

EP 0 013 781 A1



**Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets**

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 013 781
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79200810.4

(51) Int. Cl.³: **C 25 B 1/26**

(22) Anmeldetag: 28.12.79

(30) Priorität: 13.01.79 DE 2901221

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG,
Reuterweg 14 Postfach 3724, D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.08.80
Patentblatt 80/16

(72) Erfinder: Lohrberg, Karl, Dipl.-Ing., Breslauer Strasse 1,
D-6056 Heusenstamm (DE)
Erfinder: Pfohl, Rainer, Dipl.-Ing., Kettelerstrasse 15,
D-6056 Heusenstamm (DE)
Erfinder: Grutschke Martin, Ing.-grad., Am Strassberg 10,
D-6367 Karben 3 (DE)

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

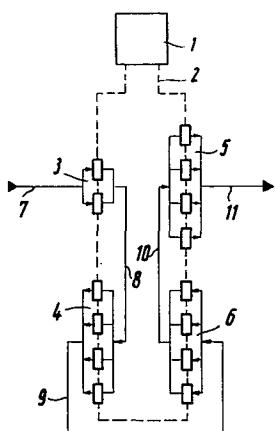
(74) Vertreter: Fischer, Ernst, Dr., Reuterweg 14,
D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

(54) **Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Chlorsauerstoffsäuren.**

(57) Chlorsauerstoffsäuren bzw. deren Salze werden durch Elektrolyse von mit Calcium und/oder Magnesium verunreinigten Salzlösungen oder Meerwasser hergestellt. Im Verlauf der Betriebszeit treten Ansätze bzw. Verkrustungen an den Elektroden auf, insbesondere in den dem Meerwasser-eintritt zugewandten ersten Zellen.

Zur Vermeidung solcher Verkrustungen wird die Elektrolyse

- in der Anfangsphase bei einer Strömungsgeschwindigkeit von grösser als 0,7 m/sec und bis 2,0 m/sec und
- in der nachfolgenden Phase bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 m/sec bis kleiner als 0,7 m/sec durchgeführt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit jeweils auf gasfreien Elektrolyten bezogen ist.



0013781

METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
6000 Frankfurt (Main) 1

20.09.1978
-DRML/GKP-

Prov. Nr. 8334 LC

A 6554

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung
von Chlorsauerstoffsäuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlorsauerstoffsäuren bzw. deren Salzen durch Elektrolyse von mit Calcium und/oder Magnesium verunreinigten Salzlösungen oder Meerwasser.

5

Bei der Elektrolyse von Meerwasser und von mit Calcium und/oder Magnesium verunreinigten Salzlösungen treten auch heute noch Schwierigkeiten auf, welche die kommerzielle Nutzung und die Wirtschaftlichkeit belasten. Die in 10 derartigen Salzlösungen enthaltenen Calcium- oder Magnesiumionen reagieren mit den an der Kathode erzeugten Hydroxylionen unter Bildung von Calcium- oder Magnesiumhydroxid. 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 15 anwachsenden Ablagerungen 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 20 elektrolytischen Herstellung von Hypochlorit 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). In bekannten Elektrolysezellen zur Gewinnung von Hypochlorit aus Meerwasser hat man durch bauliche Maßnahmen die nach oben gerichtete Elektrolytströmung mit solcher Geschwindigkeit eingestellt, daß die an Kathode und Anode erzeugten Substanzen nicht zwischen diesen, sondern in einer anschließenden verengten Zone großer Turbulenz reagieren (DE-AS 19 56 156).

10 Elektrolytische Prozesse erlauben in vielen Fällen nur
eine geringe Verweilzeit des Elektrolyten in der Zelle,
so daß eine hydraulische Reihenschaltung nicht zweck-
mäßig ist. Andererseits zwingt der preisliche Aufwand
15 des zur Versorgung der Elektrolysezellen erforderlichen
Gleichrichters zu einer elektrischen Serienschaltung
einer Vielzahl von Elektrolysezellen. Es ist daher bei
den meisten Elektrolyse-Verfahren, wie Chloralkali- oder
Chloratelektrolysen, übliche Praxis, die Zellen elektrisch
20 in Serie und elektrolytseitig parallel zu schalten. Bei
Anlagen zur elektrolytischen Gewinnung von Perchlorat
mit elektrisch in Serie und hydraulisch parallel ge-
schalteten Zellen hat man auch schon den aus einer
parallel geschalteten Zellengruppe austretenden Elektrolyten
25 zusammengefaßt und wieder gleichmäßig auf eine nächste
Zellengruppe verteilt (Ullmann, Bd. 9, IV. Auflage, Seite 568;
Trans. Electrochem. Soc. 92, 1947, Seiten 45 bis 53).

