



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 011 886  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79200618.1

(61) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 25 B 1/26

(22) Anmeldetag: 25.10.79

(30) Priorität: 22.11.78 DE 2850575

(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT Aktiengesellschaft  
Reuterweg 14  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.06.80 Patentblatt 80/12

(72) Erfinder: Lohrberg, Karl, Dipl.-Ing.  
Breslauer Strasse 1  
D-6056 Heusenstamm(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT NL

(74) Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.  
Reuterweg 14  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(54) Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffsäuren bzw. deren Salze.

(57) Bei Verfahren zur Gewinnung von Chlorsauerstoffsäuren bzw. deren Salze durch Elektrolyse von Meerwasser oder verunreinigende Metallionen enthaltenden Salzlösungen treten Schwierigkeiten durch anwachsende Abscheidungen auf. Zwecks Vermeidung der Ansatzbildung wird bei einem derartigen Verfahren die Elektrolysezelle so lange mit ungereinigtem Meerwasser oder ungereinigter Salzlösung betrieben, bis auf den Elektroden eine Schicht aus Verbindungen der verunreinigenden Metallionen, insbesondere Calciumcarbonat und/oder Magnesiumhydroxid, in einer hinreichenden und einen Stromwirkungsgrad von mehr als 90% bewirkenden Stärke abgeschieden ist, und dann werden die in dem ungerieinigten Meerwasser oder in der ungereinigten Salzlösung enthaltenen Calcium- und/oder Magnesiumionen durch Zusatz von Natronlauge und/oder Calciumhydroxid sowie Natriumcarbonat bei einem pH-Wert von über 9 ganz oder teilweise ausgefällt, die Fällungsprodukte gegebenenfalls abgetrennt und die gereinigte Lösung der Elektrolysezelle zugeführt.

A1  
011 886

EP

./...

