

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 745 701 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.12.1996 Patentblatt 1996/49

(51) Int. Cl.⁶: **C25B 15/00**, C25B 13/00

(21) Anmeldenummer: **96108246.8**

(22) Anmeldetag: **23.05.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: **31.05.1995 DE 19519921**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **Kröner, Rudi, Dr.**
68167 Mannheim (DE)
- **Leutner, Bernd, Dr.**
67227 Frankenthal (DE)
- **Schneider, Hans-Michael, Dr.**
67549 Worms (DE)

- **Friedrich, Holger, Dr.**
67098 Bad Dürkheim (DE)
- **Hecky, Kurt**
67378 Zeiskam (DE)
- **Schläfer, Dieter, Dr.**
67071 Ludwigshafen (DE)
- **Steiner, Wolfgang, Dr.**
67159 Freidelsheim (DE)

(74) Vertreter: **Geissler, Bernhard, Dr. jur., Dipl.-Phys.**
et al
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle . Pagenberg . Dost . Altenburg .
Frohwitter . Geissler & Partner
Postfach 86 06 20
81633 München (DE)

(54) **Verfahren zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen**

(57) Verfahren zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen, wobei eine Mineralsäurelösung mit einem geeigneten Korrosionsinhibitor versetzt wird, diese Mischung auf eine Temperatur von etwa 0 bis 100 °C, bevorzugt 40 bis 80 °C, insbesondere 50 bis 70 °C, temperiert wird, und etwa 0,1 bis 84 Stunden, bevorzugt 1 bis 72 Stunden, insbesondere 2 bis 24 Stunden, durch das Diaphragma geleitet wird.

EP 0 745 701 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen, insbesondere zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen aus der Chloralkalielektrolyse.

In der Chloralkalielektrolyse werden beim Diaphragmaverfahren Elektrolysezellen eingesetzt, die ein Kathodengitter aus Eisen verwenden, auf dem das Diaphragmamaterial z.B. durch Vakuumablagerung aufgebracht worden ist. Als Anode werden heute in der Regel dimensionsstabile Anoden (DSA) verwendet, bei denen es sich beispielsweise um Streckmetallgitter aus Titan handelt, die mit Rutheniumoxid/Titanoxid beschichtet sind. Nach dem Einbau in die Zelle werden die Anoden expandiert, um den Abstand zwischen Anode und Kathode und damit den Ohmschen Spannungsabfall möglichst gering zu halten.

Beim Diaphragmaverfahren werden Diaphragmen aus unterschiedlichen Materialien verwendet, so beispielsweise aus Asbest. In jüngerer Zeit werden auch Kunststoffdiaphragmen verwendet, die durch Vakuumablagerung eines Fasermaterials und anschließendes Sintern hergestellt werden. Das Fasermaterial kann beispielsweise aus PTFE-Fasern mit eingelagerten und anhaftenden ZrO_2 -Teilchen bestehen. Beispiele für ein solches Fasermaterial sind Polyramix®-Fasern (Oxytech) und Tephram®-Fasern (PPG Industries, Inc.).

Im Vergleich zu Asbestdiaphragmen können die Kunststoffdiaphragmen weitaus länger betrieben werden. Während ein Asbestdiaphragma typischerweise etwa 4.000 bis 10.000 Betriebsstunden Lebensdauer besitzt und dann ausgewechselt wird, können Kunststoffdiaphragmen über eine Zeit von etwa 17.000 bis 26.000 Betriebsstunden eingesetzt werden. Bei dieser längeren Betriebszeit kann es nun dazu kommen, daß Eisenverbindungen, die im Spurenbereich (< 1 ppm) in der Sole (NaCl-Lösung) enthalten sind, sich aufgrund des starken Gefälles der Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert) im Diaphragma als Oxid (beispielsweise Fe_2O_3 , Fe_3O_4) nicht nur wie im Falle des Asbestdiaphragmas auf dem Diaphragma ablagern, sondern sogar in Form von Adern oder Nadeln durch das Kunststoffdiaphragma hindurchwachsen. Diese Durchwachungen bestehen aus einem leitfähigen Eisenoxid. Diese leitfähigen Durchwachungen führen dazu, daß sich nach einer gewissen Zeit (etwa nach 1 bis 3 Jahren) auf der Anodenseite des Diaphragmas Wasserstoff entwickeln kann. Durch den Anstieg des Wasserstoffgehalts im Chlor besteht nach Überschreiten der Explosionsgrenzen die Gefahr einer Chlorknallgasexplosion. Aus Sicherheitsgründen muß die Zelle bei stark erhöhten Wasserstoffkonzentrationen daher abgeschaltet werden. Außerdem sinkt durch die Wasserstoffentwicklung an der Anodenseite die Reinheit des Chlors, was ebenfalls unerwünscht ist.

