



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 167 579 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
27.09.2006 Patentblatt 2006/39

(51) Int Cl.:
C25B 1/46^(2006.01) C02F 1/76^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **01114430.0**

(22) Anmeldetag: **15.06.2001**

(54) **Chloralkalielektrolyse-Verfahren in Membranzellen unter Elektrolyse von ungereinigtem Siedesalz**

Chlor-alkali electrolytic process in membrane cells using non-purified salt

Procédé d'électrolyse chlore-alcali dans des cellules à membrane utilisant un sel non-purifié

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **24.06.2000 DE 10031018**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.2002 Patentblatt 2002/01

(73) Patentinhaber: **Siemens AG
80333 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Jörissen, Jakob, Dr.-Ing.
44227 Dortmund (DE)**
• **Schnitzler, Simon, Dipl.-Ing.(FH)
89359 Grosskötz (DE)**

• **Stemick, Ulrich, Dipl.-Ing.
89522 Heidenheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**DE-U- 29 718 331 US-A- 4 230 544
US-A- 4 528 077**

• **JOERISSEN J ET AL: "THE BEHAVIOUR OF ION
EXCHANGE MEMBRANES IN ELECTROLYSIS
AND ELECTRODIALYSIS OF SODIUM
SULPHATE" JOURNAL OF APPLIED
ELECTROCHEMISTRY, CHAPMAN AND HALL.
LONDON, GB, Bd. 21, Nr. 10, 1. Oktober 1991
(1991-10-01), Seiten 869-876, XP000371841 ISSN:
0021-891X**

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 1 167 579 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Chloralkalielektrolyse-Verfahren unter Einsatz einer Membranzelle, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, dass

- einer Elektrolysezelle, die durch Unterteilung mit einer Membran einen Anodenraum mit einer Anode und einen Kathodenraum mit einer Kathode aufweist, kathodenraumseitig Wasser und anodenraumseitig eine gesättigte Sole, das heißt NaCl-Lösung zugeführt wird,
- durch Elektrolyse kathodenraumseitig ein Gemisch von wässriger Natronlauge und Wasserstoffgas hergestellt und anodenraumseitig unter Bildung einer Magersole Chlorgas hergestellt wird, wobei sich die Membran im sauren Zustand befindet,
- am kathodenraumseitigen Auslass der Elektrolysezelle das Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffgas entnommen wird und am anodenraumseitigen Auslass der Elektrolysezelle Chlorgas und Sauerstoffe entnommen werden und eine anodenseitige Zufuhr an gesättigter Sole lediglich in dem Umfang erfolgt, dass der Verbrauch an Anolyt ausgeglichen wird.

[0002] Desinfektionsmittel auf der Basis von Chlor für Trinkwasser und Schwimmbäder sind wegen ihrer Langzeitwirkung insbesondere für die Desinfektion von Schwimmbeckenwasser unverzichtbar. Die Anwendung sowie vor allem der Transport und die Lagerung von elementarem Chlor sind jedoch mit Sicherheitsrisiken verbunden. Sein Einsatz kann im Wasser zur unerwünschten Bildung toxischer chlorierter Verbindungen aus organischen Verunreinigungen führen. Außerdem hat Chlor eine Absenkung des pH-Wertes durch die als Koppelprodukt entstehende Salzsäure zur Folge.

[0003] Als Alternative zum Einsatz von elementarem Chlor bietet sich die Verwendung von Natriumhypochlorit-Lösungen an. Der Einsatz von Natriumhypochlorit-Lösungen hat die folgenden Vorteile: Der Transport und die Handhabung von Natriumhypochlorit sind weniger gefährlich als bei Chlorgas, Havariefälle sind leichter beherrschbar. Außerdem lassen sich Natriumhypochlorit-Lösungen sehr einfach dosieren und die aus dem Natriumhypochlorit im Wasser bei neutralem pH-Wert gebildete hypochlorige Säure wirkt als starkes Oxidationsmittel, ist aber nicht chlorierend.

[0004] Die Verwendung handelsüblicher Chlorbleichlaugen, das heißt der Natriumhypochlorit-Lösungen ist jedoch mit den folgenden Nachteilen verbunden:

[0005] Die fertig zu beziehenden, hochkonzentrierten Chlorbleichlaugen sind nur über eine gewisse Zeit stabil, das heißt, sie zerfallen im Laufe der Zeit, erreichen ihre Desinfektionswirkung nicht mehr und führen unerwünschte Nebenprodukte mit sich.

[0006] Die Kosten für die handelsübliche Bleichlauge sind in Europa im Vergleich zur äquivalenten Menge

Chlorgas bzw. im Vergleich zu vor Ort mittels Elektrolyse hergestellter Lösung sehr hoch.

[0007] Aus den genannten Gründen bietet es sich an, mit Hilfe einer geeigneten Elektrolyse-Anlage die Natriumhypochlorit-Lösung direkt vor Ort herzustellen. Dies erfolgt üblicherweise mittels der Chloralkalielektrolyse, auch Chlorelektrolyse genannt.

[0008] Das Prinzip der Chlorelektrolyse ist seit vielen Jahren bekannt. Es wird in der industriellen Chlorherstellung im großen Maßstab seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt.

[0009] In der Desinfektionstechnik für die Wasseraufbereitung existieren zur Zeit Anlagen auf der Grundlage von Membranzellen sowie Anlagen auf der Grundlage von Durchlaufzellen, wie in der Fig. 1 gezeigt ist.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft Anlagen auf der Grundlage von Membranzellen auf Solebasis.

