



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 149591

**[C] (45) PATENT MEDDELT
16. MAI 1984**

(51) Int. Cl.³ C 25 B 11/02, 11/04

(21) Patentsøknad nr. 780537

(22) Inngitt 16.02.78

(24) Løpedag 16.02.78

(41) Alment tilgjengelig fra 18.08.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 06.02.84

(30) Prioritet begjært 17.02.77, Japan, nr. 15501/77

(54) Oppfinnelsens benevnelse Bipolar elektrode for elektrolyse av vandige løsninger av alkalimetallklorid og lignende.

(71)(73) Søker/Patenthaver CHLORINE ENGINEERS CORP., LTD.,
Kasumigaseki Bldg., No. 2-5, Kasumigaseki 3-chome,
Chiyoda-ku, Tokyo,
Japan.

(72) Oppfinner TERUO ICHISAKA,
TADAO IKEGAMI,
begge Tamano-shi, Okayama,
Japan.

(74) Fullmektig Siv.ing. Henrik Levkowitz,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen

Foreliggende oppfinnelse angår en bipolar elektrode som omfatter et anodestykke og et katodestykke som er innbyrdes adskilt ved en skillevegg, men elektrisk og mekanisk forbundet, samt er egnet for elektrolyse av vandige løsninger av alkalimetallklorid og lignende, med det formål å fremstille alkalimetallklorater, eller alkalimetallhydroksyder og klor.

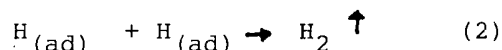
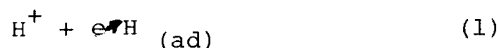
En konvensjonell bipolar elektrode er beskrevet i US-patentskrift nr. 3.859.197 og er utført slik som vist i fig. 1 på de vedføyde tegninger. I denne figur angir henvisningstallet 1 en sammensatt del fremstilt ved eksplosjonssveising av en titanplate 4 til en bløt stålplate 5. Den sammensatte del 1 er innpasset i en åpning i en skillevegg 16 bestående av en titanplate 2 og en bløt stålplate 3, således at den sammensatte del faktisk utgjør en del av skilleveggen 16. Det ytre kantområde av titanplaten 4 i den sammensatte del 1 er således sveiset til kanten av en åpning i titanplaten 2, mens det ytre kantområde av den bløte stålplate 5 er sveiset til kanten av en åpning i den bløte stålplate 3.

Titanplaten 4 i den sammensatte del 1 er videre forbundet med et anodestykke 7 med titansubstrat gjennom et avstandestykke 6 av titan sveiset til titanplaten 4, mens den bløte stålplate 5 i det sammensatte stykke 1 er forbundet med et katodestykke 9 ved hjelp av et avstandsstykke 8 av bløtt stål som er sveiset til den bløte stålplate 5. Anodestykket 7 og katodestykket 9 er således elektrisk og mekanisk sammenføyet gjennom den sammensatte del 1 for dannelse av en bipolar elektrode med indre anoderom 10 og katoderom 11. Anodestykket 7 er fremstilt av et nettlignende titansubstrat forsynt med et belegg av et metall fra platina-gruppen eller et metalloksyd av et sådant metall, mens katodestykket 9 er utført i gitterform.

Den konvensjonelle bipolare elektrode som er beskrevet ovenfor har den ulempe at det metall som anvendes på katodesiden (i det følgende kalt "katodeside-metall") av den sammensatte

del, f.eks. jern, har dårlig vedheftning til det metall som anvendes på anodesiden (heretter kalt "anodeside-metall"), f.eks. titan, og disse metaller har en tendens til å adskilles fysisk, og etter at elektroden har vært i drift en lengre tid vil da titanhydrid dannes i materialovergangen i den sammensatte del, hvilket fører til ytterligere adskillelse av de metaller som den bipolare elektrode er sammensatt av. Årsaken til dette er at metaller som er egnet for utførelse av katodestykket, slik som f.eks. jern eller nikkel, har en viss hydrogen-overspenning ved katoden og lett gjennomtrenges av hydrogenatomer, samtidig som materialer som er egnet for anvendelse som anodesubstrat, slik som titan, lett danner hydrider.