Neben den Eisenablagerungen kann es auch zu Calcium-, Strontium- und teilweise Magnesiumablagerungen kommen, die zu einer verringerten Permeabilität oder Verstopfung des Diaphragmas führen.

Bei den Asbestdiaphragmen kommt es aufgrund der kürzeren Betriebszeit nicht zu den Durchwachungen wie bei den Kunststoffdiaphragmen. Zur Ablösung der oberflächlichen Ablagerungen auf Asbestdiaphragmen wird beispielsweise in der US 1,309,214 vorgeschlagen, die Asbestdiaphragmen mit verdünnter Milchsäure zu waschen. Dadurch lassen sich zwar gelatinöse Ablagerungen aus Magnesium- und/oder Calciumhydroxid entfernen, die das Diaphragma verstopfen, auch ohne die Eisenteile oder Eisenkathode zu korrodieren, die Eisenoxiddurchwachungen in Kunststoffdiaphragmen lassen sich auf diese Weise jedoch nicht herauslösen.

Die DE 19 56 291 schlägt vor, Verstopfungen von Diaphragmen durch Spülen des Diaphragmas mit Hydroxypolycarbonsäuren, wie Zitronensäure, Gluconsäure etc., zu entfernen. Auch dieses Verfahren ist zwar geeignet, oberflächliche Ablagerungen aus Eisenoxiden teilweise zu entfernen, das Herauslösen von Eisenoxiddurchwachungen in Kunststoffdiaphragmen ist auf diese Weise jedoch nicht möglich.

In der sowjetischen Offenlegungsschrift SU 808561 wird ein Verfahren zum Waschen von Asbestdiaphragmen beschrieben, bei dem während des Elektrolysebetriebes Salzsäure in den Kathodenraum dosiert und der pH-Wert bis auf $pH = 7$ erniedrigt wird. Auch durch dieses Verfahren lassen sich zwar oberflächliche Ablagerungen und Verstopfungen von Asbestdiaphragmen beseitigen, Eisendurchwachungen können aber nicht befriedigend beseitigt werden. Das beschriebene Verfahren ist außerdem unwirtschaftlich, da größere Mengen des Wertproduktes Natronlauge neutralisiert und damit vernichtet werden. Die SU 964024 schlägt daher vor, eine saubere Natriumchloridlösung einzusetzen und die Natriumcarbonate vorher zu entfernen. Da die Durchwachungen in den Diaphragmen vor allem durch spezielle Eisensalze verursacht werden, die in der Sole in nur sehr geringen Mengen enthalten sind, wäre eine weitere Verringerung der Eisenkonzentration in der Sole mit erheblichem wirtschaftlichem Aufwand verbunden.

Um Kunststoffmembranen oder -diaphragmen zu regenerieren, wird in US-PS 5,133,843 vorgeschlagen, diese mit Königswasser zu reinigen. Durch dieses Verfahren können insbesondere edelmetallhaltige Ablagerungen abgelöst werden. Das Diaphragma kann durch dieses Verfahren zwar gereinigt werden, jedoch werden dabei sämtliche Eisenteile in der Elektrolysezelle, wie beispielsweise die Kathode, zerstört. Damit müßte das Diaphragma zur Reinigung ausgebaut und von der Kathode abgelöst werden. Eine Reinigung des Diaphragmas in der Chloralkalielektrolysezelle wäre damit nicht möglich.

