

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 061 158 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.12.2000 Patentblatt 2000/51

(51) Int. Cl.⁷: **C25B 1/34**

(21) Anmeldenummer: **00111000.6**

(22) Anmeldetag: **30.05.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **12.06.1999 DE 19926887**

(71) Anmelder: **BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Gestermann, Fritz, Dr.
51377 Leverkusen (DE)**
• **Pinter, Hans-Dieter
42929 Wermelskirchen (DE)**
• **Ziegler, Helmut
51429 Bergisch-Gladbach (DE)**

(54) **Parallel Betrieb von Amalgamelektrolyseuren und Membranelektrolyseuren**

(57) Es wird ein Verfahren zur Elektrolyse Natriumchlorid-haltiger Sole mit einem parallelen Betrieb von Amalgamelektrolyseuren (5) und Membranelektrolyseuren (4) beschrieben, mit einem gemeinsamen Solekreislauf unter Verwendung einer gegen Quecksilber resistenten Sauerstoffverzehr Kathode im Membranelektrolyseur (4).

EP 1 061 158 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum parallelen Betrieb von Amalgamelektrolyseuren und Membranelektrolyseuren mit einem gemeinsamen Solekreislauf unter Verwendung einer gegen Quecksilber resistenten Sauerstoffverzehrkathode im Membranelektrolyseur.

[0002] Aus der Literatur ist die Sauerstoffverzehrkathode für den Einsatz in der NaCl-Elektrolyse grundsätzlich bekannt. Für ihren Betrieb z.B. in druckkompensierter Anordnung, wie in DE 19622744 C1 beschrieben, wird Sole in üblicher Membranzellenqualität eingesetzt. Zum Schutz der Kathodenaktivierung wird diese Sole quecksilberfrei gehalten.

[0003] Die Quecksilber-Verunreinigung der für die Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren bekannten NaCl-Sole beträgt typischerweise von etwa 10 mg/l bis 400 mg/l im Normalbetrieb bzw. als Spitzenwert nach Stillstand der Anlage.

[0004] Von gängigen Membranelektrolyseuren ist bekannt, dass Quecksilber, insbesondere in der oben genannten hohen Konzentration, relativ schnell zu einer Passivierung des Kathodencoatings (Kathodenmaterials) durch über die Membran aus dem Anodenraum einwandernde Quecksilber-Ionen führt. Dies zieht einen irreversiblen Spannungsanstieg zum Betrieb des Elektrolyseurs nach sich und erfordert einen höheren Energieeinsatz. Ein Parallelbetrieb von klassischen Amalgamelektrolyseuren und Membranelektrolyseuren mit einem gemeinsamen Solekreislauf verbietet sich deshalb, sieht man von der Alternative ab, eine aufwendige Quecksilber-Abtrennung (Fällung) aus der für die Membranelektrolyseure bestimmten Sole vorzunehmen oder aber einen separaten, quecksilberfreien Solekreislauf aufzubauen. Beide Varianten sind mit hohem Aufwand verbunden.

[0005] Versuche, quecksilberresistente Kathodenaktivierungen zu entwickeln, haben nicht den erhofften Erfolg gebracht, so dass zur vollen Nutzung der Energieeinsparung auch weiterhin von einer quecksilberfreien Sole ausgegangen werden muss. Dies wird üblicherweise über getrennte Solekreisläufe oder eine Quecksilberfällung mit Na₂S durchgeführt. Beide Wege sind aufwendige Verfahren.

[0006] Ein weiterer Aspekt spielt bei schrittweiser Umrüstung von der Amalgamelektrolyse auf Membranverfahren eine wichtige Rolle: wenn die energetisch ungünstigere, quecksilberresistente Kathodenaktivierung während des Parallelbetriebs von Amalgam- und Membranverfahren zum Einsatz kommen sollte, mit dem Ziel, nach vollständiger Umrüstung auf die optimale, aber gegen Quecksilber empfindliche Kathodenaktivierung umzustellen, muss der gesamte Sole- und Laugekreislauf erst vollständig quecksilberfrei gemacht werden, was enorme Probleme bereitet, zumal im Laugekreislauf das Quecksilber teilweise in metallischer Form vorliegen kann.

