



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **170033**

(13) **B**

(51) Int Cl<sup>5</sup> D 21 C 9/12, C 25 B 1/26

### Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	874448	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	26.10.87	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	26.10.87	(30) Prioritet	29.10.86, CA, 521735
(41) Alm. tilgj.	02.05.88		
(44) Utlegningsdato	25.05.92		

(71) Patentsøker	Tenneco Canada Inc, 2 Gibbs Road, Islington, ON M9B 1R1, CA
(72) Oppfinner	Marek Lipsztajn, Rexdale, ON, CA
(74) Fullmektig	Jens F.C. Langfeldt, Bryns Patentkontor AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse** **Frengangsmåte for elektrokjemisk behandling av en vandig løsning av klordioksid og klor**

(56) **Anførte publikasjoner** USA (US) patent nr. 4222833, 4256554.

(57) **Sammendrag** Klor blir selektivt katodisk elektrolytisk fjernet fra vandige løsninger av klordioksid og klor ved tilførselen av et elektrodepotensial ved en pH for den vandige løsning inntil 4. Klor blir elektrolytisk redusert til kloridioner mens konsentrasjonen av klordioksid forblir i alt vesentlig den samme i den behandlede løsning. Klorreduksjonen utføres direkte ved pH-verdier inntil ca. 2 under anvendelse av en lavt overpotensialkatode og indirekte ved pH-verdier inntil ca. 4 ved anvendelse av en høyt overpotensialkatode.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for elektrokjemisk behandling av en vandig løsning av klordioksid og klor.

5 Klordioksid anvendes i omfattende grad som et blekekjemikalium for tremasse og kan dannes ved et utvalg av prosesser. De fleste kommersielle operasjoner i stor målestokk er basert på reduksjon av natriumklorat i et vandig syrereaksjonsmedium. Klordioksidet blir vanligvis oppløst i vann og  
10 anvendes som en vandig løsning.

Klor blir vanligvis samprodusert med klordioksid, enten som et resultat av anvendelsen av tilførte kloridioner som reduksjonsmiddelet eller som et resultat av ineffektiviteter  
15 i klordioksidgenereringsprosessen.

Det er ofte ønskelig å tilveiebringe en vandig klordioksidløsning som er i alt vesentlig klorfri, eksempelvis i tremasseblekingsoperasjoner hvor en høy andel av klordioksid  
20 kreves. Tidligere forslag for separeringen av klor fra vandige klordioksidløsninger har involvert selektive strippingsprosedyrer, som beskrevet i USP nr. 3.854.901.

Det er nå blitt funnet at klor selektivt kan fjernes elektrolytisk fra vandige løsninger av klordioksid og klor.  
25

I henhold til den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det en fremgangsmåte som kjennetegnes ved selektivt katodisk å redusere minst en del av nevnte klor, i nevnte vandige  
30 løsning ved en pH-verdi som ikke er større enn 4, for derved å minske konsentrasjonen av klor i nevnte vandige løsning, mens konsentrasjonen av klordioksid i løsningen ikke vesentlig minskes.

35 Klordioksidkonsentrasjonen er i alt vesentlig upåvirket og kun klorete reduseres til kloridion. Den elektrolytiske

prosessen kan anvendes for å utføre fjerning av noe eller all den oppløste klor, slik det måtte ønskes.

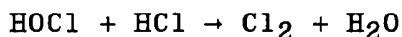
Denne og ytterligere utførelser av fremgangsmåten vil fremgå av den etterfølgende beskrivelse med henvisning til tegningsfigurene, samt av patentkravene.

Kloret kan reduseres direkte eller indirekte, avhengig av prosessbetingelsene, som beskrevet i nærmere detaljer nedenfor.

Figurene 1 til 4 er grafiske fremstillinger over den voltampéremetriske reduksjon av klor og klordioksid i vandig løsning.

For å utføre selektiv fjerning av klor fra en vandig løsning av klordioksid og klor, er der et antall parametere som må styres, som omtalt i detalj nedenfor.