Auch die japanische Patentanmeldung JP 60077985, in der ein Verfahren zur Reinigung von Elektrolysezellen des Diaphragmatyps, die insbesondere zur Herstellung von Wasserstoff aus Laugen Verwendung finden, mit Gemischen aus Säuren und Tensiden

beschrieben wird, ist nur zur Reinigung eines ausgebauten Asbestdiaphragmas einsetzbar, da auch hier die Korrosion der Eisen- und Titanteile nicht vermieden werden kann.

Die deutsche Offenlegungsschrift 15 67 962 beschreibt ein Verfahren zur Regenerierung eines Asbestdiaphragmas, bei dem zum Schutz der Eisenteile ein Korrosionshemmstoff verwendet wird. Auch nach diesem Verfahren lassen sich nur oberflächliche Ablagerungen ablösen, während Durchwachsungen des Diaphragmas nicht herausgelöst werden können. Da Asbest als Material unter stark sauren Bedingungen nicht beständig ist, sind auch die in der Offenlegungsschrift vorgeschlagenen Korrosionshemmstoffe zum Schutz der Kathode bei der Regenerierung eines Kunststoffdiaphragmas nicht ausreichend. Außerdem kann durch dieses Verfahren nicht die Titankorrosion verhindert werden.

In der US-PS 3,988,223 wird die Reinigung von Kunststoffdiaphragmen aus Nafion® oder Gore-Tex® mit Komplexbildnern wie EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid = Ethylendiamintetraessigsäure), oder ethylenediamine tetrapropionic acid (= Ethylendiamintetrapropionsäure) beschrieben. Bei den vorgeschlagenen Komplexbildnern handelt es sich um vergleichsweise teure Verbindungen. Die bei der Reinigung des Diaphragmas anfallende Spüllösung kann aufgrund der darin enthaltenen Komplexbildner nicht unbehandelt ins Abwasser gegeben werden, so daß zusätzliche Kosten für die aufwendige Entsorgung anfallen.

Aufgrund der Schwierigkeiten im Stande der Technik wird üblicherweise zur Regenerierung des Kunststoffdiaphragmas der Zelle dieses vollständig entfernt und durch ein neues ersetzt. Dieses Vorgehen ist kostenintensiv, da die Neuanschaffung der Zelle umfangreiche Arbeiten erforderlich macht und das dafür notwendige neue Diaphragmamaterial sehr teuer ist. Außerdem fallen Deponiekosten für das unbrauchbar gewordene Material an. Eine Reinigung des Kunststoffdiaphragmas muß die Eisenverunreinigungen vollständig entfernen, da sonst nach der Regenerierung ein Absinken der Wasserstoffkonzentration im Chlor nicht auf Dauer erreicht werden kann. Da es sich insbesondere bei den gealterten Eisenoxiden um sehr hartnäckig haftende und schwer aufzulösende Ablagerungen und Durchwachsungen handelt, ist der Einsatz von Mitteln notwendig, die andererseits zur Korrosion von Eisen- und Titanteilen in der Zelle führen können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen vorzusehen, bei denen Ablagerungen und/oder Durchwachsungen auf bzw. in dem Kunststoffdiaphragma wirtschaftlich entfernt werden können, insbesondere ohne daß Eisen- und/oder Titanteile signifikant korrodieren und ohne daß schwer zu entsorgende Rückstände entstehen. Diese Aufgabe wird gemäß vorliegender Erfindung durch die in den unabhängigen Patentansprüchen definierten Gegenstände

gelöst; vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

Insbesondere wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen gelöst, bei dem eine Mineralsäurelösung mit einem Korrosionsinhibitor versetzt wird, und die so erhaltene Mischung bei einer Temperatur von etwa 30 bis 110 °C, bevorzugt 40 bis 80 °C, insbesondere 50 bis 70 °C, etwa 0,1 bis 84 Stunden, bevorzugt 1 bis 72 Stunden, insbesondere 2 bis 24 Stunden, durch das Kunststoffdiaphragma geleitet wird. Durch dieses Verfahren wird einerseits eine Möglichkeit bereitgestellt, auch hartnäckige, schwer lösliche und durchgewachsene Eisenablagerungen zu entfernen, als auch andererseits die Regenerierung des Kunststoffdiaphragmas in situ durchführen zu können, ohne das Diaphragma ausbauen zu müssen, da ein genügender Schutz der Eisen- und Titanteile erreichbar ist. Im übrigen ist ein Ausbau der Diaphragmen bei der bevorzugten Zellkonstruktion nicht möglich, ohne die Diaphragmen zu zerstören. Bevorzugt werden die Kunststoffdiaphragmen daher in der Zelle regeneriert. Die Regenerierung in der Elektrolysezelle spart Zeit, Kosten und Arbeitsaufwand.