Ved elektrolyse av en vandig løsning av alkalimetallklorid finner en hydrogenutvikling sted i samsvar med følgende tottrinsreaksjon:



hvor $\text{H}_{(\text{ad})}$ representerer adsorbent hydrogen.

Det er kjent at reaksjonen (2) bestemmer arbeidstakten for reaksjonen som helhet. Av denne grunn vil overflaten av f.eks. jern som utgjør katodeside-metall i den sammensatte del alltid være fylt med $\text{H}_{(\text{ad})}$, hvorav en del vandrer gjennom jernet og etter hvert vil nå det område i den sammensatte del hvor de to metaller er sammenføyet. På dette sted reagerer hydrogen med det metall som anvendes som anodeside-metall, f.eks. titan, for dannelse av fysisk sprøtt titanhydrid, hvilket kan frembringe materialbrudd i det område hvor metallene er sammenføyet. Metallene vil derved gradvis elektrisk isoleres fra hverandre, og spenningen mellom de to

sideflater av det sammensatte stykke vil øke inntil elektroden tilslutt blir ubrukbar. Den tid som forløper inntil dette fenomen opptrer vil variere i avhengighet av strømtettheten i det område hvor metallene er sammenføyet samt tykkelsen av katodeside-metallet. Et sammensatt material som f.eks. består av jern med en tykkelse på 10 mm og eksplosjonssveiset til titan vil således bli ubrukbart etter 1,5 til 3 år ved en strømtetthet på 200 A/dm².

En bipolar elektrode av den type som er vist i fig. 2 ble foreslått som et forsøk på å overvinne de ulemper som er beskrevet ovenfor. En sammensatt del 12 bestående av et anodevendt parti 13 av et metall som f.eks. titan eller en titanlegering ble anvendt som basis for et anodestykke 7, mens et katodevendt parti 15 av et metall som bløtt stål eller en legering av dette metall ble anvendt som basis for et katodestykke 9, idet nevnte partier 13 og 15 var sammenføyet gjennom et mellomskikt bestående av et parti 14 av kobber eller en kobberlegering, slik som f.eks. messing. Partiene 13, 14 og 15 ble utført i plateform og sammenføyet ved anvendelse av eksplosjonssveising eller friksjonssveising. Partiet 14 som utgjør et mellomskikt i den sammensatte del 12 kan også være sammenstilt av to eller flere laminerte lag.

Den sammensatte del 12 ble innpasset i en åpning i en skillevegg 16, således at den dannet en del av denne skillevegg. Nærmere bestemt ble så det ytre kantområde av partiet 13 av den sammensatte del 12 sveiset til et åpningsavsnitt av skiktet 2 av skilleveggen 16, mens det ytre kantområde av partiet 15 ble sveiset til et åpningsparti av skiktet 3. Når den sammensatte del 12 inngår som en del av skilleveggen 16, må partiet 14 av kobber eller kobberlegering, som utgjør et mellomskikt i den sammensatte del 12, være utformet på sådan måte at det ikke vil komme i kontakt med elektrolyttløsningen.

Ved en sådan konstruksjon vil det parti av kobber eller kobberlegering som anvendes som mellomskikt i den sammensatte del ikke tillate gjennomtrengning av hydrogen, og det hydrogen som frembringes på katodesiden under elektrolyseprosessen vil derfor ikke nå frem til sammenføyningsflaten mellom dette mellomskikt og det parti som er utført i titan. Titanpartiet vil da ikke skille seg fra det parti som er utført i kobber eller kobberlegering ved grenseplaten mellom disse to partier. Samtidig vil det parti som er utført i bløtt stål ha meget god vedheftning til partiet av kobber eller kobberlegering, idet kobber eller en kobberlegering ikke lett danner hydrid. Partiet av bløtt stål vil følgelig ikke ha noen tendens til å skille seg fra det parti som er utført i kobber eller kobberlegering ved grenseflaten mellom de to materialer.

