



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 309103

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 25 B 1/16

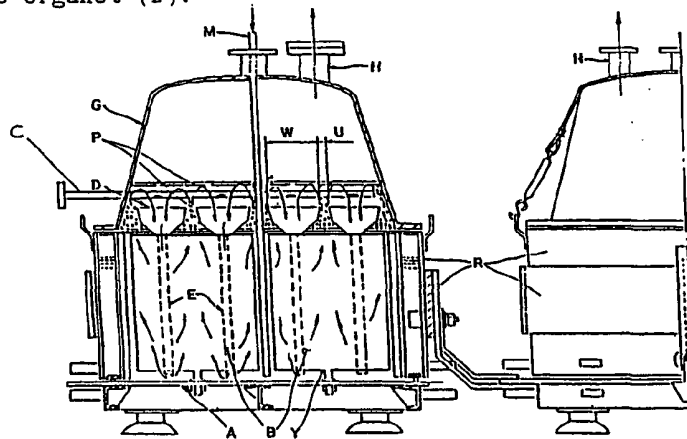
Patentstyret

(21) Søknadsnr	19940459	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1994.02.10	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1994.02.10	(30) Prioritet	1993.02.12, IT, MI93A00256
(41) Alm. tilgj.	1994.08.15		
(45) Meddelt dato	2000.12.11		
(71) Patenthaver	De Nora Elettrodi SpA, Via Dei Canzi 1, I-20134 Milano, IT		
(72) Oppfinner	Carlo Traini, Milano, IT Giovanni Meneghini, Milano, IT		
(74) Fullmektig	Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo		

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte og anordning for kloralkali-diafragmaelektrolyse**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag Det er beskrevet en fremgangsmåte for kloralkalielektrolyse som utføres i diaframaceller innbefattende par av innflettede anoder (B) og katoder, hvilke katoder er tilveiebragt med åpninger og belagt med et porøst diafragma bestandig overfor korrosjon, hvor minst en del av anodene (B) er tilveiebragt med hydrodynamiske organer (D) for å frembringe sirkulasjon av det anodiske saltvannet, hvilken celle har innløp (M) for tilførsel av friskt saltvann og utløp for fjerning av produsert klor (E), hydrogen og lut. Forbedringen innbefatter kontroll av oksygeninnholdet i klor og kloratkonsentrasjonen i luten, uavhengig av det friske saltvannet som føres inn og av konsentrasjonen av saltvannet ved tilførsel av en vandig løsning av saltsyre til saltvannet i anodekammeret til cellen gjennom en fordeler (C) plassert over det hydrodynamiske organet (D).



Kontroll av mengden oksygen i klor fremstilt ved elektrolyse av saltvann i en diafragma elektrolysecelle er et alvorlig problem. Oksygeninnholdet i klor er en direkte funksjon av mengden lut som tilbakemigrerer gjennom diafragmaet fra katodekamrene til anodekamrene. I tillegg vil fraksjonen av lut med klor medføre dannelsen av hypokloritt i saltvannet. Når saltvannet strømmer gjennom diafragmaene i katodekammeret for å danne en løsning av lut og natriumklorid, er det innlysende at denne løsningen er forurenset med klorater dannet ved dismutasjon av hypokloritt favorisert av høye driftstemperaturer. Tilbakemigrering av lut som er uunngåelig med diaframaceller, blir ytterligere fremmet ved uttynning av saltvannet nær diafragmaet. Av denne årsak ble det oppnådd en forbedret drift av diaframaceller ved å installere et hydrodynamiske middel på anodene til cellen som beskrevet i US-PS nr. 5.066.378. Faktum er at dette midlet gir en høy indre sirkulering av saltvannet og på denne måten unngås effektivt dannelsen av områder med lav konsentrasjon.

Hydrogeninnholdet i det produserte klorret er ytterligere et alvorlig problem som påvirker diaframacellene. I henhold til foreliggende kunnskap, er en av årsakene til hydrogen i klor nærværet av jern i det tilførte saltvannet. Jern reduseres ved katodene med etterfølgende vekst av dendritter av metallisk jern eller konduktive oksider så som magnetitt. Når spissen til dendrittene kommer ut av diafragmaet på saltvannssiden, virker de som små katodiske områder som er istand til å produsere hydrogen direkte i anodekammeret.