Et slikt kritisk forhold er pH-verdien for den vandige løsning av klordioksid og klor. For direkte reduksjon av klor, behøves en pH-verdi som ikke er større enn 2. Ved pH-verdier under 2 er kloret til stede i den vandige fase som  $\text{Cl}_2$  og således direkte kan reduseres. Ved høyere pH-verdier inntil 4, er kloret til stede i en likevektstilstand med andre former av "aktivt klor", hovedsaklig  $\text{HOCl}$ , hvilket tillater indirekte reduksjon av kloret til kloridion. Effektiviteten av klorfjerningsprosessen på slike pH-verdier er så avhengig av takten for likevektsreaksjonen:



For disse reaksjoner er det nødvendig å operere på en maksimum pH av ca. 2 for direkte reduksjon mens indirekte reduksjon, som beskrevet i nærmere detalj nedenfor, kan utføres inntil pH 4. Ved pH-verdier over 4, innbefatter det "aktive klor" ikke fritt  $\text{Cl}_2$  og selektiv reduksjon av  $\text{Cl}_2$  til klorion er derfor ikke mulig.

pH-verdien for mediet er pH-verdien for løsningen slik den går på elektroden. Lokalt meget negative elektrodepotensialer i elektroden kan bevirke pH-verdien til å overskride den ønskede verdi, selv om dette ikke vil påvirke den totale effektivitet for prosessen.

En katode som har et lavt overpotensiale overfor den elektrolytiske reaksjon  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$  er nyttig for løsninger som har en pH inntil 2.

Slik det er velkjent for fagfolk innenfor den elektrokjemiske teknikk, refererer overpotensialet for en elektrode mot den elektrokjemiske reaksjon  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}$  seg til forholdet mellom det potensialet som tilføres elektroden og likevektspotensialet for å opprettholde den elektrokjemiske reaksjon på en rimelig takt. Hvis elektrodepotensialet er nær likevektspotensialet, anses elektroden å ha et "lavt" overpotensiale, mens, hvis et mer negativt potensial behøves for å oppnå en vesentlig reduksjonstakt, anses så elektroden å ha et "høyt" overpotensiale.

Konstruksjonsmaterialer av slike elektroder med lavt overpotensiale er kjente og anvendes i de såkalte "dimensjonsmessig stabile elektroder". Slike elektroder omfatter generelt et substrat, som er titan, zirkonium, tantal eller hafnium, som har et elektroledende belegg derpå, som kan være et edelmetall, f.eks. platina, en edel metallegering, eksempelvis en platina-iridiumlegering, et metalloksid, eksempelvis ruteniumoksid eller titandioksid, et platinsalt, eksempelvis litiumplatinsalt eller kalsiumplatinsalt, eller blandinger av to eller flere av slike materialer. Hvilken som helst av disse materialer kan anvendes til å tilveiebringe konstruksjonsmaterialet for katode som har lavt overpotensiale. En platinaoverflate har typisk et overpotensiale overfor  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$  reaksjonen av ca. 40 mV.



struktur generelt parallelt med strømforløpet mens den utsettes for elektrolyse, og utsettes derved for det høye overflatearealet på elektrodens nett.

5 Katoden med høyt overflateareal kan også være en såkalt "forbistrømnings" (flow by) type, hvor elektroden omfatter et pakket leie av individuelt elektroledende partikler og elektrolytten strømmer gjennom det pakkede leiet generelt perpendikulært på strømforløpet mens den utsettes for  
10 elektrolyse, og derved utsettes for det høye overflatearealet av de elektroledende partikler i det pakkede leiet. Katodens høye overflateareal tillater elektrolytten å danne kontakt med katoden for en utstrakt tidsperiode, for derved å tillate at elektrolytisk reduksjon av klor til kloridioner skjer.  
15 Det overflateareal som anvendes og driftsbetingelsene for den elektrolytiske cellen avhenger av konsentrasjonen av klor som er til stede i den vandige løsning av klordioksid og klor. Avhengig av cellekapasiteten kan elektrolytten sirkuleres et antall ganger gjennom katoden som har høyt overflateareal for  
20 å redusere det oppløste klore.

Cellen hvori elektrolysen utføres i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan ha en hvilken som helst passende konstruksjon. Vanligvis deles cellen i anolytt- og katolytt-  
25 avdelinger ved hjelp av en ione-vekslingsmembran, vanligvis en kation-vekslingsmembran for derved å hindre samvirket av gasser som frembringes på anoden, vanligvis oksygen, med klordioksidet og elektroreduksjonen på katoden. Med en slik delt celle, kan anolytten være en hvilken som helst ønsket elektrolytt, typisk et syremedium, slik som svovelsyre.  
30 Anoden i cellen kan konstrueres av et hvilket som helst ønsket elektroledende materiale, eksempelvis grafitt eller metall.