[0011] Übliche Membranzellen-Elektrolyseverfahren arbeiten, wie nachfolgend erläutert:

- Die Membran teilt die Elektrolysezelle in einen Anoden- und Kathodenraum;
- der Anodenraum ist der Raum zwischen Anode (positiver Elektrode) und Membran, bei gelochten Anoden zusätzlich der Raum hinter der Anode;
- der Kathodenraum ist der Raum zwischen Kathode (negativer Elektrode) und Membran, bei gelochten Kathoden zusätzlich der Raum hinter der Kathode;
- zwischen Anode und Kathode liegt eine elektrische Gleichspannung an;
- in den Anodenraum wird die Salzsole zudosiert. Die Salzsole enthält hauptsächlich gelöste (hydratisierte) Chlorid- und Natrium-Ionen;
- in den Kathodenraum wird Wasser zudosiert;
- an der Anode wird aus den Chlorid-Ionen Chlorgas produziert;
- Kationenaustauscher-Membranen sind im Idealfall nur für gelöste (hydratisierte) Kationen durchlässig;
- die Natrium-Ionen in der Salzsole können die Membran passieren und gelangen in den Kathodenraum;
- an der Kathode werden aus dem zudosierten Wasser Wasserstoffgas und Hydroxid-Ionen gebildet;
- aus den Natrium- und Hydroxid-Ionen entsteht Natronlauge;
- auf Grund der an den Elektroden ablaufenden Reaktionen und dem damit verbundenen Ionentrans-

port durch die Membran fließt zwischen Anode und Kathode der Zellstrom;

- als Maß für die Wirksamkeit der Membran wird die Stromausbeute angegeben. Sie gibt den Anteil des Zellstroms an, der für die Bildung der gewünschten Produkte (Chlor und Natronlauge) verwendet wird;
- die in den Anodenraum zudosierte Sole reagiert nur zu einem Teil ab. Die Sole verlässt den Anodenraum mit reduziertem Salzgehalt (Magersole). In der Zelle löst sich ein Teil des produzierten Chlors in der Magersole. Die Magersole wird nach Durchlaufen des Entgasungsbehälters wieder in einem Salzlösebehälter aufgesättigt und im Kreislauf gefahren, so dass kein Salz verloren geht.
- durch den Einsatz von Kationenaustauscher-Membranen, lässt sich salzfreie Natronlauge (Kathoden-seite) und Chlorgas erzeugen, das von der Mager-sole abgetrennt wird.

[0012] Bei industriellen Großanlagen ist das Membran-Verfahren für die ChloralkaliElektrolyse seit etwa zwanzig Jahren Stand der Technik in der chemischen Industrie. In großchemischen Anlagen wird zur Minimierung der Prozesskosten mit einem sehr großen Aufwand alles getan, um den Energiebedarf der Anlage zu minimieren. Die Hauptrolle kommt dabei der Reinigung der Sole zu, die bis in den Spurenbereich frei von Störstoffen und Chlor sein muss.

[0013] Dies wurde möglich durch Entwicklung von chemisch ausreichend stabilen Kationenaustauscher-Membranen auf der Basis perfluorierter Polymere (z.B. Nafion® , DuPont). Außerdem wird zur Senkung des Energieaufwandes die Sole - neben der sowieso üblichen Fällung - mit Hilfe spezieller Ionenaustauscher gereinigt, damit die Membran nicht durch Ablagerungen von Calcium- und Magnesiumverbindungen zerstört wird. Die Konzentrationen der Störstoffe wird mit dieser Technik auf Werte unterhalb von 50 ppb abgesenkt. Zum Vergleich: Handelsübliches Siedesalz weist typische Calcium-Konzentrationen von ca. 0,14% auf.

[0014] Da die erwähnten Membranen nicht vollständig selektiv sind, sondern zu einem Anteil von ca. 4 - 10% des elektrischen Stroms auch Hydroxid-Ionen aus dem Kathodenraum in den Anodenraum gelangen lassen, enthält die aus der Zelle ablaufende Sole neben Chlor auch Hypochlorit. Beide Stoffe müssen aus den folgenden Gründen entfernt werden:

- Austreten von Chlorgas;
- das in der Sole enthaltene Chlor kann im Solekreislauf - insbesondere bei der Wiederaufsättigung mit Salz - aus der Sole ausgasen und führt zu Umweltbelastungen und Korrosionsschäden;

- Schädigung der Ionenaustauscher für die Solereini-gung;
- gelöstes Chlor und Hypochlorit in der Sole zerstören die Ionenaustauscher;
- Bildung von Chlorat;
- aus dem Hypochlorit in der Magersole kann durch verschiedene Reaktionen Chlorat entstehen, das sich im Kreislauf anreichert und zu Störungen führt.

[0015] Zur Entfernung von Chlorat und Hypochlorit durch Reaktion zu Chlor wird Salzsäure zugefügt. Um das Chlor vollständig aus der Sole zu entfernen, wird die Entchlorung im allgemeinen durch Vakuum-Entgasung durchgeführt. Eventuell noch enthaltenes Restchlor wird durch Natriumsulfit chemisch reduziert.

[0016] Neben den vorstehend diskutierten Großanlagen sind auf dem Markt auch sog. Kleinanlagen erhältlich, die nach dem folgenden, in Fig. 2 erläuterten Grundprinzip arbeiten. Das Grundprinzip dieser Anlagen ist das gleiche wie das der großchemischen Anlagen. Allerdings wurden aus Kostengründen einige Vereinfachungen durchgeführt:

- Die Sole wird aus Siedesalz und enthärtetem Wasser bereitet.
- Es wird keinerlei Reinigung der Sole durchgeführt.
- Die Magersole wird nicht vollständig entchlort. Dar-aus ergibt sich ein normaler Restchlorgehalt der Ma-gersole von 5 bis 8 g/l.
- Um ein Ausgasen des Chlors zu verhindern, wird zusätzlich ein Teil der entstehenden Natronlauge in die Magersole dosiert.

[0017] Aus diesen Vereinfachungen ergeben sich in der Praxis die folgenden Probleme:

- Die in der Anlage verwendete Sole weist sehr hohe Konzentrationen von Störstoffen auf.
- Da keine Ausschleusung aus dem Solekreislauf vor-gesehen ist, steigt die Konzentration der Störstoffe stetig an. Dabei bilden sich jedoch in der Membran am Übergang vom sauren Medium des Anoden-raums zum alkalischen Medium des Kathodenraums häufig Ausfällungen, vor allem von Calcium- und Ma-gnesiumsalzen, die anfangs zu einem starken An-stieg der Zellspannung und schließlich zu einer irre-versiblen Schädigung der Membran führen. Dies ge-schieht häufig schon nach relativ kurzen Laufzeiten.
- Durch den hohen Chlorgehalt der Sole kommt es zur verstärkten Bildung von Chlorat.

