

(19)



(11)

EP 2 542 710 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
25.07.2018 Patentblatt 2018/30

(51) Int Cl.:
C25B 9/08 (2006.01) C25B 11/03 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11704792.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/052695

(22) Anmeldetag: **23.02.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/107384 (09.09.2011 Gazette 2011/36)

(54) **MEHR-KAMMER-ELEKTROLYSE VON WÄSSRIGEN SALZLÖSUNGEN UNTER VERWENDUNG DREIDIMENSIONALER ELEKTRODEN**

MULTI-CHAMBER ELECTROLYSIS OF AQUEOUS SALT SOLUTIONS USING THREE-DIMENSIONAL ELECTRODES

ÉLECTROLYSE DE SOLUTIONS SALINES AQUEUSES DANS PLUSIEURS CHAMBRES, FAISANT INTERVENIR DES ÉLECTRODES TRIDIMENSIONNELLES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **DANZ, Karl**
71665 Vaihingen (DE)
- **IVANOV, Galin**
70176 Stuttgart (DE)

(30) Priorität: **08.03.2010 DE 102010010905**
05.03.2010 DE 102010010902

(74) Vertreter: **Patentanwälte**
Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster & Partner mbB
Kronenstraße 30
70174 Stuttgart (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.01.2013 Patentblatt 2013/02

(73) Patentinhaber: **FUMATECH BWT GmbH**
74321 Bietigheim-Bissingen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 050 951 WO-A1-91/09990
US-A- 4 409 085

(72) Erfinder:
• **BAUER, Bernd**
71665 Vaihingen (DE)

EP 2 542 710 B1

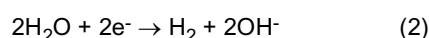
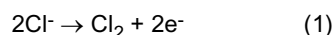
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

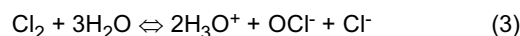
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle zur Elektrolyse von wässrigen Salzlösungen, insbesondere wässrigen Alkalimetallchloridlösungen, einen Elektrolysezellblock auf Basis mehrerer Elektrolysezellen, eine dreidimensionale Elektrode, ein Elektrolyseverfahren für wässrige Salzlösungen sowie einen Anolyten.

[0002] Die Elektrolyse von wässrigen Natriumchlorid-Lösungen stellt einen großindustriell bedeutsamen Herstellungsprozess für die Basischemikalien Chlor (Cl_2) und Natronlauge (NaOH) dar. Um eine spontane Reaktion von Chlor mit Natronlauge unter Disproportionierung zu Natriumhypochlorit (NaClO) und Natriumchlorid (NaCl) zu vermeiden, werden Anoden- und Kathodenkammer üblicherweise räumlich voneinander getrennt. In der Regel erfolgt die räumliche Trennung der Kammern mittels einer leitfähigen Trennwand, üblicherweise in Form einer Membran, welche zwischen der Anoden- und Kathodenkammer eingeführt wird.

[0003] Bei diesem auch als Membranelektrolyse bezeichneten Verfahren wird eine gesättigte wässrige Natriumchlorid-Lösung in die Anodenkammer der Elektrolysezelle eingeführt. Dort wird durch anodische Oxidation Chlor gemäß untenstehender Reaktionsgleichung (1) gebildet, wohingegen in der Kathodenkammer eine kathodische Reduktion von Wasser zu Wasserstoff und Hydroxid-Ionen gemäß untenstehender Reaktionsgleichung (2) stattfindet:



Das entstandene Chlor wiederum dissoziiert in Wasser entsprechend der nachfolgenden Gleichgewichtsreaktion (3) in Hypochlorit-Ionen (OCl^-) und Chlorid-Ionen (Cl^-):



[0004] Die Hypochlorit-Ionen und die Chlorid-Ionen können wiederum mit Natrium-Ionen (Na^+ -Ionen) oder einem Proton bzw. einem H_3O^+ -Ion zu dem entsprechenden Natriumsalz bzw. zu der entsprechenden Säure, d.h. zu hypochloriger Säure (HClO) und Chlorwasserstoff bzw. verdünnter Salzsäure (HCl) reagieren.

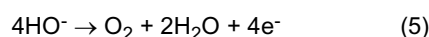
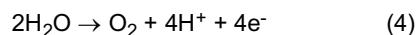
[0005] In dem Maße wie Chlorid-Ionen in der Anodenkammer zu elementarem Chlor umgesetzt werden, werden Natrium-Ionen durch Elektromigration über die leitfähige Membran in die Kathodenkammer überführt, wo sie zusammen mit den dort entstandenen Hydroxid-Ionen Natronlauge bilden. Das Chlorgas wird an der Anode gestrippt und kann neben Wasser noch Spuren an Sauerstoff, Wasserstoff und gegebenenfalls Kohlendioxid enthalten. Üblicherweise wird das entstandene Chlorgas daher zunächst gekühlt und anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Das getrocknete Chlorgas wird schließlich komprimiert und zur Bevorratung verflüssigt.

[0006] Die heutige Bedeutung von Chlor beruht vor allem auf seiner Verwendung als Desinfektionsmittel zur Desinfektion von Trink- und Brauchwasser. Nachteilig hierbei ist jedoch grundsätzlich seine aufwendige und komplexe Herstellung und Lagerung. Hinzu kommt, dass Chlor aufgrund des Ausgasens aus wässrigen Medien lediglich eine sehr kurze Depotwirkung besitzt.

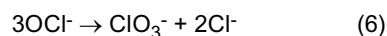
[0007] Als Alternative zu Chlor kommt die Verwendung von Natriumhypochloritlösung (Chlorbleichlauge) in Frage. Hierfür kann die Natriumhypochloritlösung grundsätzlich zugekauft werden. Jedoch ist die handelsübliche Natriumhypochloritlösung mit einer Konzentration an aktivem Chlor von 150 g/l nur begrenzt haltbar, da sie bei längerer Standzeit in ihre Bestandteile sowie unerwünschte Nebenprodukte zerfällt und damit ihre Desinfektionswirkung verliert. Zudem schwanken die Preise auf dem europäischen Markt stark.

[0008] Um die Kosten für die Lagerung und den Transport von Chlorbleichlauge zu reduzieren, wird diese daher für die weitere Verwendung in zunehmendem Maße direkt vor Ort hergestellt.

[0009] Dabei wurde die Chlorbleichlauge zunächst mittels einer ungeteilten Elektrolyse, das heißt ohne die Verwendung einer leitfähigen Trennwand, ausgehend von verdünnten Natriumchloridlösungen hergestellt. Hierzu wurden Lösungen mit Natriumchloridkonzentrationen elektrolysiert, die deutlich unterhalb der Salzkonzentration von gesättigten Natriumchloridlösungen liegen. Da jedoch das reversible Standardpotential von Chlor $E_0(\text{Cl}_2) = 1,359$ Volt und das reversible Standardpotential von Sauerstoff $E_0(\text{O}_2) = 1,299$ Volt im sauren Bereich und $E_0(\text{O}_2) = 0,401$ Volt im alkalischen Medium beträgt (jeweils gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessen), stellt die Sauerstoffbildung gemäß den nachfolgenden Reaktionsgleichungen (4) und (5) abhängig vom pH-Wert der Lösung in der Anodenkammer eine ernstzunehmende Konkurrenzreaktion zur Chlorbildung dar:



[0010] Durch eine zunehmende Sauerstoffbildung erniedrigt sich jedoch die auf die Bildung von Chlor bezogene Stromausbeute. In einer ungeteilten Elektrolysezelle werden deshalb allgemein kleinere Stromausbeuten bezogen auf die Umsetzung von Chlorid-Ionen, beobachtet. Weiterhin nachteilig ist auch die Bildung von diversen Nebenprodukten infolge von ablaufenden Sekundärreaktionen, beispielsweise die Bildung von Chlorat durch Disproportionierung von Hypochlorit gemäß untenstehender Reaktionsgleichung (6):



[0011] Natriumchlorat hat eine nachweislich stark krebserregende Wirkung und ist deshalb in seiner Anwendungskonzentration, beispielsweise durch die Trinkwasserverordnung, stark limitiert bzw. sogar verboten.