En hensikt med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en forbedret prosess for elektrolyse av saltvann med fullstendig kontroll av oksygeninnholdet i klor av klorater i den produserte luten og av dannelsen av hydrogen i anodekamrene.

En annen hensikt med oppfinnelsen er å tilveiebringe forbedrede diafragmaelektrolyseceller som er anvendelige for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Disse og andre hensikter og fordeler med oppfinnelsen vil fremgå fra den etterfølgende detaljerte beskrivelse.

Ifølge oppfinnelsen foreslås det en fremgangsmåte som angitt i krav 1. Ifølge oppfinnelsen foreslås det også en diafragma-celle som angitt i krav 14.

Ytterligere trekk ved fremgangsmåten henholdsvis cellen er angitt i de respektive uselvstendige krav.

Fortrinnsvis er elektrolysecellene som beskrevet i US-PS nr. 5.066.378.

Oppfinnelsen gjør det mulig å oppnå en pH-reduksjon i saltvannet som er fullstendig justerbar og homogent fordelt gjennom hele massen. Derfor er det, uten behov for tilførsel av ekstra syremengde, noe som ville være farlig for cellen, mulig å oppnå en reduksjon av oksygeninnholdet i klor til de ønskede verdier med en elektrolyseoperasjon på en enkel og fullstendig kontrollert måte. Samtidig er pH-verdien til saltvannet homogent lav, for eksempel 2 til 3 i stedet for 4 til 5 som ved kjent teknikk, uten tilsetning av saltsyre, og hypoklorittinnholdet i saltvannet er praktisk talt null. Den eneste form for aktivt klor i saltvannet er representert av små mengder oppløst klor, normalt lavere enn 0,1 g/l. Som en konsekvens vil saltvannet som strømmer inn i katodekammeret resultere i redusert mengde aktivt klor som deretter overføres til klorat. Det endelige resultatet er derfor at den produserte luten inneholder meget lave nivåer klorat, for eksempel en størrelsesorden mindre enn normale nivåer som er typisk for kjente celler.

En ytterligere fordel med foreliggende oppfinnelse er at oksygeninnholdet i klor og klorat i saltvannet er uavhengig av lutkonsentrasjonen som er tilstede i katodekammeret. Den sistnevnte konsentrasjonen kan faktisk økes ved å øke driftstemperaturen (høyere vannfordampning fjernet i dampstil-

stand fra strømmen av gassformig hydrogen produsert på katodene) og redusere saltvannstrømmen gjennom diafragmaet (lengere residenstid til væsken i cellen). Begge metodene bestemmer et tap i strømutbytte som ved kjent teknikk resulterer i en økning av oksygeninnholdet i klor og klorat i luten. I motsetning til dette, med drift i henhold til foreliggende oppfinnelse, kan klor- og luturenhetene holdes ved et ønsket nivå ved å øke mengden av saltsyre som tilsettes i cellen på en passende måte ved hjelp av indre fordelere og derved holde saltvannets pH ved de tidligere nevnte verdier. Det har overraskende vist seg at ved drift i henhold til oppfinnelsen, er tapet av strømutbytte forårsaket av økningen av lutkonsentrasjonen i katodekamrene meget liten med hensyn til drift ifølge kjent teknikk.

Figur 1 viser en elektrolysecelle som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse sett forfra.

I figur 1 utgjøres cellen av et fundament A, på hvilket dimensjonsmessig stabile anoder B er festet ved hjelp av bærere Y. Katodene, ikke vist siden figur 1 viser cellen sett forfra, er dannet av jernnett belagt med diafragma som utgjøres av fibre og eventuelt et polymerbindemiddel. Katodene og anodene er innflettet i hverandre og en fordeler C for saltsyreløsning er anordnet i rett vinkel på det hydrodynamiske middel D. Flere fordelere kan føres inn i cellen i rekker plassert side ved side, og mer fordelaktig, når det er innstallert et større antall anoderekker B i cellen eller jo lenger selve cellen er, desto høyere er amperen til den tilførte strømmen gjennom de elektriske tilkoblingene R. Perforeringene sammenfaller fortrinnsvis med midten av kanalen W for avgasset saltvann (uten medrevne klorgassbobler) som kommer ned til fundamentet A fra anodene B, W og U som representerer lengden av kanalen definert av det hydrodynamiske middel D, henholdsvis for avgasset saltvann og for saltvann anrikt med gass som stiger langs anodene.