I den konstruksjon som er vist i fig. 2, er imidlertid de forskjellige partier 13, 14 og 15 av den sammensatte del innbyrdes sammenføyet bare ved hjelp av overflateforbindelser. Sådanne overflateforbindelser kan da lett ødelegges av mekaniske faktorer eller under vanskelige elektrolyseforhold. Kanten langs åpningen i den bløte stålplate 3 i skilleveggen 16 er videre i den ovenfor angitte konstruksjon sveiset til kantområdet av partiet 15 av bløtt stål i den sammensatte del 12, således at nevnte del 12 er fast innpasset i åpningen i skilleveggen 16 for å utgjøre en del av denne skillevegg. Partiet 15 av bløtt stål vil imidlertid etter denne sveising ikke ha noen toleranse overfor varmedeformasjon. Følgelig vil sprekker lett opptre i det sveisede parti på grunn av temperaturpåkjenninger ved temperaturforandringer under elektrolyseprosessen.

Når sådanne sprekker først foreligger i det sveisede område av partiet 15 og platen 3, vil disse sprekker utvides under elektrolyseprosessen, og katolytt-løsning vil trenge inn gjennom sprekken. Dette vil bevirke en ødeleggelse av materialsammenføyningene i den sammensatte del 12, og

partiet 14 av kobber eller kobberlegering som utgjør mellomskikt i den sammensatte del 12, vil korrodere. Som en følge av dette vil det oppstå elektrisk isolasjon innvendig i den sammensatte del således at spenningen over denne del øker.

US patentskrift nr. 3.884.792 omhandler også en bipolar elektrodekonstruksjon som omfatter en anode, et skikt av et basismaterial som er gjennomtrengelig for atomært hydrogen mellom anoden og en katode, samt et skikt av metall eller en metalllegering som motsetter seg nevnte vandring av atomært hydrogen. Av beskrivelsen i dette US patentskrift fremgår det at skruer med wolfram-hoder anvendes for fester av anode og katode til kjernen, bolter typisk utført i bløtt stål anvendes for fester av hvert par katodeplater, mens forbindelsesstykker som hensiktsmessig er utført i kobber anvendes som elektriske koblingsstykker. En konstruksjon i henhold til dette US patentskrift vil således ha de samme ulemper som angitt ovenfor, og korrosjon langs skruene med wolfram-hoder vil ha en tendens til å opptre, når sådanne skruer anvendes.

Det er derfor et formål for foreliggende oppfinnelse å frembringe en bipolar elektrode som er fri for de ulemper som er beskrevet ovenfor og kan arbeide uten driftsforstyrrelser under lengre tids anvendelse.

Oppfinnelsen gjelder således en bipolar elektrode for elektrolyse av vandige løsninger av alkalimetallklorid og lignende og som omfatter:

- (a) et anodestykke som utgjøres av et substrat av korrosjonsbestandig metall og et elektrisk ledende belegg på substratets overflate;
- (b) et katodestykke av metall eller metall-legering;

149591

6

(c) en skillevegg for adskillelse av anodestykket fra katodestykket, idet nevnte skillevegg omfatter et anodevendt skikt av samme art korrosjonsbestandig metall eller metall-legering som substratet i anodestykket, samt et katodevendt skikt av samme art metall eller metall-legering som katodestykket; og

(d) en sammensatt del for elektrisk og mekanisk forbindelse mellom anodestykket og katodestykket, idet nevnte sammensatte del omfatter en sammenstilling av:

(1) et anodevendt parti av samme art korrosjonsbestandig metall eller metall-legering som er anvendt som substrat i anodestykket,

(2) et katodevendt parti utført i samme art metall eller metall-legering som katodestykket er utført i, og

(3) et mellomparti utført i elektrisk ledende metall eller metall-legering som motsetter seg hydrogenvandring og er i det vesentlige ugjennomtrengelig for atomært hydrogen;

På denne bakgrunn av kjent teknikk består elektrodens særtrekk i henhold til oppfinnelsen i at naglepinner utført i metall eller metall-legering som motsetter seg hydrogenvandring og er i det vesentlige ugjennomtrengelig for atomært hydrogen, er tett innpasset i hull som strekker seg gjennom nevnte sammensatte del med tiltagende hulltverrsnitt utover mot begge sideflater av denne del, på sådan måte at naglepinnene ligger i tett anlegg mot innsiden av nevnte hull i den sammensatte del, mens det anodevendte og det katodevendte skikt av skilleveggen er utført uten gjennomgående hull, idet det katodevendte parti av den sammensatte del er sveiset til innsiden av skilleveggen katodevendte skikt og innsiden av skilleveggen anodevendte skikt er motstandsveiset

til oversiden av det anodevendte parti av den sammensatte del.