[0012] Deswegen wird heutzutage die Chlorbleichlauge mittels einer Membranelektrolyse von verdünnten Natriumchloridlösungen hergestellt. Bei dieser Membranelektrolyse wird die Bildung von Chlorit und Chlorat durch einen stark sauren pH-Wert in der Anodenkammer unterdrückt. Gleichzeitig werden der pH-Wert und die Konzentration an freiem aktiven Chlor, d.h. die Konzentration an gelöstem Chlor, hypochloriger Säure und Hypochlorit, soweit kontrolliert, dass im Wesentlichen ausschließlich hypochlorige Säure entsteht. Entsprechende Elektrolyseverfahren zur Herstellung von hypochloriger Säure sind beispielsweise aus den Dokumenten WO 2007/093395 A2 und WO 2009/100870 A2 bekannt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch ebenfalls die unerwünschte Bildung von Sauerstoff (gemäß vorstehend beschriebener Reaktionsgleichung (4)), wodurch ebenfalls die auf die Bildung von Chlor bezogene Stromausbeute erniedrigt wird.

[0013] Während im Falle der Elektrolyse von gesättigten Natriumchloridlösungen Sauerstoff an Edelmetallelektroden eine höhere Überspannung aufweist als Chlor und deswegen die Stromausbeute in Bezug auf Sauerstoff in der Regel unter 4% liegt (Vorliegen einer sogenannten Übergangspolarisation an der Anode), gilt dies nicht mehr bei der Elektrolyse von verdünnten Natriumchloridlösungen.

[0014] Bei der Elektrolyse von verdünnten Natriumchloridlösungen befinden sich im Bereich der Anode allgemein weniger Chlorid-Ionen als bei der Elektrolyse von konzentrierten bzw. gesättigten Natriumchloridlösungen. Diese Verarmung an Chlorid-Ionen führt dazu, dass der Stofftransport der Ionen aus der Lösung durch die Grenzschicht der Elektrode zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird, so dass die elektrochemische Kinetik durch Ausbildung eines Konzentrationsgradienten an Chlorid-Ionen im Bereich der Anodenoberfläche bestimmt wird (sogenannte Konzentrationspolarisation). Unter diesen Voraussetzungen ist die Chlorbildung ausschließlich diffusionsabhängig und hängt nicht mehr vom Anodenpotential ab. Dadurch sinkt die Stromausbeute für die Chlorbildung. Bei hohen Stromdichten kann die auf die Chlorbildung bezogene Stromausbeute sogar geringer ausfallen als die auf die Sauerstoffbildung bezogene Stromausbeute. Außerdem weist die Anodenlösung (Anolyt) nach Beendigung der Elektrolyse aufgrund der nur teilweisen Umsetzung der Natriumchlorid-Lösung eine relativ hohe Chloridkonzentration auf, was mit gewissen Qualitätseinbußen verbunden ist. Damit steigen jedoch die Energiekosten exponentiell mit steigendem Reinheitsgrad der unterchlorige Säure enthaltenden Desinfektionslösung an.

[0015] Die EP 0 050 951 A1 offenbart eine Elektrolysezelle zur Elektrolyse von wässrigen Alkalimetallsalzlösungen, wobei die Anoden der Zelle eine faserförmige Struktur besitzen können.

[0016] Die US 4,409,085 A beschreibt eine Elektrolysezelle zur Elektrolyse von wässrigen Alkalimetallsalzlösungen, wobei die Kathode eine faserförmige Struktur aufweist.

[0017] Aus der WO 91/09990 A1 geht eine Elektrolysezelle zur kontinuierlichen Erzeugung einer chlordinhaltigen Lösung hervor, wobei es sich bei der Anode um eine poröse Anode handelt. Als bevorzugte Struktur für die Anode wird Graphitfilz bzw. Graphitstoff genannt.

[0018] Die vorliegende Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, elektrochemische Mittel zur Verfügung zu stellen, welche die Herstellung von möglichst reinen Lösungen einer oxidierten oder reduzierten Spezies sowie insbesondere die Erzielung möglichst hoher Stromausbeuten in Bezug auf die Oxidation oder Reduktion dieser Spezies erlauben.

[0019] Diese Aufgabe wird in vorrichtungstechnischer Hinsicht unter anderem durch eine Elektrolysezelle gelöst, welche eine Anodenkammer mit einer Anode und eine von der Anodenkammer räumlich getrennte Kathodenkammer mit einer Kathode aufweist, wobei die Anode und/oder die Kathode eine dreidimensionale, vorzugsweise faserförmige, Struktur mit einer inneren und einer äußeren Oberfläche aufweisen.

[0020] Unter der "inneren Oberfläche" der dreidimensionalen Struktur soll im Sinne der vorliegenden Erfindung die Gesamtheit aller innerhalb der dreidimensionalen Struktur enthaltenen Oberflächen, welche von außerhalb nicht direkt ersichtlich sind, verstanden werden.

[0021] Unter einer "äußeren Oberfläche" der dreidimensionalen Struktur soll im Sinne der vorliegenden Erfindung die von außerhalb direkt ersichtliche Oberfläche der dreidimensionalen Struktur verstanden werden.

[0022] Beispielsweise können sich die innere und/oder äußere Oberfläche der dreidimensionalen Struktur durch Fasern bzw. Faseroberflächen und/oder Poren und/oder Poren interkonnektierende Kanäle bzw. Poren- und/oder Kanalwände ergeben.

[0023] Durch die innere Oberfläche der dreidimensionalen Struktur besitzt die Anode der erfindungsgemäßen Elek-

trolysezelle eine im Vergleich zu konventionellen Platten- oder Streckanoden vergrößerte Gesamtoberfläche. Dadurch ist eine anodische Umsetzung einer zu oxidierenden Spezies, vorzugsweise von Chlorid-Ionen, nicht nur an der äußeren, sondern auch an der inneren Oberfläche der dreidimensionalen Anodenstruktur möglich. Durch die zusätzliche Oxidation an der inneren Oberfläche der dreidimensionalen Struktur, die sogenannten Tiefenoxidation, wird der Stoffumsatz an der Anode erhöht, wodurch die Ausbeute an der gewünschten oxidierten Spezies, bei welcher es sich vorzugsweise um Chlor handelt, steigt. Die vergrößerte Anodenoberfläche bewirkt weiterhin auch eine Verringerung der lokalen Stromdichte während des Elektrolysebetriebes, wodurch die Ausbeute an der gewünschten oxidierten Spezies, vorzugsweise Chlor, ebenfalls steigt. Aufgrund der besonderen Anodenstruktur ist zudem ein Durchströmen der Anode bei laufender Elektrolyse möglich. Mit anderen Worten ist die Anode aufgrund ihrer besonderen dreidimensionalen Struktur vorzugsweise als eine für Wasser bzw. wässrige Salzlösungen durchströmbare Elektrode ausgebildet. Dadurch lassen sich im Hinblick auf Größe und Ablösegeschwindigkeit von Gasblasen, vorzugsweise Chlorblasen, an der Anode optimale Konvektionsverhältnisse einstellen. Dies bewirkt ebenfalls eine erhöhte stoffliche Umsetzung der an der Anode zu oxidierenden Spezies.

[0024] Aufgrund der vorstehend beschriebenen Vorgänge erhöht sich außerdem auch die Stromausbeute bezogen auf die Oxidation der gewünschten Spezies, vorzugsweise von Chlor, wodurch sich Energiekosten und damit Herstellungskosten in beträchtlichem Umfang einsparen lassen.

[0025] Mit besonderem Vorteil lassen sich mittels der erfindungsgemäßen Zelle auch dann hohe stoffliche Umsetzungen an der Anode erzielen, wenn die anodische Oxidation einer zu oxidierenden Spezies, insbesondere von Chlor, diffusionskontrolliert erfolgt, d.h. eine sogenannte Konzentrationspolarisation an der Anode vorliegt. Deswegen kann die Elektrolysezelle gemäß der vorliegenden Erfindung insbesondere auch zur Elektrolyse von verdünnten, wässrigen Salzlösungen, insbesondere verdünnten, wässrigen Alkalimetallchloridlösungen, vorzugsweise verdünnten, wässrigen Natrium- und/oder Kaliumchloridlösungen, verwendet werden. In diesen Fällen ist es erfindungsgemäß möglich, die lokale Stromdichte der Anode unter den für die zu oxidierende Spezies jeweils charakteristischen Diffusions-Grenzstrom zu drücken, zum Teil sogar in signifikanter Weise.

[0026] Da die Ausbeute an der gewünschten oxidierten Spezies ihren stofflichen Umsatz an der Anode widerspiegelt, lässt sich mittels der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle eine im Wesentlichen reine, insbesondere eine im Wesentlichen salzfreie, und damit eine für weitere Verwendungen qualitativ hochwertige Lösung der oxidierten Spezies herstellen. Im Wesentlichen reine bzw. salzfreie Lösung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Lösung der oxidierten Spezies gegebenenfalls noch minimale Anteile an Verunreinigungen bzw. Salze aufweisen kann, welche aber für weitere Verwendungen der Lösung nicht stören bzw. nicht von Nachteil sind.