Bevorzugt wird ein Verfahren vorgesehen, bei dem die Mineralsäurelösung in einer Konzentration von 0,3 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, eingesetzt wird. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung einer Säure, die zumindest teilweise, vorzugsweise ausschließlich aus Salzsäure besteht, als Mineralsäure. Durch den Einsatz der Salzsäure wird vermieden, daß Fremdionen in die Zelle gelangen, die man anschließend durch langwieriges Spülen wieder entfernen müßte. Prinzipiell wäre für die Durchführung der Reinigung natürlich auch eine andere Mineralsäure, beispielsweise Schwefelsäure, geeignet.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren enthält die Mineralsäurelösung bis zu 250 g/l Natriumchlorid. Durch die Beigabe des Natriumchlorids wird die Reinigungswirkung dieser Mischung erhöht. So ist es z.B. bei Zusatz von NaCl möglich, die Konzentration der Salzsäure zu verringern (z.B. von 9% auf 2%), wobei die Lösung dann trotzdem noch eine ausreichende Reinigungswirkung besitzt.

In einem anderen bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung ist in der Mischung der Mineralsäurelösung mit dem Korrosionsinhibitor 0,005 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, Korrosionsinhibitor vorgesehen, wobei sich die Gewichtsprozentangaben auf die Mischung der Mineralsäurelösung mit dem Korrosionsinhibitor als 100 Gew.-% beziehen. Diese Dosierung des Korrosionsinhibitors führt zu einem Schutz der Eisenteile in der Elektrolysezelle.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung wird ein Korrosionsinhibitor verwendet, der mindestens ein Alkinol enthält. Bevorzugt kann auch ein Korrosionsinhibitor verwendet werden, der mindestens ein Alkinol enthält und vorzugsweise mit 1 bis 25 Gew.-% eines Amins und/oder 0,1 bis 3 Gew.-% eines Tensids versetzt ist, wobei sich die Gewichts-

prozentangaben auf den Korrosionsinhibitor als 100 Gew.-% beziehen. Diese Alkinole können beispielsweise Alkindiole, wie Butindiol, 3-Hexin-2,5-diol, 3,6-Dimethyl-4-octin-3,6-diol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol, oder aber auch Propargylalkohol oder Hexinol (3-Hexin-2-ol) oder Ethinylcyclohexanol sein. Diesen Alkinolen können Amine, wie beispielsweise Hexamethylentetramin, Ethylhexylamin, Diethylhexylamin oder andere primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, zugesetzt werden. Die Alkinole wirken dabei als Monomer für die Ausbildung eines korrosionsinhibierenden Überzuges auf den Eisenteilen, die geschützt werden sollen.

In einem bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung wird ein Tensid verwendet, das eine quartäre Ammoniumverbindung enthält. Organische Ammoniumverbindungen mit quartären Stickstoffatomen können beispielsweise quartäre Ammoniumverbindungen mit insbesondere langen Alkylketten, wie beispielsweise Distearylldimethylammoniumchlorid (DSDMA), Protectol KLC 80® oder Protectol KLC 50® (BASF) oder Pluradyne CI 1066® (BASF Corp.), umfassen. Besonders bevorzugte Mischungen aus Alkinolen mit Aminen und/oder quarternären Ammoniumverbindungen umfassen etwa 98% Butindiol und 2% Hexamethylentetramin oder beispielsweise etwa 97,8% Butindiol plus etwa 2% Hexamethylentetramin plus etwa 0,2% Protectol KLC 50®.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung enthält die Mineralsäurelösung etwa 500 bis 5000 ppm Kupfer- oder Eisensalze. Bevorzugt werden der Mischung aus der Mineralsäurelösung und dem Korrosionsinhibitor wasserlösliche Fe-III- oder Cu-II-Salze zugesetzt. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß der Mischung der Mineralsäurelösung mit dem Korrosionsinhibitor zusätzlich beispielsweise Eisenchlorid beigegeben wird, oder indem man die Mischung der Mineralsäurelösung mit dem Korrosionsinhibitor durch das Diaphragma im Kreis pumpt. Die dabei aus dem Diaphragma herausgelösten eisenhaltigen Ablagerungen liefern dabei Fe³⁺-Verbindungen, die dann als Korrosionsinhibitor bezüglich des Titans wirken, von dem insbesondere die Anoden größere Anteile in unbeschichteter Form aufweisen.

