(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 206 032**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **13.12.89**

(51) Int. Cl.[4] : **C 25 B 9/00**, C 25 B 13/02

(21) Anmeldenummer : **86107650.3**

(22) Anmeldetag : **05.06.86**

(54) **Elektrolyseur mit Diaphragma-Elektroden-Sandwichanordnung und dafür geeignete Montageeinrichtung.**

(30) Priorität : **12.06.85 DE 8517106 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **30.12.86 Patentblatt 86/52**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **13.12.89 Patentblatt 89/50**

(84) Benannte Vertragsstaaten : **CH DE FR IT LI**

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 170 051
FR-A- 2 460 341
FR-A- 2 475 066

(73) Patentinhaber : **Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft mit beschränkter Haftung**
Postfach 1913
D-5170 Jülich 1 (DE)

(72) Erfinder : **Divisek, Jiri, Dr.**
Gutenbergstrasse 34
D-5170 Jülich (DE)
Erfinder : **Malinowski, Peter, Dr.**
Märkische Strasse 2
D-5170 Jülich (DE)

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Jouve, 18, rue St-Denis, 75001 Paris, France

EP 0 206 032 B1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Elektrolyseur mit einer Diaphragma-Elektroden-Sandwichanordnung mit einem formstabilen, elektrisch isolierenden Diaphragma und elektrolyt- und gasdurchlässigen Elektroden sowie auf eine dafür geeignete Montageeinrichtung.

Elektrolyseure bestehen aus einer oder insbesondere mehreren zu einem Zellenblock zusammengefaßten Elektrolysezellen. Die einzelne Zelle wird durch Begrenzungsplatten oder (bipolare) Trennplatten gebildet, die eine Elektrolysekammer begrenzen, welche von einem Diaphragma in Anoden- und Kathodenkammer getrennt wird. Anode und Kathode können sandwichartig am Diaphragma anliegen, soweit dieses nicht selbst elektrisch leitend ist. Üblicherweise besteht jedoch ein Abstand von etwa 1 bis 3 mm zum Diaphragma.

Von besonderem technischen Interesse sind derzeit Elektrolyseure für die alkalische Elektrolyse, insbesondere Wasserelektrolyse, auf die somit in der vorliegenden Beschreibung besonders Bezug genommen wird.

Für die alkalische Wasserelektrolyse wurde von der Anmelderin eine Sandwichanordnung aus einem porösen, elektrisch nichtleitenden Oxiddiaphragma und beidseits anliegenden aktiven Elektroden entwickelt (DE-OSen 29 27 566, 30 31 064 und 33 18 758), das hier als besonderes Beispiel zur Erläuterung der Erfindung dienen soll.

Solche Diaphragmen auf Nickeloxidbasis besitzen eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit in heißer Lauge, hervorragende Trenneigenschaften hinsichtlich der Produktgase (O_2 und H_2 bei der Wasserelektrolyse) sowie elektrisch isolierende Eigenschaften, die einen unmittelbaren Kontakt der Elektroden mit dem Diaphragma (« Nullabstand ») gestatten.

Mit solchen Elektroden mit Nullabstand zum Diaphragma wird eine bestmögliche Wirtschaftlichkeit der Elektrolyse in Anbetracht geringst möglicher Zellspannungen erreicht.

Ein solches Diaphragma-Elektroden-Sandwich hat allerdings einen Nachteil : Das Diaphragma bleibt nur dann funktionsfähig, wenn sich an den Elektroden keine Ablagerungen bilden, die sich dann weiter in das in unmittelbarer Nähe (Nullabstand) befindliche Diaphragma fortpflanzen können.

Das gesamte Zellsystem samt Peripherie muß also sehr korrosionsbeständig sein : Anderenfalls würden sich Korrosionsprodukte entweder kathodisch als Metalle oder anodisch als Oxidhydrate abscheiden und von den Elektroden in das Diaphragma hinein übertreten und dieses zusetzen oder sogar zu Kurzschlüssen führen. In der Praxis ist es nun jedoch sehr schwer oder doch zumindest sehr kostspielig, einen korrosionsfreien Zustand aufrechtzuerhalten.