Oppfinnelsen vil nå bli nærmere forklart ved hjelp av utførelseseksempler og under henvisning til de vedføyde tegninger, hvorpå:

Figurene 1 og 2 viser snitt gjennom bipolare elektroder av tidligere kjent utførelse,

Figurene 3a og 3b viser forstørrede snitt av deler av bipolare elektroder i henhold til foreliggende oppfinnelse, og

Figur 4 er en skisse som anskueliggjør fremstillingen av den sammensatte del som anvendes i den bipolare elektrode i henhold til oppfinnelsen.

En utførelse av foreliggende oppfinnelse er vist i fig. 3a, som i forstørret målestokk viser sammenstillingen av skillevegg og sammensatt del i den foreliggende bipolare elektrode. I fig. 3a angir henvisningstallet 2 et anodevendt skikt, mens 3 angir et katodevendt skikt og henvisningstallene 6 og 8 angir avstandsstykker. I fig. 3a er videre den sammensatte del som helhet angitt ved henvisningstallet 12 og er vist som en sammensatt konstruksjon som omfatter et anodevendt parti 13 av metall eller metall-legering, som f.eks. titan eller en titanlegering, som også anvendes som substrat for anodestykket, et katodevendt parti 15 av et metall som bløtt stål eller en legering av dette metall, som også utgjør katodestykket, samt et mellomliggende parti 14 av kobber eller en kobberlegering anordnet mellom partiene 13 og 15. Partiene 13, 14 og 15 kan være utført som plater av forskjellig form, f.eks. sirkelform, ellipseform eller rektangelform, og er sammenføyet ved eksplosjonssveising eller friksjonssveising. Den sammensatte del 12 har videre gjennomgående hull 19 som utvider seg i konusform utover mot begge siderflater. En naglepinne 20 av elektrisk ledende

metall eller legering, slik som kobber eller en kobberlegering (f.eks. messing), og som motsetter seg vandring av hydrogen og er hovedsakelig ugjennomtrengelig for atomær hydrogen er presspasset inn i hver av de gjennomgående hull 19.

I fig. 3a er den sammensatte del 12 forbundet til det katodevendte skikt 3 som har form av en flat plate. Som vist i fig. 3b kan imidlertid den sammensatte del 12 også være festet mellom det anodevendte skikt 2 i form av en flat plate og det katodevendte skikt 3, som i dette tilfelle er utformet som en utbøyd plate, da det katodevendte skikt, som vanligvis er utført i lett bøyelig bløtt stål, er lettere å deformere.

Fig. 4 anskueliggjør en metode for fremstilling av den sammensatte del 12 i henhold til foreliggende oppfinnelse. Pinnen 20 har større lengdeutstrekning enn det gjennomgående hull 19 og er utført som en forsenket nagle med et hode 21 som divergerer konisk mot den ene endeflate. Naglepinner 20 innsettes i hvert sitt gjennomgående hull 19 i den sammensatte del 12 på sådan måte at hodet 21 vender nedover, hvoretter pinnen utsettes for press både nedenfra og ovenfra ved hjelp av pressverktøy (ikke vist). Det øvre endeområdet av pinnen 20 vil da bli presspasset inn i det gjennomgående hull 19 i tett anlegg mot hullets vegger. De utstikkende deler av pinnen 20 fra topp- og bunn-flaten bearbeides til slutt i en slipemaskin således at de blir glatte og forløper i plan med henhv. oversiden og undersiden av den sammensatte del 12. I fig. 3 angir henvisningstallet 16 en skillevegg som er utført ved påføring av et anodevendt skikt 2 av f.eks. titan eller en titanlegering, som også anvendes som substrat i anodestykket, på et katodevendt skikt 3 utført av f.eks. bløtt stål eller en legering av dette metall, som også anvendes i katodestykket. I sammenføyingsområdet mellom skilleveggen 16 og den sammensatte del 12, bringes det katodevendte parti 15 av det sammensatte stykke 12 til

