

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 722 002 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
21.04.1999 Patentblatt 1999/16

(51) Int Cl.⁶: **C25B 13/00**

(21) Anmeldenummer: **96100426.4**

(22) Anmeldetag: **12.01.1996**

(54) Verfahren zum Recyclen von Diaphragmen

Process for recycling diaphragms

Procédé de recyclage de diaphragmes

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **13.01.1995 DE 19500871**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.07.1996 Patentblatt 1996/29

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Kröner, Rudi, Dr.**
D-68167 Mannheim (DE)
- **Leutner, Bernd, Dr.**
D-67227 Frankental (DE)
- **Schläfer, Dieter, Dr.**
D-67071 Ludwigshafen (DE)
- **Steiner, Wolfgang, Dr.**
D-67159 Friedelsheim (DE)
- **Friedrich, Holger, Dr.**
D-67098 Bad Dürkheim (DE)

(74) Vertreter: **Isenbruck, Günter, Dr. et al**
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-I
senbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 5 133 843 **US-A- 5 363 593**

- **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 81, no. 20,
18.November 1974 Columbus, Ohio, US;
abstract no. 122250, LEVITIN I.A.: "USE OF
RADIATION RECLAIMED BUTYL RUBBER IN
DIAPHRAGM RUBBERS" XP002000771 & TR.
MOSK. INST. TONKOI KHIM. TEKNOLOG., Bd. 2, Nr.
1, 1972, Seiten 139-143,
- **A.Schmidt "Angewandte Elektrochemie", Verlag**
Chemie, Weinheim 1976, S.62
- **Römpp Chemie-Lexikon, 9.Auflage (1992) S.**
3809
- **Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd.**
17, 4. Auflage, S.572

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 722 002 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Recyclen von Diaphragmen aus der Chloralkalielektrolyse aus faserigem Kunststoffmaterial.

[0002] Die Elektrolyse wäßriger Lösungen von NaCl oder KCl (Chloralkalielektrolyse) besitzt eine große technische Bedeutung zur Gewinnung mannigfacher Produkte. In der Technik dient die Chloralkalielektrolyse in erster Linie zur Gewinnung von Chlor und von Natronlauge. Um eine möglichst chloridfreie Natronlauge zu erhalten, stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Beim Diaphragmaverfahren werden Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma, das beispielsweise aus ineinander verfilzten Fasern besteht, getrennt. Herkömmliche Diaphragmamaterialien bestehen im wesentlichen aus Asbest. Neuerdings werden auch Diaphragmen eingesetzt, die aus chemisch inerten Kunststoffen bestehen.

[0003] Diese Diaphragmen werden nach mehreren Betriebsmonaten oder -jahren unbrauchbar, da sich Verunreinigungen im Diaphragma ablagern. Diese Verunreinigungen führen z.B. dazu, daß an der Anodenseite Wasserstoff auftritt. Die Zelle muß abgeschaltet werden, das Diaphragma wird entfernt und auf die Deponie gegeben. Abgesehen davon, daß damit in regelmäßigen Abständen neue Diaphragmen bereitgestellt werden müssen, die aus neuem, teurem Diaphragmamaterial hergestellt sind, fallen zusätzlich noch Lager- und Entsorgungskosten für die ausgebauten Diaphragmen an. Aus dem Stand der Technik ist kein Verfahren bekannt, gebrauchtes Diaphragmamaterial wiederzuverwenden.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist es, bei der Entsorgung gebrauchter Diaphragmen aus der Chloralkalielektrolyse aus faserigem Kunststoffmaterial die genannten Nachteile zu vermeiden, insbesondere ein Verfahren bereitzustellen, das speziell mit asbestfreien Diaphragmamaterialien einsetzbar ist, und die hohen Lager- und Entsorgungskosten vermeidet, insbesondere im Zusammenhang mit Spezialdeponien.

[0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Recycleverfahren für das Diaphragmamaterial bereitgestellt wird, wie es im Anspruch 1 definiert ist. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß das Diaphragmamaterial zerkleinert wird, das Diaphragmamaterial mit einem Waschsubstrat, insbesondere einer Waschlösung, gewaschen wird, wobei ein wiederverwendbares Material erhalten wird, welches unter Sinterung zur Herstellung neuer Diaphragmen eingesetzt wird.

[0006] Als bevorzugte Diaphragmamaterialien seien hier Polyfluorkohlenwasserstoffe wie Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polychlortrifluorethylen genannt. Für den genannten Zweck eignen sich besonders Fasern oder Fibrillen aus Polychlortrifluorethylen oder PTFE, die bis zu 80 Gew.-% eines anorganischen hydrophilen Materials, z.B. ZrO_2 oder Titandioxid, enthalten. Die typische mittlere Faserlänge (gemessen als Maximum der Faserlängenverteilung) des zu verarbeitenden Ausgangsmaterials liegt im Bereich von 0,25-0,5 mm. Die mittlere Faserlänge wird bei dem erfindungsgemäßen Recyclingverfahren typischerweise um 5 bis 80%, insbesondere um 25 bis 50%, verringert. Der typische Faserdurchmesser des zu verarbeitenden Ausgangsmaterials, das nach beliebigen Verfahren hergestellt sein kann, liegt im Bereich von 0,05-100 µm. Spezielle Fasern können auch eine Länge von 2-30000 µm, insbesondere von 1000-7000 µm, und einen Durchmesser von 1-1000 µm, insbesondere von 10-100 µm, aufweisen. Als Fasern können ebenso unregelmäßig geformte, verzweigte Fibrillen verwendet werden. Diese Fasern verlieren durch den Recycleprozeß nicht ihre Form, werden aber um ca. 5 bis 80% verkürzt.

