausnopeus oli 140 ml/min. Kalvo oli valmistettu
NAFIONista (NAFION on DuPont-yhtiön tavaramerkki, jota
käytetään perfluorisulfonihappotyyppisestä kalvomateriaa-
listä).

Saadut tulokset on esitetty taulukossa I. Kuten
20 taulukon tiedoista voidaan havaita, kloorin poistuminen
on nopeata ja tehokasta, erityisesti klooridioksidipitoi-
suuden ollessa korkeampi ja pH:n alhainen. Klooridioksidi-
häviöt vaihtelivat nolasta noin 10 %:iin, mikä on osoitus
elektrolyysiprosessin selektiivisyydestä.

25 Yhteen vetona tästä selityksestä voidaan todeta, et-
tä tämä keksintö tarjoaa uuden sähkökemiallisen menetel-
män kloorin poistamiseksi selektiivisesti klooridioksidia
ja klooria sisältävistä vesiliuoksista tarkasti valittua
elektrolyysiparametriyhdistelmää käyttäen. Muunnemat ovat
30 mahdollisia tämän keksinnön puitteissa.

Taulukko I

	Ko- keen no	ORP (V SCE:hen nähdän)	Käytetty potenti- aali (V SCE:hen nähdän)	Virta (A)	pH	Cl ₂ (g/l)	ClO ₂ (g/l)	NaCl (g/l)	Ko- kes- to (min)	Läpi kul- kenut kokonais- sähkömää- rä (C)
5	1 Alussa	0,977	0,60	2,2	-	0,66	5,65	1,79		
	Lopussa-		0,60	-	1,6	0	5,67	2,16	3	503
10	2 Alussa	1,005	0,65	1,68	1,35	0,43	4,79	2,33		
	Lopussa	0,900	0,65	1,20	1,28	0,16	4,76	2,87	6	522
	3 Alussa	1,027	0,60	2,31	-	0,81	5,35	2,61		
	Lopussa	0,965	0,60	1,99	1,40	0,28	5,94	3,18	6	715
	4 Alussa	1,015	0,56	2,60	-	0,87	6,23	2,27	6	
	Lopussa	0,910	0,56	2,20	1,36	0,18	5,99	3,06		852
15	5 Alussa	1,046	0,57	2,10	-	0,75	3,49	2,04		
	Lopussa	0,844	0,57	1,20	1,31	0,11	3,03	3,40	12	1157
	6 Alussa	1,043	0,60	2,07	-	0,91	4,27	2,61		
	Lopussa	0,886	0,60	1,90	1,44	0,46	4,11	2,95	4	450
20	7 Alussa	1,008	0,60	1,80	-	0,55	4,42	1,30		
	Lopussa-		0,60	1,40	1,44	0,12	4,08	2,38	5	552
	8 Alussa	1,107	0,54	2,10	0,7	0,95	4,93	2,61		
	Lopussa	0,825	0,54	1,50	0,8	0,21	4,45	3,29	6	750
	9 Alussa	0,951	0,50	1,58	2,6	0,43	4,99	2,61		
	Lopussa	0,830	0,50	1,20	2,0	0,10	4,16	3,18	7	623
25	10 Alussa	0,899	0,54	1,11	4,0	0,17 g/l Cl ₂	3,46	3,40		
						0,77 g/l NaOCl				
	Lopussa	0,703	0,54	0,90	2,6	0,22 g/l Cl ₂	2,82	4,09	7	416
						0,51 g/l NaOCl				

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä klooridioksidia ja klooria sisältävän vesiliuoksen käsittelemiseksi sähkökemiallisesti, t u n -
5 n e t t u siitä, että ainakin osa kloorista pelkistetään selektiivisesti katodilla mainitun vesiliuoksen pH:n ollessa korkeintaan 4, alentamatta olennaisesti liuoksen klooridioksidipitoisuutta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n
10 n e t t u siitä, että mainittu kloorin selektiivinen pelkistys katodilla toteutetaan suoraan liuoksessa, jonka pH on korkeintaan 2, käyttäen elektrodia, jolla on lievä yli-
potentiaali suhteessa elektrolyysireaktioon
 $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$, sen elektrodipotentiaalin ollessa noin +0,8 -
15 +1,2 V (volttia) kylläiseen kalomelielektrodiin (SCE) nähden.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että käytettävä elektrodipotentiaali on noin 1 V.