Ein weiteres vorteilhaftes Verfahren der vorliegenden Erfindung sieht vor, daß das Diaphragma zusätzlich mit Wasser und/oder einer Natriumchloridlösung gespült, insbesondere nachgespült wird. Bei dem eingesetzten Wasser handelt es sich bevorzugt um reines Wasser. Durch das Nachspülen des Diaphragmas werden Rückstände von Säure bzw. Salzsäure, Eisensalzen usw. herausgespült. Vorteilhafterweise wird für diese Spülung eine Natriumchloridlösung verwendet, da in diesem Fall beim anschließenden Einfüllen frischer Sole in die Zelle nicht die Gefahr der unkontrollierten Verdünnung durch Restwasser besteht. Außerdem wird die Zelle ohnehin mit frischer Sole gefüllt.

In einem zusätzlichen Verfahren der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt als Alkinole auch Alkinmonoole, insbesondere Propargylalkohol oder Ethinyl-

cyclohexanol, wobei ein Alkinol bevorzugt in einer Konzentration größer als 30 Gew.-%, typischerweise in einer Konzentration größer als 80 Gew.-% verwendet wird, verwendet. Die Gewichtsprozentangabe bezieht sich hierbei auf die gesamten verwendeten Alkinole als 100 Gew.-%. Diese Korrosionsinhibitoren sind wirksamer bezüglich der Verhinderung der Korrosion von Eisen. Sie können bevorzugt dort eingesetzt werden, wo Zellen verwendet werden, in denen Anoden vorgesehen sind, die vollständig mit einer Ruthenium-Titan-Oxidschicht beschichtet sind. Außerdem kann in diesem Fall auf den Zusatz von Eisensalzen verzichtet werden. Wirksame Korrosionsinhibitoren sind Mischungen, die Alkinmonoole, beispielsweise Propargylalkohol oder Ethinylcyclohexanol, als Hauptkomponente enthalten. Diese Korrosionsinhibitoren eignen sich besonders zum Einsatz in Mischungen, die keine gelösten Eisensalze aufweisen. Die Mischung aus Mineralsäurelösung mit dem Korrosionsinhibitor sollte in diesem Fall nur einmal verwendet werden. Eine bevorzugte Mischung zur Inhibierung der Eisenkorrosion umfaßt beispielsweise eine Mischung von etwa 2% Protectol KLC 80®, etwa 1% Ethinylcyclohexanol, etwa 8% Ethylhexylamin oder Diethylhexylamin, und etwa 89% Propargylalkohol. Eine weitere vorteilhafte Mischung umfaßt etwa 2% Pluradyne CI 1066® und etwa 98% Propargylalkohol.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren der vorliegenden Erfindung wird die Mischung durch eine Elektrolysezelle ohne vorhergehenden Ausbau von Diaphragma und Elektrode geleitet. Auf diese Weise ist es also möglich, das Diaphragma zu regenerieren, ohne dabei das Diaphragma ausbauen zu müssen. Eine solche In-situ-Reinigung des Diaphragmas spart Zeit, Kosten und Arbeitsaufwand. Ein aufwendiger Ausbau des Diaphragmas aus der Zelle und ein Ablösen des Diaphragmamaterials ist daher nicht mehr nötig.

