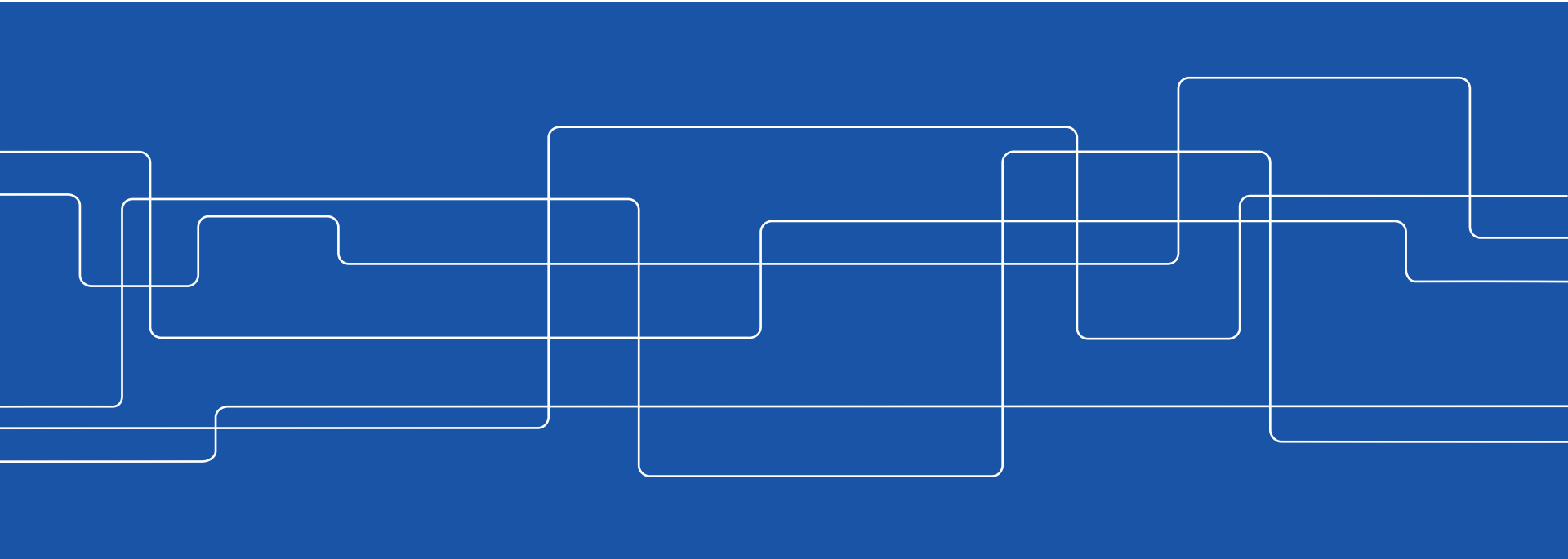




Energieeffektiva, högselektiva anoder och Kromatfri kloratprocess

Ann Cornell, Skolan för Kemivetenskap, KTH
amco@kth.se





Natriumklorat (NaClO_3)