- Durch die Zugabe von Natronlauge in die nicht vollständig entchlorte Magersole wird die Entwicklung von Chlorat unterstützt.
- Durch Nebenreaktionen, die durch die Zugabe der Natronlauge verstärkt werden, kann es zu massivem Austritt von Chlorgas aus dem Salzlösebehälter kommen.
- Da ein Teil der erzeugten Natronlauge der Magersole zudosiert wird, fehlt dieser in der erzeugten Natriumhypochlorit-Lösung, und sie weist nicht zu Hypochlorit umgesetztes Chlor auf. Dies beeinträchtigt die Stabilität des Produktes und kann zu einem Austritt von Chlorgas aus dem Produkt führen.

[0018] Es ist aufgrund des anlagentechnischen Aufwands und des Preises nicht möglich, die genannten Probleme der Kleinanlagen mit den Mitteln des großchemischen Verfahrens zu lösen.

[0019] US-A 4,230,544 beschreibt eine Vorrichtung und ein entsprechendes Chloralkalielektrolyse-Verfahren, bei dem der elektrolytische Vorgang insbesondere im Anodenraum über den pH-Wert und die Wahl der Elektrode gesteuert wird. Dies erfolgt in der Weise, dass sich die Menge des an der Anode gebildeten Sauerstoffs beziehungsweise die Stromeffizienz der Sauerstofferzeugung und die Stromeffizienz der Membran für die Übertragung von Hydroxidionen vom Kathodenraum zum Anodenraum chemisch im Wesentlichen äquivalent sind.

[0020] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Chloralkalielektrolyse-Verfahren bereitzustellen, bei dem trotz der bei Kleinanlagen notwendigen Vereinfachungen (keine Solereinigung, keine vollständige Entgasung) ein stabiler und betriebssicherer Zustand erreicht wird. Insbesondere sollen die vorstehend erwähnten Nachteile der bislang verfügbaren Kleinanlagen vermieden werden, wobei jedoch gleichzeitig das erfindungsgemäße Chloralkalielektrolyse-Verfahren in Bezug auf die Kosten diesen zumindest ebenbürtig sein soll. Außerdem soll eine durch Weiterverarbeitung der Produkte der Chlorelektrolyse hergestellte Natriumhypochlorit-Lösung eine optimale Produktqualität zeigen.

[0021] Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben dadurch gelöst, dass ein Chloralkalielektrolyse-Verfahren unter Einsatz einer Membranzelle bereitgestellt wird, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, dass

- einer Elektrolysezelle, die durch Unterteilung mit einer Membran einen Anodenraum mit einer Anode und einen Kathodenraum mit einer Kathode aufweist, kathodenraumseitig Wasser und anodenraumseitig eine gesättigte NaCl-Lösung zugeführt wird,
- durch Elektrolyse kathodenraumseitig ein Gemisch von wässriger Natronlauge und Wasserstoffgas hergestellt und anodenraumseitig unter Bildung einer

Magersole Chlorgas hergestellt wird, wobei sich die Membran im sauren Zustand befindet,

- am kathodenraumseitigen Auslass der Elektrolysezelle das Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffgas entnommen wird und
- am anodenraumseitigen Auslass der Elektrolysezelle Chlorgas und Sauerstoff entnommen werden und eine anodenseitige Zufuhr an gesättigten Sole lediglich in dem Umfang erfolgt, dass der Verbrauch an Anolyt ausgeglichen wird.

[0022] Die Erfindung wird nachfolgend und durch die beigefügten Zeichnungen sowie die Beispiele näher erläutert.

[0023] Es zeigen die Figuren:

Fig. 1 zeigt die verschiedenen Anlagentypen für die Wasseraufbereitung gemäß dem Stand der Technik.

Fig. 2 zeigt eine übliche Kleinanlage zur Herstellung von Chlorbleiche.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren und die entsprechende Vorrichtung ist beispielhaft in der Fig. 3 beschrieben.

[0025] Fig. 4 zeigt modellhaft den bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Chloralkalielektrolyse-Verfahrens in der erfindungsgemäßen Vorrichtung beziehungsweise einem Teil derselben, nämlich der Elektrolysezelle, erzielten sauren Zustand der Membran.

[0026] Das erfindungsgemäße Chloralkalielektrolyse-Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass sich bei der Elektrolyse die Membran in einem sauren Zustand befindet. Der Begriff des "sauren" Zustandes beziehungsweise "alkalischen" Zustandes einer Membran ist dem Fachmann bislang im Rahmen der Reaktion von ungeeignetem Natriumsulfat zu Natronlauge und Schwefelsäure bekannt [Jörissen, J.; Simmrock, K. H.: "The behaviour of ion exchange membranes in electrolysis and electrodialysis of sodium sulphate", J. Appl. Electrochem. **21** (1991) 869-876; Jörissen, J.: "Ionenaustauscher-Membranen in der Elektrolyse und elektro-organischen Synthese", Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 442, VDI-Verlag Düsseldorf (1996)].

[0027] Wie vorstehend erwähnt, wird die Membran(e) üblicherweise bei Verwendung von ungereinigter Sole durch die dann in ihr enthaltenen Störstoffe wie Calcium- und Magnesiumsalze zerstört. Dies geschieht aufgrund von Ausfällungen dieser Stoffe an/in der Membrane.

[0028] Das erfindungsgemäße Chloralkalielektrolyse-Verfahren ist - wie bereits erwähnt - durch ein saures Milieu für die Membran gekennzeichnet; damit wird die irreversible Schädigung der Membran durch die in der nicht gereinigten Sole vorhandenen Störstoffe verhindert. Die Ausfällungen treten nämlich, wie sich im Rahmen der Erfindung gezeigt hat, bei der Chlorelektrolyse

nur im alkalischen, nicht aber im sauren Bereich auf. Liegt in der Membran erfindungsgemäß ein saures Milieu vor, können die in der Sole enthaltenen Störstoffe die Membran passieren.