[0007] Es stellt sich deshalb ausgehend von dem bekannten Stand der Technik die Aufgabe, ein Elektrolyseverfahren bereitzustellen, bei dem eine Amalgamelektrolyse und eine Membranelektrolyse, bevorzugt unter Verwendung einer Sauerstoffverzehrkathode, parallel mit gleichem Solekreislauf betrieben werden können. Das Verfahren soll die Vorteile bekannter Verfahren mit Sauerstoffverzehrkathoden aufweisen.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den Einsatz von Sauerstoffverzehrkathoden in einem Membranelektrolyseverfahren gelöst, die gegen Einwirkungen von Quecksilber resistent sind. Die Aufgabe wird darüber hinaus durch den Einsatz eines Ca/Mg-Ionenaustauschers gelöst, der den Ca/Mg-Gehalt auch bei quecksilberhaltiger Sole auf < 20 ppb senkt, was notwendig ist, um die volle Lebensdauer der Membranen zu gewährleisten.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Elektrolyse Natriumchlorid-haltiger Sole mit einem parallelen Betrieb von Amalgamelektrolyseuren und Membranelektrolyseuren mit einem gemeinsamen Solekreislauf, mit den Schritten:

Zuführen der Sole von einer Salzlösestation zu einer Fäll- und Filterstation und grobes Abtrennen von Sulfat-, Calcium- und Magnesiumionen aus der Sole in der Fäll- und Filterstation,

Aufteilen der Sole in einen Hauptstrom und einen Teilstrom, Elektrolysieren des Hauptstroms der Sole in einem Amalgamelektrolyseur,

Vorbehandeln des Teilstroms der Sole durch Entfernen von freiem Chlor in einer Entchlörungsstation, Ausfällen von insbesondere Al-, Fe- und Mg-Ionen in einer Hydroxidfällungsstation und ggf. Abtrennen von Calcium- und Magnesiumionen aus der Sole,

anschließend Elektrolysieren des Teilstroms der Sole in einem Membranelektrolyseur und

Zusammenführen der Anolytströme des Membranelektrolyseurs und des Amalgamelektrolyseurs in einen gemeinsamen Anolytstrom, wobei ein Membranelektrolyseur mit einer quecksilberresistenten Sauerstoffverzehrkathode verwendet wird.

[0010] Die Sauerstoffverzehrkathode hat vorzugsweise folgenden Aufbau:

Der metallische Träger zur Verteilung der Elektronen besteht aus Gewebe aus Silberdraht oder versilbertem Nickeldraht oder einer anderen laugefesten Legierung, z.B. Inconel, die zur Vermeidung von schlecht leitenden Oxid- oder Hydroxidschichten ebenfalls versilbert oder anders veredelt sein sollten. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung eines tiefstrukturierten Trägers wie

z.B. Filz aus feinen Fasern des oben genannten Gewebematerials. Die Katalysatormatrix besteht aus dem bekannten Gemisch aus Teflon zur Einstellung der Hydrophobie und der Porosität für die Gasdiffusion, einem elektrisch leitfähigen Träger, z.B. Vulkanruß oder Acetylenruß, und dem darin fein verteilten Katalysatormaterial selbst, das in Form von katalytisch aktiven Silberpartikeln untergemischt ist. Die Katalysatormatrix ist mit dem Träger versintert oder verpresst. Alternativ kann auch auf die Kohlenstoffanteile (Ruß) verzichtet werden, wenn die Katalysatordichte und/oder der leitfähig gemachte hydrophobe Träger so eingestellt sind, dass die überwiegende Menge der Katalysatorpartikel auch elektrisch kontaktiert werden.

[0011] Als Alternative kann der Kohlenstoffruß in der Sauerstoffverzehrkathode weggelassen werden, sodass die Elektrodenmatrix nur aus Teflon und Silber besteht, wobei das Silber neben der Katalysatorfunktion auch die der Elektronenleitung übernimmt und entsprechend eine so hohe Ag-Beladung notwendig ist, dass die Teilchen sich berühren und leitfähige Brücken untereinander bilden. Als Träger kann hier sowohl das Drahtgewebe, ein feines Streckmetall, wie aus der Batterietechnik bekannt, als auch ein Filz aus Silber, versilbertem Nickel oder versilbertem laugefestem Material, z.B. Inconel-Stahl, dienen. Wesentlich ist, dass sich der Silberkatalysator stabil gegenüber Quecksilber verhält.