[0007] Durch das Waschen des Diaphragmamaterials können vor allem auch eisenhaltige Rückstände reduziert bzw. entfernt werden.

[0008] Dieses Verfahren wird eingesetzt, um Diaphragmamaterial aus der Chloralkalielektrolyse zu recyceln. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Recyclingverfahrens eignen sich insbesondere Diaphragmen, die durch Ablagerung eines geeigneten fasrigen Materials (Fibrillen) auf der Kathode der Elektrolysezelle hergestellt wurden, wie z.B. Diaphragmen aus Titandioxid enthaltenden Polychlortrifluorethylen-Fasern oder Polyramix®-Fasern der Firma Oxytech. Bei letzteren handelt es sich um Fasern, die im wesentlichen aus PTFE (ca. 20%) und Zirkoniumoxid (ca. 80%) bestehen.

[0009] Eine vorteilhafte Weiterentwicklung des Verfahrens sieht vor, daß die Zerkleinerung in mindestens einer Stufe erfolgt, vorzugsweise in verschiedenen Stufen erfolgt, wobei das Diaphragmamaterial bis auf Fasergröße zerkleinert wird. Die von der Kathode abgelösten Diaphragmamatten werden getrocknet und so zerkleinert, daß vorzugsweise feinteiliges, faseriges Material für die anschließende Wäsche zur Verfügung steht. Diese Fasergröße liegt typischerweise im Bereich von 2-10000 µm, insbesondere im Bereich von 0,5-5 mm. Um dies zu erreichen, kann die Anzahl der einzelnen Zerkleinerungsstufen sowie die Art der Zerkleinerung in den einzelnen Stufen auf die wirtschaftlichen und technischen Erfordernisse abgestimmt werden.

[0010] Bevorzugt umfaßt das Verfahren verschiedene Stufen der Zerkleinerung, insbesondere eine grobe Zerkleinerung und eine feinere Zerkleinerung. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die abgelösten Diaphragmamatten nach einer groben Vorzerkleinerung zwischengelagert oder transportiert werden müssen, bevor sich eine feinere Zerkleinerung anschließen kann, weil sich das grob vorzerkleinerte Material bei Umfüllvorgängen besser handhaben läßt, insbesondere dient die Vorzerkleinerung der Erleichterung der Arbeitsvorgänge beim Beschicken der Mühle, in der

die Zerkleinerung stattfindet. Durch eine erste grobe Vorzerkleinerung, bei der die Oberfläche des Diaphragmamaterials vergrößert worden ist, kann beispielsweise auch der Trockenprozeß verkürzt werden. Die feinere Zerkleinerung umfaßt eine Zerspanung, bei der das Diaphragmamaterial bis auf Fasergröße zerkleinert wird.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vorteilhafterweise vor, daß das Diaphragmamaterial nach mindestens einer Zerkleinerungsstufe gewaschen und anschließend nochmals in mindestens einer Stufe zerkleinert wird. Hierdurch wird erreicht, daß beispielsweise nach einer Vorzerkleinerung erhaltenes Diaphragmamaterial einer ersten Wäsche unterzogen wird, wobei schon hier große Teile von Einlagerungen, die beispielsweise Eisenverbindungen enthalten können, entfernt werden. Das so erhaltene Material nimmt nun weniger Platz ein, so daß es wirtschaftlicher transportiert, insbesondere leichter pneumatisch transportiert, und gelagert werden kann.

[0012] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht ein Verfahren vor, bei dem das Diaphragmamaterial nach der Wäsche und vor der anschließenden Zerkleinerung getrocknet wird. Diese Zwischentrocknung ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn der zur Zerkleinerung eingesetzte Mühlentyp mit getrockneten Diaphragmastücken aus technischer Sicht besser verwendbare Fasern liefert. Das erfindungsgemäße Verfahren dadurch vorteilhaft weitergebildet werden, daß zunächst trockenes Diaphragmamaterial den verschiedenen Zerkleinerungsstufen unterworfen und das dabei erhaltene feinteilige (faserige) Material anschließend gewaschen und gegebenenfalls noch nachgewaschen wird. Das Diaphragmamaterial wird nach dem Waschen durch Filtration von der Waschlösung abgetrennt und noch mehrmals mit Wasser nachgewaschen. Der Filterkuchen kann dann ohne weitere Behandlung zur Herstellung eines neuen Diaphragmas eingesetzt werden, oder aber nach der Wäsche getrocknet werden. Im ersteren Fall spart man durch das sofortige Verarbeiten ohne Trocknen einen Arbeitsschritt. Für beispielsweise den Fall, daß man das Material vor der Verarbeitung noch lagern will, kann durch das Trocknen das Lagergewicht und so Lagerkosten eingespart werden. Insbesondere kann nun bei Bedarf die jeweils erforderliche Menge auf die den technischen Erfordernissen entsprechende Fasergröße zerkleinert und auch ohne weitere Reinigung zur Diaphragmaherstellung eingesetzt werden.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren kann dadurch vorteilhaft weitergebildet sein, daß die Zerkleinerung eine grobe Zerkleinerung umfaßt, wobei die grobe Zerkleinerung vorzugsweise Diaphragmaelemente mit einer mittleren Teilchengröße von 5-25 mm, insbesondere einer solchen nicht unter 3 mm erzeugt. Das so erhaltene Diaphragmamaterial kann gegebenenfalls nach zusätzlicher Wäsche wirtschaftlich gelagert und transportiert werden.