[0029] Das saure Milieu wird erfindungsgemäß dadurch sichergestellt, dass an der Anode gleichzeitig mit dem Chlor auch Sauerstoff produziert wird. Als Nebenprodukt bei der Sauerstoff-Erzeugung fallen Wasserstoffionen (H_3O^+) an, diese säuern den Anolyten sehr stark an. Da im Kathodenraum bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine nur verdünnte Natronlauge, im Bereich von 2 bis 5 Gew.-% NaOH, vorhanden ist, liegt in der Membran stabil ein saures Milieu vor. Vor der Membran im Kathodenraum bildet sich daher durch die Wasserstoffionen eine saure Grenzschicht aus. Die Membran hat daher keinen direkten Kontakt mit der Natronlauge und befindet sich in einem sauren Zustand.

[0030] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, den sauren Zustand der Membran automatisch aufrechtzuerhalten. Dies ergibt sich durch das Zusammenspiel der Wirkungen der verschiedenen Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere aus der Chlor- und der Sauerstoff-Entwicklung am Anodenmaterial, verursacht durch die Variation des Solezuflusses in den Anodenraum.

[0031] Bei einer besonders bevorzugten Verfahrensführung wird der saure Zustand der Membran dadurch stabilisiert, dass - anders als bei den bislang üblichen Kleinanlagen zur Chlorelektrolyse - das Chlorgas in Form eines magersolenfreien Chlorgases dem Anodenraum entnommen wird. Der durch die gewählten Verfahrensbedingungen erreichbare Betriebszustand des erfindungsgemäßen Verfahrens vermeidet zuverlässig Ablagerungen in der Membrane und lässt sich langfristig stabil aufrechterhalten.

[0032] Anodenseitig braucht bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Zufuhr an gesättigter Sole insbesondere lediglich in dem Umfange zu erfolgen, dass der durch die Elektrolyse bedingte Verbrauch an Anolyt ausgeglichen wird. Im Unterschied zu den bislang üblichen Chlorelektrolyse-Verfahren wird die im Anodenraum vorhandene Magersole also nicht rezirkuliert, somit kommt es auch nicht zu den vorstehend erwähnten nachteiligen Effekten wie Anstieg der Konzentration an Störionen und so weiter.

[0033] Die Chloridkonzentration des Anolyten im Anodenraum liegt bei dem erfindungsgemäßen Chloralkalielektrolyse-Verfahren unterhalb der Sättigungsgrenze, bevorzugt unterhalb von 50 g/l, besonders bevorzugt in einem Bereich von 35 bis 45 g/l.

[0034] Die anodenseitige Zufuhr an gesättigter Sole erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt mittels eines der nachfolgenden Verfahren, nämlich Niveauregulierung, hydrostatische Druckregelung, Leitfähigkeitsmessung, Dichtemessung oder auch einer Kombination davon. Derartige Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

[0035] Die kathodenseitige Zufuhr an enthärtetem Wasser wird erfindungsgemäß über eine Messung der

Spannung der Zelle, eine Leitfähigkeitsmessung und/oder Dichtemessung geregelt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ganz besonders vorteilhaft, da das kathodenraumseitig zugeführte Wasser enthärtetes Leitungswasser ist.

[0036] Für das erfindungsgemäße Chloralkalielektrolyse-Verfahren ist es wie bereits erwähnt - wesentlich, dass sich die den Anodenraum und den Kathodenraum trennende Membran in einem sauren Zustand befindet. Deshalb wird bevorzugt eine einschichtige Membran verwendet. Dies ist jedoch keine zwingende Voraussetzung des Verfahrens, so lange sichergestellt ist, dass die den Kathoden- und den Anodenraum trennende Grenzschicht sich im sauren Zustand befindet, wie es in Fig. 4 gezeigt ist. Bei einer zweischichtigen Membran ist die Sicherstellung eines sauren Zustandes jedoch nicht zuverlässig möglich.

[0037] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zur Aufrechterhaltung des sauren Zustandes der den Anoden- und Kathodenraum trennenden Membran eine Kationenaustauschermembran verwendet. Bei der Membran handelt es sich insbesondere um eine solche, die auf der Grundlage eines oder mehrerer Polymere gebildet ist, das beziehungsweise die mit sauren Gruppen derivatisiert ist/sind. Derartige bevorzugt eingesetzte saure Gruppen, die die Kationenaustauscherfunktion in der Membran bereitstellen, sind bevorzugt Sulfonsäuregruppen.

[0038] Bei dem Polymer muss es sich um eines handeln, das unter den Bedingungen der erfindungsgemäßen Chloralkalielektrolyse auch auf längere Zeit stabil ist, wobei die Anforderungen an die Membran im Rahmen der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht so strikt wie die Bedingungen für eine entsprechende Membran bei der Chlorelektrolyse in Großanlagen sind. Dies liegt unter anderem an den in dieser Hinsicht niedrigeren Beanspruchungen der Membran im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, da beispielsweise die Konzentration an NaOH im Kathodenraum im Vergleich mit den großindustriellen Chloralkalielektrolyse-Verfahren (≈ 33 Gew.-% NaOH) wesentlich geringer gehalten werden kann. Andererseits ist es der große Vorteil des erfindungsgemäßen Chloralkalielektrolyse-Verfahrens, dass ungereinigtes Siedesalz als Basis für die Sole verwendet werden kann, ohne dass es zu den bei der Verwendung dieses Ausgangsmaterials bekannten Nachteilen käme.

[0039] Erfindungsgemäß werden für die den Kathoden- und den Anodenraum trennende Membran bevorzugt Polymer-Membranen auf der Basis perfluorierter Kohlenwasserstoffe eingesetzt, z.B. Nafion® der Firma DuPont.

[0040] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden außerdem bevorzugt solche Anoden verwendet, an deren Oberflächen es neben der Bildung von Chlorgas aus den Chlorid-Ionen auch zur Erzeugung von Sauerstoff durch Oxidation von Wasser kommt. Die üblichen dimensions-stabilen Anoden für die Chloralkali-

Elektrolyse auf der Basis von Titan, beschichtet mit Ruthenium-Titan-Oxiden, sind auf minimale Sauerstoffbildung optimiert und deshalb für das erfindungsgemäße Verfahren wenig geeignet. Besonders bei Verwendung des erfindungsgemäß stark sauren Anolyten entsteht an ihnen nur wenig Sauerstoff. Außerdem werden sie bei Bedingungen, die zu erhöhter Sauerstoffbildung führen, zerstört.