20 4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrodilla on sähköä johtava pinta, joka on muodostettu jostakin sähköä johtavasta metallista, metalliseoksesta, metallioksidista tai metalliyhdisteestä.

25 5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kloorin selektiivinen pelkistys katodilla toteutetaan epäsuorasti liuoksessa, jonka pH on korkeintaan 4, käyttäen katodia, jolla on suuri ylipotentiaali ja käytettävän jännitteen ollessa +0,8 - -0,6 V
30 SCE:hen nähden.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrodi on suuripinta-alainen katodi, jolla on kolmiulotteinen elektrolyytin kanssa kosketuksessa oleva pinta.

35 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että katodi koostuu päällekkäisistä sähköä johtavan verkkomateriaalin kerroksista, joiden rakojen läpi klooridioksidia ja klooria sisältävä vesiliuos virtaa yleensä yhdensuuntaisesti sähkövirran suunnan kanssa.

5 8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu katodi koostuu tiiviisti pakatusta kerroksesta erillisiä sähköä johtavia hiukkasia, jonka kerroksen läpi klooridioksidia ja klooria sisältävä vesiliuos virtaa yleensä kohtisuoraan sähkövirran suuntaan nähden.

10 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu katodi sijaitsee kennon katoditilassa ja anodi sijaitsee anoditilassa ja anodi- ja katoditilan erottaa toisistaan ioninvaihtokalvo.

15 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katodin ja anodin välillä käytetään vakiojännitettä kloorin elektrolyyttisen pelkistyksen aikana.

20 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytettävä anodin ja katodin välinen jännite on pienempi kuin noin 2 V.

25 12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että klooridioksidin ja kloorin vesiliuos sisältää noin 0,1-10 g klooridioksidia/litra ja noin 0,01-10 g klooria/litra.

Patentkrav

1. Förfarande för elektrokemisk behandling av en vattenlösning innehållande klordioxid och klor, k ä n -
5 n e t e c k n a t därav, att åtminstone en del av klore
reduceras selektivt vid katoden, varvid nämnda vattenlös-
ning har ett pH av högst 4, utan att väsentligt sänka lös-
ningens klordioxidhalt.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
10 t e c k n a t därav, att nämnda selektiva reduktion av
klore vid katoden utförs direkt i en lösning med ett pH av
högst 2 genom användning av en elektrod med en låg över-
potential i förhållande till elektrolysreaktionen
 $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$, varvid dess elektrodpotential är ca +0,8 -
15 +1,2 V (volt) i förhållande till en mättad kalomelektrod
(SCE).

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att elektrodpotentialen, som an-
vänds, är ca 1 V.

20 4. Förfarande enligt något av föregående patent-
krav, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektroden har
en elledande yta, som bildats av en elledande metall, me-
tallblandning, metalloxid eller metallförening.

5. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2,
25 k ä n n e t e c k n a t därav, att den selektiva reduk-
tionen av klore vid katoden utförs indirekt i en lösning
med ett pH av högst 4 genom användning av en katod med hög
överpotential, varvid spänningen, som används, är +0,8 -
-0,6 V i förhållande till SCE.

30 6. Förfarande enligt något av föregående patent-
krav, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektroden är
en katod med stor ytarea och med en tredimensionell yta,
som står i kontakt med elektrolyten.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
35 t e c k n a t därav, att katoden består av på varandra

liggande skikt av ett elledande nätmaterial genom vars öppningar vattenlösningen av klordioxid och klor i allmänhet strömmar parallellt med elströmmens riktning.

5 8. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att nämnda katod består av ett tätt
packat skikt av separata elledande partiklar genom vilket
skikt vattenlösningen av klordioxid och klor i allmänhet
strömmar vinkelrätt mot elströmmens riktning.

10 9. Förfarande enligt något av föregående patent-
krav, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda katod är
belägen i cellens katodutrymme och anoden är belägen i
anodutrymme och anod- och katodutrymmet avskiljs från var-
andra av en jonbytarmembran.

15 10. Förfarande enligt något av föregående patent-
krav, k ä n n e t e c k n a t därav, att mellan katoden
och anoden används en konstant spänning under den elektro-
lytiska reduktionen av klore.