[0027] Die vorstehend beschriebenen Vorteile im Hinblick auf eine dreidimensionale Anodenstruktur mit einer inneren und äußeren Oberfläche gelten sinngemäß auch für eine dreidimensionale Kathodenstruktur, welche eine innere und äußere Oberfläche besitzt. Beispielsweise lässt sich die Ablösung von Wasserstoff durch die Verwendung einer durchströmten dreidimensionalen Kathodenstruktur, wie sie im Folgenden noch näher erläutert wird, signifikant verbessern.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform weist die dreidimensionale Struktur, vorzugsweise der Anode, eine volumenbezogene spezifische Oberfläche zwischen 10 und 50000 m²/m³, vorzugsweise 500 und 25000 m²/m³, auf. Weiterhin kann es bevorzugt sein, dass die volumenbezogene spezifische Oberfläche zwischen 5000 und 30000 m²/m³, insbesondere 10000 und 20000 m²/m³, vorzugsweise 10000 und 15000 m²/m³, liegt.

[0029] Grundsätzlich kann die dreidimensionale Struktur eine poröse, insbesondere offenporöse, Struktur sein. Beispielsweise kann es sich bei der dreidimensionalen Struktur um eine schwamm- oder schaumartige Struktur handeln.

[0030] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der dreidimensionalen Struktur um eine Faserstruktur. Die Faserstruktur kann grundsätzlich Fasern in unterschiedlichen Dicken aufweisen. Erfindungsgemäß ist es jedoch bevorzugt, wenn die Faserstruktur Fasern mit einer einheitlichen Dicke besitzt. Die Faserstruktur kann beispielsweise Fasern mit einer Dicke zwischen 0,1 und 200 µm, insbesondere 0,1 und 100 µm, vorzugsweise 1 und 20 µm, aufweisen. Erfindungsgemäß können weiterhin Faserdicken zwischen 10 und 200 µm, insbesondere 20 und 100 µm, vorzugsweise 50 und 70 µm, vorgesehen sein.

[0031] Besonders bevorzugt ist es, wenn die dreidimensionale Struktur eine Vlies- oder Filzstruktur, insbesondere Vliesstruktur, ist.

[0032] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist die Anode bzw. deren dreidimensionale Struktur aus einem Elektrodenmaterial hergestellt, dessen elektrische Leitfähigkeit in etwa der ionischen Leitfähigkeit der zu elektrolysierenden Salzlösung entspricht. Bevorzugt ist die Anode bzw. deren dreidimensionale Struktur aus einem Elektrodenmaterial gebildet, dessen elektrische Leitfähigkeit im Wesentlichen der ionischen Leitfähigkeit von wässrigen Alkalimetallchloridlösungen, insbesondere von wässrigen Natrium- und/oder Kaliumchloridlösungen, entspricht.

[0033] Zweckmäßigerweise weist die Anode weiterhin ein oxidationsstabiles Elektrodenmaterial auf bzw. ist aus einem solchen Material hergestellt.

[0034] Die Anode bzw. deren dreidimensionale Struktur ist vorzugsweise aus einem Material hergestellt oder weist ein solches Material auf, welches aus der Gruppe bestehend aus Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Titan und Legierungen davon, beispielsweise Platin-Iridium-Legierung, ausgewählt ist. Bevorzugt sind die Metalle Platin, Ruthenium,

Iridium bzw. Legierungen davon.

[0035] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der dreidimensionalen Struktur der Anode um einen metallischen Vliesstoff, vorzugsweise um einen Vliesstoff aus Titan oder einer Titanlegierung. Erfindungsgemäß kann es sich bei der dreidimensionalen Anodenstruktur aber auch um einen Graphitvlies handeln. Erfindungsgemäß kann es weiterhin vorgehen sein, dass die Anode aus einem metallischen Vliesstoff, vorzugsweise aus Titan, einer Titanlegierung oder Graphit, besteht.

[0036] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die Anode, insbesondere die dreidimensionale Struktur davon, eine Beschichtung auf. Bei der Beschichtung handelt es sich bevorzugt um eine katalytisch aktive Beschichtung. Die Beschichtung ist vorzugsweise oxidationsstabil und katalysiert mit besonderem Vorteil die an der Anode ablaufende Oxidation, indem sie hierfür erforderliche Elektronentransferreaktionen beschleunigt.

[0037] In einer weiteren Ausführungsform ist sowohl die innere als auch die äußere Oberfläche der dreidimensionalen Anodenstruktur beschichtet. Insbesondere können Fasern der dreidimensionalen Struktur zumindest teilweise, vorzugsweise vollständig, beschichtet vorliegen.

[0038] Die Beschichtung kann eine Schichtdicke zwischen 0,01 und 50 μm , vorzugsweise 0,05 und 5 μm , besitzen. Weitere bevorzugte Schichtdicken können zwischen 0,5 und 20 μm , insbesondere 1 und 10 μm , vorzugsweise 2 und 6 μm , liegen. Durch die Wahl des Beschichtungsmaterials und/oder der Beschichtungsdicke kann in besonders vorteilhafter Weise die Beständigkeit der Anode, insbesondere gegenüber Sauerstoff, erhöht werden.

[0039] Des Weiteren kann die Beschichtung ein Flächengewicht zwischen 0,01 und 100 mg/cm^2 , vorzugsweise 0,1 und 10 mg/cm^2 , besitzen, bezogen auf die Gesamtoberfläche, d.h. äußere und innere Oberfläche, der dreidimensionalen Anodenstruktur. Weitere bevorzugte Flächengewichte können zwischen 1 und 50 g/m^2 , insbesondere 5 und 30 g/m^2 , vorzugsweise 10 und 20 g/m^2 , liegen.

[0040] Die dreidimensionale Struktur der Anode weist in einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform eine Beschichtung aus Metalloxiden und/oder Metalloxydgemischen auf. Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Beschichtung der dreidimensionalen Anodenstruktur mit Metalloxydgemischen. Bei den Metalloxiden und/oder Metalloxydgemischen kann es sich insbesondere um Oxide und/oder Oxidgemische der Metalle aus der Gruppe bestehend aus Platin, Ruthenium, Iridium, Wolfram, Mangan, Indium, Titan, Zinn und Zirkonium handeln.

[0041] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die dreidimensionale Struktur der Anode mit Metalloxiden und/oder Gemischen von Metalloxiden beschichtet, wobei die Metalloxide aus der Gruppe bestehend aus Rutheniumdioxid, Iridiumdioxid, Titandioxid, Wolframdioxid, Zinndioxid, Mangandioxid und Zirkoniumdioxid ausgewählt sind. Da Iridium bzw. Iridiumdioxid nachweislich sehr oxidationsstabil ist, ist erfindungsgemäß insbesondere ein Metalloxydgemisch aus Iridiumdioxid und Rutheniumdioxid bevorzugt.

[0042] In einer zweckmäßigen Ausführungsform ist die dreidimensionale Anodenstruktur auf einen Ableiter, eine sogenannte Endanode, aufgebracht. Die Endanode kann als gewöhnliche Platten- oder Streckanode ausgebildet sein. Sie dient vorzugsweise ausschließlich der Leitung des elektrischen Stroms. Der Ableiter bzw. die Endanode kann grundsätzlich aus dem gleichen Material wie die dreidimensionale Struktur der Anode oder einem anderen Material gebildet sein. Bevorzugt ist der Ableiter jedoch aus dem gleichen Material wie die dreidimensionale Anodenstruktur gebildet. Beispielsweise kann der Ableiter eine übliche Titanplattenelektrode sein, welche zusätzlich mit Metalloxiden und/oder Metalloxydgemischen beschichtet ist.

[0043] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform weist ferner auch die Kathode eine dreidimensionale Struktur mit einer inneren und einer äußeren Oberfläche auf.

[0044] Alternativ kann jedoch auch nur die Anode oder nur die Kathode eine dreidimensionale Struktur mit einer inneren und einer äußeren Oberfläche aufweisen.

[0045] Bevorzugt handelt es sich auch bei der dreidimensionalen Kathodenstruktur um eine Faserstruktur, insbesondere Vlies- oder Filzstruktur. Erfindungsgemäß kann es sich bei der dreidimensionalen Struktur der Kathode um einen Vliesstoff aus Edelstahl, Eisen oder Kohlenstoff handeln. Alternativ kann die dreidimensionale Kathodenstruktur auch als Kohlenstofffilz, insbesondere graphitierter Kohlenstofffilz, ausgebildet sein. Des Weiteren kann auch die dreidimensionale Struktur der Kathode auf einen Ableiter, eine sogenannte Endkathode, aufgebracht sein. Bezüglich weiterer Merkmale und Vorteile der Kathode bzw. ihrer dreidimensionalen Struktur wird sinngemäß auf die bisher gemachten Ausführungen zu der Anode bzw. deren dreidimensionalen Struktur Bezug genommen. Insbesondere sei darauf hingewiesen, dass sich mittels einer dreidimensionalen Kathodenstruktur im Wesentlichen reine und damit hochwertige Lösungen einer reduzierten Spezies mit sehr hohen Stromausbeuten bezogen auf die Reduktion dieser Spezies herstellen lassen.