Die vorbekannten Verfahren haben noch nicht in allen Fällen in der Praxis befriedigen können, sei es, daß die Ansatzbildung bzw. Verkrustung der Elektrolysezellen in unregelmäßigen Zeitintervallen auftritt und die z.B. hydraulisch parallel geschalteten Zellen unterschiedlich

- 3 -

beeinflußt werden, sei es, daß ein die Reaktion von anodisch gebildetem Chlor mit kathodisch erzeugten Hydroxylionen verhindrer laminarer Elektrolytfluß nicht aufrechterhalten oder ausreichend hohe Elektrolytgeschwindigkeiten nicht eingestellt werden konnten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Arbeitsweisen vermeidet, einfach in der Durchführung ist und Verkrustungen insbesondere in den meerwasserseitig ersten Zellen während der Elektrolyse von mit Calcium und/oder Magnesium verunreinigten Salzlösungen bei der Herstellung von Chlorsauerstoffsäuren praktisch ausschließt.

Bei einem Verfahren zur Herstellung von Chlorsauerstoffsäuren bzw. deren Salzen durch Elektrolyse von mit Calcium und/oder Magnesium verunreinigten Salzlösungen oder Meerwasser besteht die Erfindung nun darin, daß man die Elektrolyse in der Anfangsphase bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten von größer als 0,7 m/sec und bis 2,0 m/sec und in der nachfolgenden Phase bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 m/sec bis kleiner als 0,7 m/sec durchführt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit jeweils auf gasfreien Elektrolyten bezogen ist.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden beispielsweise einzelne Zellen einer Gruppe von hydraulisch parallel geschalteten Zellen vorgeschaltet. Das Verhältnis von vorgesetzter Zellenzahl zur Zellenzahl der nachgeschalteten Zellengruppe beträgt maximal 1:1. Handelt es sich um mehr als eine Vorschaltzelle, können diese hydraulisch in Serie oder auch hydraulisch parallel geschaltet sein. Elektrisch sind sämtliche Zellen der Anlage in Serie geschaltet. Auf diese Weise wird erreicht, daß die Elektrolytgeschwindigkeit in der oder den Vorschaltzellen, welche die meerwasserseitig ersten Zellen einer Elektrolyseanlage darstellen, wesentlich größer als die in der nachgeschalteten

- 4 -

Gruppe paralleler Zellen ist. Eine stark erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in der ersten Phase des Elektrolysevorgangs vermeidet in sicherer Weise ein Verkrusten durch Härtebildner. Die Strömungsgeschwindigkeit soll vorzugsweise im Bereich von größer als 0,7 m/sec und bis 1,4 m/sec liegen.

5 Der in der ersten Phase bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit behandelte Elektrolyt tritt in die weitere Behandlungsphase mit verminderter Strömungsgeschwindigkeit ein. Diese Fließgeschwindigkeit beträgt vorzugsweise 0,5 m/sec bis kleiner als 0,7 m/sec. Aufgrund konstruktiv bedingter örtlicher Verhältnisse in der Elektrolysezelle kann in manchen Fällen, 10 beispielsweise bei stark schwankenden Gasgehalten des Elektrolyten, die tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten in der nachgeschalteten Phase den Wert von 15 0,7 m/sec erreichen oder unter Umständen einen Wert von 0,9 m/sec annehmen. Solche temporären Effekte werden durch Regulierung der Fließgeschwindigkeit ausgeglichen und die Strömungsgeschwindigkeit eines gasfreien Elektrolyten von vorzugsweise 0,5 bis kleiner als 0,7 m/sec eingestellt. Im 20 genannten Bereich der Fließgeschwindigkeit werden Ansätze in den nachgeschalteten Gruppen hydraulisch parallel betriebener Zellen vermieden. Es ist anzunehmen, daß dies auf der Anwesenheit einer ausreichenden Menge Hypochlorit-Ionen beruht, welche offenbar die Bildung von Ansätzen aus Calcium- oder 25 Magnesiumhydroxid oder Calciumcarbonat verhindern oder aber bereits gebildete Ansätze zu lösen vermögen.