35 Et annet viktig trekk ved oppfinnelsen er elektrodepotensialet som tilføres katoden. Det foretrekkes sterkt på utførelsesformen ifølge oppfinnelsen utført ved pH-verdier

inntil 2, det vil si direkte reduksjon, at elektrodepotensialet for elektroden med lavt overpotensiale er + 0,8 til + 1,2 volt sammenlignet med en mettet kalomelektrode (SCE), fortrinnsvis ca. + 1 volt vs. SCE. Ved mer negative elektrodepotensialer enn + 0,8 volt, er elektroreduksjonen ikke lenger selektiv for vandige løsninger av klordioksid og klor som har en pH inntil ca. 2 og elektroreduksjon av klordioksid kan opptre. Ved mer positive elektrodepotensialer enn - 1,2 volt, opptrer ikke elektroreduksjon av klor. For utførelsesformen ifølge oppfinnelsen utført ved pH-verdier inntil 4, det vil si indirekte reduksjon, er det vesentlig at elektrodepotensialet for elektroden som har høyt overpotensiale er 0,8 til - 0,6 volt sammenlignet med SCE.

Elektrodepotensialet for elektroden refererer seg til løsningspotensialet målt ved strømmateren, på analog måte til en flat plateelektrode. En tredimensjonal elektrode, slik som anvendt her, har naturlig en potensialfordeling innenfor konstruksjonen og det faktiske potensialet vil avhenge av bestemmelsesstedet og kan være mer negativt enn + 6 volt.

Spenninger som tilføres mellom anoden og katoden til å gi det ønskede elektrodepotensialet avhenger av konstruksjonsmateriale for katoden og anoden, men er generelt mindre enn ca. 2 volt. En konstant spenningstilførselsmåte for elektrodepotensialet foretrekkes selv om andre måter kan anvendes.

Den vandige løsning av klordioksid og klor som behandles i henhold til den foreliggende oppfinnelse er vanligvis en som er dannet ved å oppløse i vann klordioksid i avgasstrømmen fra en klordioksidgenerator. Slik løsning inneholder en variabel konsentrasjon av klordioksid, avhengig av strømingstakten for vannet til absorpsjonstårnet og temperaturen i vannet som passerer til absorpsjonstårnet og også en variabel konsentrasjon av klor, også avhengig av de ovenfor nevnte variabler, men også avhengig av partialtrykket for klor i generatorens avgasstrøm. Vanligvis inneholder den

vandige løsning av klordioksid og klor 0,01 til 10 gram/L av klor.

Den katodiske reduksjon av klorete som befinner seg i den vandige løsning av klordioksid og klor kan utføres til en hvilken som helst ønsket fjerningsgrad, avhengig av sluttbruken som løsningen skal anvendes på. Vanligvis er den katodiske elektrolysen effektiv for hurtig å minske klorkonsentrasjonen til meget lave nivåer.

Ved bruken av en kritisk kombinasjon av parametere, er det mulig selektivt, og hvis ønskelig fullstendig å fjerne klor fra en vandig løsning av klordioksid og klor, enten direkte eller indirekte, ved hjelp av elektromekanisk middel. Prosedyren er hurtig og ikke kapitalintensiv, i motsetning til de tidligere kjente prosedyrer som er omtalt ovenfor.

#### EKSEMPLER

##### Eksempel 1

Voltampéremetriske studier ble utført på en vandig løsning inneholdende ca. 1,5 g/L av klordioksid og ca. 1,1 g/L av klor og med en pH lik 1,1 under anvendelse av en roterende platinaskiveelektrode med et overflateareal lik 0,196 cm<sup>2</sup> for reaksjonen Cl<sub>2</sub> -> Cl<sup>-</sup>. Elektroden ble dreiet med 400 omdreininger pr. min. under elektroreduksjonen. Reduksjonsstrømmen ble plottet mot det tilførte potensialet og resultatene er gjengitt i fig. 1.