[0046] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform füllt die Anode, insbesondere deren dreidimensionale Struktur, die Anodenkammer im Wesentlichen vollständig, vorzugsweise vollständig, aus. Auf diese Weise steht die komplette Anodenkammer, d.h. ihre komplette räumliche Ausdehnung, für eine Oxidation, insbesondere Tiefenoxidation, der gewünschten Spezies zur Verfügung.

[0047] In einer weiteren geeigneten Ausführungsform füllt die Kathode, insbesondere eine dreidimensionale Struktur davon, die Kathodenkammer im Wesentlichen vollständig, vorzugsweise vollständig, aus. Dies hat den Vorteil, dass die

komplette Kathodenkammer, d.h. ihre komplette räumliche Ausdehnung, für eine Reduktion, insbesondere Tiefenreduktion, der gewünschten Spezies zur Verfügung steht.

[0048] Erfindungsgemäß ist es weiterhin bevorzugt, wenn die Anode und der Separator miteinander in Berührung stehen bzw. miteinander kontaktiert sind. Ebenso bevorzugt ist es, wenn die Kathode und der Separator miteinander in Berührung stehen bzw. miteinander kontaktiert sind. Bevorzugt berühren sich Anode und Separator einerseits und vorzugsweise Kathode und Separator andererseits jeweils entlang einer gemeinsamen Grenzfläche, wobei die Grenzfläche vorzugsweise durch gegenüberliegende Flächenseiten der Anode und des Separators einerseits und der Kathode und des Separators andererseits gebildet ist. Ein derartiger Stapelaufbau von Anode, Separator und Kathode, nach Art einer dichtesten Packung verringert mit besonderem Vorteil elektrische Widerstände und sorgt für gute Austauschstromdichten zwischen den Elektroden und dem Separator.

[0049] Die Elektrolysezelle ist als Drei-Kammer-Elektrolysezelle ausgebildet. Die Elektrolysezelle weist neben der Anoden- und Kathodenkammer zusätzlich noch eine Solekammer auf. Die Solekammer wird während des Elektrolysebetriebes mit der zu elektrolysierenden Salzlösung beschickt. Die Solekammer ist zwischen der Anodenkammer und der Kathodenkammer angeordnet.

[0050] Die Solekammer ist räumlich mittels einer Anionenaustauschermembran, insbesondere einer oxidations- bzw. chlorstabilen Anionenaustauschermembran, von der Anodenkammer getrennt. Des Weiteren ist die Solekammer räumlich mittels einer Kationenaustauschermembran, bevorzugt einer laugenstabilen Kationenaustauschermembran, von der Kathodenkammer getrennt.

[0051] In einer weitergehenden Ausführungsform stehen die Anode und die Anionenaustauschermembran miteinander in Berührung bzw. sind miteinander kontaktiert. Bevorzugt stehen die Kathode und die Kationenaustauschermembran miteinander in Berührung bzw. sind miteinander kontaktiert. Erfindungsgemäß ist es besonders bevorzugt, wenn sich die Anode und die Anionenaustauschermembran einerseits und vorzugsweise die Kathode und die Kationenaustauschermembran andererseits jeweils entlang einer gemeinsamen Grenzfläche berühren, wobei die Grenzfläche vorzugsweise durch gegenüberliegende Flächenseiten der Anode und der Anionenaustauschermembran einerseits und der Kathode und Kationenaustauschermembran andererseits gebildet ist. Auf diese Weise kann eine unmittelbare Tiefenoxidation bzw. Tiefenreduktion der zu oxidierenden bzw. reduzierenden Spezies stattfinden. Im Falle der Elektrolyse von verdünnten Salzlösungen ist die Konzentrationspolarisation damit nicht entlang der Verfahrensstrecke, sondern lediglich in die Tiefe der Elektroden ausgebildet. Auf diese Weise können die Stromausbeuten in Bezug auf eine gewünschte oxidierte Spezies, vorzugsweise Chlor, und/oder eine gewünschte reduzierte Spezies signifikant verbessert werden. Außerdem lässt sich durch die in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen mit besonderem Vorteil eine dichteste Packung von Anode und Anionenaustauschermembran einerseits und vorzugsweise von Kathode und Kationenaustauschermembran andererseits verwirklichen, wodurch elektrische Widerstände verringert und Austauschstromdichten zwischen den Elektroden und Membranen erhöht werden können.

[0052] Gemäß der vorliegenden Erfindung sind Anionenaustauschermembranen bevorzugt, welche aus Polymeren hergestellt sind, welche vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Polymere mit quartären Ammoniumgruppen, Polymere mit tertiären Ammoniumgruppen, Polymere mit Immoniumgruppen, Polymere mit sekundären Ammoniumgruppen, Polymere mit Phosphoniumgruppen, Polymere mit Sulfoniumgruppen, Copolymere davon und Mischungen davon ausgewählt sind.

[0053] Des Weiteren kann es sich bei den erfindungsgemäß in Frage kommenden Anionenaustauschermembranen auch um Perfluorammoniummembranen handeln.

[0054] Eine erfindungsgemäß geeignete chlorbeständige Anionenaustauschermembran ist beispielsweise unter der Bezeichnung fumasep® FAP kommerziell erhältlich.

[0055] Erfindungsgemäß bevorzugte Kationenaustauschermembranen können aus Polymeren hergestellt sein, welche vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus sulfoniertes Polyvinylidendifluorid, sulfonierte Fluorpolymere, insbesondere sulfoniertes Polytetrafluorethylen, sulfonierte Polyarylene, sulfoniertes Polysulfon, sulfoniertes Polyetheretherketon, sulfoniertes Polyphenylenoxid, Copolymere davon und Mischungen davon ausgewählt sind.

[0056] Erfindungsgemäß bevorzugte Kationenaustauschermembranen stellen weiterhin auch Perfluorsulfonsäuremembranen dar. Erfindungsgemäß geeignete laugenstabile Kationenaustauschermembranen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Nation®, Nation® N-424, fumasep® F-10120, Flemion®, Selemion®, Aciplex®, Hyflon®, Aquivion® und fumapem® F kommerziell erhältlich.

[0057] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft einen Elektrolysezellblock (Zell-Stack), wobei der Elektrolysezellblock eine Mehrzahl von Elektrolysezellen gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst. Ein erfindungsgemäßer Elektrolysezellblock kann beispielsweise zwei, drei, vier oder mehr erfindungsgemäße Elektrolysezellen umfassen. Die Elektrolysezellen können hydraulisch in Reihe montiert bzw. geschaltet sein, um deren Elektrolysewirkungen, beispielsweise Desinfektionswirkungen, zu kumulieren. Alternativ können die Elektrolysezellen hydraulisch, parallel montiert bzw. geschaltet sein, um ihre Durchflussmengen zu kumulieren. Bezüglich weiterer Merkmale und Vorteile zu den Elektrolysezellen wird vollständig auf die bisherige Beschreibung Bezug genommen.

[0058] Die bisher beschriebene Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Elektrolysezelle und der Elektrolyse-

zellblock, werden vorzugsweise zur Elektrolyse von wässrigen Salzlösungen, insbesondere wässrigen Alkalimetallchlorid-Lösungen, bevorzugt wässrigen Natriumchlorid- und/oder Kaliumchlorid-Lösungen, verwendet. Insbesondere eignen sich die bisher beschriebenen Gegenstände der Erfindung zur elektrochemischen Herstellung von Desinfektionsmitteln, insbesondere von wässrigen, chlorhaltigen Hypochloritlösungen.

[0059] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektrolyse von wässrigen Salzlösungen, insbesondere einer wässrigen Alkalimetallchloridlösungen, vorzugsweise wässrigen Natrium- und/oder Kaliumchloridlösung. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die zu elektrolysierende wässrige Salzlösung, bevorzugt eine Natrium- und/oder Kaliumchloridlösung, in zumindest einer Elektrolysezelle, vorzugsweise in einem Elektrolysezellblock, gemäß der vorliegenden Erfindung durch Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden mit einem elektrischen Strom beaufschlagt.