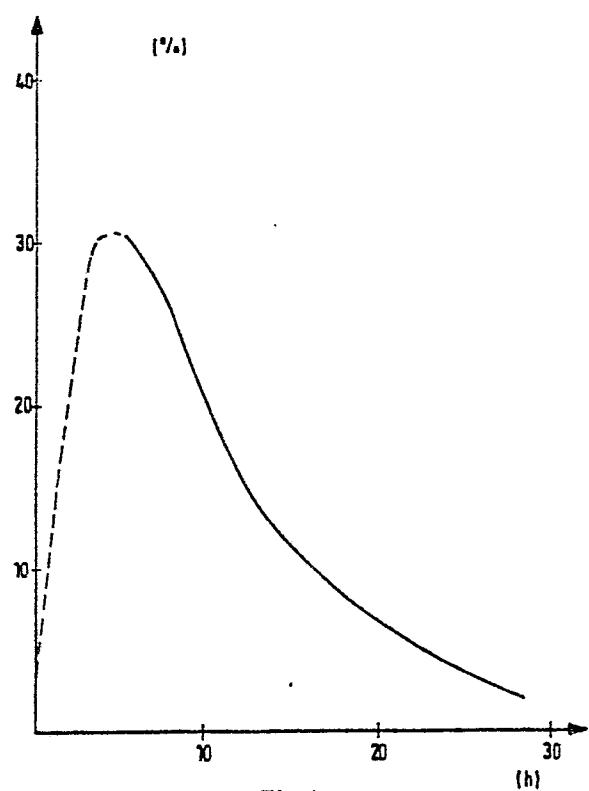


Fig.1

Magnesiumhydroxid neigt dazu, an der Kathode zu haften oder sich an den Wänden der Elektrolysekammer abzusetzen und dadurch die Strömung des Elektrolyten zu behindern und den Wirkungsgrad herabzusetzen. Die anwachsenden Ablagerungen 5 verstopfen vor allem den Raum zwischen Anode und Kathode in der Elektrolysekammer, wodurch für längere Zeit ein kontinuierlicher Betrieb der Zelle unmöglich wird. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten hat man bereits nach bekannten Vorschlägen zur elektrolytischen Herstellung von Hypochlorit 10 glatte, nicht unterbrochene Bleche als Kathoden verwendet und bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit ein bestimmtes Verhältnis von Strömungsgeschwindigkeit und Konzentration des Elektrolyten vorgesehen (DE-OS 26 19 497). Auch hat man in bekannten Elektrolysezellen zur Gewinnung von Hypochlorit 15 aus Meerwasser durch bauliche Maßnahmen eine gerichtete Elektrolytströmung bestimmter Geschwindigkeit eingestellt (DE-AS 19 56 156). Bei der Herstellung von Alkalichloraten durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ist es ferner bekannt, dem Elektrolyten Alkalihydroxid oder Carbonat zur 20 Herabsetzung der Stromverluste zuzufügen. Bei derartigen Verfahren ist es ebenfalls bekannt, schwer lösliche Hydroxide, wie Calcium- oder Magnesiumhydroxid dem Elektrolyten zuzusetzen und diese Hydroxide während des ganzen Verlaufs der Elektrolyse in dem Elektrolyten suspendiert zu halten 25 (DE-PS 90 060). Schließlich ist es bekannt, unerwünschte Metallionen aus Salzlösungen, die für die Chloralkali-Elektrolyse bestimmt sind, durch Ausflockung der Eisen-, Magnesium- und Calciumionen als Carbonate bzw. Hydroxide zu entfernen (CH-PS 505 751).

30

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Verringerung bzw. Steuerung der Ansatzbildung auf der Kathode während der Elektrolyse von Meerwasser oder verunreinigende Metallionen enthaltenden Salzlösungen zur Gewinnung von Lösungen 35 von Chlorsauerstoffsäuren bzw. deren Salze zu erzielen, wobei Vorteile bekannter Verfahren genutzt werden, ohne deren Nachteile in Kauf nehmen zu müssen.

Bei einem Verfahren der genannten Art zur Gewinnung von Chlorsauerstoffsäuren bzw. deren Salze durch Elektrolyse von Meerwasser oder verunreinigende Metallionen enthaltenden Salzlösungen besteht die Erfindung nun darin, daß 5 man die Elektrolysezelle so lange mit ungereinigtem Meerwasser oder ungereinigter Salzlösung betreibt, bis auf den Elektroden eine Schicht aus Verbindungen der verunreinigenden Metallionen, insbesondere Calcium- und/oder Magnesiumionen, in einer hinreichenden und einen Stromwirkungsgrad von mehr als 90 % bewirkenden Stärke abgeschieden 10 ist, und daß man dann die in dem ungereinigten Meerwasser oder in der ungereinigten Salzlösung enthaltenen Calcium- und/oder Magnesiumionen durch Zusatz von Natronlauge und/ oder Calciumhydroxid sowie Natriumcarbonat bei einem 15 pH-Wert von über 9 ganz oder teilweise ausfällt, gegebenenfalls abtrennt und die gereinigte Lösung der Elektrolysezelle zuführt. Unter hinreichender Schichtstärke wird im Sinne der Erfindung eine Schichtdicke verstanden, die ausreicht, einen Stromwirkungsgrad von mehr als 90 % zu er- 20 reichen.

Unabhängig von der Konzentration der Verunreinigungen in der Salzlösung wird diese in Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens solange dem Elektrolyseur zugeführt, bis eine 25 hinreichende Schichtdicke erreicht ist. Während des Aufbaus der Schicht aus insbesondere Calcium- und Magnesiumhydroxid und -carbonaten zu dieser Schichtstärke steigt die Stromausbeute langsam mit der Zeit an bis Werte von über 90 % erreicht werden. Dieser Anstieg erfolgt im allgemeinen in einem Zeitraum von 5 bis 30 Stunden, wobei die Zellenspannung bei gleicher Stromdichte in aller Regel um 0,2 bis 0,3 Volt ansteigt. Nach dieser Abscheidungsphase steigt die Zellenspannung weiter an und dieser Anstieg beträgt in Abhängigkeit von der Konzentration an 30 verunreinigenden Ionen 1 bis 1,5 Volt innerhalb von 35 100 bis 2000 Stunden. Sobald Stromausbeuten von 90 %