Darüber hinaus kann ein vorteilhaftes Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen vorgesehen werden, wobei ein Verfahren wie oben beschrieben mehrfach hintereinander oder mindestens zwei Verfahren wie oben beschrieben hintereinander angewendet werden. Durch die Anwendung dieses Verfahrens hintereinander können so beispielsweise die Diaphragmen mit unterschiedlichen Mischungen von Mineralsäurelösungen mit verschiedenen Korrosionsinhibitoren bei unterschiedlichen Temperaturen für eine unterschiedlich lange Zeit aufeinanderfolgend angewandt werden, wobei die Vorteile der einzelnen Verfahrensparameter jeweils so kombiniert werden können, daß die für die vorliegende Verunreinigung optimale Kombination von einzelnen Verfahren und Verfahrensparametern vorgesehen wird. Die einzelnen Verfahren oder Verfahrensschritte können auch durch das Spülen des Diaphragmas mit einer Spüllösung, insbesondere mit reinem Wasser oder einer Natriumchloridlösung, voneinander getrennt werden.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele, in denen weitere bevorzugte Merkmale

und Merkmalskombinationen bzw. Ausführungsformen der Erfindung beschrieben sind, näher erläutert werden.

Beispiel 1

Eine Chloralkalizelle (z.B. eine monopolare Zelle der Fa. Diamond Shamrock), in deren Anodengas eine hohe Wasserstoffkonzentration (> 4 Vol.%) gemessen worden war, wurde abgeschaltet und die darin befindliche Lösung abgelassen. Anschließend wurde eine 8%ige Salzsäure, die 0,2 Gew.-% Korantin BH® (Korrosionsinhibitor der Fa. BASF AG auf der Basis von Butindiol und Hexamethylentetramin) enthält, auf 40 °C vorgewärmt und an der Anodenseite in die Zelle gepumpt. Nachdem die Zelle vollständig gefüllt war, wurde weiter Lösung zugepumpt, an der Kathodenseite abgenommen und in den Vorratsbehälter zurückgeführt. Dieser Vorgang wurde 24 Stunden fortgesetzt, wobei die Temperatur der Salzsäure bei 50 °C gehalten wurde.

In die Mischung der Salzsäure und des Korrosionsinhibitors eingetauchte Stücke von Titanelektroden zeigten keinen Gewichtsverlust. Ebenfalls eingetauchte Stücke von Eiskathoden wiesen nach 24 Stunden einen Gewichtsverlust von ca. 1% auf.

Nach Abschluß der Regenerierung wurde die Säure abgelassen und die Elektrolysezelle mit frischer Sole beschickt. Die Elektrolyse dieser Sole lieferte Chlor, welches weniger als 0,2 Vol.-% Wasserstoff enthielt.

Beispiel 2

Eine Zelle der Chloralkalielektrolyse wurde abgeschaltet und die darin befindliche Lösung abgelassen. Daraufhin wurde das Diaphragma 2 Stunden bei 70 °C mit einer wäßrigen Lösung von etwa 2%iger Salzsäure, etwa 250 g/l Natriumchlorid, etwa 0,5% Korantin BH und ungefähr 0,1% Fe³⁺-Ionen gespült. Daraufhin wurde das Diaphragma für etwa eine Stunde mit reinem Wasser nachgespült.

Die Gewichtsabnahme der Eisenkathode betrug zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-%, und die Titankorrosion betrug weniger als 0,02% Gewichtsabnahme. Die eisenhaltigen Einlagerungen wurden vollständig, d.h. zu über 98%, aus dem Diaphragma entfernt.

Beispiel 3

Aus einer abgeschalteten Chloralkalielektrolysezelle wurde die hierin befindliche Lösung abgelassen. Daraufhin wurde das Diaphragma mit einer wäßrigen Lösung, die etwa 8% Salzsäure, 0,5% Korantin BH® und etwa 0,1% Fe³⁺-Ionen enthielt, bei 70 °C etwa 2 Stunden lang gespült. In einem zweiten Schritt wurde das Diaphragma mit einer wäßrigen Lösung, die etwa 8% Salzsäure, etwa 0,5% Korantin BH® und etwa 0,1% Fe³⁺-Ionen enthielt, bei 50°C 24 Stunden lang gespült.

Anschließend wurde das Diaphragma für etwa eine Stunde mit reinem Wasser nachgespült.