[0060] Die wässrige Salzlösung wird, vorzugsweise ausschließlich, in eine zwischen der Anoden- und Kathodenkammer angeordnete Solekammer geführt und dort mit dem elektrischen Strom beaufschlagt. Wie bereits erwähnt, ist die Solekammer räumlich mittels einer Anionenaustauschermembran von der Anodenkammer und räumlich mittels einer Kationenaustauschermembran von der Kathodenkammer getrennt. Bezüglich weiterer Merkmale und Vorteile der Solekammer wird auf die bisherige Beschreibung verwiesen.

[0061] Die Anoden- und Kathodenkammer werden vorzugsweise jeweils mit im Wesentlichen reinem, vorzugsweise enthärtetem, Wasser beschickt, um auf diese Weise Konvektionsströme zu erzeugen, die die an den Elektroden gewünschten stofflichen Umsetzungen fördern.

[0062] Erfindungsgemäß kann mit wässrigen, vorzugsweise enthärteten, Volumenströmen gearbeitet werden, die beispielsweise zwischen 3 und 1000 l/h, insbesondere 10 und 500 l/h, bevorzugt 20 und 350 l/h, liegen.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform wird mit einer Gleichspannung gearbeitet, deren erzeugter Strom im Falle eines Elektrounfalles keine nennenswerten Gesundheitsschäden bei einem die Elektrolyse durchführenden Personal verursacht. Bevorzugt ist es daher, wenn eine Gleichspannung im Bereich von maximal 24 Volt an die Elektroden angelegt wird. Beispielsweise kann eine Gleichspannung von 2 bis 24 Volt, insbesondere 4 und 15 Volt, vorzugsweise 5 und 10 Volt, an die Elektroden angelegt werden.

[0064] An den Elektrodenoberflächen wird bevorzugt jeweils eine Stromdichte zwischen 300 und 4000 A/m², insbesondere 500 und 2000 A/m², vorzugsweise 800 und 1200 A/m², erzeugt.

[0065] Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich diskontinuierlich, semikontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Eine kontinuierliche Verfahrensführung, insbesondere in Form einer Kreislauf- oder einfachen Durchlaufführung, ist erfindungsgemäß jedoch bevorzugt.

[0066] Zur weiteren Aufreinigung der nach einem Elektrolysezyklus in der Anoden- bzw. Kathodenkammer vorliegenden Lösung (Anolyt bzw. Katholyt) kann es erfindungsgemäß vorgesehen sein, die Lösung bzw. einen Teil davon während der Elektrolyse noch einmal, ggf. auch mehrmals hintereinander, in die Anoden- bzw. Kathodenkammer zu überführen, bevorzugt mittels einer von der Solekammer unabhängigen Kreislaufführung.

[0067] Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung auch einen Anolyt, insbesondere in Form einer wässrigen, chlorhaltigen Lösung von hypochloriger Säure (unterchloriger Säure), welcher nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt bzw. herstellbar ist, wobei der Anolyt eine Konzentration an freiem aktiven Chlor, d.h. eine Konzentration an gelöstem Chlor, hypochloriger Säure und Hypochlorit, zwischen 10 und 5000 mg/l, insbesondere 20 und 800 mg/l, bevorzugt 100 und 500 mg/l, aufweist. Die Konzentration an freiem aktiven Chlor kann abhängig vom Verwendungszweck des Anolyten, auf welchen im Folgenden noch näher eingegangen wird, variieren.

[0068] Der Anolyt weist eine Chlorat-Konzentration < 5 mg/l, weiter bevorzugt < 2 mg/l, besonders bevorzugt < 1,0 mg/l, auf.

[0069] Weiterhin weist der Anolyt eine Chlorit-Konzentration < 1,0 mg/l, bevorzugt < 0,8 mg/l, weiter bevorzugt < 0,5 mg/l, besonders bevorzugt < 0,1 mg/l, auf.

[0070] Der Anolyt weist ein Verhältnis von umgesetzten Chlorid-Ionen zu aktivem freiem Chlor zwischen 20 und 60 %, weiter bevorzugt 35 und 50 %, auf.

[0071] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle, eines erfindungsgemäßen Elektrolysezellblocks und/oder eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Desinfektionsmittels, vorzugsweise einer gegebenenfalls chlorhaltigen Lösung von hypochloriger Säure. Bezüglich weiterer Merkmale und Vorteile der Elektrolysezelle, des Elektrolysezellblocks und/oder des Elektrolyseverfahrens wird vollständig auf die bisherige Beschreibung Bezug genommen.

[0072] Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Anolyten als Desinfektionsmittel. Bevorzugt wird der Anolyt zur Desinfizierung von Wasser, insbesondere Trink- und Brauchwasser, Regenwasser, Schwimmbadwasser, Industrierwasser, Abwasser und dergleichen eingesetzt. Erfindungsgemäß kann der Anolyt überall dort als Desinfektionsmittel zum Einsatz gelangen, wo eine einwandfreie Desinfektion von Wasser, insbesondere auch unter Einhaltung der Trinkwasserverordnung, erforderlich ist. So kann der Anolyt beispielsweise zur Desinfektion der kommunalen Wasserversorgung, insbesondere von Krankenhäusern, Schulen, Pflege- und Altenheimen, Gewerbebetrieben, Hotels, Vereinsgebäuden, Verwaltungsgebäuden, Bürogebäuden, Restaurants, Bahn-

höfen, Flughäfen, Großküchen, verwendet werden.

[0073] Ein weiteres Anwendungsgebiet des Anolyten betrifft seine Verwendung als Desinfektionsmittel für Lebensmittel, beispielsweise Getreide, Mehl, Obst, Gemüse, Speiseeis und/oder Getränken.

[0074] Ein weiteres Anwendungsgebiet des Anolyten betrifft dessen Verwendung zu Reinigungszwecken, insbesondere für die sogenannte CIP-Reinigung (Cleaning In Place) in der Getränkeindustrie.

[0075] Weitere mögliche Anwendungsgebiete für den Anolyten betreffen seine Verwendung als Desinfektionsmittel zur Desinfektion von Verpackungsbehältern und Verpackungen, beispielsweise für hygienische Produkte wie Lebensmittel, Pharmazeutika, sterile Gegenstände (wie Spritzen, Operationsbesteck etc.) und dergleichen.

[0076] Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen anhand von Figur 1, der Figurenbeschreibung sowie der Beispiele.

[0077] In der Figur zeigt schematisch:

Figur 1: eine Seitenansicht einer erfindungsgemäßen Drei-Kammer-Elektrolysezelle.

[0078] Figur 1 zeigt schematisch die Seitenansicht einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle 200. Diese ist als Drei-Kammer-Elektrolysezelle ausgebildet. Die Elektrolysezelle 200 lässt sich zur Elektrolyse von wässrigen Alkalimetallchlorid-Lösungen, insbesondere Natrium- und/oder Kaliumchlorid-Lösungen, verwenden. Die Elektrolysezelle 200 weist eine Anodenkammer 210, eine Solekammer 230 und eine Kathodenkammer 220 auf. Die Solekammer 230 ist dabei zwischen der Anodenkammer 210 und Kathodenkammer 220 angeordnet. Die Solekammer 230 ist räumlich mittels einer Anionenaustauschermembran 240 von der Anodenkammer 210 getrennt. Des Weiteren ist die Solekammer 230 räumlich mittels einer Kationenaustauschermembran 250 von der Kathodenkammer 220 getrennt.

[0079] Sowohl die Anode 215 als auch bevorzugt die Kathode 225 besitzen jeweils eine dreidimensionale, faserförmige Struktur. Bei der faserförmigen Struktur kann es sich grundsätzlich um eine Vlies- oder Filzstruktur handeln. Beispielsweise kann es sich bei der dreidimensionalen Anodenstruktur um einen Vliesstoff aus Titan und bei der dreidimensionalen Kathodenstruktur um einen Kohlenstofffilz, insbesondere graphitierten Kohlenstofffilz, handeln. Zur Katalyse der anodisch ablaufenden Oxidation kann die dreidimensionale Struktur der Anode, insbesondere ein Titanvlies, mit Metalloxidgemischen, beispielsweise einem Metalloxid aus Iridiumdioxid und Rutheniumdioxid, beschichtet sein.

[0080] Des Weiteren können die dreidimensionale Anodenstruktur und dreidimensionale Kathodenstruktur bei der in Figur 1 dargestellten Elektrolysezelle 200 jeweils auf einem Ableiter 212 bzw. 222, einer sogenannten End-Anode bzw. End-Kathode, aufgebracht sein, um insgesamt die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden 215; 225 zu verbessern.

[0081] Bevorzugt füllen sowohl die Anode 215 als auch die Kathode 225 die Anodenkammer 210 bzw. die Kathodenkammer 220 im Wesentlichen vollständig aus. Des Weiteren berühren sich vorzugsweise die Anode 215 und die Anionenaustauschermembran 240 entlang der Grenzfläche 241. Die Kathode 225 und die Kationenaustauschermembran berühren sich vorzugsweise entlang der Grenzfläche 252.