D. h., die einerseits energetisch günstige und damit wirtschaftliche Verminderung der Elektrodenabstände ist mit dem Zwang zu kostspieligen Anlagen verbunden, während die konstruktiv billigere mit merklichem Abstand Diaphragma-Elektroden arbeitende Lösung energetisch nachteilig ist.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, hier Abhilfe zu schaffen, d. h. eine konstruktive Lösung zu finden, bei der die Energieverluste aufgrund des Abstandes Diaphragma-Elektroden gering sind, aber trotzdem für Zelle und Peripherie Konstruktionsmaterialien verwendet werden können, die bei tragbarem Preis einigermaßen korrosionsbeständig sind, ohne jedoch jede Korrosion ausschließen zu müssen.

Dieses Ziel wird gemäß der Erfindung erreicht durch dünne, sich in Gasabgaberichtung erstreckende Kunststoff-Fäden mit 5 bis 50 mm Fadenzwischenraum und einer Fadenstärke von 50 bis 500 µm zwischen Diaphragma und Elektrode. Bevorzugte Fadenzwischenräume liegen zwischen 10 und 20 mm, und Fadenstärken um etwa 200 µm sind besonders zweckmäßig.

Die Kunststoffäden müssen selbstverständlich unter Elektrolysebedingungen beständig sein und bestehen insbesondere aus Polytetrafluoräthylen oder auch aus anderen geeigneten beständigen Kunststoffmaterialien, wie z. B. Polysulfon.

Durch den Verlauf in Gasabgaberichtung kann vermieden werden, daß sich beständig sperrende Gaspolster zwischen dem Diaphragma und den Elektroden ausbilden, die den wirtschaftlichen Betrieb des Elektrolyseurs beeinträchtigen können.

Die Art der Anbringung der Fäden, die in (bei Zellbetrieb) Gasabgaberichtung verlaufen, kann grundsätzlich auf beliebige Weise erreicht werden, da der Kontakt mit den angrenzenden Elementen (Diaphragma und Elektroden) für ein Weiterbestehen der einmal erreichten Anordnung sorgt. Besonders zweckmäßig ist jedoch eine Festlegung der Fäden am Zellrahmen, insbesondere in einer Nut desselben, die speziell möglichst unmittelbar benachbart zur Elektrolytkammer vorgesehen ist.

In einer solchen Nut können die Fadenenden mittels eines dünnen Drahtes oder Drahtringes festgeklemmt werden.

Als besonders zweckmäßig erweist sich eine Montagevorrichtung für die Fäden, gemäß den Merkmalen des Anspruchs 2 und wie sie aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen hervorgeht, die auf die angefügten Zeichnungen Bezug nimmt ; es zeigen schematisch :

Figur 1 den Aufbau eines erfindungsgemäßen Diaphragma-Elektroden-Sandwich's im Schnitt quer zur Gasabgaberichtung ;

Figur 2 in Gasabgaberichtung gespannte Fäden während der Montage ;

Figur 3 den mit Nuten versehenen Zellrahmen vor der Fadenmontage (im Schnitt) ;

Figur 4 einen in der Rahmennut festgelegten Faden zwischen Diaphragma und Elektrode vor dem Zusammenschluß der Zelle (vergrößerter Ausschnitt) und

Figuren 5 bis 7 unterschiedliche Phasen der Fadenmontage.

Gemäß Figur 1 wird ein elektrisch isolierendes formstabiles Diaphragma 1, das insbesondere aus porösem Nickeloxid 2 auf einen gerüstgebenden Träger 3 besteht, durch Fäden 4 aus einem unter Elektrolysebedingungen beständigen Kunststoff unter Bildung eines Abstandes 5 von einer durchlässigen Elektrode 6 getrennt, die insbesondere durch eine aktivierte Lochblechelektrode gebildet wird, aber auch eine Streckmetallelektrode, Jalousieelektrode oder auch eine poröse aktivierte Elektrode sein kann.

Die Fäden 4 verlaufen in Gasabgaberichtung, so daß das an der Elektrodenvorderseite gebildete Gas ungehindert zur Gassammelleitung des Elektrolyseurs hin entweichen kann, ohne daß Gaspolster entstehen können.

Solche Kunststoffäden 4 werden zweckmäßigerweise, wie in Fig. 2 angedeutet ist, mit Hilfe von versetzten Leitrollen 7, 7', über die der Faden 4 mäanderförmig hin- und herläuft, über den Elektroden 6 ausgespannt und in einer Nut 8 (s. Fig. 3) mit einem über die Fäden gelegten und in die Nut gepreßten (z. B. gehämmerten) Draht oder Drahtring 9 festgeklemmt. Die überstehenden Fadenenden (jenseits der Nut 8) werden zweckmäßigerweise weggeschnitten, bevor unter Aufbringung des Diaphragmas 1 die Zelle durch Zusammenspannen des Zellrahmens 10, der die bipolare Platte 11 umfaßt, fertigmontiert wird.