[0014] Weiterhin ist nach einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen, daß mindestens eine Stufe der Zerkleinerung in der Mühle durchgeführt wird. Durch die Zerkleinerung in der Mühle kann das Diaphragmamaterial bis auf Fasergröße zerkleinert werden.

[0015] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dem zerkleinerten Diaphragmamaterial anorganisches Material beigegeben. Durch das Zumischen eines anorganischen Materials, bevorzugt eines anorganischen Feststoffs, kann die Funktionsfähigkeit der recycelten Diaphragmen wesentlich verbessert werden. Insbesondere bevorzugt ist die Zumischung eines anorganischen Feststoffs einer bestimmten Teilchengrößenverteilung. Durch das Begeben des anorganischen Feststoffs zu dem zerkleinerten Diaphragmamaterial bzw. den Fasern wird vor allem das Durchflußverhalten der Diaphragmen beeinflusst, d.h. daß der Durchfluß der Sole durch das recyclete Diaphragma verringert werden kann. Auf diese Weise kann das Durchflußverhalten der recycelten Diaphragmen auf einen technisch erforderlichen Wert eingestellt werden.

[0016] Besonders bevorzugt werden als anorganisches Material Materialien bzw. Feststoffe eingesetzt, die in wäßrigen Lösungen schwer löslich sind, nicht mit Fluorkunststoffen reagieren und die vorzugsweise über einen großen pH-Bereich (pH etwa 2 bis 14) weitgehend stabil sind. Es eignen sich somit als anorganisches Material Oxide, Silikate, Carbide, Sulfide, Boride, Silizide, Nitride. Bevorzugt werden Oxide des Titan, Vanadium, Chrom, Zirkonium, Molybdän, Hafnium, Wolfram, Tantal oder Niob eingesetzt, und diese Substanzen können entweder rein oder als Gemisch eingesetzt werden. Bei den anorganischen Feststoffen kann es sich um hochreine oder auch weniger reine Substanzen handeln. Besonders bevorzugt wird Zirkoniumoxid verwendet, da es unter den Bedingungen der Chloralkalielektrolyse besonders stabil ist.

[0017] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wird das anorganische Material mit dem zerkleinerten Diaphragmamaterial vermischt, insbesondere wird das anorganische Material in eine aus dem zerkleinerten Diaphragmamaterial hergestellte Maische eingerührt. Die Zugabe von beispielsweise Zirkoniumoxid kann einerseits durch einfaches Vermischen mit den Fasern erfolgen. Bevorzugt wird jedoch zunächst eine Maische aus dem zerkleinerten Diaphragmamaterial, d.h. den Fasern, hergestellt, in welche das anorganische Material dann eingerührt wird. Diese Maische kann anschließend zur Herstellung der Diaphragmen, beispielsweise durch Vakuumablagerung, eingesetzt werden.

[0018] Bevorzugt wird das anorganische Material dem gewaschenen zerkleinerten Diaphragmamaterial beigegeben. Die eingesetzte Menge des anorganischen Materials wird bevorzugt in Abhängigkeit von der Teilchengrößenverteilung des anorganischen Materials bzw. der Mischung von anorganischen Feststoffen und in Abhängigkeit an die technischen Anforderungen an das recyclete Diaphragma festgelegt. Es wurde beispielsweise gefunden, daß Mengen von 5 bis 50 Gewichtsteilen Zirkoniumoxid, bevorzugt 10 bis 45 Gewichtsteile Zirkoniumoxid, pro 100 Gewichtsteile Fasern -

wobei sich diese Angabe auf die Trockenmassen der Fasern bezieht - zu einer gewünschten Verringerung des Durchflusses der Sole durch das Diaphragma führt. Diaphragmen, die aus einem Material ohne ZrO_2 -Zusatz hergestellt werden, weisen beispielsweise einen Soledurchfluß von 0,2-0,3 m^3/hm^2 auf. Durch Zusatz von ca. 30 % ZrO_2 der angegebenen Teilchengröße läßt sich dieser Wert bis auf 0,03 - 0,05 m^3/hm^2 verändern. Der Durchfluß kann damit

um den Faktor 4 - 10 verringert werden.