Som det vil fremgå av disse data er potensialet hvor klorreduksjonen opptrer ganske forskjellig fra den hvor klordioksid opptrer med platinamaterialet som har lav overspenning.

Slik det også kan ses fra de dataene, opptrer selektiv fjerning av klor på disse pH-verdier under anvendelse av en

katode med lavt overpotensiale kun i det smale området av tilført potensiale lik + 0,8 til + 1,2 volt relativt SCE.

### Eksempel 2

5

Voltampéremetriske studier av eksempel 1 ble gjentatt for variasjoner i løsningsens pH-verdi. Reduksjonsstrømmen ble igjen plottet mot det tilførte potensialet og resultatene er gjengitt i fig. 2.

10

Slik det vil ses fra disse data vil en endring av pH-verdi mot mer alkaliske verdier forskyve potensialet hvor elektroreduksjonen av klor opptrer til mer negative (relativt SCE), mens potensialet for elektroreduksjon av klordioksid forblir uendret. Disse data viser også preferansen for pH-verdier som er mindre enn 2 for den direkte reduksjonsreaksjonen.

15

### Eksempel 3

20

De voltampéremetriske studier av eksempel 1 ble gjentatt for variasjoner i konsentrasjoner av klordioksid og klor ved pH 0,6. Reduksjonsstrømmen ble igjen plottet mot det anvendte potensialet og resultatene er gjengitt i fig. 3. De merkede kurver er identifisert som følger:

25

Kurve nr.	Konsentrasjoner g/L	
	ClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
1	0,9	0,7
2	1,5	1,3
3	2,1	1,8
4	2,6	2,2
5	2,9	2,6

30

35

Slik det vil fremgå av de data som er gitt i fig. 3, er det elektrodepotensialet som behøves for selektiv fjerning av

klor uavhengig av klorkonsentrasjon og av klordioksid konsentrasjon.

#### Eksempel 4

5

De voltampéremetriske studier av eksempel 1 ble gjentatt under anvendelse av en glassaktig kullkatode med overpotensiale overfor reaksjonen  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$  lik ca. 0,5 volt, ved varierende pH-verdier. Reduksjonsstrømmen ble igjen plottet mot det anvendte potensialet og resultatene er gjengitt i 10 fig. 4.

Som det vil fremgå av disse data, vil bruk av en katode med høyt overpotensiale ikke tillate direkte elektrokjemisk 15 reduksjon av klor, selv om kjemisk reduksjon av klor ved elektrolytisk dannet kloritt kan utføres under ganske forskjellige elektrodepotensialbetingelser.

#### Eksempel 5

20

Dette eksempel illustrerer den indirekte fjerning av klor fra vandige løsninger av klordioksid og klor under anvendelse av en katode som har høyt overpotensiale.

25

En serie av elektrolytiske eksperimenter ble utført hvor en vandig løsning av klordioksid og klor ble behandlet i katodekammeret i en kation-vekslingsmembran-delt elektrolytisk celle betjent i en forbistrømningsmodus. Katodekammeret hadde en tredimensjonal retikulert vitrøs kullelektrode 30 utstyrt med en DSA strømmater. Katoden oppviste overflatedimensjoner med lengde 17 cm, bredde 3,3 cm og tykkelse 0,3 cm. Anodekammeret hadde en glassaktig kullanode og elektrolysen ble utført på en potensiostatisk måte med katodepotensialet satt i området for begrensende strømdannelse for  $\text{ClO}_2$  35 reduksjonsprosessen. Anolytten var 0,5 N svovelsyre og anolytten og katolyttens strømningsstakter var hver 140 ml/min. Membranen var laget av "NAIFON" (varemerke for Du

Pont for et membranmateriale av perfluorinert svovelsyre-type).

5 De resultater som ble oppnådd er angitt i tabell I. Som det fremgår av de data som er gitt der, var fjerning av klor hurtig og effektivt, særlig ved høyere klordioksidinnhold og lav pH. Tap av klordioksid varierte mellom null og ca. 10%, hvilket demonstrerer selektiviteten ved elektrolyseprosessen.

10 Som en sammenfatning av denne beskrivelse gir den foreliggende oppfinnelse en ny elektrokjemisk prosess for den selektive fjerning av klor fra vandige løsninger av klordioksid og klor ved anvendelse av et kritisk sett av parametere for elektrolysen. Modifikasjoner er mulige innenfor  
15 omfanget av denne oppfinnelse.