Det avgassede saltvannet føres mot fundamentet til anodene B ved hjelp av en nedløpskanal E i henhold til driften av det hydrodynamiske middel i US-PS nr. 5.066.378. På denne måten
5 oppnås det en intens resirkulasjon av saltvannet, slik at man unngår dannelsen av områder med dårlig strømfordeling. P indikerer både nivået av saltvann i cellen og væskesonen hvor avgassingen av saltvannet anriket på gass som stiger langs anodene, er konsentrert. Ved å justere nivået P opprett-
10 holdes en passende strøm av saltvann gjennom diafragmaet. Dekkplate G til cellen definerer rommet hvor dannet klor oppsamles og som deretter sendes gjennom utløpet H for etterfølgende anvendelse. M viser innløpet for frisk saltvann. Fra cellen fjernes en væske av en vandig løsning
15 av dannet lut og rest natriumklorid gjennom et perkolerings-utløp ikke vist i figuren.

Fordeleren for saltsyreløsning kan også være anordnet i lengderetningen med hensyn til det hydrodynamiske middel.
20 Fordeleren ifølge foreliggende oppfinnelse kan være plassert over saltvannsnivået, men fortrinnsvis under saltvannsnivået P over det hydrodynamiske middel for å unngå at endel av saltsyren kan utvikle med massen av gassformig klor. Det er også innlysende at andre hydrodynamiske middel, forskjellige
25 fra de som er beskrevet i US-PS nr. 5.066.378, kan brukes så lenge de er istand til å frembringe en tilstrekkelig saltvannssirkulasjon.

Det bør også legges merke til at dersom det tilsettes
30 saltsyre til en celle som ikke har et hydrodynamisk middel, er det ikke mulig å oppnå noen betydelig reduksjon av oksygeninnholdet i klor, selv om mengden av syre som tilføres cellen er den samme. Mengden av syre som tilføres cellen bør være kontrollert, både av økonomiske årsaker og for ikke å
35 skade diafragmaet som utgjøres av asbestfibre og for å unngå tap i strømutbyttet.

I de følgende eksempler er det beskrevet flere foretrukne utførelsesformer for å illustrere oppfinnelsen. Oppfinnelsen er imidlertid ikke ment å være begrenset av de spesielle utførelsesformer.

5

EKSEMPEL 1

Det ble utført forsøk i en klor-alkali produksjonslinje med diaframaceller av MDC55 typen, forsynt med dimensjonsstabile anoder av ekspanderbar type og tilveiebragt med avstandsstykker for å holde diafragma-anodeoverflateavstanden lik 3 mm. I dette oppsettet hadde anodene en tykkelse på ca. 42 mm og elektrodeoverflatene var et ekspandert titannett med 1.5 mm tykkelse. Diagonalene til de rombeformede åpningene til nettet tilsvarte 7 og 12 mm. Elektrodeoverflatene til anodene var belagt med en elektrokatalyttisk film bestående av oksider av metaller i platinagruppen.

15

Driftsbetingelsene var som følger:

20	-	asbestfibre med fluorinert polymerbindemiddel type MS2, 3 mm tykkelse (målt i tørr tilstand)	
	-	strømtetthet	2200 A/m ²
	-	midlere cellespenning	3.40 V
	-	tilført saltvann	315 g/l med en strømningsmengde på ca. 1.5 m ³ /t
25	-	utløpsløsning	
	.	lut	125 g/l
	.	natriumklorid	190 g/l
	.	klorat	ca. 1-1.2 g/l
	-	midlere driftstemperatur	95°C
30	-	midlere oksygeninnhold i klor	mindre enn 4%
	-	midlere hydrogeninnhold i klor	mindre enn 0.3%
	-	midlere strømutflytte	ca. 91%