[0082] Im Folgenden wird die Funktionsweise der in Figur 1 dargestellten Elektrolysezelle am Beispiel der Elektrolyse einer wässrigen Natriumchloridlösung eingehender erläutert.

[0083] Die Natriumchloridlösung gelangt über eine Zuleitung 236 in die Solekammer 230 der Elektrolysezelle 200 und wird dort durch Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden 215; 225 mit einem elektrischen Strom beaufschlagt. Während die Natriumchloridlösung in der Solekammer 230 in Richtung einer Ableitung 238 befördert wird, werden Chlorid-Ionen über die Anionenaustauschermembran 240 direkt in die dreidimensionale Anodenstruktur befördert, wo eine "Tiefenoxidation" der Chlorid-Ionen zu elementarem Chlor bzw. zu unterchloriger Säure erfolgt. In gleicher Menge wie Chlorid-Ionen an bzw. innerhalb der Anode 215 zu Chlor bzw. zu unterchloriger Säure umgesetzt werden, werden sie auch mittels Elektromigration von der zentralen Solekammer 230 über die Anionenaustauschermembran 240 in die Anodenkammer 210 überführt und dort umgesetzt. Ein entscheidender Vorteil dieser speziellen Verfahrensführung liegt darin, dass im Falle der Elektrolyse einer verdünnten Alkalimetallchlorid- bzw. Natriumchloridlösung die Konzentrationspolarisation der Anode 215 nicht mehr entlang der Verfahrensstrecke, sondern lediglich in die Tiefe der dreidimensionalen Anodenstruktur gerichtet ist. Auf diese Weise kann die gesamte innere Oberfläche der dreidimensionalen Anodenstruktur gleichmäßig und effizient für eine anodische Oxidation von Chlorid-Ionen zu Chlor bzw. unterchloriger Säure ausgenutzt werden.

[0084] Sowohl die Anodenkammer 210 als auch die Kathodenkammer 220 können jeweils über Zuleitungen 216; 226 und Ableitungen 218; 228 mit einem wässrigen, vorzugsweise im Wesentlichen salzfreien, Volumenstrom, insbesondere in Kreislauf- oder Durchlauführung, beschickt werden.

[0085] Mittels einer durchströmten Elektrolysezelle des in Figur 1 dargestellten Typs ist es beispielsweise möglich, ausgehend von einer Stromdichte von $1,5 \text{ kA/m}^2$ Stromausbeuten in Bezug auf die Chlorbildung $> 50 \%$ zu erzielen. Wird die in Figur 1 dargestellte Elektrolysezelle mit Rezirkulation betrieben, können ausgehend von einer Stromdichte von $1,5 \text{ kA/m}^2$ sogar Stromausbeuten in Bezug auf die Chlorbildung von bis zu 100% realisiert werden.

[0086] Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass das hergestellte Elektrolyseprodukt (eine chlorhaltige Lösung von hypochloriger Säure) nahezu frei von nicht umgesetzten Ionen ist, da der Stofftransport über die Anionenaustauscher-

membran stöchiometrisch zum Umsatz an und innerhalb der dreidimensionalen Anodenstruktur entsprechend dem ersten Faraday'schen Gesetz erfolgt. In einer erfindungsgemäßen Drei-Kammer-Elektrolysezelle können Stromdichten von bis zu 5 kA/m² unter Erhalt der Stromausbeute in Bezug auf die Chlorbildung realisiert werden.

[0087] In einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle, welche im Durchlaufverfahren betrieben wird, kann eine Lösung von unterchloriger Säure mit einem Gehalt an freiem aktiven Chlor (FAC) von 200 mg/l bei einer Stromausbeute in Bezug auf die Chlorbildung von nahezu 100 % erzielt werden, wobei das Verhältnis von Chlorid zu FAC vorzugsweise nicht mehr als 1,10 beträgt. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens stellt die außerordentlich gute Kontaktierung der Elektroden und der Membranen dar, wodurch der Ohm'sche Widerstand der Zelle gering ist. Dies erlaubt es, die Wärmebildung an der Elektrolysezelle sowie die spezifischen Energiekosten der Elektrolyse zu reduzieren.

Beispiele

1. Elektrolyse einer wässrigen Natriumchloridlösung mittels erfindungsgemäßen Elektrolysezellblöcken

[0088] Die verwendeten Elektrolysezellblöcke umfassten sich wiederholende Einheiten aus Elektrolysezellen, welche jeweils eine Anodenkammer, Kathodenkammer sowie eine zwischen der Anoden- und Kathodenkammer befindliche Solekammer aufwiesen. Die Solekammern waren jeweils räumlich mittels einer Anionenaustauschermembran des Typs fumasep® FAP von der Anodenkammer und mittels einer Kationenaustauschermembran des Typs fumasep® F-10120 (alternativ Nafion® N-424) von der Kathodenkammer getrennt.

[0089] Die Ergebnisse der durchgeführten Drei-Kammer-Membran-Elektrolysen sind in unten stehender Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1:

Anzahl wiederholender Einheiten (3-Kammer)	2	3	4
Zusammensetzung im Anolyten			
Produziertes Chlor (FAC) [g/h]	30	48	72
Volumenstrom [l/h]	200	300	400
HOCl-Konzentration [mg/l]	150	160	180
pH-Wert	5,5	5,5	5,5
Chloridgehalt [mg/l]	150	165	185
Chlorat [mg/l]	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Chlorit [mg/l]	< 0,1	< 0,1	< 0,1
RedOx [mV]	> 1.150	> 1.150	> 1.150
Zusammensetzung im Katholyten			
Produzierte NaOH [g/h]	60	95	145
Volumenstrom [l/h]	20	30	40
NaOH-Konzentration [g/l]	3	3,2	3,6
pH-Wert	12	12,2	12,5
Chloridgehalt [mg/l]	< 10	< 10	< 10

2. Vergleich von erfindungsgemäßen Membranelektrolysen zur Herstellung von Chlor bzw. hypochloriger Säure mit einer entsprechenden konventionellen Membranelektrolyse

[0090]

2.1. Die konventionelle Membranelektrolyse wurde als Zwei-Kammer-Elektrolyse mit einem Mischoxid-beschichteten Titan-Strecknetz als Anode und einer Edelstahlkathode (Platte) durchgeführt.

2.2. Eine zweite nicht erfindungsgemäße Zwei-Kammer-Membran-Elektrolyse wurde mit einem Mischoxid beschichteten Titanvliesstoff als Anode und einem Kohlenstoffvliesstoff als Kathode durchgeführt, wobei der Kathodenkreis-

lauf durch eine oxidations- und laugebeständige Kationenaustauschermembran vom Typ fumasep® F-10120 getrennt war.

2.3. Die erfindungsgemäße Drei-Kammer-Membran-Elektrolyse wurde mit einem Mischoxid beschichteten Titanvliesstoff als Anode und einem Kohlenstoffvliesstoff als Kathode durchgeführt, wobei die zentrale, zwischen der Anoden- und Kathodenkammer angeordnete Solekammer über eine chlorbeständige Anionenaustauschermembran vom Typ fumasep® FAP von der Anodenkammer und über eine Kationenaustauschermembran vom Typ fumasep® F-10120 von der Kathodenkammer getrennt war.

[0091] Weitergehende Details zu den Elektrolysebedingungen sowie den Eigenschaften des nach der Elektrolyse erhaltenen Anolyten sind in unten stehender Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2:

	Beispiel 2.1	Beispiel 2.2	Beispiel 2.3
Elektrodenfläche [m ²]	0,03	0,03	0,03
Volumenstrom Anolyt [l/h]	500	100	100
Volumenstrom Katholyt [l/h]	50	10	10
Stromdichte [A/m ²]	2000	2000	1000
Spannung [V]	15	6	7
pH im Anodenkreislauf	4	5	5
Leitfähigkeit [mS/cm]	15	5	1
NaCl-Gehalt [g/l]	10	3	0
Chlorid im Anolyt [g/l]	7,5	1,5	0,1
FAC [mg/l]	50	300	400
Chlorat [mg/l]	15,0	< 2,0	< 1,0
Chlorit [mg/l]	< 1,0	< 0,1	< 0,1
RedOx [mV]	> 1150	> 1150	> 1150
Umsetzung Cl-/FAC	3%	35%	50%
Stromausbeute (FAC)	30%	75%	95%
Energiebedarf [kWh/kg FAC]	35	15	10

[0092] Aus den in Tabelle 2 tabellarisch zusammengefassten Daten geht deutlich hervor, dass der Anolyt im Falle der erfindungsgemäß durchgeführte Drei-Kammer-Membranelektrolyse im Wesentlichen salzfrei erhalten wurde. Insbesondere konnte mittels der erfindungsgemäßen Membran-Elektrolyse der Chlorat-Anteil im Anolyten unter den von der Trinkwasserverordnung festgesetzten Grenzwert von 5,4 % von FAC gesenkt werden. Gleichzeitig wies der erfindungsgemäß hergestellte Anolyt gegenüber den konventionell hergestellten Anolyten einen signifikant höheren Anteil an freiem aktiven Chlor auf. Außerdem konnte die Stromausbeute in Bezug auf die Chlorbildung bei der erfindungsgemäßen Membranelektrolyse im Vergleich zu den konventionell durchgeführten Membranelektrolysen signifikant erhöht werden. Schließlich war im Falle der erfindungsgemäßen Membran-Elektrolyse auch der Energiebedarf, bezogen auf den Anteil an freiem aktiven Chlor gegenüber den konventionell durchgeführten Membran-Elektrolysen signifikant erniedrigt.