20 11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att spänningen mellan anoden och
katoden är lägre än ca 2 V.

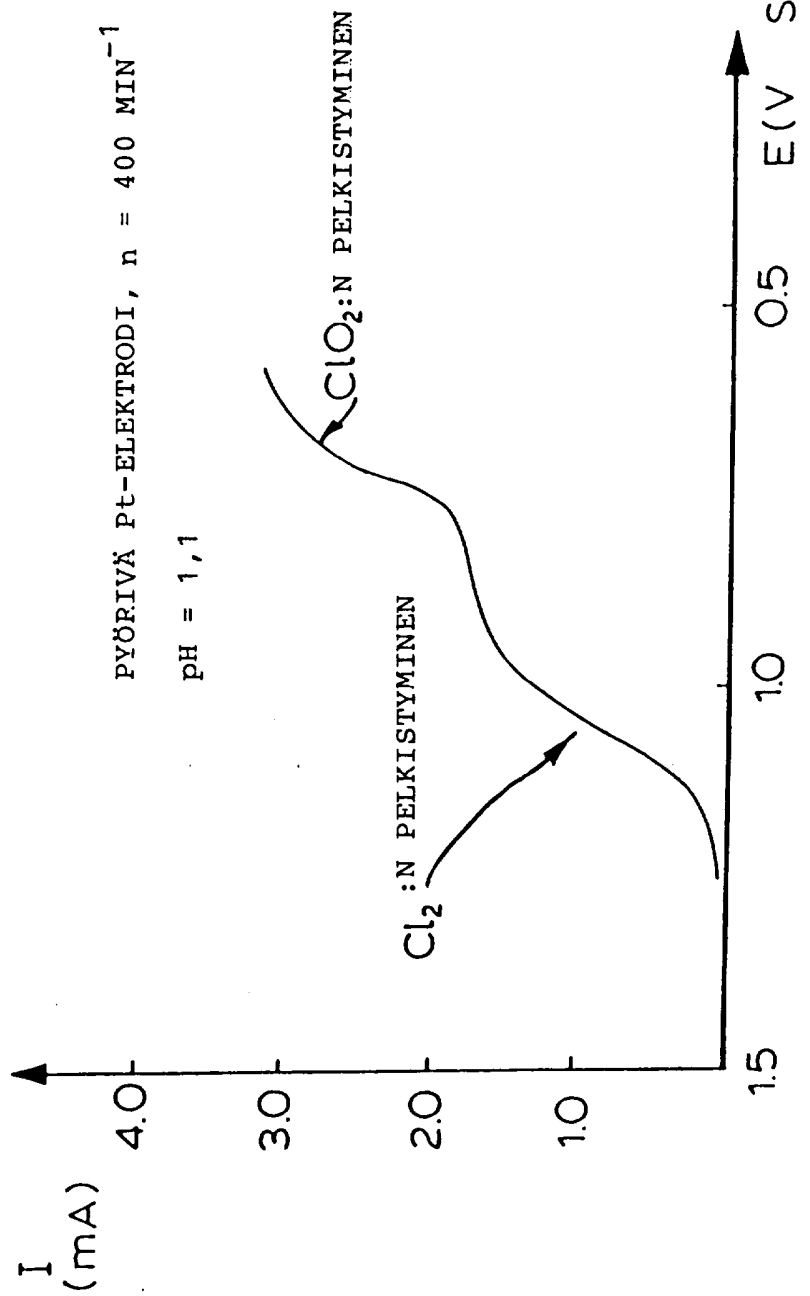
12. Förfarande enligt något av föregående patent-
krav, k ä n n e t e c k n a t därav, att vattenlösningen
av klordioxid och klor innehåller ca 0,1-10 g klordioxid/l
och ca 0,01-10 g klor/l.