[0019] Besonders bevorzugt wird in einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung Zirkoniumoxid mit der folgenden Teilchengrößenverteilung eingesetzt: Die Teilchen sind überwiegend, d.h. mehr als 90 %, bevorzugt mehr als 99 %, kleiner als 100 μm , bevorzugt kleiner als 40 μm in ihrer größten Ausdehnung. Bevorzugt wird ein Material eingesetzt, wobei die Obergrenze der Teilchengröße für 10 % der Teilchen zwischen 0,3 und 0,9 μm , für 50 % der Teilchen zwischen 0,9 und 3 μm und für 90 % der Teilchen zwischen 3 und 20 μm liegt, wobei sich die Prozentangaben auf das Volumen des anorganischen Materials beziehen. Insbesondere bevorzugt ist es, wenn die Obergrenze der Teilchengröße für 10% der Teilchen zwischen 0,5 und 0,7 μm , für 50 % der Teilchen zwischen 1 und 2 μm und für 90 % der Teilchen zwischen 3 und 10 μm liegt. Bei den Prozentangaben handelt es sich um Volumenprozent (Q3, das ist die Volumensummenverteilung, d.h. die Summe des Volumens aller Teilchen einer bestimmten Größe (Durchmesser) bzw. eines bestimmten Größenbereiches in Abhängigkeit von der Größe der Teilchen), die aus der Messung der Teilchengrößenverteilung erhalten werden.

[0020] Bevorzugt wird zum Waschen ein HCl-haltiges Waschsubstrat mit einer HCl-Konzentration im Bereich von 0,1-13 mol/l verwendet. Durch die Salzsäure können Einlagerungen, die Eisenverbindungen enthalten, entfernt werden.

[0021] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Waschsubstrat, insbesondere die saure Waschlösung, Natriumchlorid. Dies hat den Vorteil, daß man die ohnehin in der Chloralkalielektrolyse eingesetzte Sole - nach Zusatz von z.B. Salzsäure - verwenden kann. Dadurch werden Kosten sowohl bezüglich der Entsorgung der Sole, als auch beim Herstellen des Waschsubstrates reduziert.

[0022] Eine vorteilhafte Weiterbildung des Verfahrens sieht vor, daß bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Waschsubstrates gewaschen wird. Die zu wählende Temperatur wird durch wirtschaftliche und technische Rahmenbedingungen vorgegeben, zweckmäßigerweise wird sie jedoch auf eine Temperatur, die bei oder unterhalb der Siedetemperatur liegt, erwärmt. Insbesondere kann die Temperatur bei einer Waschlösung zwischen 50 - 100°C liegen.

[0023] Das gewaschene Diaphragmamaterial wird unter Sinterung zur Diaphragmaherstellung verwendet. So kann das gewonnene Material, das beispielsweise in einem Filterkuchen vorliegt, ohne weitere Behandlung zur Herstellung eines neuen Diaphragmas eingesetzt werden. Dazu wird es beispielsweise aufgeschlämmt und die so erhaltene Mischung als Deckschicht einseitig auf die Kathode aufgebracht. Dies kann durch Vakuumfiltration, Bürsten oder Aufsprühen erreicht werden. Danach wird das Diaphragma gegebenenfalls mit einer Zirkoniumverbindung, wie z.B. Zirkoniumoxychlorid ($ZrOCl_2$) oder einem Zirkoniumalkoholat oder einer Lösung einer dieser Verbindungen getränkt und anschließend mit einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung, vorzugsweise mittels Eintauchen, in Berührung gebracht, um beispielsweise wasserhaltiges Zirkonoxid in den Zwischenräumen der Diaphragmamatrix auszufällen. Schließlich wird das vorgeformte Diaphragma getrocknet, vorzugsweise durch Wärmebehandlung unterhalb der Sintertemperatur gegebenenfalls auch unter Druckanwendung, wodurch die Gesamtfestigkeit und Dimensionsstabilität des Diaphragmas erhöht wird. Nach dem Trocknen wird das Diaphragma auf eine Temperatur oberhalb der Sintertemperatur des Kunststoffes, aus dem die Fasern bestehen, erwärmt, wobei die Fasern zusammenbacken, ohne daß die Porenstruktur des Diaphragmas zerstört wird.

[0024] Auf diese Weise wird eine Endlagerung des Diaphragmamaterials vermieden, da das Diaphragmamaterial in den Produktionskreislauf zurückgeführt wird. Ein weiterer Vorteil kann darin gesehen werden, daß kein zusätzliches neues Diaphragmamaterial hergestellt werden muß, soweit Diaphragmen aus dem durch das erfindungsgemäße Verfahren gewonnenen Diaphragmamaterial hergestellt werden. Weiterhin kann das Material auch auf anderen Gebieten verwendet werden, wie z.B. bei der Herstellung von Filterpressen. Das gewonnene Material läßt sich aufschlämmen, über das Vakuumverfahren aufbringen und durch entsprechende Druck- und Temperatureinwirkung festbacken.

[0025] Bevorzugt kann das gewaschene Diaphragmamaterial einer weiteren Behandlung unterzogen werden, nämlich mindestens teilweise Trocknen des Diaphragmamaterials und/oder mindestens einer weiteren Wäsche des Diaphragmamaterials. So kann das gewaschene Diaphragmamaterial direkt getrocknet werden, oder das gewaschene Diaphragmamaterial noch mehrmals mit beispielsweise Wasser nachgewaschen werden. Durch das Nachspülen, das Waschen mit anderen Waschsubstraten und/oder dem Trocknen des Diaphragmamaterials kann Diaphragmamaterial in jedem beliebigen Ausgangszustand für die weitere Verwendung hergestellt werden.