Die Gewichtsabnahme der Eisenkathode betrug zwischen 1 und 2 Gew.-% und die Titankorrosion betrug weniger als 0,02% Gewichtsabnahme. Die eisenhaltigen Einlagerungen wurden vollständig, d.h. zu über 98%, aus dem Diaphragma entfernt.

Mit der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen bereitgestellt worden, das nicht nur in der Lage ist, Durchwachungen von Eisenablagerungen in Kunststoffdiaphragmen wirtschaftlich zu entfernen, ohne die Eisen- und/oder Titanteile zu korrodieren, sondern es auch vermeidet, daß schwer zu entsorgende Rückstände anfallen, die die Umwelt belasten könnten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen,
dadurch gekennzeichnet, daß eine Mineralsäurelösung mit einem Korrosionsinhibitor versetzt wird und die so erhaltene Mischung bei einer Temperatur von etwa 0 bis 100 °C, bevorzugt 40 bis 80 °C, insbesondere 50 bis 70 °C, etwa 0,1 bis 84 Stunden, bevorzugt 1 bis 72 Stunden, insbesondere 2 bis 24 Stunden, durch das Kunststoffdiaphragma geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralsäurelösung in einer Konzentration von 0,3 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-%, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Mineralsäure eine Säure, die zumindest teilweise, vorzugsweise ausschließlich aus Salzsäure besteht, verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralsäurelösung bis zur Sättigungskonzentration, bevorzugt bis zu 250 g/l, Natriumchlorid enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Mischung der Mineralsäurelösung mit dem Korrosionsinhibitor 0,005 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% Korrosionsinhibitor vorgesehen ist, wobei die Gewichtsprozentangaben sich auf die Mischung der Mineralsäurelösung mit dem Korrosionsinhibitor als 100 Gew.-% beziehen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Korrosionsinhibitor verwendet wird, der mindestens ein Alkinol enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Korrosionsinhibitor verwendet wird, der mindestens ein Alkinol, vorzugsweise ein Alkindiol, enthält und bevorzugt mit 1 bis 25 Gew.-% eines Amins und/oder 0,1 bis 3 Gew.-% eines Tensids versetzt ist, wobei sich die Gewichtsprozentangaben auf den Korrosionsinhibitor als 100 Gew.-% beziehen. 5
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Aminen um Amine aus der Gruppe Hexamethylentetramin, Ethylhexylamin oder Diethylhexylamin handelt. 10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Tensid ein quartäres Ammoniumsalz enthält. 15
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralsäurelösung etwa 500 bis 5.000 ppm Kupfer- und/oder Eisenverbindungen, insbesondere Kupfer-II- und/oder Eisen-III-salze enthält. 20
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma zusätzlich mit Wasser und/oder einer Natriumchloridlösung gespült, insbesondere nachgespült, wird. 25
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkinole auch Alkinmonoole, insbesondere Propargylalkohol oder Ethinylcyclohexanol, bevorzugt in einer Konzentration größer als 30 Gew.-% enthalten, wobei sich die Gewichtsprozentangabe auf die gesamten verwendeten Alkinole als 100 Gew.-% bezieht. 30 35
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung durch eine Elektrolysezelle ohne vorhergehenden Ausbau von Diaphragma und Elektrode geleitet wird. 40
14. Verfahren zur Regenerierung von Kunststoffdiaphragmen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche mehrfach hintereinander oder mindestens zwei Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche hintereinander angewendet werden. 45 50
15. Kunststoffdiaphragma, das durch eines der vorstehenden Verfahren erhalten wird. 55

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 8246

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	EP-A-0 694 632 (OXYTECH SYSTEMS INC.) 31.Januar 1996 * Spalte 5, Zeile 4 - Spalte 8, Zeile 12 * ---	1-3,6, 11-13,15	C25B15/00 C25B13/00
A	US-A-4 174 269 (W. W. CARLIN) 13.November 1979 * Spalte 2, Zeile 19 - Spalte 3, Zeile 54 *	1	
A	US-A-4 204 921 (W. E. BRITTON) 27.Mai 1980 * Spalte 6; Ansprüche 1-4 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6.August 1996	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.82 (POMC03)