Fig. 4 zeigt die Anordnung von Zellrahmen 10, Elektrode 6, Faden 4 und Diaphragma 1 mit Zell- und Diaphragmadichtung 12 in einem Ausschnitt in vergrößerter Form.

Eine für die Montage des erfindungsgemäß vorgesehenen Fadens 4 besonders geeignete Vorrichtung ist in den Fig. 5-7 angedeutet:

Die daraus ersichtliche Vorrichtung umfaßt einen Rahmen 13 mit einer festen Rollenleiste 14 und einer beweglichen Rollenleiste 15 mit zueinander versetzten Gleitrollen 7, 7', über die der Faden 4 läuft. Die bewegliche Leiste 15 wird durch Führungen 16, 16' parallel zur Leiste 14 gehalten.

Die bewegliche Leiste 15 kann über die feste Leiste 14 hinweg bewegt werden (s. insbesondere Fig. 7), und ihre Rollen 7' sind versetzt zu den Rollen 7 der festen Leiste hängend angeordnet, so daß sich die Rollen 7, 7' praktisch in einer Ebene befinden.

Wie in Fig. 5 angedeutet ist, wird der zunächst nur über die Rollen 7 der festen Leiste 14 geführte Faden bei Verschiebung der beweglichen Leiste von den kammartig dazwischen greifenden Rollen 7' mitgenommen und harfenartig über die Fläche der darunter befindlichen Elektrode (oder ggf. des darunter befindlichen Diaphragmas) ausgezogen. Während dieses Vorganges soll der Faden noch einen geringen Abstand zu dem darunter befindlichen Element (Elektrode oder auch evtl. Diaphragma) haben, und er wird dann nach Anschlag der beweglichen Leiste 15 (bei 17) oder deren Festlegung in gewünschter Entfernung zur festen Leiste z. B. mit Klemmschrauben (wodurch eine Anpassung der Vorrichtung an unterschiedliche Zellengrößen erreicht wird) durch ein- oder beidseitige Absenkung des Rahmens mit der darunter befindlichen Elektrode (oder auch evtl. dem Diaphragma) in Kontakt gebracht.

Die Anordnung entspricht dann der Fig. 2 — allerdings noch ohne Klemmdraht oder Klemmring, der dann aufgesetzt und durch Anhämmern o. dgl. angepreßt wird, woraufhin die über die Nut nach außen hinausragenden Fadenteile abgeschnitten werden sollten.

Als Führung für den Rahmen 13 relativ zur Elektrode, über die der Faden gespannt wird, können z. B. die Montagebolzen eines Zellenblocks dienen.

Die durch Spreizung (bzw. Voneinanderentfernung) durch Rollenleisten 14, 15 voneinander harfenartig ausgespannte Faden 4 läuft insbesondere von einer Vorratsrolle (21) ab, die vom Rahmen 13 gehalten werden kann.

Das freie Ende des Fadens wird bei 18 festgelegt, beispielsweise mit Hilfe einer Klemme festgeklemmt, und der Faden läuft über eine Spannrolle 19 zur Vorratsrolle (21).

Für die Passung des Montagerahmens 13 auf den Zellrahmen 10 können entsprechende Paßelemente, wie in 20 angedeutet, vorgesehen sein, die etwa um die Montagebolzen des Zellenblocks greifen und somit eine einfache Ausrichtung des Montagerahmens 13 ermöglichen.

Für das Ausspannen des Fadens 4 über sehr großflächigen Elektroden kann der (bei der Montage zusammenhängende) Faden 4 selbstverständlich in eine Serie von Fäden unterteilt werden, die von einer Mehrzahl von Vorratsrollen ablaufen, so daß von einer einzelnen Vorratsrolle jeweils nur ein um z. B. 10 Rollen laufendes Fadenstück abgezogen wird. Dieser Mehrzahl von Vorratsrollen sind dann eine entsprechende Anzahl von Spannrollen zugeordnet, und die jeweiligen Fadenenden der Fadenstücke werden ebenso durch eine Mehrzahl von Festlegungselementen 18 festgelegt. Alternativ kann die Überspannung größerer Flächen schrittweise erfolgen durch zeitlich aufeinanderfolgende (Teil) Ausspannung von jeweils nur eines um z. B. 10 Rollen laufenden Fadenstücks.