[0041] Für die Erzeugung von Sauerstoff ist es besonders vorteilhaft, wenn eine Anode eingesetzt wird, die aus einem Mehrschichtenmaterial auf der Basis von Titan gebildet ist und bei erhöhter Sauerstoffbildung nicht zerstört wird. Geeignet sind übliche Titan-Anoden zur Sauerstoffentwicklung wie sie beispielsweise bei der Stahlbandverzinkung oder bei der Natriumsulfat-Elektrolyse verwendet werden können. Derartige Elektroden, deren Trägermaterial aus Titan besteht, sind mit Mischoxiden auf der Basis von Iridiumoxid und Tantaloxid beschichtet. Beispiele derartiger bevorzugt eingesetzter Elektroden auf der Basis der vorstehend erwähnten Metalle sind beispielsweise Electro Chemical Services/Eltech Typ EC600 beziehungsweise EC625, oder gleichwertige Typen von Heraeus Elektrochemie GmbH.

[0042] Das erfindungsgemäße Chloralkalielektrolyse-Verfahren eignet sich insbesondere dazu, aus der kathodenseitig erzeugten wässrigen Natronlauge und dem anodenseitig hergestellten Chlorgas eine Chlorbleichlauge beziehungsweise wässrige Natriumhypochlorit-Lösung herzustellen.

[0043] Bei einer besonders bevorzugten Verfahrensführung zu Herstellung der Chlorbleichlauge wird im Anschluss an das erfindungsgemäße Chloralkalielektrolyse-Verfahren ein Kombireaktor eingesetzt, in dessen oberem, das heißt der Zufuhrleitung von NaOH/H₂ nächstgelegenen Bereich, Wasserstoff von der Natronlauge getrennt wird, in dessen mittleren Bereich die Reaktion des Chlors mit der Natronlauge erfolgt und in dessen unterem Bereich die entstehende Natriumhypochloritlösung gekühlt wird. Der untere Bereich ist derjenige Bereich, der der Zufuhrleitung für Cl₂ am nächsten liegt.

[0044] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, die jedoch nicht einschränkend zu verstehen sind.

Beispiel 1:

[0045] Dieses Beispiel wurde in einer Laborzelle mit 52 mm Durchmesser der aktiven Fläche (ca. 20 cm² Membranfläche) durchgeführt. Als Anode diente ein Titanblech (Heraeus Elektrochemie GmbH, Werk Rodenbach, Industriestr. 17, 63517 Rodenbach), das mit einer zur gleichzeitigen Entwicklung von Chlor und Sauerstoff geeigneten Beschichtung versehen war. Die Kathode war ein Chromnickelstahlblech (Werkstoff-Nr. 1.4571). Die Zelle wurde aus zwei Zellkammern mit 40 mm Breite gebildet, zwischen denen eine Membrane Nafion® 424 (Dupont, Wilmington, Delaware, USA) eingespannt war und die durch die Elektroden abgeschlossen wurden. Die

Abstände zwischen den Elektroden und der Membrane betrugen also je 40 mm. Die Zellwände bestanden aus Glas beziehungsweise Acrylglas (PMME), um die Membrane beobachten und Ausfällungen sofort erkennen zu können. Die Durchmischung der Zellkammern erfolgte mit Magnetrührkernen. In den Anodenraum floss eine gesättigte Sole aus Siedesalztabletten (Axal®, Solvay, Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover) ohne weitere Reinigungsmaßnahmen über eine Niveauregelung. Der Zulauf zum Kathodenraum wurde so geregelt, dass die Natronlauge-Konzentration 4 Gew.-% erreichte. Die Stromdichte betrug 2,25 kA/m².

[0046] Die Solezufuhr zum Anodenraum stellte sich auf knapp 30 g/h ein. Im Anodenraum wurde eine Konzentration von 3,6 Gew.-% NaCl und von 0,3 Gew.-% HCl analysiert. Bei dieser niedrigen Anolyt-Konzentration stieg dann der Wassertransport durch die Membrane mit den Na⁺- und H⁺-Ionen so hoch an, dass die zugeführte Sole vollständig in Form der Gase Chlor und Sauerstoff sowie durch die Membran abtransportiert wurde (kein Anolytablauf). Die Stromausbeute für Chlor und Natronlauge lag bei 65 bis 70 %. Die in einem Absorber daraus erzeugte Natriumhypochlorit-Lösung wies einen pH-Wert von 11-12 und eine ausgezeichnete Stabilität auf.

[0047] Die Versuchsanlage lief insgesamt drei Monate unter diesen Bedingungen (etwa 2000 Stunden). Nach dem Zerlegen der Zellen waren sowohl die Membrane als auch die Elektroden in einem einwandfreien Zustand.

Beispiel 2:

[0048] Eine zweite Versuchsanlage mit 62 mm Durchmesser der aktiven Fläche (ca. 30 cm² Membranfläche) wurde mit Streckmetall-Elektroden aufgebaut, so dass der Elektrodenabstand auf etwa 2 mm abgesenkt werden konnte. Die Beschichtung der Titananode erfolgte durch die Firma Electro Chemical Services / Eltech. Um den intermittierenden Betrieb praktischer Produktionsanlagen für Natriumhypochlorit-Lösung, die nur bei Bedarf laufen, testen zu können, wurde eine Kathode aus Titan-Streckmetall eingesetzt. Diese wird nicht angegriffen von Hypochlorit, das in den Betriebspausen aus durch die Membran eindringendem Chlor entsteht. Die Anlage lief mit 2,25 kA/m² Stromdichte im Takt von 6 Stunden Betrieb und 6 Stunden Pause 8 Monate. Dies entspricht einer reinen Betriebszeit von etwa 2800 Stunden. Die Stromausbeute für Chlor und Natronlauge lag konstant bei etwa 50 %. Die Zellspannung startete jeweils nach dem Einschalten bei Raumtemperatur mit ca. 4,1 Volt und erreichte dann nach einer rund einstündigen Aufheizphase auf ca. 55 °C konstant ca. 3,8 Volt. In der gesamten Versuchszeit war keine Verschlechterung der Ergebnisse zu beobachten. Die Membran blieb völlig klar.