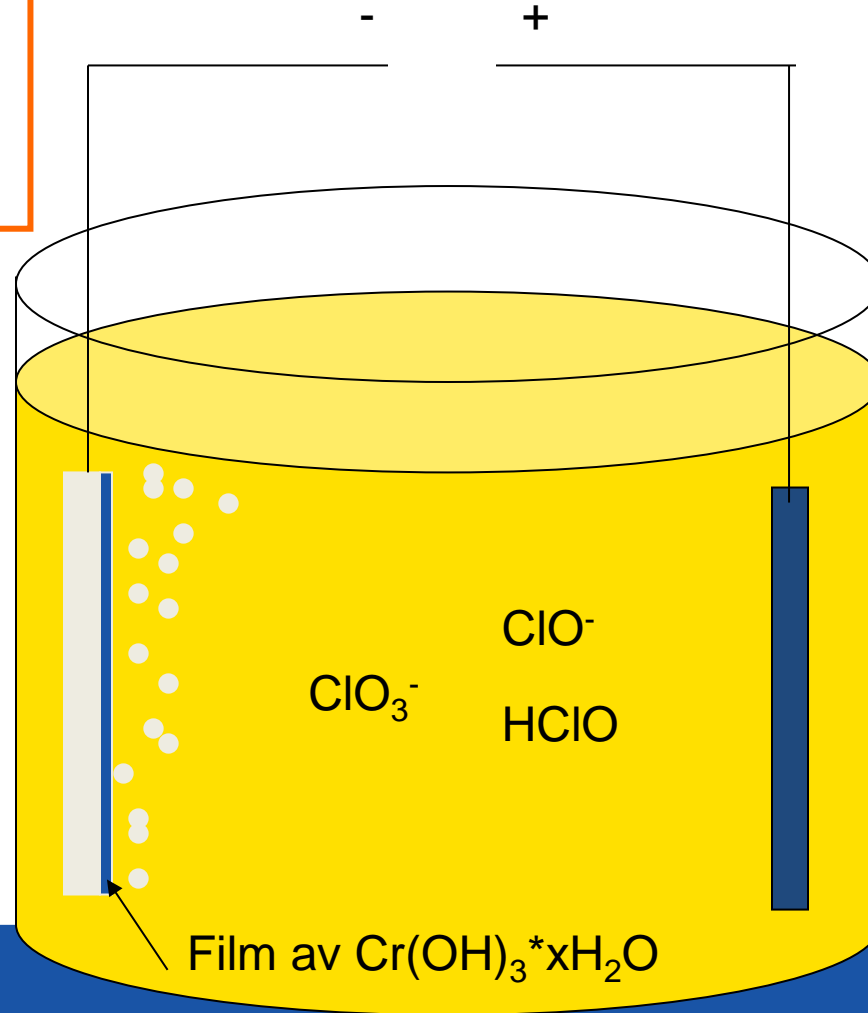
- Produceras genom elektrolys
- $\text{NaCl(s)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaClO}_3\text{(s)} + 3\text{H}_2\text{(g)}$
- Nära 4 miljoner ton/år produceras i världen
- I Sverige 140 000 ton/år
- Kräver elenergi 5000-6000 kWh/ton natriumklorat
- Ca hälften av denna energi går till irreversibla förluster relaterade till elektrodreaktionerna vid elektrolysen

- AkzoNobel världens största producent av NaClO_3 med ca 1 miljon årston
- Permascand svensk producent av katalytiska elektroder för bland annat kloratprocessen

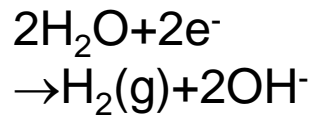
Schematisk kloratcell



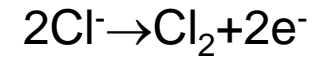
Elektrolyt typiskt
 100-120 g/l NaCl
 500-650 g/l NaClO₃
 1-6 g/l Na₂Cr₂O₇
 pH 6-6.5



Katod av stål eller titan



Anod DSA[®]