20

25

30

35

Nr. av	OP (V vs SCE)	Tilført potensial (V vs SCE)	Strøm Ampère	pH	Cl <sub>2</sub> (g/L)	ClO <sub>2</sub> (g/L)	NaCl (g/L)	Varighet av kjøring (min)	Total passert ladning(C)
1	Begynnelse 0,977	0,60	2,2	-	0,66	5,65	1,79		
	Slutt	0,60	-	1,6	0	5,67	2,16	3	503
2	Begynnelse 1,005	0,65	1,68	1,35	0,43	4,79	2,33		
	Slutt	0,65	1,20	1,28	0,16	4,76	2,87	6	522
3	Begynnelse 1,027	0,60	2,31	-	0,81	5,35	2,61		
	Slutt	0,60	1,99	1,40	0,28	5,94	3,18	6	715
4	Begynnelse 1,015	0,56	2,60	-	0,87	6,23	2,27	6	852
	Slutt	0,56	2,20	1,36	0,18	5,99	3,06		
5	Begynnelse 1,046	0,57	2,10	-	0,75	3,49	2,04		
	Slutt	0,57	1,20	1,31	0,11	3,03	3,40	12	1157
6	Begynnelse 1,043	0,60	2,07	-	0,91	4,27	2,61		
	Slutt	0,60	1,90	1,44	0,46	4,11	2,95	4	450
7	Begynnelse 1,008	0,60	1,80	-	0,55	4,42	1,30		
	Slutt	0,60	1,40	1,44	0,12	4,08	2,38	5	552
8	Begynnelse 1,107	0,54	2,10	0,7	0,95	4,93	2,61		
	Slutt	0,54	1,50	0,8	0,21	4,45	3,29	6	750
9	Begynnelse 0,951	0,50	1,58	2,6	0,43	4,99	2,61		
	Slutt	0,50	1,20	2,0	0,10	4,16	3,18	7	623
10	Begynnelse 0,899	0,54	1,11	4,0	0,17	3,46	3,40		
					g/L Cl <sub>2</sub> 0,77	g/L NaOCl			
	Slutt	0,54	0,90	2,6	0,22	2,82	4,09	7	416
					g/L Cl <sub>2</sub> 0,51	g/L NaOCl			

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for elektrokjemisk behandling av en vandig  
løsning av klordioksid og klor, k a r a k t e r i s e r t  
v e d selektivt katodisk å redusere minst en del av nevnte  
klor, i nevnte vandige løsning ved en pH-verdi som ikke er  
større enn 4, for derved å minske konsentrasjonen av klor i  
10 nevnte vandige løsning, mens konsentrasjonen av klordioksid i  
løsningen ikke vesentlig minskes.

2.

15 Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at nevnte selektive katodiske reduksjon av  
klor utføres direkte i en løsning som har en pH-verdi som  
ikke er større enn 2 under anvendelse av en elektrode som har  
et lavt overpotensiale for den elektrolytiske reaksjon  
 $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$  ved et tilført potensiale av + 0,8 til + 1,2 volt  
sammenlignet med en mettet kalomelelektrode (SCE).

20

3.

25 Fremgangsmåte som angitt i krav 2, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at nevnte tilførte elektrodepotensial er  
ca. 1 volt.

25

4.

30 Fremgangsmåte som angitt i et hvilket som helst av de  
foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at  
nevnte elektroder har en elektroledende overflate som er  
konstruert av et elektroledende metall, metallegering,  
metalloksid eller metallsammensetning.

5.

35 Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at nevnte selektive katodiske reduksjon  
av klor utføres indirekte under anvendelse av en katode med

høyt overpotensiale i en løsning som har en pH-verdi inntil 4 ved tilført spenning lik + 0,8 til -0,6 volt sammenlignet med SCE.

6.

Fremgangsmåte som angitt i et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at nevnte elektrode er en katode med høyt overflateareal og en tredimensjonal, elektrolytt-kontaktdannende overflate.

7.

Fremgangsmåte som angitt i krav 6, karakterisert ved at nevnte katoder omfatter stablede lag av elektroledende nettmateriale gjennom hvis mellomrom den vandige løsning av klordioksid og klor perkolerer generelt parallelt med strømforløpet.