FIG.1

Cl_2 - ClO_2 -SEOKSEN VOLTAMETRINEN PELKISTYS

PYÖRIVÄ Pt-ELEKTRODI, $n = 400 \text{ MIN}^{-1}$

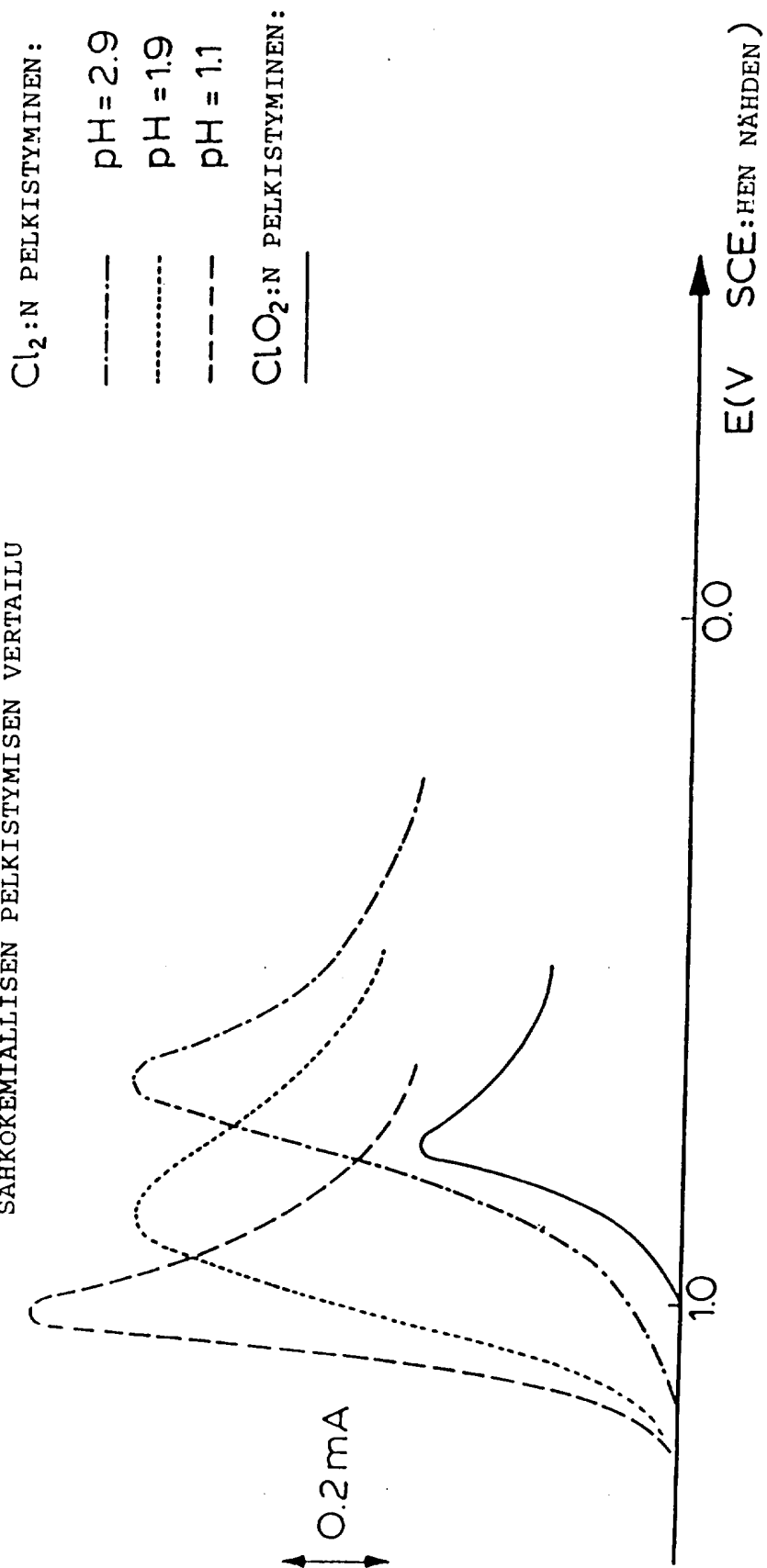
$\text{pH} = 1,1$



82486

FIG.2

Pt-ELEKTRODILLA TAPAHTUVIEN $\text{Cl}_2:\text{N}$ JA $\text{ClO}_2:\text{N}$
SÄHKÖKEMIALLISEN PELKISTYMISEN VERTAILU