Seks celler i produksjonslinjen (A, B, C, D, E og F i det etterfølgende) med driftstid 150 til 300 døgn ble slått av, åpnet og modifisert som følger :

35

- celle A: fire perforerte rør av polytetrafluoretylen ble ført inn, festet til lokket, og med samme lengde som cellen og plassert vannrett på elektrodeoverflatene til anodene og med samme avstand mellom
5 hverandre;
- celle B: noen perforerte rør av polytetrafluoretylen ble ført inn, festet til lokket, med samme lengde som cellen, hvor deres antall er det samme som anode-
10 rekkene. De perforerte rørene ble plassert i lengde-
retningen med hensyn til elektrodeoverflatene til anodene og sentrert i midten av selve anodene som vist i figur 1;
- celle C: fire perforerte rør ble ført inn som i celle A. Videre ble hver anode forsynt med et hydrodynamisk middel av den typen som er beskrevet i US-PS nr. 5.066.378 og plassert i rett vinkel på elektrode-
15 overflaten til anodene;
- celle D: perforerte rør ble ført inn som i celle B. Videre ble hver anode forsynt med et hydrodynamisk middel som i celle C.
20
- celle E: samme endringer som i celle C, men med fjerning av avstandsstykkene. Elektrodeoverflatene til anodene var derfor generelt i kontakt med de tilhørende diafragmaer.
25
- celle F: samme endringer som i celle D, med fjerning av avstandsstykker som i celle E.
30

Alle seks cellene ble videre forsynt med passende prøveuttak for å kunne ta ut prøver fra enkelte deler av cellen,
35 spesielt fra punktene tilsvarende referanse W og U i figur 1, som henholdsvis området til nedstrømmende avgasset saltvann

og området til saltvann anrikt med klorbobler som kommer opp ved anodene.

5 De seks cellene ble startet opp og kontrollert inntil det ble nådd normale driftsbetingelser, spesielt med hensyn til oksygeninnholdet i klor og kloratkonsentrasjonen i den produserte luten.

Etter innføring av de perforerte PTFE rørene, ble en 33% saltsyreløsning tilsatt med følgende resultater.

10

I cellene A og B ble det ikke observert noen betydelig reduksjon av oksygeninnholdet i klor eller klorater i den produserte luten, selv ved en saltsyretilførsel som overskred tilbakemigreringen av lut. Dette overraskende negative resultatet kan forklares med at pH-verdiene målt på saltvannsprøvene ble tatt ved forskjellige punkter. Spesielt var pH-verdien til oppadstrømmende saltvann fra anodene normalt i området fra 4 til 4.5 som før tilsetningen av saltsyre, bortsett fra punktene hvor pH-verdien avtok til ekstremt lave verdier, nær null. Denne situasjonen er resultatet av den tilstrekkelig indre resirkulasjon og derved en ujevnhet i tilsatt surhet. Forsøket ble avbrutt etter noen få timer, fordi de meget lave pH-verdiene skadet diafragmaene.

25 Cellene C, D, E og F, før starting av surgjøringsprosedyren, er kjennetegnet ved et oksygeninnhold i klor tilsvarende 2,5% og med et strømutbytte på ca. 94%. Oksygen i klor avtok raskt til 0,3-0,4% ved tilsetning av en saltsyremengde litt større enn mengden av lut som tilbakemigrerte gjennom diafagmaene. pH-verdien til saltvannsprøvene tatt fra forskjellige områder i cellen var praktisk talt konstant og var mellom 2,5 og 3,5 Videre avtok kloratkonsentrasjonen i luten sterkt til verdier som varierte fra 0,05 til 0,1 g/l.

35 Det ble overraskende funnet at strømutbyttet med tilsetning av saltsyre var 96%, ca. 2% høyere enn utbyttet målt før tilsetningen av saltsyre. For å bekrefte dette resultatet

ble tilsetningen av saltsyre stanset og oksygeninnholdet og strømutflyttet ble målt etter justering av driftsparametrene. Verdiene var tilsvarende de opprinnelige verdiene som varierte rundt 2,5% for oksygen i klor og 94% for strømutflytte. Det faktum at resultatene er tilsvarende for de to celleparene, henholdsvis C, D og E, F, viser at avstanden mellom diafragmaene og elektrodeoverflatene til anodene ikke i vesentlig grad påvirker korrelasjonen mellom tilsatt saltsyre og oksygen i klor, dersom anodene er tilveiebragt med passende hydrodynamiske midler.