Patentansprüche

1. Elektrolysezelle, umfassend eine Anodenkammer mit einer Anode und eine von der Anodenkammer räumlich getrennte Kathodenkammer mit einer Kathode, wobei die Anode und/oder Kathode eine dreidimensionale Struktur mit einer inneren und einer äußeren Oberfläche aufweisen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zelle ferner eine zwischen der Anoden- und Kathodenkammer angeordnete Solekammer aufweist und die Solekammer räumlich mittels einer Anionenaustauschermembran von der Anodenkammer und räumlich mittels einer Kationenaustau-

schermembran von der Kathodenkammer getrennt ist.

2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dreidimensionale Struktur eine spezifische Oberfläche zwischen 10 und 50000 m²/m³ aufweist.
3. Elektrolysezelle nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dreidimensionale Struktur eine spezifische Oberfläche zwischen 500 und 25000 m²/m³ aufweist.
4. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der dreidimensionalen Struktur um eine Faserstruktur handelt.
5. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der dreidimensionalen Struktur um eine Vlies- oder Filsstruktur handelt.
6. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dreidimensionale Struktur der Anode ein Vliesstoff aus Titan ist.
7. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dreidimensionale Struktur der Anode eine katalytisch aktive Beschichtung, vorzugsweise aus Metalloxidgemischen, aufweist.
8. Elektrolysezelle nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide der Metalloxidgemische aus der Gruppe bestehend aus Rutheniumdioxid, Iridiumdioxid, Titandioxid, Wolframtrioxid, Zinndioxid, Mangandioxid und Zirkoniumdioxid ausgewählt sind.
9. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der dreidimensionalen Struktur der Kathode um einen Vliesstoff oder um einen Filz handelt.
10. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der dreidimensionalen Struktur der Kathode um einen Vliesstoff aus Edelstahl, Eisen oder Kohlenstofffilz, vorzugsweise graphitierten Kohlenstofffilz, handelt.
11. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die Anode und Anionenaustauschermembran einerseits und die Kathode und Kationenaustauschermembran andererseits entlang einer gemeinsamen Grenzfläche berühren, wobei die Grenzfläche jeweils durch gegenüberliegende Flächenseiten der Anode und Anionenaustauschermembran einerseits und der Kathode und Kationenaustauschermembran andererseits gebildet ist.
12. Elektrolysezellblock, umfassend mehrere Elektrolysezellen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
13. Elektrolyseverfahren, bei welchem eine wässrige Salzlösung in einer Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder in einem Elektrolysezellblock nach Anspruch 12 durch Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden mit einem elektrischen Strom beaufschlagt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Salzlösung ausschließlich in eine zwischen der Anoden- und Kathodenkammer angeordnete Solekammer geführt und dort mit dem elektrischen Strom beaufschlagt wird.
15. Anolyt, insbesondere in Form einer chlorhaltigen, wässrigen Lösung von hypochloriger Säure, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, umfassend zumindest eine der folgenden Komponenten:
 - a) freies aktives Chlor in einer Konzentration zwischen 10 und 5000 mg/l,
 - b) Chloratsalz in einer Konzentration < 5,0 mg/l und
 - c) Chloritsalz in einer Konzentration < 1,0 mg/l, wobei der Anolyt ein Verhältnis von umgesetzten Chlorid-Ionen zu aktivem freiem Chlor zwischen 20 und 60% aufweist.

Claims

1. Electrolysis cell, comprising an anode chamber with an anode and a cathode chamber with a cathode spatially separate from the anode chamber, wherein the anode and/or cathode present a three-dimensional structure having an inner and an outer surface,
characterized in that
the cell further has a brine chamber interposed between the anode chamber and the cathode chamber, and the brine chamber is spatially separate from the anode chamber by means of an anion exchange membrane and spatially separate from the cathode chamber by means of a cation exchange membrane.
2. Electrolysis cell according to claim 1, **characterized in that** the three-dimensional structure has a specific surface area between 10 and 50000 m²/m³.
3. Electrolysis cell according to claim 1 or 2, **characterized in that** the three-dimensional structure has a specific surface area between 500 and 25000 m²/m³.
4. Electrolysis cell according to any of the preceding claims, **characterized in that** the three-dimensional structure is a fibrous structure.
5. Electrolysis cell according to any of the preceding claims, **characterized in that** the three-dimensional structure is a non-woven or felt structure.
6. Electrolysis cell according to any of the preceding claims, **characterized in that** the three-dimensional structure of the anode is a non-woven fabric made of titanium.
7. Electrolysis cell according to any of the preceding claims, **characterized in that** the three-dimensional structure of the anode includes a catalytically active coating, preferably composed of metal oxide mixtures.
8. Electrolysis cell according to claim 5, **characterized in that** the metal oxides of the metal oxide mixtures are selected from the group consisting of ruthenium dioxide, iridium dioxide, titanium dioxide, tungsten trioxide, tin dioxide, manganese dioxide and zirconium dioxide.
9. Electrolysis cell according to any of the preceding claims, **characterized in that** the three-dimensional structure of the cathode is a non-woven or a felt fabric.
10. Electrolysis cell according to any of the preceding claims, **characterized in that** the three-dimensional structure of the cathode is a non-woven made of stainless steel, iron or carbon felt, preferably graphitized carbon felt.
11. Electrolysis cell according to any of the preceding claims, **characterized in that** the anode and anion exchange membrane on the one hand side and the cathode and cation exchange membrane on the other hand side contact along a common interface, wherein the interface is respectively made of opposite surface sides of the anode and anion exchange membrane on the one hand side and the cathode and cation exchange membrane on the other hand side.
12. Electrolysis cell block, comprising a plurality of electrolysis cells according to any of the preceding claims.
13. Electrolysis method, wherein an aqueous brine solution in an electrolysis cell according to any of claims 1 to 11, or in an electrolysis cell block according to claim 12, is exposed to electric current by applying direct voltage to the electrodes.
14. Method according to claim 13, **characterized in that** the aqueous brine solution is led exclusively to a brine chamber interposed between the anode chamber and the cathode chamber and therein exposed to the electric current.
15. Anolyte, in particular in the form of a chlorous, aqueous solution of hypochloric acid, produced according to a method according to any of claims 13 or 14, comprising at least one of the following components:
 - a) free active chlorine in a concentration between 10 and 5000 mg/l,
 - b) chlorate salt in a concentration < 5.0 mg/l, and

c) chlorite salt in a concentration < 1.0 mg/l, wherein the anolyte has a ratio of reacted chloride ions to active free chlorine between 20 and 60 %.