[0026] Eine weitere vorteilhafte, erfindungsgemäße Weiterentwicklung sieht vor, daß dem gewaschenen Diaphragmamaterial ein nichtionisches Tensid zugesetzt wird, wobei vorzugsweise dem Diaphragmamaterial nach mindestens einer Wäsche und/oder nach dem Trocknen das nichtionische Tensid zugesetzt wird. Hierdurch wird die Eignung des gewaschenen Materials für eine Weiterverarbeitung verbessert. Dieser Verfahrensschritt ist besonders dann empfehlenswert, wenn trockenes Recyclingmaterial zur Herstellung eines neuen Diaphragmamaterials eingesetzt werden soll.

[0027] Bevorzugt erfolgt die Wäsche des Diaphragmas am Ende der verschiedenen Zerkleinerungsstufen, woraufhin das gewaschene Material im feuchten Zustand wieder eingesetzt wird. Auf diese Weise kann das Material wirtschaftlich wiederverwendet werden, da zusätzliche Stufen des Trocknens weggelassen werden können. Gemäß diesem Verfahren wird das Material in möglichst trockener Form vorzerkleinert, anschließend zerfasert, dann einer Wäsche zugeführt und möglichst ohne Trocknen wieder eingesetzt. Das bereits feuchte Material kann dann auch einfacher aufgeschlämmt und auf die Kathode aufgebracht werden.

[0028] Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren dem wiederverwendbaren Material Originalmaterial beigemischt. Durch das Zumischen des Originalmaterials kann die Qualität des wiederverwendbaren Materials beliebig modifiziert werden. Es kann somit 1-99% des Originalmaterials, insbesondere 10-70 Gew.-% des Originalmaterials zugemischt werden, das so erhaltene Gemisch aufgeschlämmt und auf einer Empfänger Oberfläche, vorzugsweise einer Kathodenoberfläche, aufgebracht und durch Erwärmen verfestigt werden, wobei ein Diaphragma erhalten wird.

[0029] Dem Diaphragma kann in der Anfangsbetriebszeit eine Zirkoniumverbindung zugesetzt werden, so daß beispielsweise wasserhaltiges Zirkoniumoxid zwischen dem Diaphragmamaterial ausfällt. Auf diese Weise kann der Durchfluß der Sole reguliert werden und so eine höhere Lebensdauer des Diaphragmas erreicht werden.

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren soll durch die folgenden Beispiele, die weitere bevorzugte Einzelheiten der Erfindung enthalten, noch näher erläutert werden.

Beispiel 1

[0031] Ein zur Chloralkalielektrolyse verwendetes Diaphragma, das entsprechend DE 27 56 720 aus Polychlortrifluorethylenfasern bestand, die ca. 70 Gew.-% Titandioxid (mittlerer Teilchendurchmesser < 1 µm) enthalten, wurde von der Kathode abgelöst, ausgebreitet und einen Tag bei Raumtemperatur gelagert.

[0032] Anschließend wurde es in einer geeigneten Mühle vorzerkleinert und danach in einer zweiten Mühle zerfasert. Zum Entfernen von Einlagerungen, die u.a. Eisenverbindungen enthalten, wurden 1000 g des Fasermaterials in 3000 g (2,87 l) 10%-iger Salzsäure für eine Stunde Rückfluß gekocht. Anschließend wurde über eine Fritte abgesaugt und der Filterkuchen viermal mit 1 l Wasser säurefrei gespült. Zurück blieb ein weißes, faseriges Material, welches noch Feuchtigkeit (< 10 Gew.-%) enthielt.

[0033] Das so gewonnene Recycling-Material wurde zur Erzeugung eines Diaphragmas eingesetzt, wobei das gleiche Verfahren verwendet wurde, das auch bei der Herstellung der Diaphragmen aus ungebrauchtem Material angewandt wurde.

Beispiel 2

[0034] Ein in der Chloralkalielektrolyse verwendetes Polyramix®-Diaphragma der Firma Oxytech bestehend im wesentlichen aus PTFE-Fasern mit 82 Gew.-% ZrO₂ wurde in großflächigen Matten von der Kathode der Chloralkalielektrolysezelle abgelöst, an der Luft bei 25-50°C 24 Stunden getrocknet, gemäß Beispiel 1 zerkleinert und durch einstündiges Erhitzen von 1 kg des Materials in 3 l 10 Gew.-%iger Salzsäure von Verunreinigungen und Ablagerungen befreit, die ebenfalls Eisenverbindungen enthielten.

Tab. 1:

Analytische Verfolgung der Faserreinigung mit 10 Gew.-%iger Salzsäure über den Eisengehalt		
	ZrO ₂ -Gehalt	Fe-Gehalt berechnet als Fe ₃ O ₄
Originalfasern:	82 Gew.-% (nach dem Herauslösen von anhaftendem NaCl)	-
Fasern, vor HCl-Wäsche:	70 Gew.-%	2,5 Gew.-%
Fasern, nach HCl-Wäsche und Trocknung	74 Gew.-%	0,05 Gew.-%
Waschlösung (1997g)	0,77 g (0,15 Gew.-% des gesamten ZrO ₂)	24,6 g (98 Gew.-% des gesamten Fe ₃ O ₄)

[0035] Das so gewonnene Fasermaterial (Feststoffanteil > 90%) wurde im feuchten Zustand zur Herstellung eines Diaphragmas mittels Vakuumablagerung verwendet, wobei der gleiche Prozeß zur Anwendung kam, der auch zur Herstellung der Diaphragmen aus ungebrauchten Polyramix®-Fasern mit 82 Gew.-% ZrO₂ eingesetzt wurde.