Beispiel 3:

[0049] In einem weiteren Versuch wurde eine Zelle mit einer Elektrodenfläche von 450 cm² getestet. Die Zufuhr der Magersole wurde mit Hilfe eines kleinen Vorlagebehälters mit Schwimmerschalter niveaugesteuert. Die Zelle wurde mit einem Strom von 100 A bei einer Spannung von ca. 4,1 V betrieben.

[0050] Die Erzeugungsleistung dieser Anlage lag bei ca. 70 g/h. Nach einer Versuchszeit von ca. 2 Monaten mit täglichen Unterbrechungen ergaben sich 300 Betriebsstunden lang sehr konstante Verhältnisse in Strom, Spannung und Erzeugungsmenge. Nach dem Zerlegen der Zelle waren Membranen und Elektroden in einem einwandfreien Zustand.

Patentansprüche

1. Chloralkalielektrolyse-Verfahren unter Einsatz einer Membranzelle, wobei das Verfahren die Schritte umfasst, dass

- einer Elektrolysezelle, die durch Unterteilung mit einer Membran einen Anodenraum mit einer Anode und einen Kathodenraum mit einer Kathode aufweist, kathodenraumseitig Wasser und anodenraumseitig eine gesättigte NaCl-Lösung zugeführt wird,
- durch Elektrolyse kathodenraumseitig ein Gemisch von wässriger Natronlauge und Wasserstoffgas hergestellt und anodenraumseitig unter Bildung einer Magersole Chlorgas hergestellt wird, wobei sich die Membran im sauren Zustand befindet,
- am kathodenraumseitigen Auslass der Elektrolysezelle das Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffgas entnommen wird und
- am anodenraumseitigen Auslass der Elektrolysezelle Chlorgas und Sauerstoff entnommen werden und eine anodenseitige Zufuhr an gesättigter Sole lediglich in dem Umfange erfolgt, dass der Verbrauch an Anolyt ausgeglichen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das anodenseitig entnommene Chlorgas magersolenfrei ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die kathodenraumseitig hergestellte Natronlauge eine Konzentration von unter 20 Gew.-% NaOH, bevorzugt im Bereich von 2 bis 5 Gew.-% aufweist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Membran einschichtig ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Membran um eine Katio-

nenaustauschermembran handelt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Membran eine Membran aus einem Polymer ist, das mit Sulfonylgruppen derivatisiert ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer ein Polymer auf der Basis perfluorierter Kohlenwasserstoffe ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Regelung der Zufuhr an gesättigter Sole anodenseitig mittels eines Verfahrens, ausgewählt aus hydrostatischer Druckregelung, Leitfähigkeitsmessung, Dichtemessung und Niveauregelung, erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Regelung der Zufuhr an Wasser kathodenseitig mittels eines Verfahrens erfolgt, ausgewählt aus Spannungsüberwachung der Zelle, Leitfähigkeitsmessung und Dichtemessung.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das kathodenraumseitig zugeführte Wasser Leitungswasser ist.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die kathodenseitig erzeugte wässrige Natronlauge und das anodenseitig hergestellte Chlorgas zur Herstellung einer Chlorbleichlauge eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Chlorbleichlauge in einem Kombireaktor hergestellt wird, in dessen oberem Bereich Wasserstoff von der Natronlauge getrennt wird, in dessen mittleren Bereich die Reaktion des Chlors mit der Natronlauge erfolgt und in dessen unterem Bereich die entstehende Natriumhypochloritlösung gekühlt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine beschichtete Anode eingesetzt wird, die aus einem Mehrschichtenmaterial auf der Basis von Titan gebildet ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Beschichtung der Anode im wesentlichen aus Mischoxiden, basierend auf Iridiumoxid und Tantaloxid, besteht.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Chloridkonzentration des Anolyten im Anodenraum unterhalb der Sättigungsgrenze liegt, bevorzugt unterhalb von 50 g/l, besonders bevorzugt in einem Bereich von 35 bis 45 g/l.

Claims

1. Chloralkali electrolysis process using a membrane cell, wherein the process comprises the steps

- an electrolysis cell which has an anode space having an anode and a cathode space having a cathode as a result of division by means of a membrane is supplied with water to the cathode space and a saturated brine, i.e. NaCl solution, to the anode space,
 - a mixture of aqueous sodium hydroxide and hydrogen gas is produced in the cathode space and chlorine gas is produced with formation of a depleted brine in the anode space by electrolysis, with the membrane being in the acid state,
 - the mixture of sodium hydroxide solution and hydrogen gas is taken off at the cathode space outlet of the electrolysis cell and
 - chlorine gas and oxygen are taken off at the anode space outlet of the electrolysis cell and saturated brine is fed in on the anode side only in the amount required to balance the consumption of anolyte.

2. Process according to Claim 1, wherein the chlorine gas taken off on the anode side is free of depleted brine.

3. Process according to Claim 1 or 2, wherein the sodium hydroxide solution produced in the cathode space has a concentration of less than 20% by weight of NaOH, preferably in the range from 2 to 5% by weight.

4. Process according to any of the preceding claims, wherein the membrane is a single-layer membrane.

5. Process according to any of the preceding claims, wherein the membrane is a cation-exchange membrane.

6. Process according to any of the preceding claims, wherein the membrane is a membrane composed of a polymer which has been modified with sulphonyl groups.

7. Process according to any of the preceding claims, wherein the polymer is a polymer based on perfluorinated hydrocarbons.

8. Process according to Claim 7, wherein the introduction of saturated brine is regulated on the anode side by means of a method selected from among hydrostatic pressure regulation, conductivity measurement, density measurement and level regulation.

9. Process according to any of the preceding claims,

wherein the introduction of water on the cathode side is regulated by means of a method selected from among monitoring of the voltage of the cell, conductivity measurement and density measurement.

10. Process according to any of the preceding claims, wherein the water fed to the cathode space is mains water.

11. Process according to any of the preceding claims, wherein the aqueous sodium hydroxide produced on the cathode side and the chlorine gas produced on the anode side are used for producing a chlorine bleach liquor.

12. Process according to Claim 11, wherein the chlorine bleach liquor is produced in a combination reactor in whose upper region hydrogen is separated from the sodium hydroxide solution, in whose middle region the reaction of the chlorine with the sodium hydroxide takes place and in whose lower region the sodium hypochlorite solution formed is cooled.