EKSEMPEL 2

Cellene E og F i eksempel 1 ble skrudd av og det hydrodynamiske middel loddrett på elektrodeoverflatene til anodene ble erstattet med lignende typer plassert langsgående i forhold til elektrodeoverflaten, spesielt langs midten av selve anodene. Cellene ble deretter startet opp og den samme prosedyren med tilsetning av saltsyre, som beskrevet i eksempel 1, ble utført. Resultatene er meget lik de positive resultatene i eksempel 1, og bekrefter at virkningen av tilsetning av saltsyre ikke avhenger av typen hydrodynamisk middel, men av effektiviteten til den indre resirkulasjonen som resulterer i en homogen surhet i saltvannet.

Etter ca. 15 døgns drift ble tilførselen av frisk saltvann til de to cellene redusert til 1,4 m³/time og temperaturen ble økt til 98°C.

Under disse betingelsene inneholdt utløpsvæsken fra cellen ca. 160 g/l lut og ca. 160 g/l natriumklorid. De to cellene, uten tilsetning av saltsyre, er kjennetegnet ved et oksygeninnhold i klor på ca. 3,5% og av et strømutflytte i størrelsesorden 92%. Med tilførsel av saltsyre, avtok oksygeninnholdet i klor til 0,3 - 0,4% og samtidig var strømutflyttet 95%. Videre var pH-verdiene til saltvannsprøvene tatt fra forskjellige punkter i cellen ved forskjellig tid fra 2,5 til 3,5 og kloratkonsentrasjonen i saltvannet ble opprettholdt på ca. 0,1 - 0,2 g/l.

EKSEMPEL 3

En av de andre cellene i eksempel 2, etter stabilisering av disse betingelsene ved tilsetning av syre og med en utløps-
5 væske inneholdende 125 g/l lut og 190 g/l natriumklorid ved 95°C, ble matet med friskt saltvann inneholdende 0,01 g/l jern, istedet for de normale verdier på ca. 0,002 g/l.

I de etterfølgende 72 døgns drift, ble hydrogeninnholdet i klor holdt under kontroll og denne var konstant og mindre enn
10 0,3%.

Den samme tilsetningen av jern til en av de konvensjonelle cellene installert i den samme elektrolyttiske kretsen medførte en progressiv økning av hydrogen i klor opp til 1%, ved hvilket punkt tilsetningen av jern til det friske
15 saltvannet ble avbrutt.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for klor-alkalielektrolyse utført i en diaframacelle, innbefattende innflettede par av anoder (B) og katoder, hvilke katoder har åpninger og er belagt med et porøst diafragma bestandig mot korrosjon, hvilke anoder (B) enten er ekspanderbare eller ikke ekspanderbare, hvor minst en del av anodene (B) er forsynt med hydrodynamiske midler
10 (D) for å frembringe resirkulasjon av det anodiske saltvannet, hvilken celle har innløp (M) for tilførsel av frisk saltvann og utløp for fjerning av produsert klor (H) og hydrogen og lut, k a r a k t e r i s e r t v e d at den innbefatter kontroll av oksygeninnholdet i klor og klorat-
15 konsentrasjonen i luten, uavhengig av strømningsmengden til det friske saltvannet som tilføres og av konsentrasjonen av saltvannet, ved tilførsel av en vanndig løsning av saltsyre til saltvannet i anodekammeret i cellen gjennom minst en fordeler (C) plassert over de hydrodynamiske midler (D).

20

2.

Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at fordeleren (C) er et rør plassert under nivået (P) til saltvannet i cellen.

25

3.

Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at de hydrodynamiske midler (D) er plassert ved sine lengdeakser loddrett på elektrodeoverflaten
30 ne til anodene (B).

4.

Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at de hydrodynamiske midler (B) er plassert med sin respektive lengdeakse parallelt med elektrodeoverflaten til anodene (B).