5 Revendications

1. Cellule d'électrolyse, comprenant une chambre d'anode contenant une anode et une chambre de cathode contenant une cathode séparée dans l'espace de la chambre d'anode, l'anode et/ou la cathode présentant une structure tridimensionnelle avec une surface intérieure et une surface extérieure,
caractérisée en ce que
 la cellule comprend en outre une chambre de saumure agencée entre la chambre d'anode et la chambre de cathode, et la chambre de saumure est séparée dans l'espace par une membrane d'échange d'anions de la chambre d'anode et est séparée dans l'espace par une membrane d'échange de cations de la chambre de cathode.
2. Cellule d'électrolyse selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la structure tridimensionnelle présente une surface spécifique comprise entre 10 et 50 000 m²/m³.
3. Cellule d'électrolyse selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la structure tridimensionnelle présente une surface spécifique comprise entre 500 et 25 000 m²/m³.
4. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la structure tridimensionnelle consiste en une structure fibreuse.
5. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la structure tridimensionnelle consiste en une structure de non-tissé ou de feutre.
6. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la structure tridimensionnelle de l'anode est un non-tissé de titane.
7. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la structure tridimensionnelle de l'anode comprend un revêtement catalytiquement actif, de préférence à base de mélanges d'oxydes métalliques.
8. Cellule d'électrolyse selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** les oxydes métalliques des mélanges d'oxydes métalliques sont choisis dans le groupe constitué par le dioxyde de ruthénium, le dioxyde d'iridium, le dioxyde de titane, le trioxyde de tungstène, le dioxyde d'étain, le dioxyde de manganèse et le dioxyde de zirconium.
9. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la structure tridimensionnelle de la cathode consiste en un non-tissé ou en un feutre.
10. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la structure tridimensionnelle de la cathode consiste en un non-tissé d'acier inoxydable, un feutre de fer ou de carbone, de préférence un feutre de carbone graphité.
11. Cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'anode et la membrane d'échange d'anions d'une part et la cathode et la membrane d'échange de cations d'autre part sont en contact le long d'une interface commune, l'interface étant formée respectivement par des côtés plats opposés de l'anode et de la membrane d'échange d'anions d'une part et de la cathode et de la membrane d'échange de cations d'autre part.
12. Bloc de cellules d'électrolyse, comprenant plusieurs cellules d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications précédentes.
13. Procédé d'électrolyse, selon lequel une solution saline aqueuse est chargée avec un courant électrique dans une cellule d'électrolyse selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou dans un bloc de cellules d'électrolyse selon la revendication 12 par application d'une tension continue aux électrodes.
14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la solution saline aqueuse est introduite exclusivement

dans une chambre de saumure agencée entre la chambre d'anode et la chambre de cathode, et y est chargée avec le courant électrique.

- 5 **15.** Anolyte, notamment sous la forme d'une solution aqueuse d'acide hypochloreux contenant du chlore, fabriqué par un procédé selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, comprenant au moins un des composants suivants :

- 10 a) du chlore actif libre en une concentration comprise entre 10 et 5 000 mg/l,
b) un sel de chlorate en une concentration < 5,0 mg/l et
c) un sel de chlorite en une concentration < 1,0 mg/l, l'anolyte présentant un rapport entre les ions chlorure réagis et le chlore libre actif compris entre 20 et 60 %.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

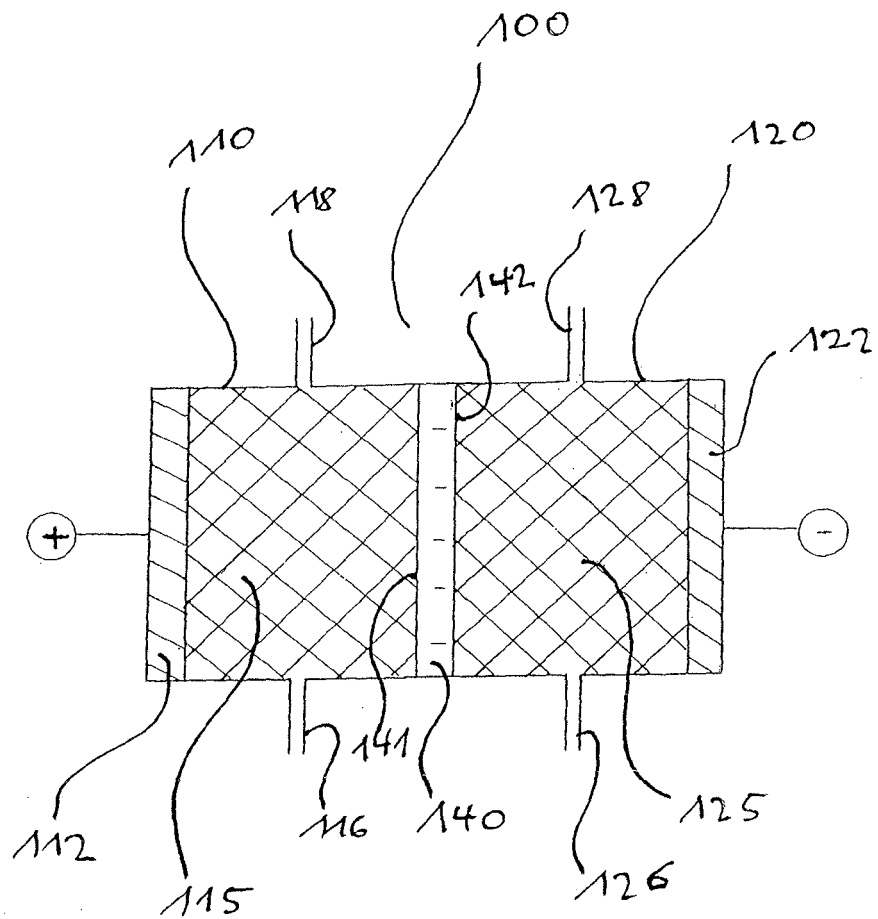
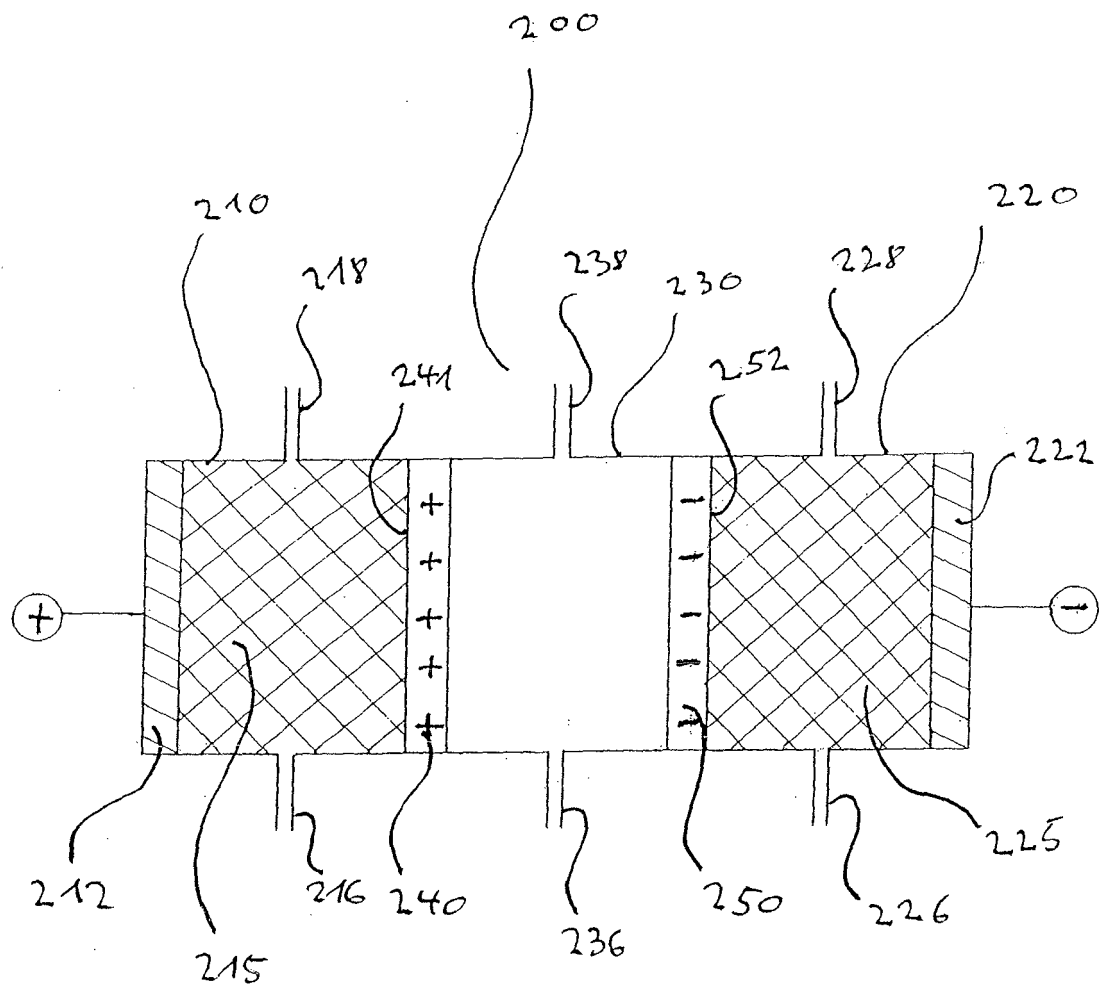


Figure 1



Figur 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2007093395 A2 **[0012]**
- WO 2009100870 A2 **[0012]**
- EP 0050951 A1 **[0015]**
- US 4409085 A **[0016]**
- WO 9109990 A1 **[0017]**