[0036] Bei der Elektrolyse von Natriumchlorid mit einer Technikumzelle, die mit einem Diaphragma aus Recyclingmaterial ausgerüstet war, wurde Natronlauge und Chlor erzeugt. Die Zellspannung betrug 2,9 V. Die Natronlauge am

Zellenausgang hatte eine Natriumhydroxidkonzentration von 67 g/l. Chlor konnte in einer Reinheit von 98,5 Gew.-% gewonnen werden.

[0037] Um den Durchfluß der Sole durch das Diaphragma zu regulieren, wurde die Zelle in den ersten fünf Stunden der Elektrolyse mit einer Natriumchloridlösung gespeist, die 500 ppm Zirkoniumoxychlorid (ZrOCl) enthielt.

Beispiel 3

[0038] Gebrauchtes Diaphragma aus der Chloralkalielektrolyse wurde entsprechend Beispiel 1 verarbeitet. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde das zerkleinerte Diaphragmamaterial für die Wäsche mit 3 l siedender halbkonzentrierter Salzsäure übergossen und das Gemisch ohne weitere Wärmezufuhr 30 Minuten mit einem Rührer bei niedriger Drehzahl (ca. 100 U/min) gerührt.

Beispiel 4

[0039] Polyramix®-Diaphragmen wurden aus den Elektrolysezellen ausgebaut und unmittelbar ohne weitere Trocknung in einer Schneidemühle vorzerkleinert. Die vorzerkleinerten Diaphragmastücke (mittleres Gewicht: ca. 1 kg) wurden mit 3 l 90°C heißer halbkonzentrierter Salzsäure übergossen und 24 Stunden im Dewargefäß stehengelassen. Danach wurde die Säure abdekantiert und die Diaphragmastücke mehrmals mit Wasser säurefrei gewaschen. Die gespülten Stücke wurden 5 Stunden bei 120°C getrocknet und in einer Mühle zerkleinert. Das Fasermaterial wurde danach durch ein 1 mm Sieb gegeben, um restliche Klumpen zurückzuhalten. Die gewonnenen Recyclingfasern wurden anschließend zur Herstellung eines Diaphragmas verwendet, wobei wiederum das gleiche Verfahren eingesetzt wurde, das auch der Erzeugung der Original-Diaphragmen diente.

Beispiel 5

[0040] Diaphragmen aus Polyramix® wurden aus der Elektrolysezelle ausgebaut, an der Luft getrocknet und in einer Schneidemühle vorzerkleinert. Es entstanden Stücke mit einem mittleren Durchmesser von ca. 7 mm. Das vorzerkleinerte Material (1 kg) wurde mit einer Lösung von 500 g Natriumchlorid in 1500 g 1-molarer Salzsäure 1 Stunde rückflußgekocht und anschließend über eine Fritte abgesaugt. Auf diese Weise wurden ca. 94% der eisenhaltigen Verunreinigungen ausgewaschen. Danach wurde das feuchte Substrat mit 6 l Wasser gewaschen und anschließend mit 500 ml Wasser und 5 g eines nichtionischen Fluortensides (Fluorad® FC-171 von 3M) verrührt. Die wäßrige Lösung wurde anschließend durch abermaliges Abfrühen weitgehend entfernt. Danach wurde das Material 10 Stunden bei 70°C getrocknet und in einer geeigneten Mühle zerkleinert. Die weitere Verarbeitung zu Diaphragmen erfolgt entsprechend Beispiel 1.

Tab. 2:

Analytische Verfolgung der Faserreinigung mit 1-molarer HCl-Lösung über den Eisengehalt	
	Fe-Gehalt, berechnet als Fe_2O_3
Fasern, vor HCl-Wäsche, getrocknet	3,01 Gew.-%
Fasern, nach HCl-Wäsche, getrocknet	0,17 Gew.-%

Beispiel 6

[0041] Ein Diaphragma wurde entsprechend Beispiel 1 zerkleinert, gewaschen und anschließend bei ca. 70°C getrocknet. 320 g des trockenen Recyclingmaterials wurden vor dem Einsatz zur Diaphragmierung der Kathode mit 10 g Fluorad® FC-171 (chemisch und thermisch stabiles Netzmittel auf der Basis von Polyfluorcarbonsäure (-Derivaten) und Perfluorsulfonsäure-Derivaten der Firma 3M zur Verwendung in der Galvanotechnik) und 200 ml Wasser innig verrührt. Die so entstandene Suspension wurde zur Herstellung eines Diaphragmas für die Elektrolysezelle entsprechend Beispiel 1 und 2 verwendet.