Zweckmäßig wird zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Elektrolyseanlage in solcher Weise eingerichtet, daß alle Einzelemente bzw. Elektrolysezellen elektrisch 30 in Serie geschaltet sind, hydraulisch aber in unterschiedlichen Zahlenverhältnissen in Abhängigkeit von den Gegebenheiten des Rohmaterials, wie Gehalt an Härtebildnern bei Meer-, Brackwasser oder Salzlösungen, parallel oder in 35 Serie geschaltet werden können.

- 5 -

In Ausbildung einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der Anfangsphase der Elektrolyse eine Elektrolysezelle einer Gruppe von vier hydraulisch parallel betriebenen Elektrolysezellen der nachfolgenden Phase vorgeschaltet.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung üblicher Elektrolysezellen einzusetzenden Anoden können aus Graphit bestehen. Besonders vorteilhaft sind jedoch mit Edelmetall oder Edelmetalloxid beschichtete Titan-, Niob- oder Tantal-Elektroden oder sogenannte dimensionsstabile Anoden, bei denen die elektrokatalytische Wirkung von Mischoxiden von Edelmetallen und filmbildenden Metallen, insbesondere Titan, ausgeht.

Als Kathodenmaterial sind verschleißfeste Metallwerkstoffe, insbesondere Stahl, Titan und Nickel, Nickel- oder Eisenlegierungen, besonders geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren in seiner bevorzugten Ausführungsform mit hoher Strömungsgeschwindigkeit in der Anfangsphase und demgegenüber stark verringelter Strömungsgeschwindigkeit in der nachfolgenden Phase, bei der eine Gruppe von hydraulisch parallel geschalteten Zellen betrieben, deren austretender Elektrolyt vereinigt und anschließend erneut auf hydraulisch parallel geschaltete Elektrolysezellen aufgeteilt wird, gibt in einfacher und fortschrittlicher Weise die Möglichkeit, Strömungsgeschwindigkeiten des Elektrolyten in einzelnen Phasen unterschiedlich zu gestalten und den unterschiedlichen Gegebenheiten des Rohmaterials im Hinblick auf Ansatzbildung anzupassen.

Die Erfindung wird anhand des Fließschemas und des Ausführungsbeispiels näher erläutert.

In dem Fließschema bezeichnet (1) den Gleichrichter, der
5 über Leitung (2) mit den Elektrolysezellen bzw. Zellen-
gruppen (3, 4, 5, 6) elektrisch in Serie geschaltet ist.
Über Zufuhr (7) tritt als Elektrolyt beispielsweise
10 Meerwasser in die Vorschaltzellen (3) der Anfangsphase
ein. Der aus der oder den Vorschaltzellen austretende
Elektrolyt wird über die Leitung (8) einer nachfolgenden
15 Phase einer Gruppe hydraulisch parallel geschalteter
Zellen (4) zugeführt und dort bei verminderter Strömungs-
geschwindigkeit elektrolysiert. Der dort aus den einzelnen
Zellen austretende Elektrolyt wird wieder zusammengeführt
und über die Leitung (9) bzw. (10) in hydraulischer
20 Serienschaltung und unter nachfolgender Aufteilung
weiteren Gruppen parallel geschalteter Zellen (6, 5)
zugeführt. Bei (11) tritt schließlich die Natrium-
hypochlorit-Lösung aus.

20

Ausführungsbeispiel

In einem Nuklear-Kraftwerk wird eine Chlorung des Kühl-
wassers vorgenommen. Das hierzu erforderliche Natrium-
hypochlorit wird von einer Elektrolyseanlage geliefert,
25 die eine Kapazität von 10,5 tato Chlor (aktives Chlor
des Natriumhypochlorits) besitzt. Um diese Menge zu er-
zeugen, werden insgesamt 72 Einzelelemente benötigt, die
auf drei Elektrolytkreise mit je 24 Elementen aufgeteilt
sind. Die 24 Einzelelemente eines Elektrolytkreises sind
30 zu jeweils 6 Elementen hydraulisch hintereinander und zu
jeweils 4 Elementen hydraulisch parallel geschaltet, je-
doch elektrisch alle in Reihe geschaltet. Jedes der
Elemente mit senkrecht angeordneten Anoden (aus mit
Mischoxiden aus Titan-/Ruthenium-Dioxiden überzogenes