Film av Cr(OH)₃*xH₂O

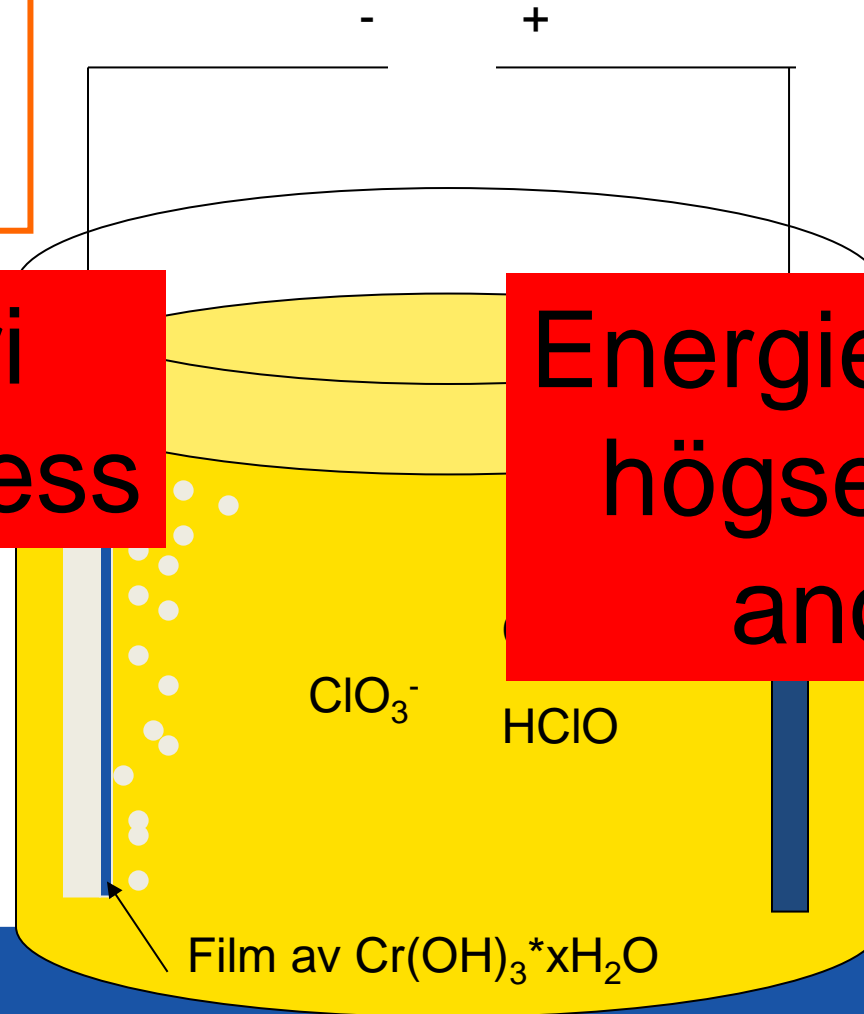
Schematisk kloratcell



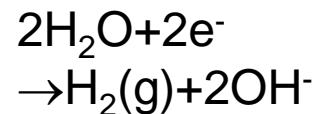
Elektrolyt typiskt
100-120 g/l NaCl
500-650 g/l NaClO₃
1-6 g/l Na₂Cr₂O₇
pH 6-6.5

**Kromatfri
kloratprocess**

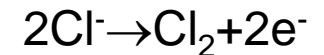
**Energieffektiva,
högselektiva
anoder**



Katod av stål eller titan



Anod DSA[®]



Energieeffektiva, högselektiva anoder

Deltagare : KTH (doktorand **Aleksandra Stojanovic** och **Ann Cornell**) samt **Permascand** (företag i Medelpad som levererar DSA, dimensionsstabila anoder, för klor- och kloratindustrin). Bihandledare Susanne Holmin, Permascand.

Långsiktigt mål: Nya elektrodmaterial som ger mindre biprodukt O_2 och hög aktivitet för Cl_2 . Ger lägre elenergiförbrukning vid klor -och klorat-produktion.

Mål doktorandprojektet: Att förstå hur elektrokatalysatorer (dopämnen) påverkar selektivitet och aktivitet för en DSA.



DSA



Forskning vid KTH
Grundläggande förståelse

Utveckling vid Permascand

Mer effektiva elektroder

Mer energieffektiv produktion
av klor och klorat

Syrgas i **enbart kloratprocessen** "kostar" ca 750 GWh/år i elenergi samt är en säkerhetsrisk då cellgasen består av vätgas.



Energieffektiva, högselektiva anoder

Metodik och resultat

Från tidigare teoretiska studier (DFT) av katalysatorer¹ för selektiva kloratanoder finns förslag till vissa metalloxidblandningar som potentiella aktiva och selektiva anoder.