Beispiel 7

[0042] 12,5 kg Wasser wurden mit 50%iger Natronlauge versetzt, bis ein pH-Wert von ~ 11,5 erreicht war. Dazu wurden 26,25 g Verdickungsmittel auf Basis eines Polysaccharids (Welan Gum, Fa. Kelco, Division of Merck), 26,25 g des Bakteriozids Proxel® der Fa. ICI, welches auf 1,2-Benzisothiazin-3-on basiert, und 3,1 g eines Siliconentschäumers (z.B. Siliconentschäumer DB 10010A® der Fa. Dow Corning) gegeben und mit dem Ultraturrax homogenisiert.

[0043] Für die Ablage eines Diaphragmas mit einer Fläche von 75 cm² wurden 434 g der oben beschriebenen Lösung mit 34,4 NaCl, 1 g eines Tensids zur Hydrophilierung und 42,8 g der gemäß Beispiel 2 hergestellten Fasern (Trockenmasse 65,7% = 28,1 g) vermischt und die Suspension mit einem Rührer gerührt. 11 g unstabilisiertes ZrO₂ mit 10% Teilchen kleiner 0,54 µm, 50% Teilchen kleiner 1,4 µm und 90% Teilchen kleiner 3,45 µm wurden in 20 g Wasser disperiert und anschließend in die Fasersuspension eingerührt.

[0044] Die so hergestellte Maische wurde nun auf ein Kathodengitter, welches mit einem feinmaschigen Nylonnetz bespannt war, aufgegossen. Man ließ die Lösung 30 min durchlaufen, wobei sich eine Filterschicht aufbaute. Anschließend wurde durch Anlegen von Vakuum auf der Gegenseite (200 mbar) die Lösung innerhalb von 40 min durchgesaugt, worauf man das Diaphragma noch 90 min an der Absaugung ließ.

[0045] Das auf diese Weise gewonnene Diaphragma wurde 6 h bei 95 °C getrocknet und danach bei 320 bis 360 °C in einem Ofen gesintert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Recyclen von Diaphragmen aus der Chloralkalielektrolyse aus fasrigen Kunststoffmaterial, welches folgende Schritte umfaßt:

a) Zerkleinerung des Diaphragmamaterials unter Erhalt eines faserigen Materials

b) Waschen des Diaphragmamaterials mit einem Waschsubstrat

wobei ein Material erhalten wird, welches unter Sinterung zur Herstellung neuer Diaphragmen eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Diaphragmamaterial asbestfreies Diaphragmamaterial, verwendet wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragmamaterial nach mindestens einer Zerkleinerungsstufe gewaschen und anschließend nochmals in mindestens einer Stufe zerkleinert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem zerkleinerten Diaphragmamaterial anorganisches Material beigegeben wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Material ein Oxid, Silikat, Carbid, Sulfid, Borid, Silizid, Nitrid, bevorzugt ein Oxid, des Titan, Vanadium, Chrom, Zirkonium, Molybdän, Hafnium, Wolfram, Tantal und Niob, insbesondere bevorzugt Zirkoniumoxid oder eine Mischung dieser Stoffe, ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Material mit dem zerkleinerten Diaphragmamaterial vermischt wird, insbesondere daß das anorganische Material in eine aus dem zerkleinerten Diaphragmamaterial hergestellten Maische eingerührt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Material eine Teilchengrößenverteilung aufweist, deren Maximum < 100 µm, bevorzugt < 40 µm, ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 50 Gewichtsteile Zirkoniumoxid, bevorzugt 10 bis 45 Gewichtsteile Zirkoniumoxid, pro 100 Gewichtsteile zerkleinertes Diaphragmamaterial eingesetzt werden, wobei sich diese Gewichtsangaben auf die Trockenmasse des zerkleinerten Diaphragmamaterials beziehen.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zum Waschen ein säurehaltiges wäßriges Waschsubstrat eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zum Waschen ein HCl-haltiges Waschsubstrat mit einer HCl-Konzentration im Bereich von 0,1-13 mol/l verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Waschsubstrat Natriumchlorid enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß dem gewaschenen Diaphragmama-
terial ein nichtionisches Tensid zugesetzt wird, wobei vorzugsweise dem Diaphragmamaterial nach mindestens
einer Wäsche und/oder nach dem Trocknen das nichtionische Tensid entzogen wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wiederverwendbare Material

- aufgeschlemmt wird,
- auf eine Empfängeroberfläche, vorzugsweise einseitig auf einer Kathodenoberfläche (insbesondere durch
Vakuumverfahren) aufgebracht wird,
- gegebenenfalls durch Erwärmen bis unter Sintertemperatur getrocknet wird,
- auf eine Temperatur erwärmt wird, die oberhalb der Sintertemperatur liegt, wobei die Fasern zusammenbacken
ohne daß die Porenstruktur zerstört wird,
- und schließlich ein neues Diaphragma erhalten wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragmamaterial, insbeson-
dere das wiederverwendbare Material mit Originalmaterial gemischt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem erhaltenen Diaphragma-
material durch Zugabe von Zirkonverbindungen der Durchfluß der Sole reguliert wird.

Claims

1. A process for recycling diaphragms made of fibrous plastic material from alkali metal chloride electrolysis which
comprises the following steps:

- a) comminution of the diaphragm material with obtainment of a fibrous material
- b) washing of the diaphragm material with a wash substrate,

a material being obtained which is employed with sintering for the production of new diaphragms.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the diaphragm material used is asbestos-free diaphragm material.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the diaphragm material is washed after at least one comminution
stage and then comminuted again in at least one stage.