erreicht sind, wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Zufuhr der ungereinigten Salzlösung abgestellt und nunmehr gereinigte Salzlösung dem Elektrolyten zugeführt. Die Verunreinigungen, die überwiegend in Form von Calcium-  
5 und/oder Magnesiumionen oder Eisenionen in der Salzlösung enthalten sind, werden durch Zusatz von Natronlauge und/ oder Calciumhydroxid sowie Natriumcarbonat bzw. Soda bei einem pH-Wert von über 9 ausgefällt. Bei Verwendung von Calciumhydroxid und Natriumcarbonat werden die Magnesium-  
10 ionen durch die Hydroxylionen des Calciumhydroxids, die Calciumionen durch die Carbonationen niedergeschlagen und Magnesiumhydroxid bzw. Calciumcarbonat ausgefällt. Die Fällung der Verunreinigungen wird in aller Regel vollständig herbeigeführt. In manchen Fällen kann es in Abhängigkeit  
15 von den örtlichen Gegebenheiten der Elektrolysezellen ausreichend sein, wenn der überwiegende Teil der Verunreinigungen ausgefällt wird.

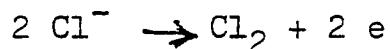
Im allgemeinen ist es zweckmäßig, die ausgefällten Verunreinigungen abzutrennen, beispielsweise durch Filtration unter gegebenenfalls Zusatz von Filterhilfsmitteln. In Fällen relativer Unempfindlichkeit von Elektrolysezellen gegen feinverteilte Feststoffe können die Fällungsprodukte jedoch auch ganz oder teilweise in feinverteilt Zustand in  
25 der Speisesole bzw. Salzlösung verbleiben.

Es ist auch bekannt, daß bereits Verunreinigungen von z.B. Calcium- und Magnesiumsalzen in Mengen von etwa 5 mg Ca<sup>++</sup>/l bzw. 1 mg Mg<sup>++</sup>/l in der Speisesole auf den Kathoden niedergeschlagen werden und allmählich eine Schichtbildung herbeiführen.  
30

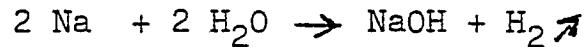
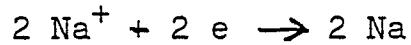
In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden übliche Elektrolysezellen verwendet, beispielsweise Elektrolysezellen mit abwechselnd angeordneten vertikalen Anoden und Kathoden. Der Elektrodenabstand beträgt beispielsweise 2 bis 5 mm 5 und der Elektrolyt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 bis 2 m/s wird bei einer Stromdichte von 2 bis 25 A/dm<sup>2</sup> elektrolysiert. Die Temperatur des Elektrolyten kann 10 bis 50°C betragen und der pH-Wert kann im Bereich von 7 bis 10 liegen. Die Kathoden bestehen aus elektrisch leitenden, verschleißfesten Metallwerkstoffen, beispielsweise 10 Titan, Nickel, oder Eisen- und Nickellegierungen. Das Anodenmaterial kann Graphit sein. Besonders geeignete Anoden sind jedoch mit Edelmetall oder Edelmetalloxid beschichtete 15 Titan-, Niob- oder Tantal-Elektroden oder sogenannte dimensionsstabile Anoden, bei denen die elektrokatalytische Wirkung von Mischoxiden von Edelmetallen und filmbildenden Metallen, insbesondere Titan, ausgeht.

Bei der elektrolytischen Herstellung von Hypochlorit aus 20 Meerwasser oder Salzlösung laufen folgende chemischen Reaktionen an den Elektroden ab.

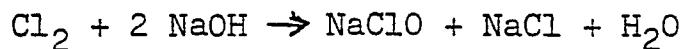
An der Anode:



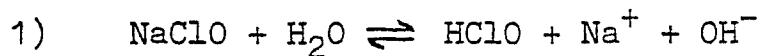
25 An der Kathode:



Das Chlor reagiert mit der Natronlauge unter Bildung von 30 Natriumhypochlorit gemäß:



Natriumhypochlorit reagiert mit Wasser unter Bildung von 35 Hypochlorsäure



Hypochlorsäure dissoziert gemäß



Das Überwiegen von Reaktion (1) oder Reaktion (2) hängt von dem pH-Wert des Milieus ab. Bei einem pH-Wert  $> 5$  liegt das gesamte Aktivchlor in Form von Hypochlorsäure und Hypochlorit-Ionen vor. Dabei ist der Anteil an Hypochlorit-Ionen umso größer je höher der pH-Wert ist.