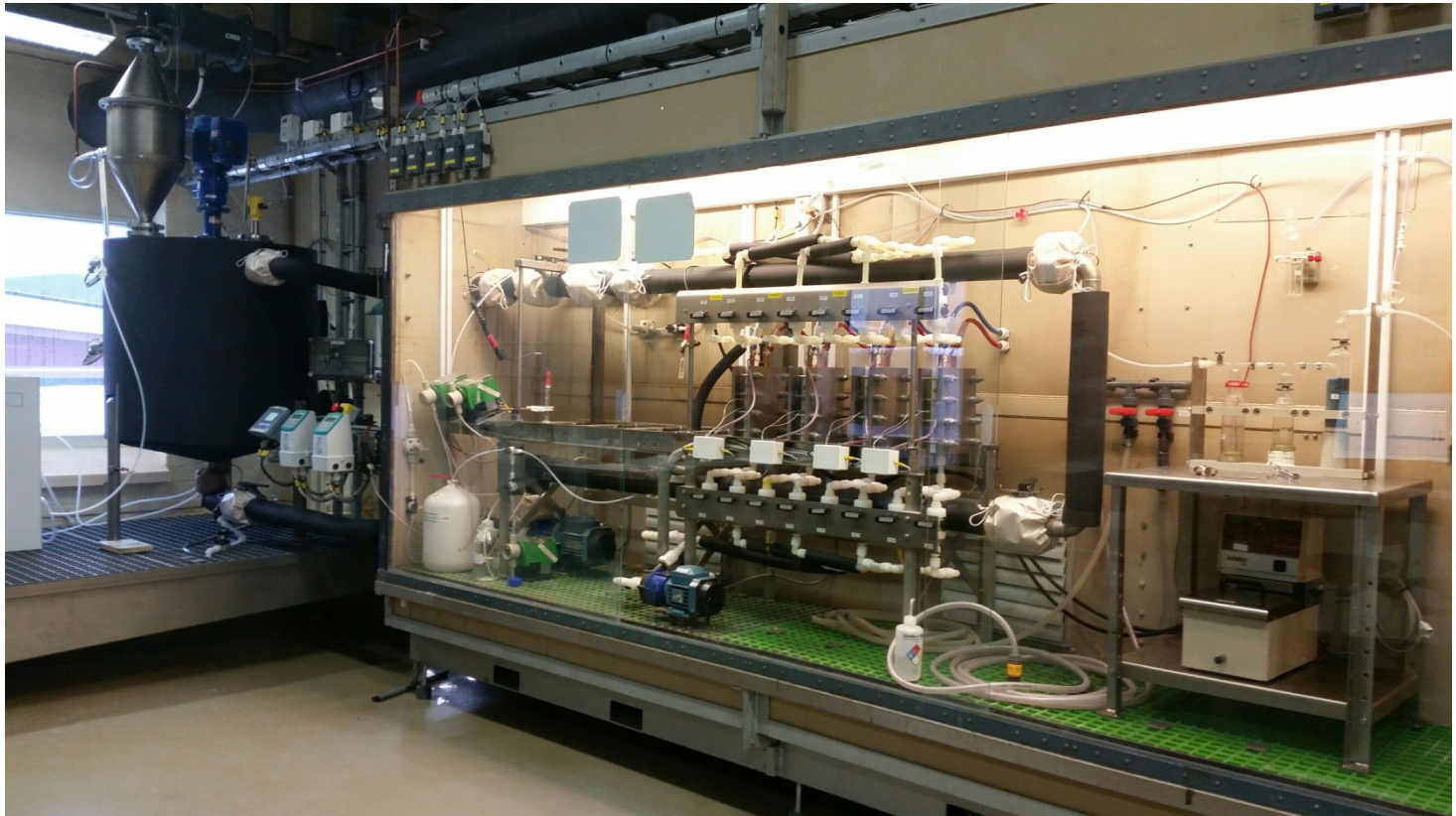
De mest lovande ska syntetiseras och karaktäriseras med olika experimentella metoder. Stämmer slutsatserna från de teoretiska studierna i praktiska experiment?

Doktorand Aleksandra Stojanovic börjar vid KTH 6 februari.

¹Karlsson, R. K. B., Cornell, A. & Pettersson, L.G.M. (2015). The Electrocatalytic Properties of Doped TiO₂. *Electrochimica Acta*, 180, 514-527.

Karlsson, R. K. B. & Cornell, A. (2016). Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes. *Chemical Reviews*, 116(5), 2982-3028.