[0012] Weitere bevorzugte Voraussetzungen für einen Parallelbetrieb von Amalgam- und Membranelektrolysen mit Sauerstoffverzehrkathoden sind die Einhaltung des Sulfatgehaltes bei <5 g/l, der durch entsprechende Fahrweise, z.B. kontinuierliches oder diskontinuierliches Ausschleusen des Sulfates mittels Fällung oder auch Teilstromfällung, beispielsweise unter Zufügung von CaCO_3 , BaCl_2 oder BaCO_3 , oder aber auch insbesondere bei sehr sulfatarmen Salzen durch Ausschleusen eines Teilstroms der abgereicherten Sole eingestellt werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist die Nanofiltration der Sole oder eines Teilstroms der Sole mittels ionenselektiver Membranen im Zulauf vor dem Membranelektrolyseur, oder aber ein anderes Trennverfahren, z.B. mittels Ionenaustauschern. Wichtig ist, dass nur der Teilstrom zum Membranelektrolyseur auf die genannte Sulfat-Ionenkonzentration eingestellt werden muss, mit dem Nebeneffekt, dass auch der Hauptstrom sich im Kreislauf allmählich auf einen niedrigeren Gehalt einstellt.

[0013] Der SiO_2 -Gehalt in der NaCl-Sole kann durch Vermeidung freier Betonflächen im Salzvorrat (Solebunker) leicht bei < 5 ppm gehalten werden.

[0014] Mit der Erfindung ergeben sich unter anderem die folgenden Vorteile:

Der Silber-Katalysator in der vorliegenden Matrix aus Ruß und Teflon der vorzugsweise verwendeten

Sauerstoffverzehrkathode ist offenkundig völlig unempfindlich gegenüber Quecksilber.

[0015] Die Menge des durch die Membran aus dem Anodenraum in den Kathodenraum einwandernden Quecksilbers ist unter Umständen beträchtlich und kann an makroskopischen Amalgam-Ablagerungen am Zellenboden erkannt werden. Eine Störung der Sauerstoffverzehrkathode wird dabei nicht beobachtet.

[0016] Quecksilber-Spitzenbelastungen mit einer Konzentration von bis zu 400 mg Hg/l in der Sole werden von der hinter der Membran in der Natronlauge betriebenen Sauerstoffverzehrkathode problemlos überstanden.

[0017] Die übliche Konzentration von 150 - 200 mg/l Quecksilber bei normalen Spitzen sowie <10 mg/l Quecksilber im Normalbetrieb ist für den Betrieb der Sauerstoffverzehrkathode kein Hindernis.

[0018] Versuche haben ergeben, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Betriebsspannungen für die Elektrolysezelle angewendet werden können, die unter denen eines quecksilberfreien Betriebs liegen. Die Differenz beträgt typischerweise 30 bis 80 mV. Die Erniedrigung der Betriebsspannung bleibt unerwarteterweise über einen langen Betriebszeitraum (1 Jahr) stabil.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren mit Sauerstoffverzehrkathode ermöglicht den parallelen Betrieb von klassischen Amalgamelektrolyseuren und Membranelektrolyseuren mit einem gemeinsamen Solekreislauf ohne weitere zusätzliche Aufbereitung der Sole.

[0020] Der Parallelbetrieb von Amalgamelektrolyseuren und Membranelektrolyseuren mit einem gemeinsamen Solekreislauf spielt bei der Umstellung von der Amalgamelektrolyse auf die Membranelektrolyse eine besondere Rolle.

[0021] Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Figur 1 beispielhaft näher erläutert.

Figur 1 zeigt das Schema eines Parallelbetriebs einer Membranelektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathoden und einer Amalgamelektrolyse.

Beispiele

Beispiel 1

Gesamtverfahren:

[0022] Die in der Salzlösestation 1 auf eine Betriebskonzentration von 300 bis 320 g/l aufgestärkte Sole 9 aus NaCl 12 durchläuft die gemeinsame Fäll- und Filterstation 2, in der je nach Salzherkunft Sulfat, Calcium, Magnesium abgetrennt werden unter Belastung einer für Amalgamelektrolysen zulässigen Restverunreinigung:

Fe ~ 0,12 mg/l
 Al ~ 0,25 mg/l
 Ca ~ 4,5 mg/l
 Mg ~ 0,15 mg/l
 SO₄²⁻ ~ 7-10 g/l

[0023] Die Fällung erfolgt im Nebenstrom mit 100 mg/l NaOH und 200 mg/l Na₂CO₃. Dabei fallen Ca, Mg, Fe sowie nur zu einem Teil Si und Al aus, die zusammen abgefiltert werden. Der Sulfatpegel kann lediglich über die als Dünnsale auszuschleusenden Wassermengen aus diversen Spül- und Prozessvorgängen auf einem Pegel von 10 bis 15 g/l gehalten werden. Dieser hohe Pegel ist für die Amalgamanlage unbedenklich.