35

5.

Fremgangsmåte i henhold til et av kravene 1 - 4, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at hver anode (B) er forsynt med et
hydrodynamisk middel (D).

5

6.

Fremgangsmåte i henhold til et av kravene 1 - 5, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at fordeleren (C) er orientert med
sin lengdeakse loddrett på elektrodeoverflaten til anodene
(B).

10

7.

Fremgangsmåte i henhold til et av kravene 1 - 5, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at fordeleren (C) er orientert med
sin lengdeakse parallelt med hensyn til elektrodeoverflatene
til anodene (B).

15

8.

Fremgangsmåte i henhold til et av kravene 1 - 7, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at en fordeler (C) er tilveiebragt
for hvert hydrodynamiske middel (D).

20

9.

Fremgangsmåte i henhold til et av kravene 1 - 8, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at fordeleren (C) er et rør med
perforeringer korresponderende til hvert av de hydrodynamiske
midler (D).

25

10.

Fremgangsmåte i henhold til et av kravene 1 - 9, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at mengden tilsatt saltsyre er
tilstrekkelig til å nøytralisere mengden tilbakemigrert lut
for å holde pH verdien til det anodiske saltvannet konstant i
området 2,0 - 3,0.

30

35

11.

Fremgangsmåte i henhold til et av kravene 1 - 10,
k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden saltsyre er
tilstrekkelig til å holde oksygenivået i klor mindre enn 0.5
5 volum-% og klorat i fremstilt lut mindre enn 0,2 g/l.

12.

Fremgangsmåte i henhold til et av kravene 1 - 11,
k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden tilsatt
10 saltsyre er tilstrekkelig til å øke strømmen til cellen med
minst 2% med hensyn til den typiske verdien til samme celle
under samme driftsbetingelser uten tilsetning av syre.

13.

15 Fremgangsmåte i henhold til et av kravene 1 - 12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det friske saltvannet
inneholder jern i en konsentrasjon høyere enn 0,01 g/l.

14.

20 Diafragmacelle for kloralkalielektrolyse, innbefattende par
av innflettede anoder (B) og katoder, hvilke katoder har
åpninger og er belagt med et porøst diafragma bestandig mot
korrosjon, hvilke anoder (B) er enten ekspanderbare eller
ikke ekspanderbare, hvor minst en del av anodene har
25 hydrodynamiske midler (D) for å fremme sirkulasjonen av
anodisk saltvann, hvilken celle også har innløp (M) for
tilførsel av friskt saltvann og utløp (H) for fjerning av
klor og hydrogen og lut, k a r a k t e r i s e r t
v e d at cellen har minst en fordeler (C) for syre plassert
30 over de hydrodynamiske midler (D) for å kontrollere pH-
verdien til det anodiske saltvannet.

15.

Celle i henhold til krav 14, k a r a k t e r i s e r t
35 v e d at fordeleren (C) er et rør plassert under nivået (P)
til saltvannet i cellen.

16.

Celle i henhold til krav 14 eller 15, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at de hydrodynamiske midler er plassert med
deres lengdeakser loddrett på med hensyn til elektrode-
5 overflatene til anodene (B).

17.

Celle i henhold til krav 14 eller 15, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at de hydrodynamiske midler (D) er plassert
10 ved sine lengdeakser parallelt med hensyn til elektrode-
overflatene til anodene (B).

18.

Celle i henhold til et av kravene 14 - 18, k a r a k-
15 t e r i s e r t v e d at hver anode (B) er forsynt med et
hydrodynamisk middel (D).

19.

Celle i henhold til et av kravene 14 - 18, k a r a k-
20 t e r i s e r t v e d at fordeleren (C) er orientert med
sin lengdeakse loddrett på elektrodeoverflatene til anodene
(B).

20.

Celle i henhold til et av kravene 14 - 18, k a r a k-
25 t e r i s e r t v e d at fordeleren (C) er orientert med
sin lengdeakse parallelt med hensyn til elektrodeoverflatene
til anodene (B).

30 21.

Celle i henhold til et av kravene 14 - 20, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at en fordeler (C) korresponderer
til hvert hydrodynamiske middel (D).