anlegg mot innsiden av det katodevendte skikt 3 av skilleveggen 16, hvoretter sammensveising finner sted langs omkretsen av den sammensatte del. Det anodevendte skikt 2 av skilleveggen 16 fjernes fra det katodevendte skikt 3 og bringes til anlegg mot oversiden av det anodevendte parti 13 av den sammensatte del 12, og sammensveising finner sted ved motstandssveising. Et avstandsstykke 6 anvendes for forbindelse med anodestykket (ikke vist) og et annet avstandsstykke 8 anvendes for forbindelse med katodestykket (ikke vist), og disse avstandsstykker er sveiset henhv. til det anodevendte skikt 2 og det katodevendte skikt 3 av skilleveggen 16.

Passende ventilmetaller og legeringer av sådanne metaller, som kan anvendes i anodestykket i de utførelser som er beskrevet ovenfor, omfatter elektrisk ledende passiverbare metaller som gjøres kjemisk uvirksomme ved dannelsen av et inert, ikke-ledende skikt av oksyd av vedkommende metall på metallens overflate. Et typisk eksempel på sådant metall er titan, mens ytterligere eksempler omfatter tantal, niob, hafnium og zirkonium samt legeringer hvori ett eller flere av disse metaller dominerer.

Hensiktsmessige katodematerialer som anvendes i de ovenfor angitte utførelser, er materialer med høy elektrisk ledningsevne og som er lett tilgjengelige samt har tilstrekkelig bestandighet mot kjemisk korrosjon ved anvendelse som katode. Eksempler på sådanne metaller jern, aluminium, nikkel bly, tinn og zink samt legeringer som bløtt stål, rustfritt stål, bronse, messing, monel og støpejern. Bløtt stål (lavt karboninnhold) er imidlertid det vanligste konstruksjonsmaterial for katodestykket.

Passende materialer som anvendes som mellomsikt i de ovenfor angitte utførelser omfatter elektrisk ledende materialer som motsetter seg gjennomtrengende vandring av atomært hydrogen, slik som kobber, gull, tinn, bly, nikkel, kobolt,

krom, wolfram, molybden, og kadmium. Legeringer av sådanne metaller kan også anvendes.

Eksempler på materialer som kan anvendes i naglepinnene 20 omfatter sådanne materialer som motsetter seg hydrogenvandring og er ovenfor angitt som hensiktsmessige for anvendelse i mellomskiktet. Foretrukkede materialer er sådanne som er lett formbare og bearbeidbare, f.eks. kobber, gull, tinn, bly, nikkel kadmium og legeringer av disse metaller.

Passende konstruksjonsmaterialer for avstandsstykkene 6, 8 er elektrisk ledende materialer som er korrosjonsbestandige overfor påvirkning fra omgivelsene (f.eks. elektrolytt og gass) i anode- og katode-rommet.

De elementer som inngår i den sammensatte del av den bipolare elektrode i henhold til foreliggende oppfinnelse er innbyrdes sammenføyet ved hjelp av vedheftning flate mot flate, hvor etter en naglepinne utført i et elektrisk ledende metall, slik som kobber eller en kobberlegering, innføres i hvert gjennomgående hull med koniske ender for intim pressvedheftning til innsiden av disse hull. Følgelig øker den mekaniske styrke av den sammensatte del, og de enkelte elementer av denne del skilles ikke fra hverandre selv under meget ugunstige forhold. Videre er det anodevendte skikt av skilleveggen sveiset ved motstandssveising til oversiden av det anodevendte parti av den sammensatte del. Selv om overflaten av pinnen 20 ligger an mot overflaten av det anodevendte skikt av skilleveggen, kan motstandssveising lett utføres uten å påvirkes av pinnen, som har god elektrisk ledningsevne.