[0024] Die Sole 9 wird im Hauptstrom 10 in die vorhandene Amalgamelektrolyse 5 eingespeist. Im Teilstrom 11 zur Membranelektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathode 4 wird zunächst in der Entchlorungsstation 7 das freie Chlor vernichtet und anschließend in einer Hydroxidfällungsstation 6 insbesondere der Gehalt an Al, Fe und Mg auf das für Membranzellen notwendige Maß abgesenkt. Im Ca/Mg-Ionenaustauscher 3 schließlich wird die immer notwendige abschließende Feinreinigung der Sole durch Abtrennung der störenden Ca-/Mg-Verunreinigungen durchgeführt. Es werden eingestellt:

Al <100 ppb
 Fe <200 ppb
 Ca + Mg <20 ppb

[0025] Nach Verlassen der Membranelektrolyse 4 mit Sauerstoffverzehrkathode vereinigt sich dieser Anolytstrom 13 mit dem Anolytstrom der Amalgamelektrolyseanlage 5. Der gemeinsame Anolytstrom 14 wird in der Salzlösestation 1 wieder mit Salz 12 aufkonzentriert.

[0026] Kann der Sulfatgehalt über eine moderate Ausschleusung von Sole gesteuert werden, bietet sich diese im Bereich niedrigster Salzkonzentration im Gesamtsystem am Auslass 8 hinter der Elektrolysezelle 4 an. In günstigen Fällen besonders guter Salzqualität kann dieser Auslass 8 auch den Pegel der ansonsten in der Hydroxidfällung 6 auszufällenden Ionen unter der Toleranzgrenze für die Membranelektrolyse halten.

[0027] Betrieb einer Hg-resistenten Elektrode:

Es wurde eine für das Gesamtverfahren geeignete Elektrode unter Laborbedingungen getestet.

[0028] Eine Membranelektrolysezelle 4 mit einer Sauerstoffverzehrkathode von 100 cm² Fläche aus Ruß, Teflon und Silberkatalysator auf versilbertem Nickelgewebe der Fa. NeNora (Typ ESNS) wurde mit quecksilberhaltiger NaCl-Sole betrieben. Die Quecksilber-Verunreinigung der NaCl-Sole schwankte zwischen einem Gehalt von 10 mg/l und 400 mg/l und simulierte einen Quecksilber-Pegel, wie er aus einer Amalgam-

elektrolyseanlage 5 bei typischem Normalbetrieb oder nach Stillstand der Anlage 5 als Spitzenwert auftritt.

[0029] Die Elektrolysezelle 4 zeigte überraschenderweise eine vollständige Quecksilber-Toleranz der Sauerstoffverzehrkathode über einen Betriebszeitraum von wenigstens 360 Tagen.

[0030] Die Betriebsspannung der Elektrolysezelle 4 lag unter Normbedingungen (Stromdichte: 3kA/m²; Betriebstemperatur: 85°C; Solekonzentration: 210 g/l; NaOH-Konzentration: 32 Gew.-%) zwischen 1,92 und 1,97 Volt. Elektrolysezellen mit Sauerstoffverzehrkathode zeigten im quecksilberfreien Betrieb durchweg eine um 30 bis 80 mV höhere Betriebsspannung.

[0031] Nach einer betriebsbedingten zwischenzeitlichen Abschaltung der Elektrolysezelle 4, bei der ursprünglich nicht mit einem Wiederbetrieb der Sauerstoffverzehrkathode gerechnet worden war, da sich Verstopfungen durch Amalgam in den kleinen (2 mm) Auslaufkanälen der Zelle gebildet hatten, konnte die Sauerstoffverzehrkathode der Elektrolysezelle 4 dennoch wieder in Betrieb genommen werden. Nach der Reinigung der Sauerstoffverzehrkathode wurde die Elektrolysezelle 4 mit derselben Kathode versuchsweise gestartet. Überraschenderweise arbeitete die Kathode erneut mit derselben niedrigen Betriebsspannung (1,92V) wie vor der Verstopfung des Auslaufs, bei der u.a. auch Natronlauge durch die Sauerstoffverzehrkathode in den Gasraum der Zelle 4 gedrückt worden war. Die Zelle 4 konnte nach der Störung noch über wenigstens 130 Tage problemlos weiterbetrieben werden.

[0032] Das Beispiel zeigt, dass unter Verwendung der beschriebenen Elektrode das Gesamtverfahren problemlos ermöglicht wird, ohne dass man Störungen durch den Quecksilbergehalt der Sole 9, 11 erwarten muss.