10 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind darin zu sehen, daß in sämtlichen Elektrolysezellen der Anlage gleichmäßig eine gezielte Schichtbildung auf den Kathoden erfolgt. Die erfindungsgemäß abgeschiedene dünne Passivschicht bestimmter Stärke unterbindet eine zu starke Reduktion der Hypochloritionen, erhöht somit die Ausbeute an Hypochlorit und erübrigt die Zellenreinigung bzw. vermindert sie in einem ganz erheblichen Umfang.  
 15

Die Erfindung wird nachstehend und beispielhaft gemäß dem  
 20 Diagramm der Figur 1 erläutert, worin der Wirkungsgrad von Hypochloritzellen in Abhängigkeit von der Laufzeit dargestellt ist.

#### Ausführungsbeispiel

25 Eine Anlage mit 8 hintereinandergeschalteten Zellen wurde mit Meerwasser von  $28^\circ\text{C}$  mit einer Menge von  $20 \text{ m}^3/\text{h}$  betrieben. Über insgesamt 30 Stunden wurde die Stromstärke langsam von 500 A auf 5000 A erhöht. Die Spannung stieg dabei von 25 auf 35 V. Der Gehalt an aktivem Chlor in Form  
 30 von NaOCl stieg in demselben Zeitraum von 0,2 g/l auf 2,8 g/l. Die Stromausbeute verlief gemäß dem Diagramm der Fig. 1, d.h. ohne Zusatz von Fällchemikalien würde sich die Stromausbeute asymptotisch dem Wert 100 % nähern, gleichzeitig würde aber die Spannung ansteigen und die

Verschmutzung zunehmen, so daß nach spätestens 2000 h eine Stillegung der Anlage mit anschließender Säurewäsche erforderlich werden würde. Während bei Normalbetrieb der Spannungsabfall pro Zelle ca. 4,5 V und die Stromausbeute 5 96 % beträgt, steigt die Spannung bei verschmutzten Zellen auf bis zu 6 V und die Stromausbeute kann fast 100 % betragen. Der Gleichstrom-Energieverbrauch beträgt im ersten Falle bei Normalbetrieb 3,6 kWh/kg Cl<sub>2</sub>, im zweiten Falle mit verschmutzten Zellen 4,5 kWh/kg Cl<sub>2</sub>. Dieser Anstieg im 10 Energieverbrauch und die Notwendigkeit des regelmäßigen Waschens kann durch Fällung der Verunreinigungen verhindert werden, wenn man erfindungsgemäß mit dieser Fällung beginnt, nachdem sich eine Schutzschicht von hinreichender Stärke auf den Kathoden gebildet hat.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Gewinnung von Chlorsauerstoffsäuren bzw.  
deren Salze durch Elektrolyse von Meerwasser oder ver-  
unreinigende Metallionen enthaltenden Salzlösungen,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolysezelle  
5 so lange mit ungereinigtem Meerwasser oder ungereinigter  
Salzlösung betreibt, bis auf den Elektroden eine Schicht  
aus Verbindungen der verunreinigenden Metallionen, ins-  
besondere Calcium- und/oder Magnesiumionen, in einer  
hinreichenden und einen Stromwirkungsgrad von mehr als  
10 90 % bewirkenden Stärke abgeschieden ist, und daß man  
dann die in dem ungereinigten Meerwasser oder in der  
ungereinigten Salzlösung enthaltenen Calcium- und/oder  
Magnesiumionen durch Zusatz von Natronlauge und/oder  
Calciumhydroxid sowie Natriumcarbonat bei einem pH-Wert  
15 von über 9 ganz oder teilweise ausfällt, gegebenenfalls  
abtrennt und die gereinigte Lösung der Elektrolysezelle  
zuführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 Calciumhydroxid und Natriumcarbonat verwendet und die  
Calciumionen als Calciumcarbonat und die Magnesiumionen  
als Magnesiumhydroxid ausgefällt werden.