4. A process as claimed in one of claims 1 to 3, wherein inorganic material is added to the comminuted diaphragm
material.

5. A process as claimed in claim 4, wherein the inorganic material is an oxide, silicate, carbide, sulfide, boride, silicide,
nitride, preferably an oxide, of titanium, vanadium, chromium, zirconium, molybdenum, hafnium, tungsten, tantalum
or niobium, particularly preferably zirconium oxide or a mixture of these substances.

6. A process as claimed in one of claims 4 and 5, wherein the inorganic material is mixed with the comminuted
diaphragm material, in particular wherein the inorganic material is stirred into a pulp prepared from the comminuted
diaphragm material.

7. A process as claimed in one of claims 4 to 6, wherein the inorganic material has a particle size distribution whose
maximum is < 100 µm, preferably < 40 µm.

8. A process as claimed in one of claims 4 to 7, wherein 5 to 50 parts by weight of zirconium oxide, preferably 10 to
45 parts by weight of zirconium oxide, are employed per 100 parts by weight of comminuted diaphragm material,
these weight data being based on the dry mass of the comminuted diaphragm material.

9. A process as claimed in one of claims 1 to 8, wherein an acid-containing aqueous wash substrate is employed for
the washing.

10. A process as claimed in one of claims 1 to 9, wherein an HCl-containing wash substrate having an HCl concentration

in the range from 0.1 - 13 mol/l is used for the washing.

11. A process as claimed in one of claims 1 to 10, wherein the wash substrate contains sodium chloride.

12. A process as claimed in one of claims 1 to 11, wherein a nonionic surfactant is added to the washed diaphragm material, the nonionic surfactant preferably being removed from the diaphragm material after at least one wash and/or after drying.

13. A process as claimed in one of claims 1 to 12, wherein the reusable material

- is suspended,
- is applied to a recipient surface, preferably to one
- side of a cathode surface (in particular by vacuum processes),
- is dried, if desired, by warming to below sintering temperature,
- is heated, to above the sintering temperature, the fibers sticking together without destroying the pore structure,
- and finally a new diaphragm is obtained.

14. A process as claimed in one of claims 1 to 13, wherein a diaphragm material, in particular the reusable material, is mixed with original material.

15. A process as claimed in one of claims 1 to 14, wherein the flow of the brine in the diaphragm material obtained is regulated by addition of zirconium compounds.

Revendications

1. Procédé de recyclage de diaphragmes en matériaux synthétiques fibreux provenant de l'électrolyse de chlorures alcalins, comprenant les étapes suivantes :

- a) broyage du matériau du diaphragme pour obtenir un matériau fibreux,
- b) lavage du matériau du diaphragme à l'aide d'un substrat de lavage,

dans lequel on obtient un matériau qui, après frittage, sera utilisé pour la fabrication de nouveaux diaphragmes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise, en tant que matériau du diaphragme, un matériau de diaphragme dépourvu d'amiante.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on lave le matériau du diaphragme après au moins une étape de broyage puis on le broie à nouveau en au moins une étape.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on ajoute une matière minérale au matériau du diaphragme broyé.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la matière minérale est un oxyde, un silicate, un carbure, un sulfure, un borure, un siliciure, un nitrure, de préférence un oxyde, de titane, de vanadium, de chrome, de zirconium, de molybdène, d'hafnium, de tungstène, de tantale et de niobium, de façon plus particulièrement préférée un oxyde de zirconium ou un mélange de ces substances.

6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que l'on mélange la matière minérale avec le matériau du diaphragme broyé, en particulier, en ce que la matière minérale est incorporée par mélange dans un magma préparé à partir du matériau du diaphragme.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la matière minérale présente une distribution granulométrique dont le maximum est < 100 µm, de préférence < 40 µm.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce que l'on ajoute 5-50 parties en poids d'oxyde de zirconium, de préférence 10-45 parties en poids d'oxyde de zirconium, pour 100 parties en poids de matériau du diaphragme broyé, ces quantités en poids se rapportant à l'extrait sec du matériau du diaphragme

broyé.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise, pour le lavage, un substrat de lavage contenant de l'acide.

5

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise, pour le lavage, un substrat de lavage contenant de l'HCl avec une concentration en HCl de 0,1-13 mol/l.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat de lavage contient du chlorure de sodium.

10

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on ajoute au matériau du diaphragme un tensioactif non ionique, où le tensioactif est de préférence séparé du matériau du diaphragme après au moins un lavage et/ou après le séchage.

15

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le matériau recyclable

- est mis en suspension,
- est déposé sur une surface de réception, de préférence sur un côté d'une surface de cathode (en particulier par un procédé sous vide),
- est éventuellement séché par chauffage jusqu'à une température inférieure à celle de frittage,
- est porté à une température supérieure à celle de frittage, les fibres s'agglomérant ainsi sans que la structure poreuse soit détruite,
- et on obtient finalement un nouveau diaphragme.

20

25

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le matériau du diaphragme, en particulier le matériau recyclable, est mélangé avec un matériau d'origine.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que, pour le matériau de diaphragme obtenu, le débit de sol est régulé par addition de composés du zirconium.

30

35

40

45

50

55