Beispiel 2

[0033] Eine typische Amalgamzellensole 9 mit einem Hg-Gehalt zwischen 7 und 14 mg/l und einer Ca-Beladung von 7 mg/l wurde mit einem Soledurchsatz von 1 bzw. 2 l/h durch einen Ca/Mg-Ionenaustauscher 3 des Typs TP 208 der Bayer AG geleitet. Das Bettvolumen betrug 100 cm³ bei einem Säulendurchmesser von 3,1 cm. Die Betriebstemperatur betrug 65°C, der pH-Wert der Sole lag bei 9,5.

[0034] Der Effekt der Ca-Abtrennung unter Hg-Belastung wurde in zwei Testläufen untersucht: Bei einem Durchsatz von 2 l/h, d.h. 20 Bettvolumina pro Stunde, konnte der Ca/Mg-Pegel über eine Durchflussmenge von insgesamt 800 Bettvolumina unterhalb der spezifizierten Grenze von 20 ppb gehalten werden. Danach wurde der Ionenaustauscher gemäß Anwendungsvorschrift regeneriert. Insgesamt wurden 15 Belade- und Regenerierzyklen gefahren. Es zeigte sich, dass die aus quecksilberfreiem Betrieb bekannte Beladepazität von 7 bis 9 g/l Ca + Mg pro Liter Ionenaustau-

scher zu 60 % im stabilen Dauerbetrieb erreicht werden konnte.

[0035] Bei Halbierung des Soledurchsatzes auf 1 l/h, d.h. 10 Bettvolumina pro Stunde, konnte die volle Beladekapazität von 7 bis 9 g/l Ca + Mg pro Liter Ionenaustauscher erzielt werden, so dass erst nach 1200 Bettvolumina Soledurchfluss der Ca/Mg-Grenzwert überschritten wurde und der Ionenaustauscher regeneriert werden musste. Dieser Zustand war über drei weitere Beladezyklen mit derselben Ionenaustauscherfüllung stabil.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Elektrolyse Natriumchlorid-haltiger Sole mit einem parallelen Betrieb von Amalgam-elektrolyseuren 5 und Membranelektrolyseuren 4 mit Sauerstoffverzehrkathode mit einem gemeinsamen Solekreislauf, mit den Schritten:
 - Zuführen der Sole 9 von einer Salzlösestation 1 zu einer Fäll- und Filterstation 2 und grobes Abtrennen von Sulfat-, Calcium- und Magnesiumionen aus der Sole 9 in der Fäll- und Filterstation 2,
 - Aufteilen der Sole in einen Hauptstrom 10 und einen Teilstrom 11, Elektrolysieren des Hauptstroms 10 der Sole in einem Amalgam-elektrolyseur 5,
 - Vorbehandeln des Teilstroms 11 der Sole durch Entfernen von freiem Chlor in einer Entchlorungsstation 7, Ausfällen von insbesondere Al-, Fe- und Mg-Ionen in einer Hydroxidfällungsstation 6 und ggf. Abtrennen von Calcium- und Magnesiumionen aus der Sole 11 in der Station 3, insbesondere einem Ionenaustauscher,
 - anschließend Elektrolysieren des Teilstroms 11 der Sole in einem Membranelektrolyseur 4 und
 - Zusammenführen der Anolytströme des Membranelektrolyseurs 4 und des Amalgam-elektrolyseurs 5 in einen gemeinsamen Anolytstrom 14, wobei ein Membranelektrolyseur 4 mit einer quecksilberresistenten Sauerstoffverzehrkathode verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Sauerstoffverzehrkathode bestehend wenigstens aus einem elektrisch leitenden metallischen, laugefesten Träger, bevorzugt einem Gewebe, Streckmetall oder Filz aus Silberdraht oder versilbertem Nickel- oder Inconel-Draht und einer mit dem Träger versinterten oder verpressten Katalysatormatrix aus Teflon, elektrisch leitfähigem

Matrixmaterial, bevorzugt Ruß, und Katalysatormaterial, bevorzugt katalytisch aktiven Silberpartikeln oder anderen quecksilberverträglichen Katalysatorpartikeln, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Sulfationen in der Fäll- und Filterstation 2, insbesondere durch Fällung mit CaCO_3 , BaCl_2 oder BaCO_3 oder durch Nanofiltration auf <5 g/l eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Elektrolysieren des Teilstroms 11 der Sole im Membranelektrolyseur 4 Calcium- und Magnesiumionen aus der Sole 11 in einem Ca/Mg-Ionenaustauscher 3 bis zu einem Gehalt von <20 ppb abgetrennt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Ca/Mg-Ionenaustauscher 3 ein quecksilberresistenter Ionenaustauscher ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der gemeinsame Anolytstrom 14 von Amalgam-elektrolyseur 5 und Membranelektrolyseur 4 in die Salzlösestation 1 zurückgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO_2 -Gehalt der Sole vor der Elektrolyse auf <5 ppm gehalten wird.