Nybyggd pilotanläggning för elektrodotveckling klorat på Permascand



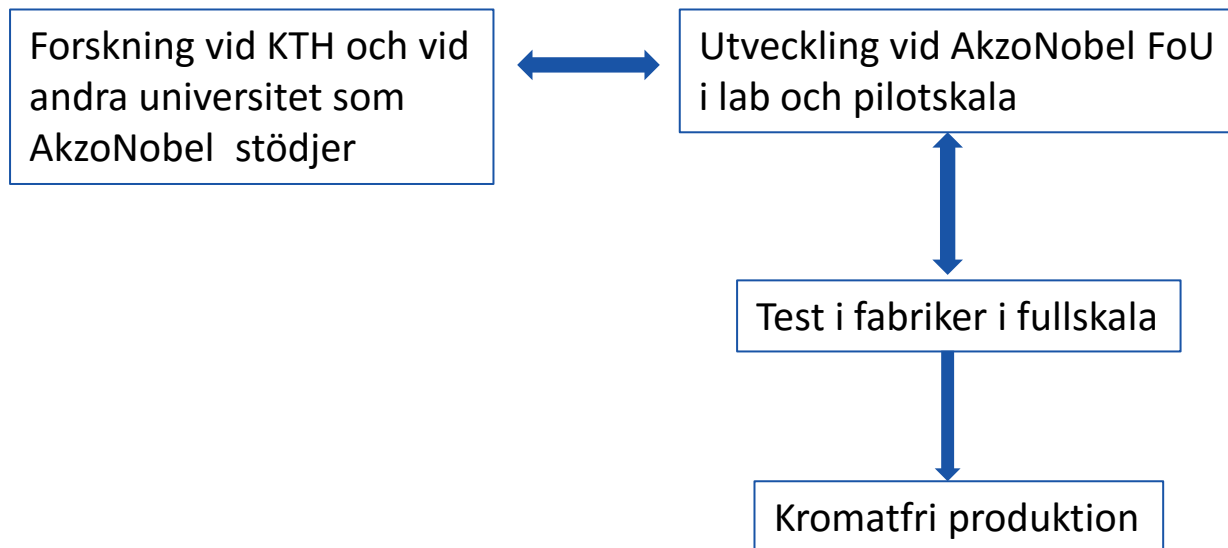
Långtidstester där cellspänning, elektrodpotentialer och halter i elektrolyt och produktgas kan mätas över tid (flera månader).

