

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79200810.4

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **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: **Gritschke Martin, Ing.-grad., Am Strassberg 10,**  
**D-6367 Karben 3 (DE)**

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

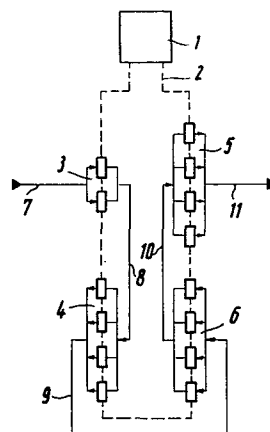
74 Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr., Reuterweg 14,**  
**D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)**

### 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

- 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/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  
15 abzusetzen und dadurch die Strömung des Elektrolyten zu behindern und den Wirkungsgrad herabzusetzen. Die anwachsenden Ablagerungen verstopfen vor allem den Raum zwischen Anode und Kathode in der Elektrolysekammer, wodurch für längere Zeit ein kontinuierlicher Betrieb  
20 der Zelle unmöglich wird. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten hat man bereits nach bekannten Vorschlägen zur 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
- 5 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 zweckmäßig 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 geschalteten 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
- 30 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 verhindernder 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 vorgeschalteter 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

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. 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, beispielsweise bei stark schwankenden Gasgehalten des Elektrolyten, die tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten in der nachgeschalteten Phase den Wert von 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 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 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 Einzelelemente bzw. Elektrolysezellen elektrisch 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 Serie geschaltet werden können.

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 verringerter 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 Ansatzbildungen 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  
Meerwasser in die Vorschaltzellen (3) der Anfangsphase  
ein. Der aus der oder den Vorschaltzellen austretende  
10 Elektrolyt wird über die Leitung (8) einer nachfolgenden  
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  
15 und über die Leitung (9) bzw. (10) in hydraulischer  
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

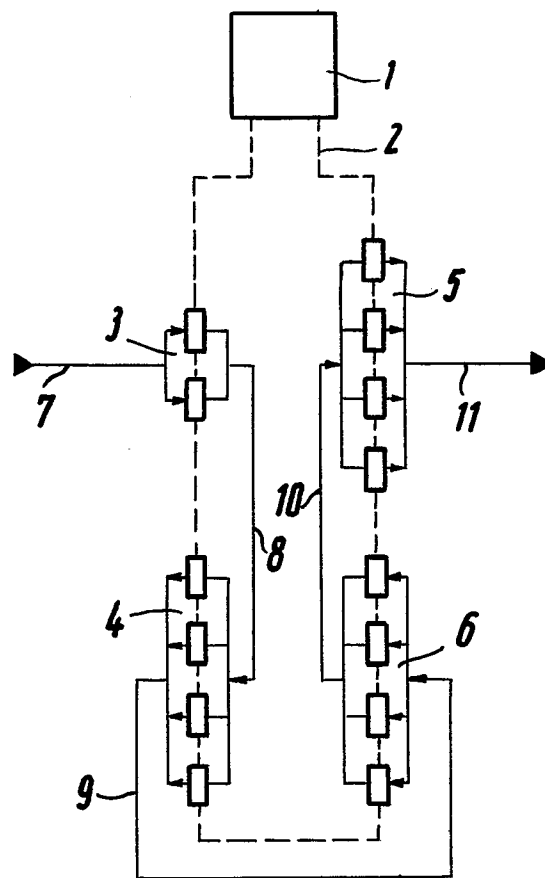
Titanstreckmetall) und Kathoden (aus hochlegierter Nickelbasislegierung, Hastelloy C) hat eine Breite von 230 mm und eine Tiefe von 68 mm. In diesem Raum sind 9 Kathoden und 8 Anoden von jeweils 1,5 mm Stärke angeordnet. Jede  
5 der 4 hydraulisch parallel geschalteten Elementenreihen wird mit einer Meerwassermenge (enthaltend ca. 30 g NaCl/l und ca. 100 ppm Calcium und Magnesium) von 20 m<sup>3</sup>/h beaufschlagt. Bei dieser Wassermenge ergibt sich eine effektive Geschwindigkeit, ohne Berücksichtigung des entwickelten Wasserstoffes von 0,57 m/sec. Jeweils die ersten  
10 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  
15 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  
20 erforderlich werdenden Reinigungen verdoppelt.



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/sec
- 10 durchführt, 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
- 25 erneut auf hydraulisch parallel geschaltete Elektrolysezellen aufteilt.

1/1 ✓



0013781



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 79 20 0810

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