13. Process according to any of the preceding claims, wherein a coated anode formed by a multilayer material based on titanium is used.

14. Process according to Claim 13, wherein the coating of the anode consists essentially of mixed oxides based on iridium oxide and tantalum oxide.

15. Process according to any of the preceding claims, wherein the chloride concentration of the anolyte in the anode space is below the saturation limit, preferably below 50 g/l, particularly preferably in a range from 35 to 45 g/l.

Revendications

1. Procédé d'électrolyse à l'alcali et chlore en utilisant une cellule à membrane, qui comprend les stades dans lesquels :

- on envoie à une cellule d'électrolyse, qui a par subdivision par une membrane une chambre anodique ayant une anode et une chambre cathodique ayant une cathode, de l'eau du côté de la chambre cathodique et une solution saturée de NaCl du côté de la chambre anodique ;
 - par électrolyse, on prépare du côté de la chambre cathodique un mélange de lessive de soude aqueuse et d'hydrogène gazeux et du côté de la chambre anodique, avec formation d'une saumure pauvre, du chlore gazeux, la membrane se trouvant à l'état acide ;
 - on soutire à la sortie de la cellule d'électrolyse du côté de la chambre cathodique le mélange

- de lessive de soude et d'hydrogène gazeux ; et - on soutire à la sortie de la cellule d'électrolyse du côté de la chambre anodique du chlore gazeux et de l'oxygène et on effectue un apport du côté anodique d'une saumure saturée seulement dans la mesure nécessaire à la compensation de la consommation de l'anolyte.
2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel le chlore gazeux soutiré du côté anodique est exempt de saumure pauvre.
 3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, dans lequel la lessive de soude préparée du côté de la chambre cathodique a une concentration inférieure à 20 % en poids de NaOH, de préférence de l'ordre de 2 à 5 % en poids.
 4. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel la membrane est à une seule couche.
 5. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel la membrane est une membrane échangeuse de cations.
 6. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel la membrane est une membrane en polymère qui est greffée de groupes sulfonyles.
 7. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel le polymère est un polymère à base d'hydrocarbure perfluoré.
 8. Procédé suivant la revendication 7, dans lequel on effectue la régulation de l'apport de saumure saturée du côté anodique au moyen d'un procédé choisi parmi la régulation de la pression hydrostatique, la mesure de la conductivité, la mesure de la masse volumique et la régulation du niveau.
 9. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel on effectue la régulation de l'apport d'eau du côté cathodique au moyen d'un procédé choisi parmi le contrôle de la tension de la cellule, la mesure de la conductivité et la mesure de la masse volumique.
 10. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel l'eau apportée du côté de la chambre cathodique est de l'eau de distribution.
 11. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel la lessive de soude aqueuse produite du côté cathodique et le chlore gazeux produit du côté anodique sont utilisés pour produire de la solution de chlorure décolorant.
 12. Procédé suivant la revendication 11, dans lequel on prépare la solution de chlorure décolorant dans un réacteur combiné dans la partie supérieure duquel de l'hydrogène est séparé de la lessive de soude, dans la partie intermédiaire duquel s'effectue la réaction du chlore sur la lessive de soude s'effectue et dans la partie inférieure duquel la solution d'hypochlorite de sodium formée est refroidie.
 13. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel on utilise une anode revêtue qui est formée d'un matériau à plusieurs couches à base de titane.
 14. Procédé suivant la revendication 13, dans lequel le revêtement de l'anode est constitué essentiellement d'oxyde mixte à base d'oxyde d'iridium et d'oxyde de tantale.
 15. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel la concentration de l'anolyte en chlorure dans la chambre anodique est inférieure à la limite de saturation, en étant de préférence inférieure à 50 g/l et en étant notamment de préférence de l'ordre de 35 à 45 g/l.