Kromatfri kloratprocess

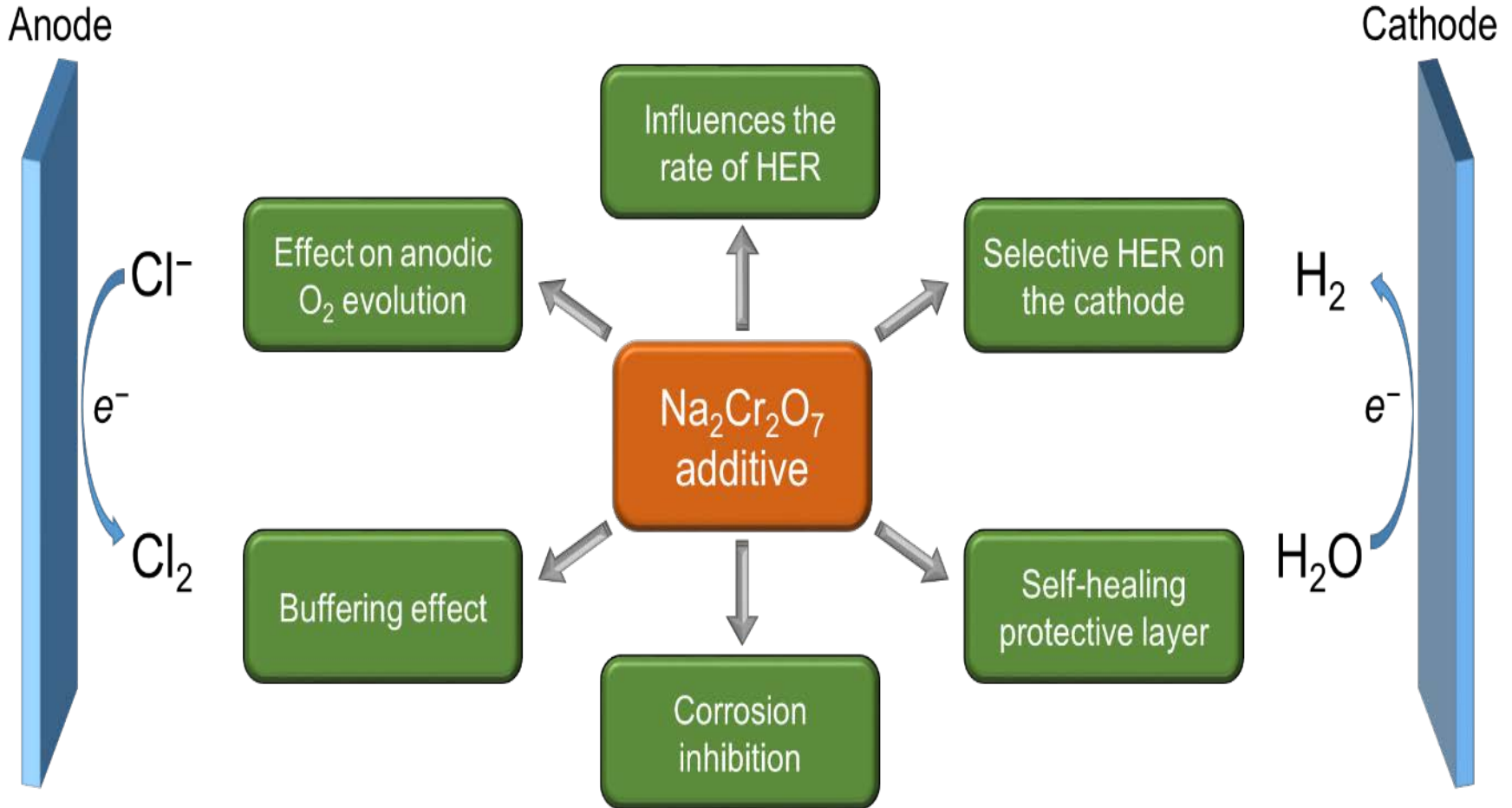
Deltagare : KTH (postdoc **Balázs Endrodi** och **Ann Cornell**) samt **AkzoNobel Pulp and Performance Chemicals** (FoU i Bohus utanför Göteborg).