Ved den bipolare elektrode i henhold til foreliggende oppfinnelse er således den sammensatte del ikke bare innsatt i et gjennomgående hull i skilleveggen, men det katodevendte parti av den sammensatte del er sveiset til det katodevendte

skikt, som derfor ikke er forsynt med noe gjennomgående hull for innføring av den sammensatte del i skilleveggen. Det vil således foreligge bevegelsestoleranse i det sveisede område mellom det katodevendte parti av den sammensatte del og det katodevendte skikt av skilleveggen. Det vil derfor ikke lett bli dannet sprekker på grunn av frembragte spenninger under sveising. Selv om sprekker skulle forekomme er det liten sannsynlighet for inntrengning av katolytt-løsning, da det sveisede område mellom det katodevendte parti av den sammensatte del og det katodevendte skikt av skilleveggen ikke ligger tilgjengelig for katolytt-løsningen.

Av denne grunn vil mellomskiktet i den sammensatte del ikke korrodere, og sammenføyningsområdene mellom de forskjellige partier av den sammensatte del vil ikke bli ødelagt. Elektroden kan derfor arbeide i stabil drift i lengre tid.

PATENTKRAV

1. Bipolar elektrode for elektrolyse av vandige løsninger av alkalimetallklorid og lignende og som omfatter:

(a) et anodestykke (7) som utgjøres av et substrat av korrosjonsbestandig metall og et elektrisk ledende belegg på substratets overflate;

(b) et katodestykke (9) av metall eller metall-legering;

(c) en skillevegg (16) for adskillelse av anodestykket (7) fra katodestykket (9), idet nevnte skillevegg omfatter et anodevendt skikt (2) av samme art korrosjonsbestandig metall eller metall-legering som substratet i anodestykket, samt et katodevendt skikt (3) av samme art metall eller metall-legering som katodestykket; og

(d) en sammensatt del (12) for elektrisk og mekanisk forbindelse mellom anodestykket (7) og katodestykket (9), idet nevnte sammensatte del omfatter en sammenstilling av:

(1) et anodevendt parti (13) av samme art korrosjonsbestandig metall eller metall-legering som er anvendt som substrat i anodestykket,

(2) et katodevendt parti (15) utført i samme art metall eller metall-legering som katodestykket er utført i, og

(3) et mellomparti (14) utført i elektrisk ledende metall eller metall-legering som motsetter seg hydrogenvandring og er i det vesentlige ugjennomtrengelig for atomært hydrogen; k a r a k t e r i s e r t v e d at naglepinner (20) utført i metall eller metall-legering som motsetter seg hydrogenvandring og er i det vesentlige ugjennomtrengelig for atomært hydrogen, er tett innpasset i hull (19) som strekker seg gjennom nevnte sammensatte del med tiltagende hulltverrsnitt utover mot begge sideflater av denne del, på sådan måte at naglepinnene (20) ligger i tett anlegg mot innsiden av nevnte hull i den sammensatte del, mens det anodevendte og det katodevendte skikt (2, 3) av skilleveggen (16) er utført uten gjennomgående hull, idet det katodevendte parti (15) av den sammensatte del (12) er sveiset til innsiden av skilleveggens katodevendte skikt (3) og innsiden av skilleveggens anodevendte skikt (2) er motstands-sveiset til oversiden av det anodevendte parti av den sammensatte del.

2. Bipolar elektrode som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at anodestykkets substrat er av et ventilmetall eller en ventilmetall-legering, mens nevnte katodestykke (9) er utført i bløtt stål eller nikkel, og nevnte mellomparti (14) og naglepinner (20) er utført i kobber eller en kobberlegering.

3. Bipolar elektrode som angitt i krav 1, karakterisert ved at anodestykket (7), det anodevendte skikt (2) av skilleveggen (6) og det anodevendte parti (13) av den sammensatte del (12) er utført i titan, mens katodestykket (9), det katodevendte skikt (3) av skilleveggen (16) og det katodevendte parti (15) av den sammensatte del er utført i bløtt stål og den sammensatte dels mellomparti (14) er utført i kobber.