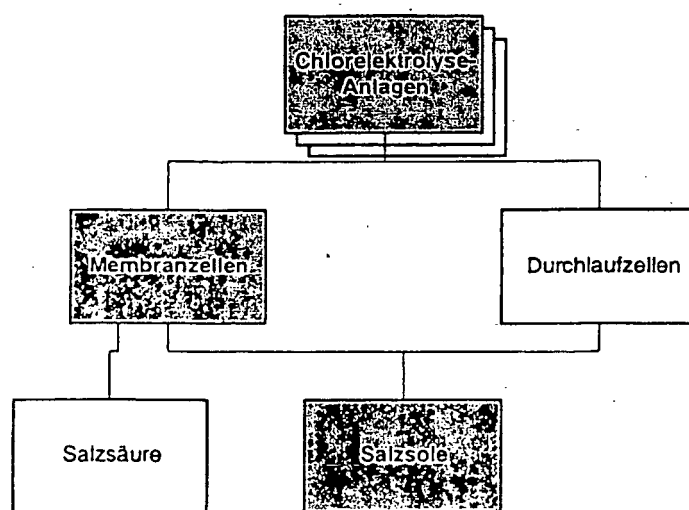


Fig. 1

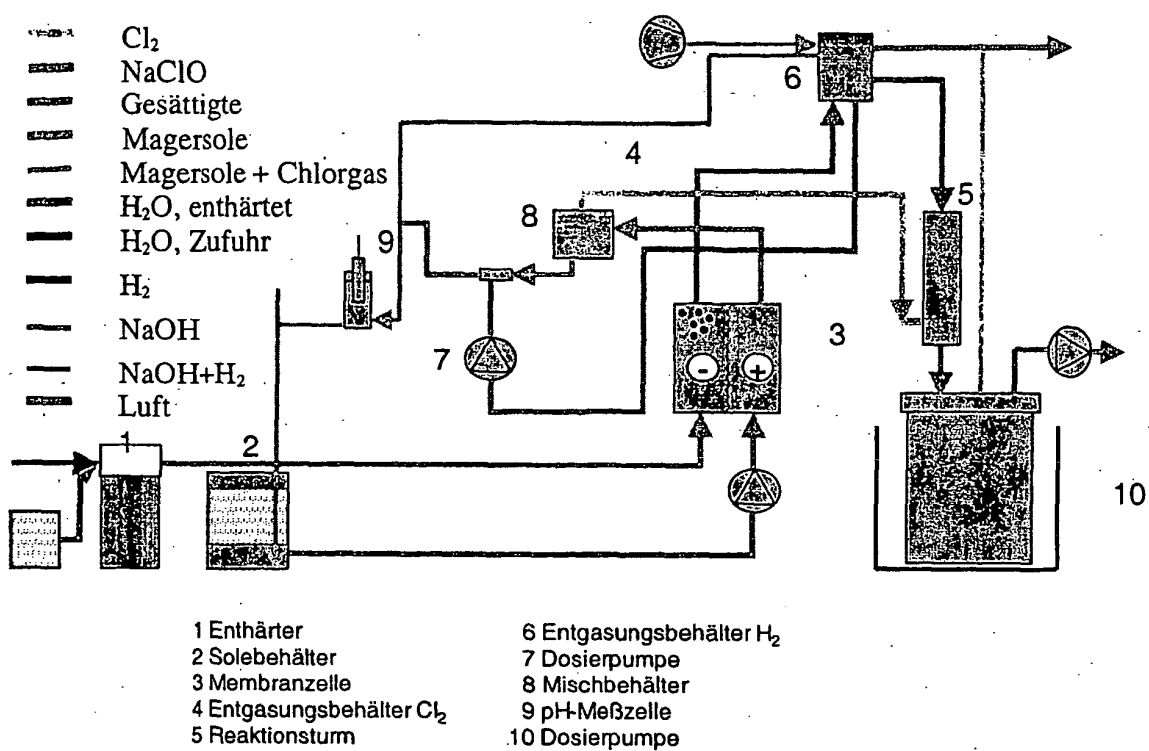


Fig. 2

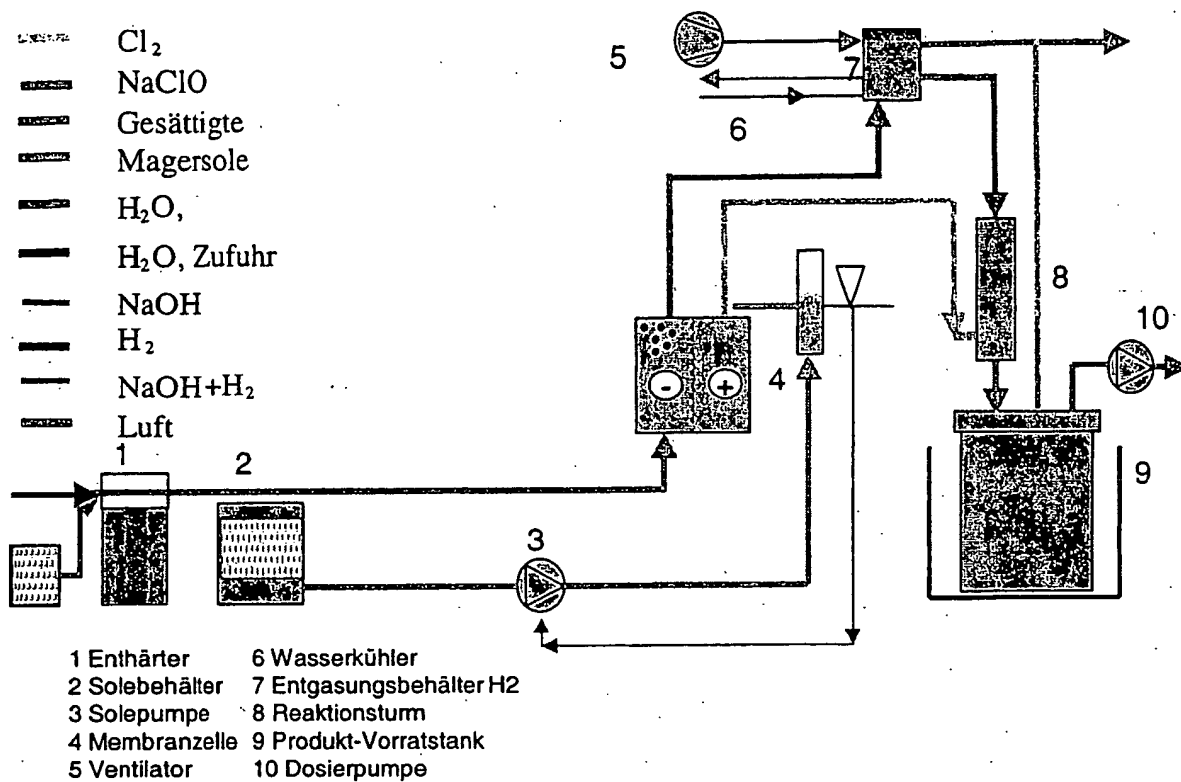


Fig. 3

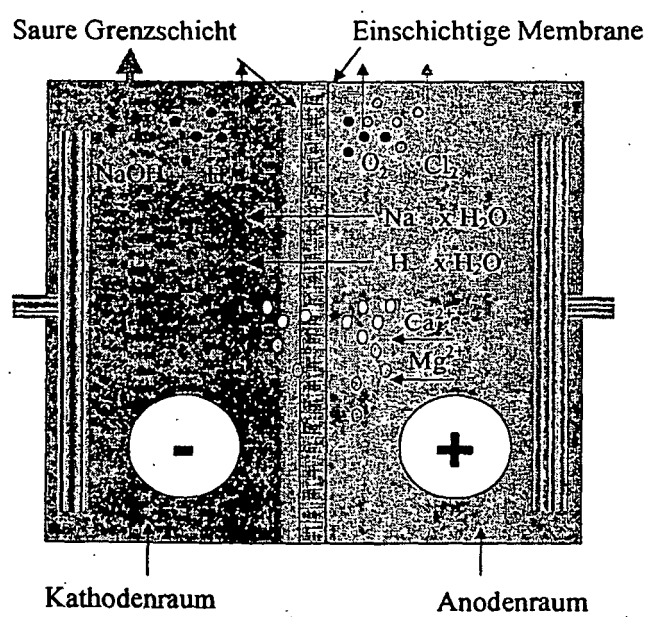


Fig. 4