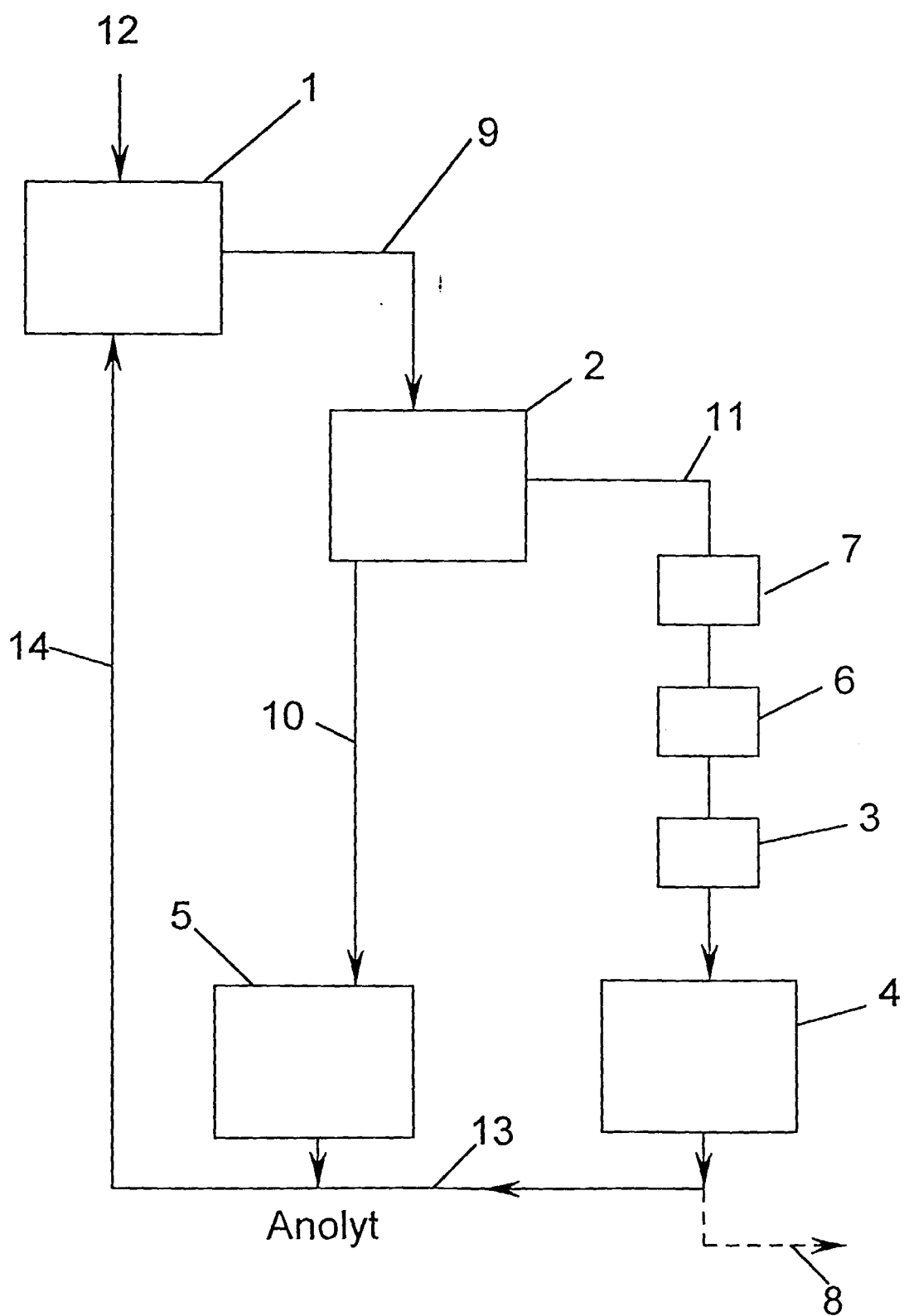


Fig. 1