Der einen Minimalabstand zwischen Elektrode und Diaphragma gewährleistende Faden 4 wird insbesondere anodenseitig vorgesehen, da ein gewisser Minimalabstand zwischen Anode und Diaphragma besonders wichtig ist. Üblicherweise wird man jedoch den Faden auch beidseits des Diaphragmas, also sowohl kathoden- als auch anodenseitig ausspannen.

Patentansprüche

1. Elektrolyseur mit einer Diaphragma-Elektroden-Sandwichanordnung mit einem formstabilen,

elektrisch isolierenden Diaphragma und elektrolyt- und gasdurchlässigen Elektroden, gekennzeichnet durch dünne, sich in Gasabgaberichtung erstreckende Kunststoff-Fäden (4) mit 5 bis 50 mm Fadenzwischenraum und einer Fadenstärke von 50 bis 500 µm zwischen Diaphragma (1) und Elektrode (6).

2. Vorrichtung zur Montage der Fäden in einer Sandwichordnung eines Elektrolyseurs nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen auf den Zellrahmen (10) aufzupassenden Montagerahmen (13) mit einer festen Rollenleiste (14) auf einer Seite des Zellrahmens und Seitenführungen (16, 16'), die parallel zur Gasabgaberichtung der montierten Zelle verlaufen, für eine über die Zellrahmenfläche verschiebliche Rollenleiste (15) mit zu den Rollen (7) der festen Leiste versetzten Rollen (7') und mit zumindest einem Mittel (18) zur Festlegung zumindest eines Fadenendes und einer entsprechenden Anzahl von Spannrollen (19) für das jeweils andere Ende des mäanderförmig über die Rollen geführten Fadens (4), wobei die bewegliche Rollenleiste (15) über die feste Rollenleiste (14) übergreifend bewegbar ist, zwischen deren Rollen (7) die in gleicher Ebene liegenden Rollen (7') der beweglichen Leiste (15) hindurchführbar sind.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch zumindest eine Vorratsrolle, von welcher der an dem einen Ende festgelegte Faden abläuft.

4. Vorrichtung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der aufgepaßte Montagerahmen (13) den Zellrahmen (10) in Gasabgaberichtung überragt.

Claims

1. Electrolyser with a diaphragm-electrode sandwich arrangement, with an electrically insulating diaphragm of stable shape and with electrodes which are pervious to electrolyte and gas, characterised by thin synthetic plastic material threads (4) which extend in the gas discharge direction, with an inter-thread spacing of 5 to 50 mm and a thread thickness of 50 to 500 µm, between diaphragm (1) and electrode (6).

2. Apparatus for assembling the threads in a sandwich arrangement of an electrolyser according to claim 1, characterised by an assembling frame (13) fitting on to the cell frame (10) and with a fixed roller bar (14) at one side of the cell frame, and side guides (16, 16'), which extend parallel to the gas discharge direction of the assembled cell, for a roller bar (15) which is displaceable over the cell frame area and which has rollers (7') offset relatively to the rollers (7) of the fixed bar, and with at least one means (18) for securing at least one thread end, and an appropriate number of tensioning rollers (19) for the respective other end of the thread (4) guided in meander fashion over the rollers, the movable roller bar (15) being movable to extend over the fixed roller bar (14), through between whose rollers (7) the rollers (7') of the movable bar (15) which are situated in the same plane can be conducted.

3. Apparatus according to claim 2, characterised by at least one supply roller from which the thread secured at one end runs off.

4. Apparatus according to claim 2 or 3, characterised in that the fitted-on assembling frame (13) projects beyond the cell frame (10) in the gas discharge direction.

Revendications

1. Electrolyseur comprenant un agencement diaphragme-électrode en sandwich, ayant un diaphragme de forme stable et électriquement isolant et des électrodes perméable à électrolyte et au gaz, caractérisé par de minces fils (4) en matière plastique s'étendant dans la direction d'échappement des gaz, avec un intervalle entre les fils de 5 à 50 mm et une épaisseur des fils de 50 à 500 µm entre le diaphragme (1) et l'électrode (6).