149591

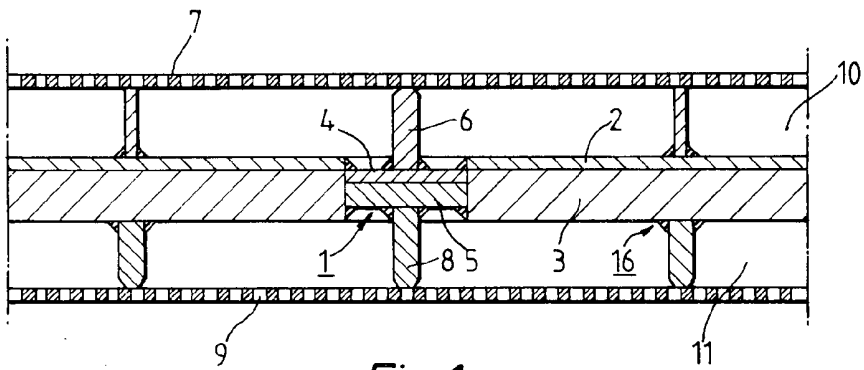


Fig.1.

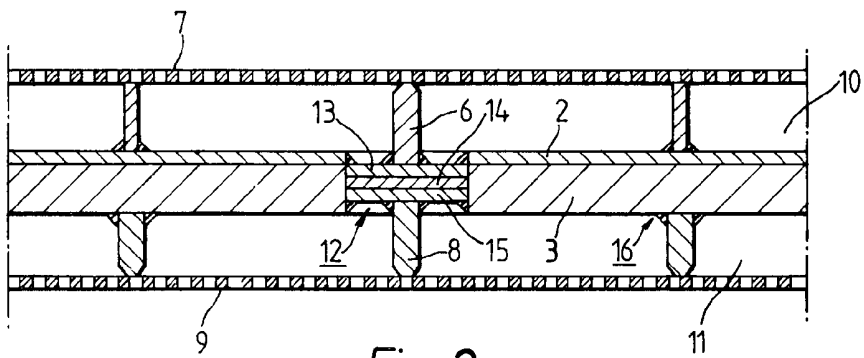


Fig.2.

149591

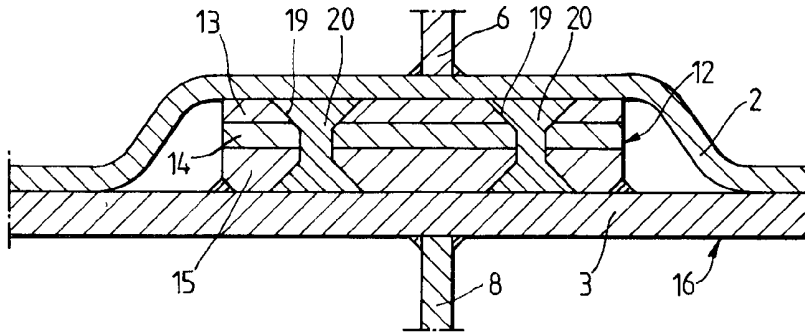


Fig. 3a.

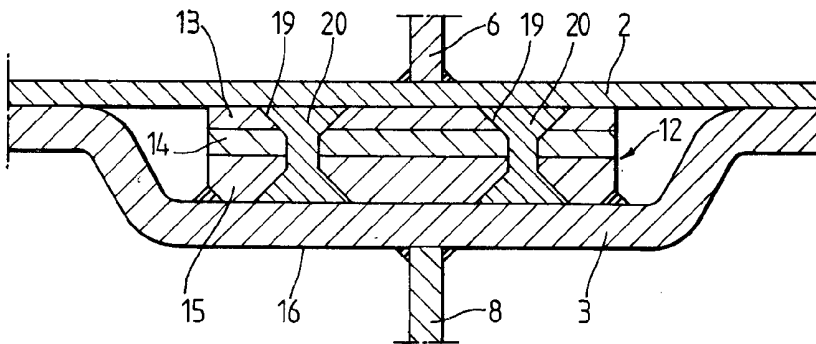


Fig. 3b.

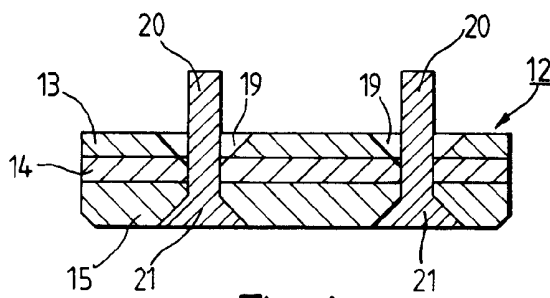


Fig. 4.