35 22.

Celle i henhold til et av kravene 14 - 21, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at fordeleren (C) er et rør med

perforeringer som korresponderer med hvert av de hydrodynamiske midler (D).

5

10

15

20

25

30

35

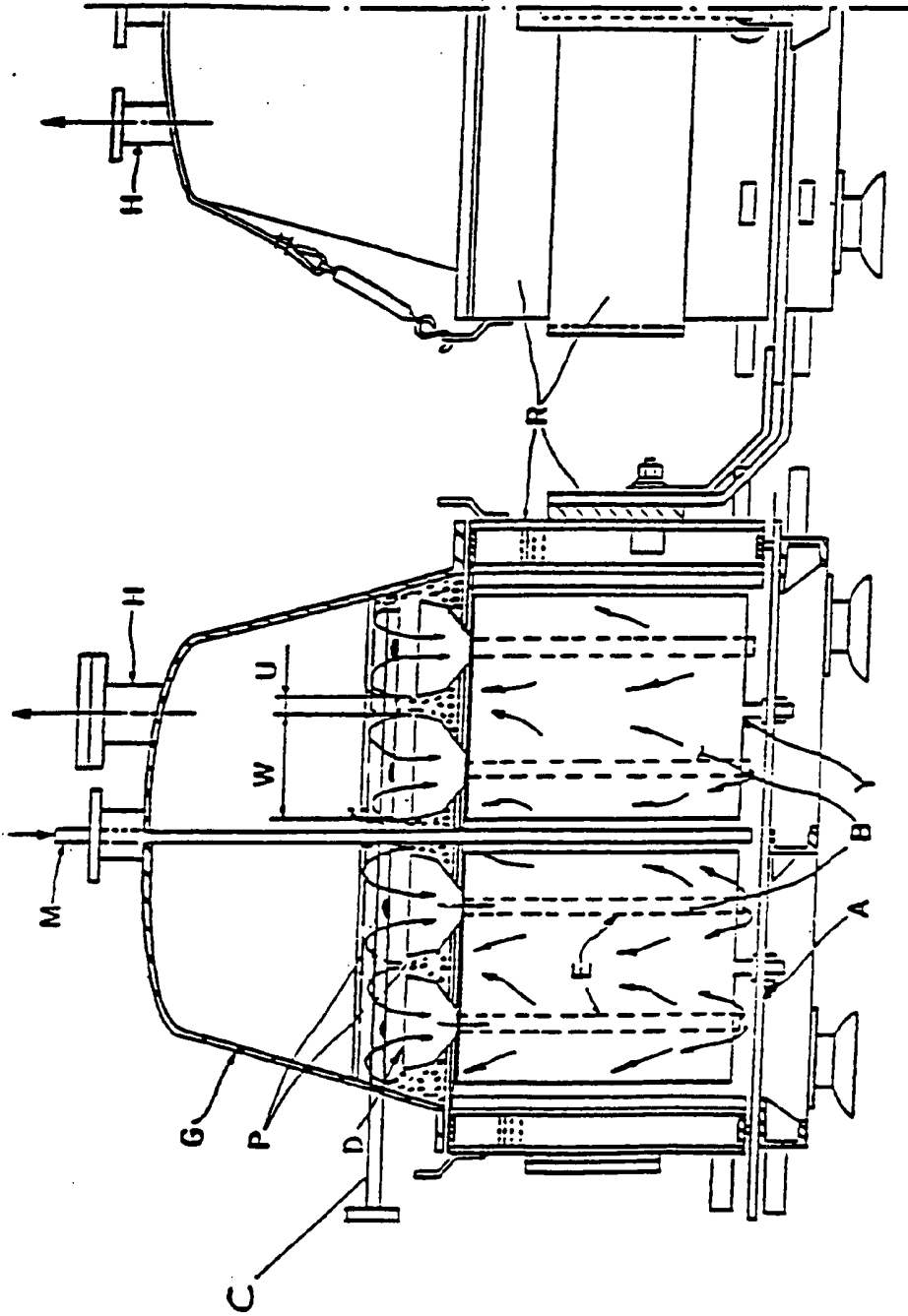


FIG. 1