8.

Fremgangsmåte som angitt i krav 6, karakterisert ved at nevnte katode omfatter et pakket leie av individuelle elektroledende partikler gjennom hvilket den vandige løsning av klordioksid og klor perkolerer generelt perpendikulært på strømforløpet.

9.

Fremgangsmåte som angitt i et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at nevnte katode er anbragt i et katodekammer i en celle, at en anode er plassert i et anodekammer i cellen, og at anodekammeret og katodekammeret er adskilt ved hjelp av en ionevekslingsmembran.

10.

Fremgangsmåte som angitt i et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at en konstant spenning tilføres katoden og en anode under den elektrolytiske reduksjon av klorete.

11.

Fremgangsmåte som angitt i krav 10, k a r a k t e r i s e r t v e d at den tilførte spenning mellom anoden og katoden er mindre enn 2 volt.

5

12.

Fremgangsmåte som angitt i et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte vandige løsning av klordioksid og klor inneholder 0,1 til 20 g/L av klordioksid og 0,01 til 10 g/L av klor.

10

15

20

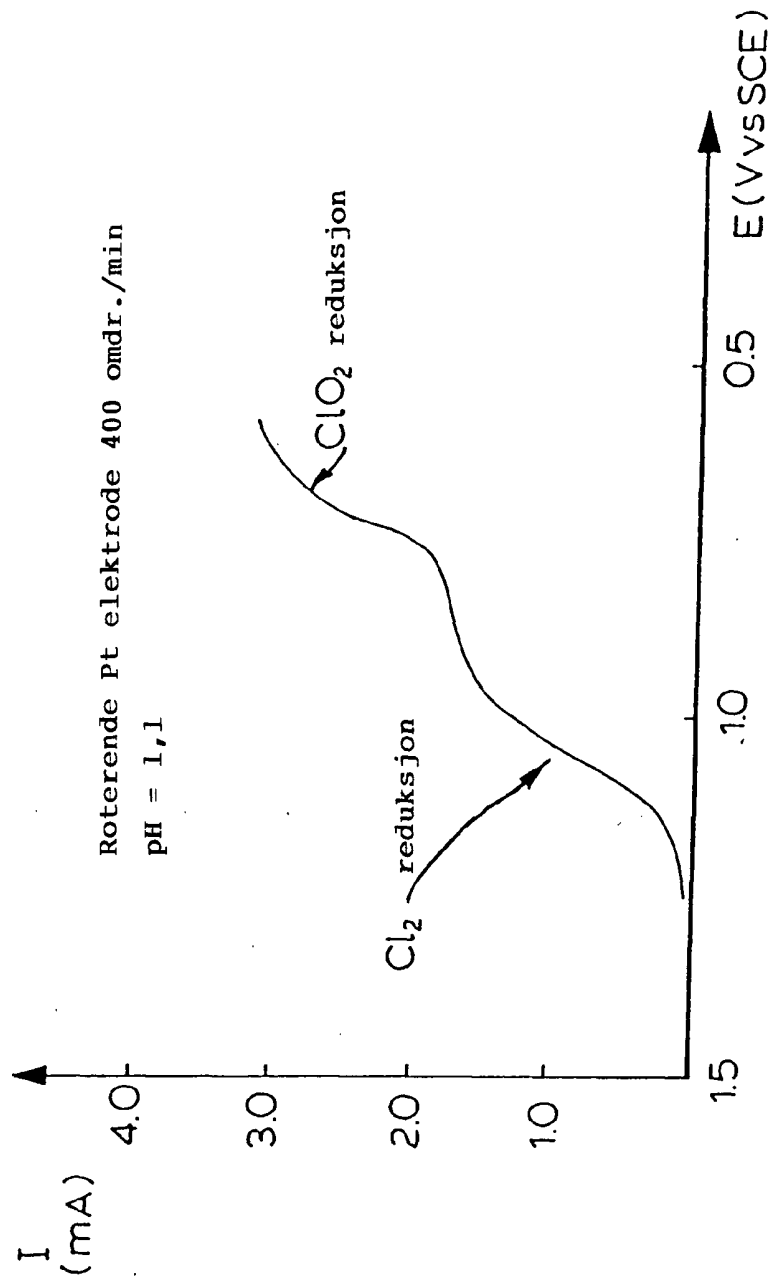
25

30

35

# FIG.1

Voltampérometrisk reduksjon av  $\text{Cl}_2/\text{ClO}_2$  blanding

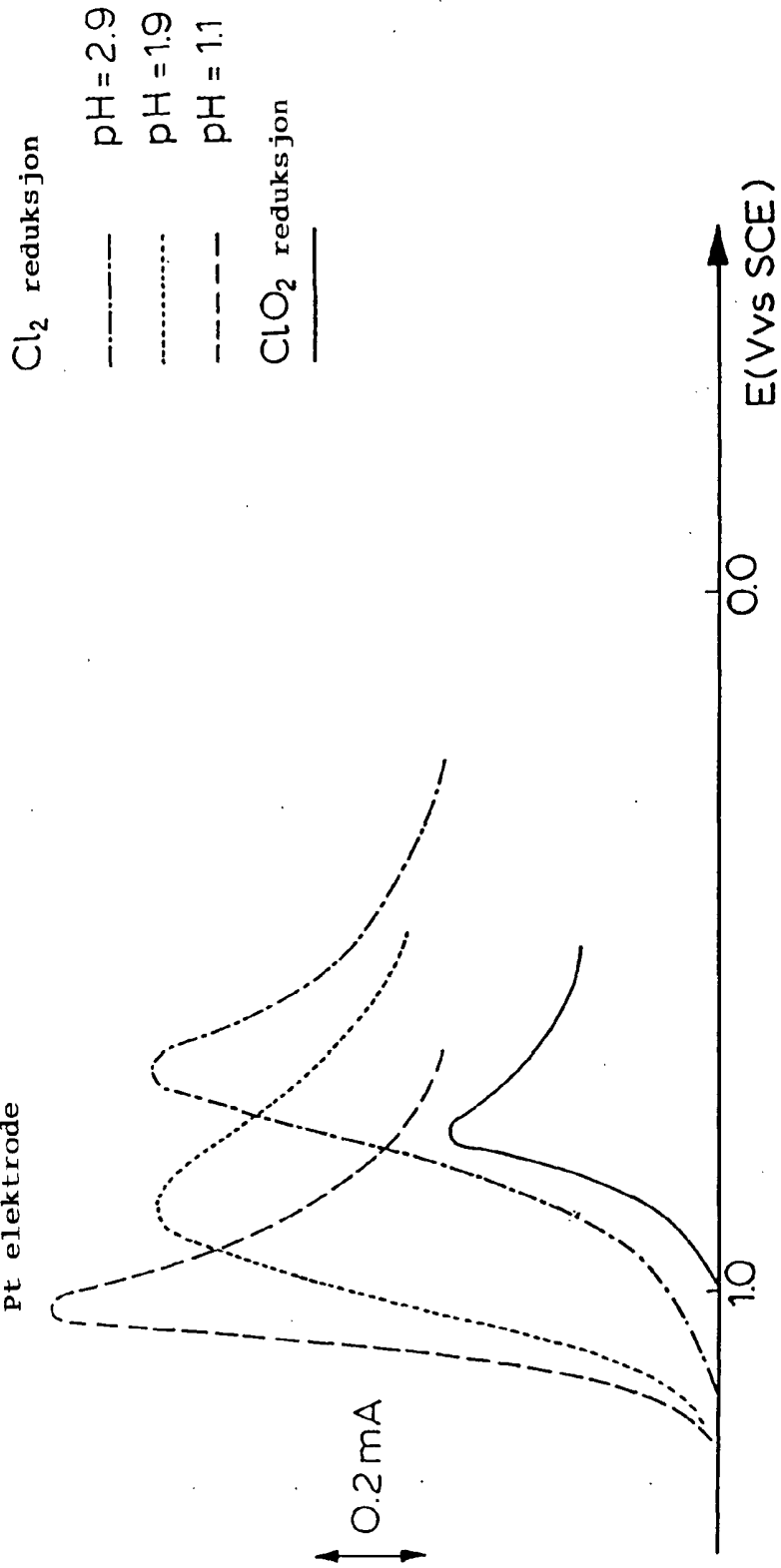


170033

FIG.2

Sammenligning av Cl<sub>2</sub> og ClO<sub>2</sub> elektroreduksjon

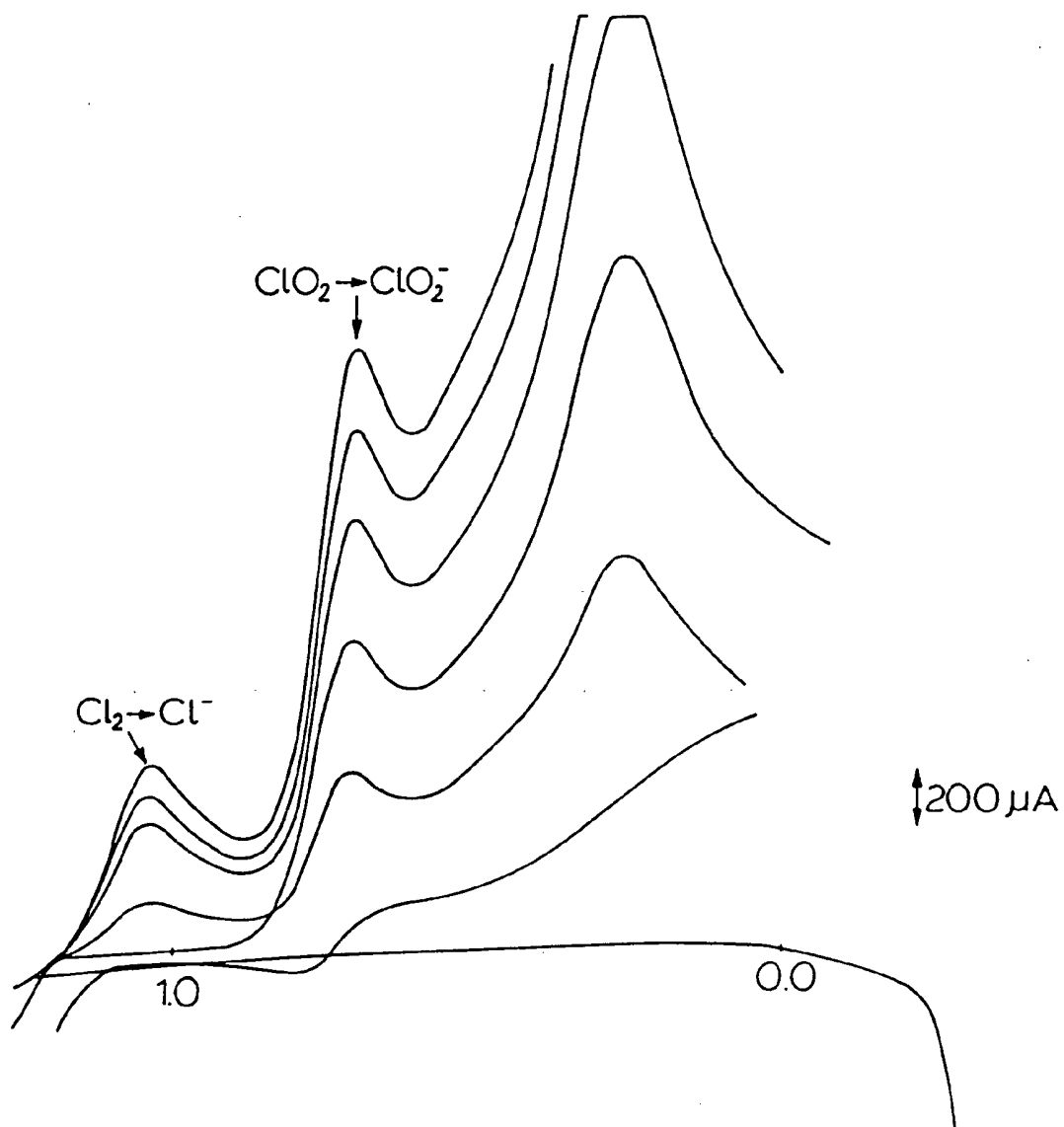
Pt elektrode



**FIG.3**

Sykliske voltampérogrammer for  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$  blanding  
ved forskjellige konsentrasjoner

pH = 0,6



# FIG. 4

Elektrokatalytisk reduksjon av  $\text{Cl}_2$  i nærværet av  $\text{ClO}_2$