- 7 -

Titanstreckmetall) und Kathoden (aus hochlegierter Nickelbasislegierung, Hastelloy C) hat eine Breite von 230 mm und eine Tiefe von 68 mm. In diesem Raum sind 9 Kathoden und 8 Anoden von jeweils 1,5 mm Stärke angeordnet. Jede der 4 hydraulisch parallel geschalteten Elementenreihen wird mit einer Meerwassermenge (enthaltend ca. 30 g NaCl/l und ca. 100 ppm Calcium und Magnesium) von $20 \text{ m}^3/\text{h}$ beaufschlagt. Bei dieser Wassermenge ergibt sich eine effektive Geschwindigkeit, ohne Berücksichtigung des entwickelten Wasserstoffes von 0,57 m/sec. Jeweils die ersten Zellen der 4 Elementreihen mit je 6 Zellen werden mit Anoden und Kathoden ausgerüstet, die eine Dicke von 2,5 mm besitzen, während die Elektroden der übrigen Zellen eine Dicke von 1,5 mm aufweisen. Aufgrund dieser Maßnahme verringert sich der freie Querschnitt für den Durchtritt des Meerwassers entsprechend und die Geschwindigkeit in den ersten, d.h. in denjenigen Zellen, in die das Wasser eintritt, steigt auf 0,9 m/sec. Mit dieser Anordnung wird die Verkrustung in den ersten Zellen praktisch verhindert und die Laufzeit der Anlage zwischen zwei gegebenenfalls erforderlich werdenden Reinigungen verdoppelt.

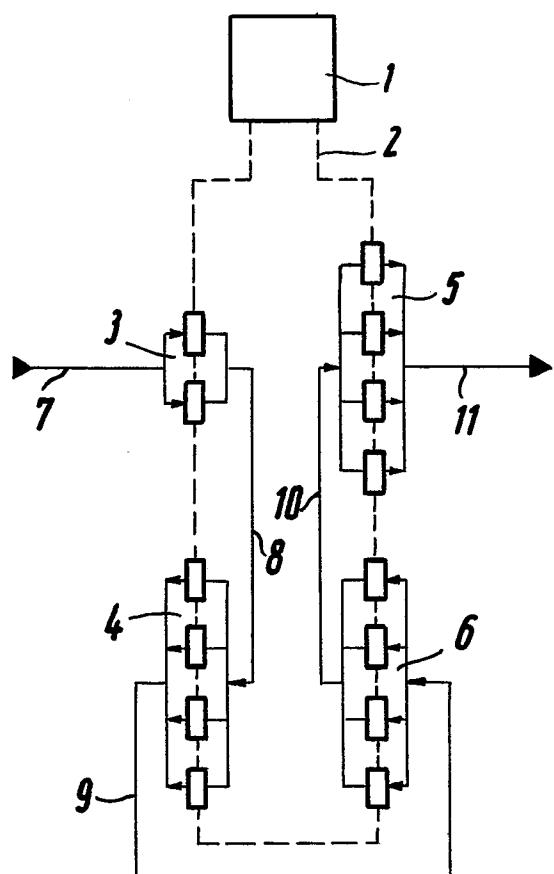
- 8 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Chlorsauerstoffsäuren bzw. deren Salze durch Elektrolyse von mit Calcium und/oder Magnesium verunreinigten Salzlösungen oder Meerwasser, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse
 - 5 a) in der Anfangsphase bei einer Strömungsgeschwindigkeit von größer als 0,7 m/sec und bis 2,0 m/sec und
 - b) in der nachfolgenden Phase bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 m/sec bis kleiner als 0,7 m/secdurchführt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit jeweils auf gasfreien Elektrolyten bezogen ist.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Anfangsphase bei einer Strömungsgeschwindigkeit von größer als 0,7 und bis 1,4 m/sec und in der nachfolgenden Phase bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 bis kleiner als 0,7 m/sec elektrolysiert.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus mehreren hydraulisch parallel und elektrisch in Serie geschalteten Elektrolysezellen austretenden Elektrolyte vereinigt und anschließend erneut auf hydraulisch parallel geschaltete Elektrolysezellen aufteilt.

0013781

1/1



0013781



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 79 20 0810

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>FR - A - 2 225 382</u> (DIAMOND SHAMROCK) * Seite 4, Zeilen 29-37; Seite 5, Zeilen 1-19 *	1,2	C 25 B 1/26
	<u>GB - A - 1 104 078</u> (JONES) * Figur 4 *	3	
	<u>US - A - 3 718 540</u> (BAILEY) * Figur 4 *	3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 25 B 1/26 C 02 F 1/46
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			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
Recherchenart	Den Haag	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
		11-03-1980	
NGUYEN THE NGHIEP			