Långsiktigt mål: Lagstiftning inom REACH avser att 2017 fasa ut användning av sexvärt krom (kromat), vilket idag är en nödvändig substans vid klorattillverkning. Målet är en kromatfri kloratprocess, avgörande för framtida kloratproduktion .

Mål akademiskt projekt: Att förstå hur kromatets funktioner kan ersättas med andra lösningar.



The complex and manifold role of Cr(VI) in the chlorate process



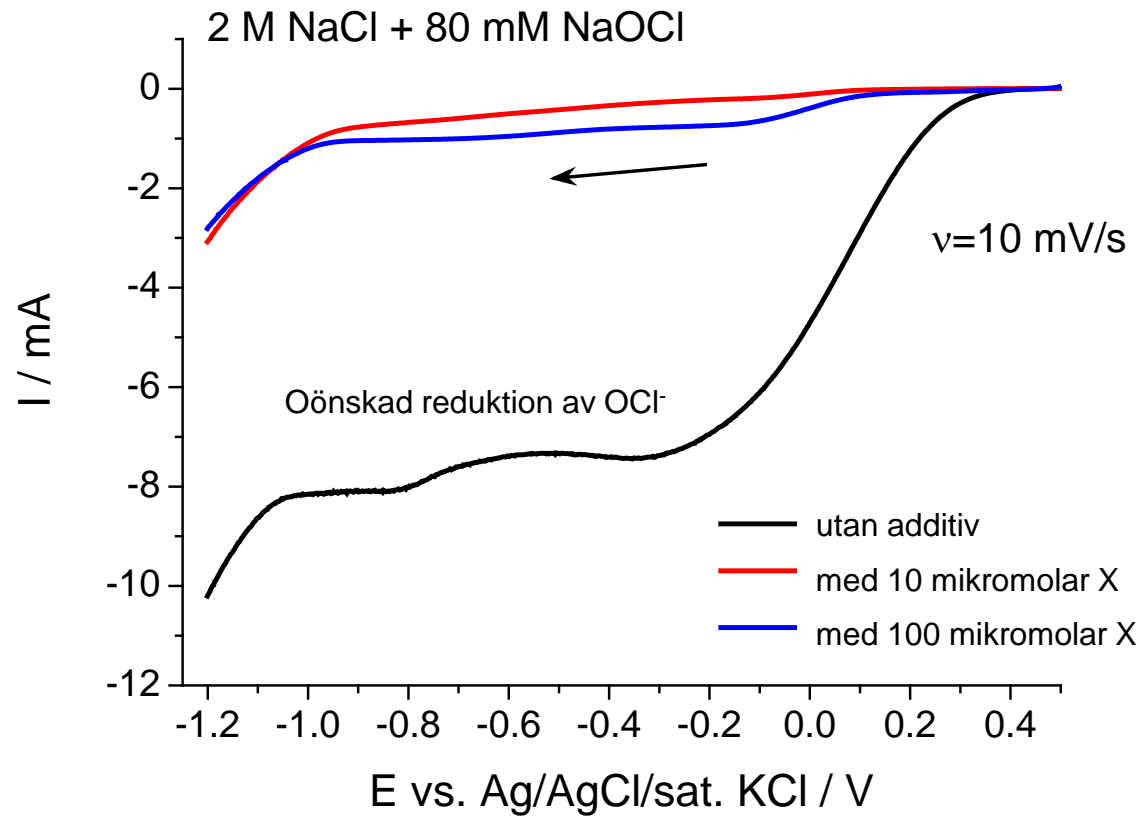


Kromatfri kloratprocess KTH

- Balázs Endrodi började i augusti 2016
- Ann Cornell inbjuden presentation vid International Society of Electrochemistry Annual Meeting i Holland i augusti 2016 *"The role of chromate in chlorate electrolysis"*
- Inbjuden översiktsartikel *"A review of chromium(VI) use in chlorate electrolysis: Functions, challenges and suggested alternatives"* inskickad i december till Electrochimica Acta, författare Balázs Endrodi, Nina Simic, Mats Wildlock och Ann Cornell
- Vidareutveckling av experimentell utrustning där elektrolyt och produktgas kan analyseras under pågående elektrolys. Samarbete med Aleksandra.
- Elektrokemiska försök i lab med tillsats av två olika tillsatsämnen till elektrolyten. Båda bildar filmer på katoden som hindrar bireaktioner men tillåter vätgasutveckling.
- En av dessa tillsatser testad i pilotanläggning vid AkzoNobel i Bohus. Problem identifierade vid uppskalningen.

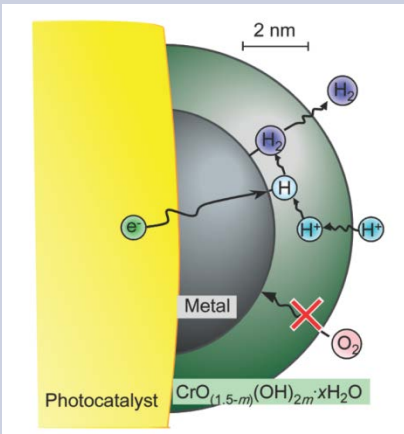
Exempel på forskningsresultat.

Tillsatsen X hindrar reduktion av hypoklorit, patentansökan under utredning.



Generalitet – intresse för andra system?

- Elektrolys av vattenlösning där bildning av H₂ och O₂ alltid sker, som huvudprodukter eller biprodukter.
- Selektivitet! (Vi önskar H₂ på katoden, ingen O₂ på anoden)
- Några exempel:

Produktion av vätgas		Membran
<p>Fotokatalytisk vattensplitt på nanopartiklar</p>  <p>Yoshida et al. J. Phys. Chem. C, 2009</p>	<p>Elektrolys av saltvatten, selektiv anod utan klorbildning</p> $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	<p>Elektrolys där H₂ kan användas till reduktion av oxider i stålindustrin för minskat CO₂-utsläpp</p>
		<p>Polymera filmer på elektroder för ökad selektivitet. Transport i membran.</p>

Fortsättning generalitet

Elektrokatalys för högt oxiderade produkter syrgas önskad biprodukt

Ozon, anoder av Sn-Sb-Ni-oxider.

Vattenrening genom direktoxidation

Produktion av hypoklorit, perklorat, perkarbonat, perborat, väteperoxid etc.