A 6592

0011886

1/1

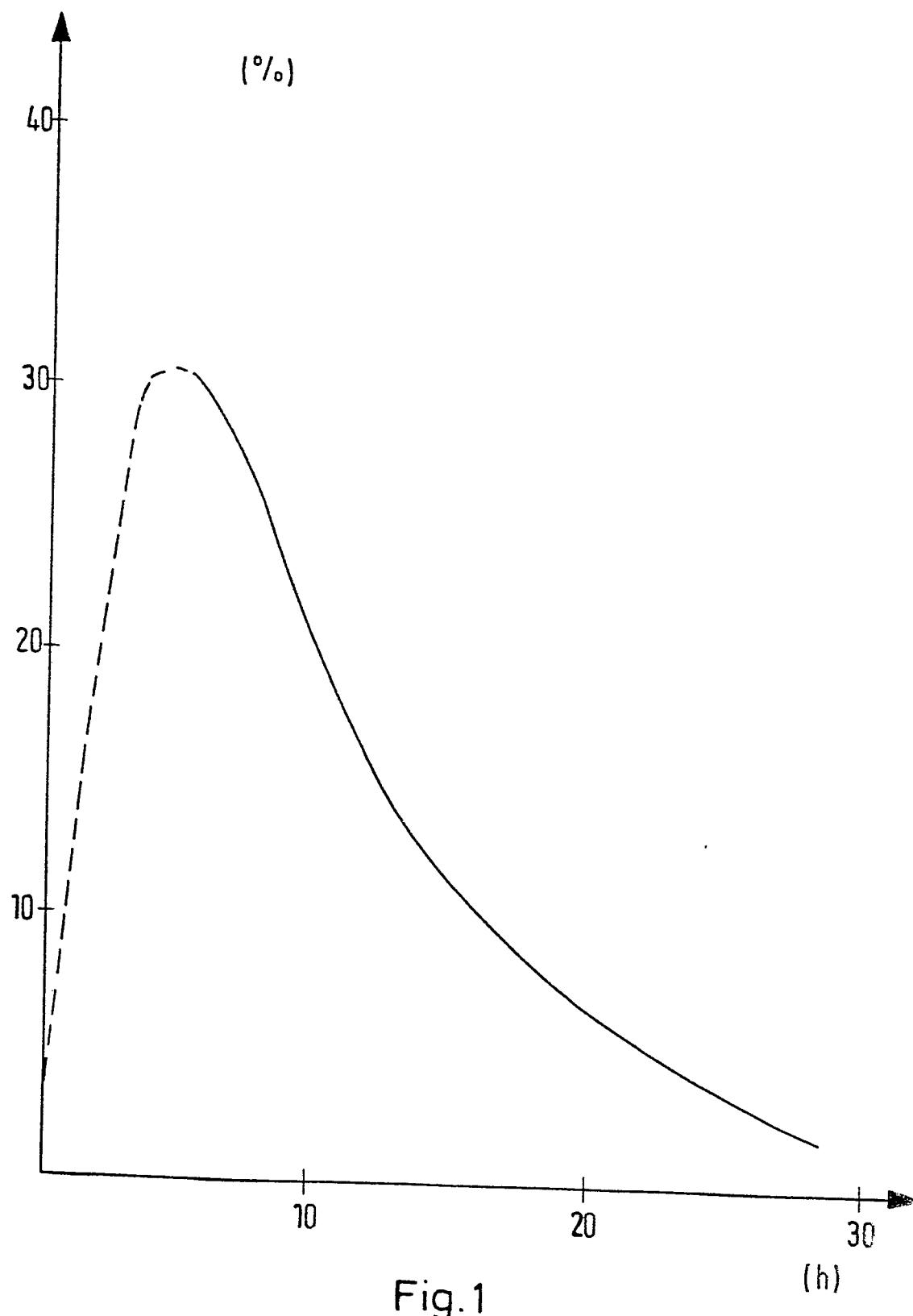


Fig.1



Europäisches  
Patentamt

**EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

0011886  
Nummer der Anmeldung  
EF 79 20 0618

<b>EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE</b>			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. *)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 1 406 874 (CASSON)</u>  * Seite 1, rechte Spalte, Zeilen 23-28; Zusammenfassung *	--	C 25 E 1/26
A	<u>US - A - 4 088 550 (MALKIN)</u>  -----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. *)  C 25 B 1/26
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	27-02-1980	NGUYEN THE NGHIEP	