82486

FIG.3

SYKLISET VOLTAMOGPAMMIT ClO_2 - Cl_2 -SEOKSELLE
ERI PITOISUUKSILLA $\text{pH} = 0,6$

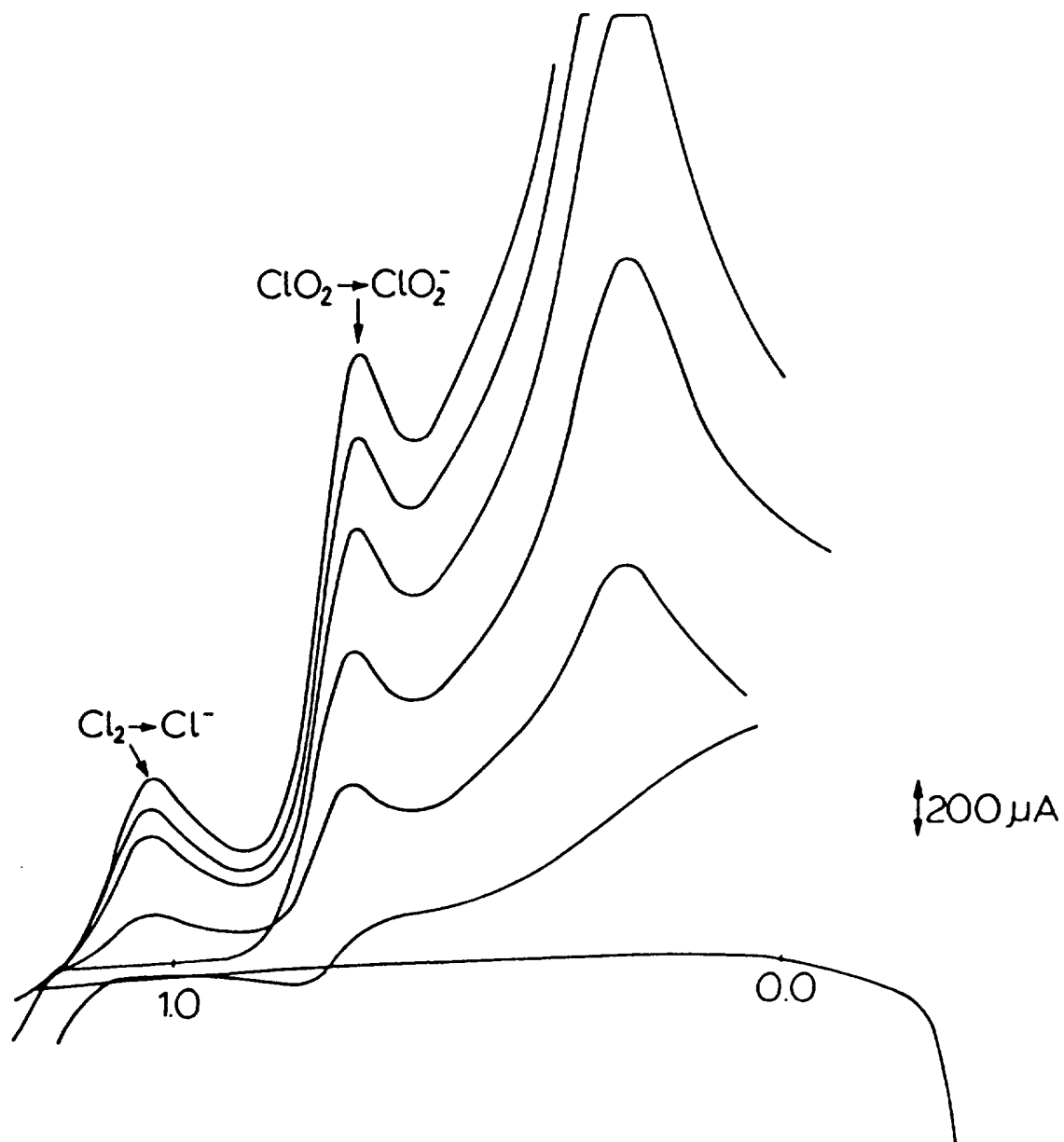


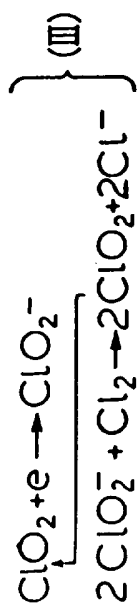
FIG. 4

Cl₂:N SÄHKÖKATALYTTINEN PELKISTYMINEN ClO₂:N
OLLESSA LÄSNÄ

LASIMAINEN HIILIELEKTRODI

— pH = 4.5

--- pH = 1.9



82486