2. Dispositif de montage des fils dans un agencement en sandwich d'un électrolyseur suivant la revendication 1, caractérisé par un cadre de montage (13) s'adaptant au cadre de la cellule (10) et comprenant une réglette à galet (14) d'un côté du cadre de la cellule, et des pièces latérales de guidage (16, 16') qui s'étendent parallèlement à la direction d'échappement des gaz de la cellule montée et qui sont destinées à une réglette à galet (15) coulissant au-dessus de la surface du cadre de la cellule et ayant des galets (7') décalés par rapport aux galets (7) de la réglette fixe, et au moins un moyen (18) pour fixer au moins une extrémité du fil et un nombre correspondant de galets tendeurs (19) pour l'autre extrémité du fil (4) guidé, en forme de méandres, sur les galets, la réglette mobile de galets (15) pouvant être déplacée avec enjambement au-dessus la réglette fixe de galets (14) entre les galets (7) desquels peuvent passer les galets (7') de la réglette mobile (15) qui se trouvent dans un même plan 3. Dispositif suivant la revendication 2, caractérisé par au moins une bobine de réserve de laquelle part le fil fixé à l'une des extrémités.

4. Dispositif suivant la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le cadre de montage (13), qui est adapté, dépasse du cadre de la cellule (10) dans la direction d'échappement des gaz.

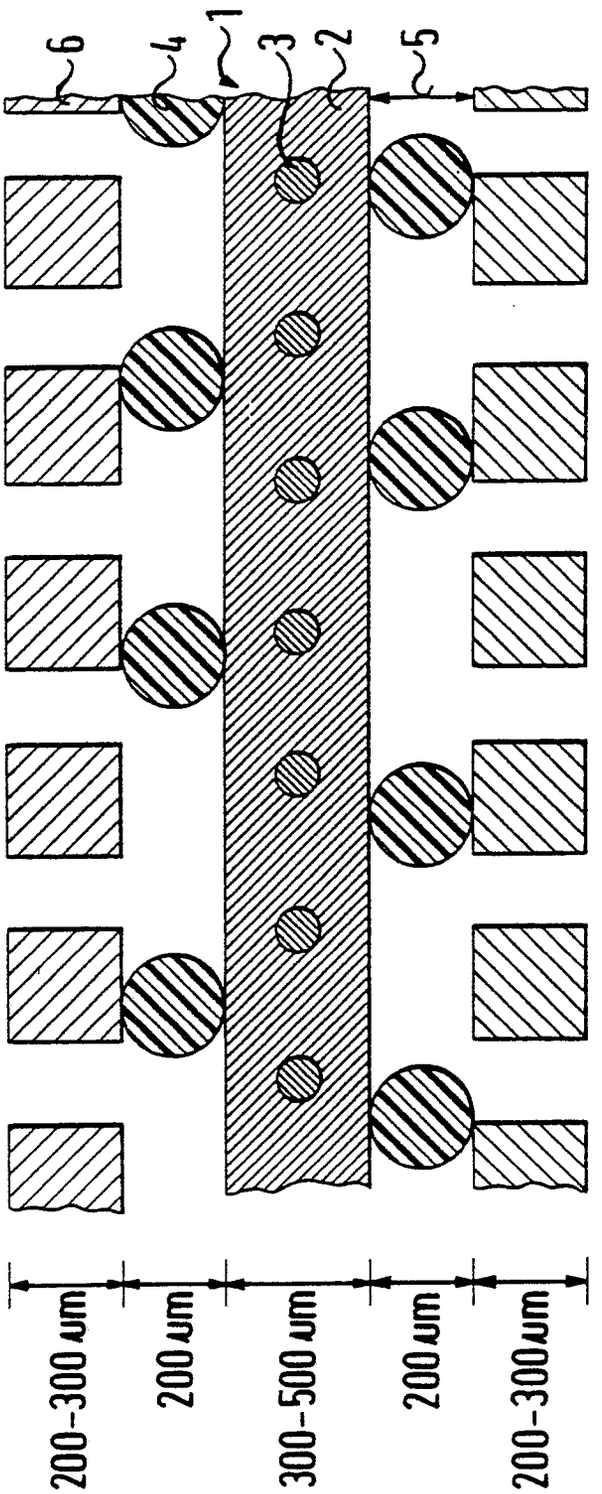


FIG. 1

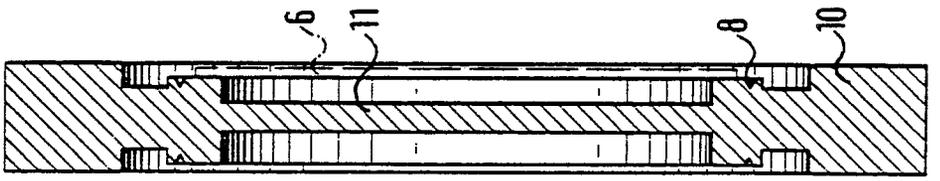


FIG. 3

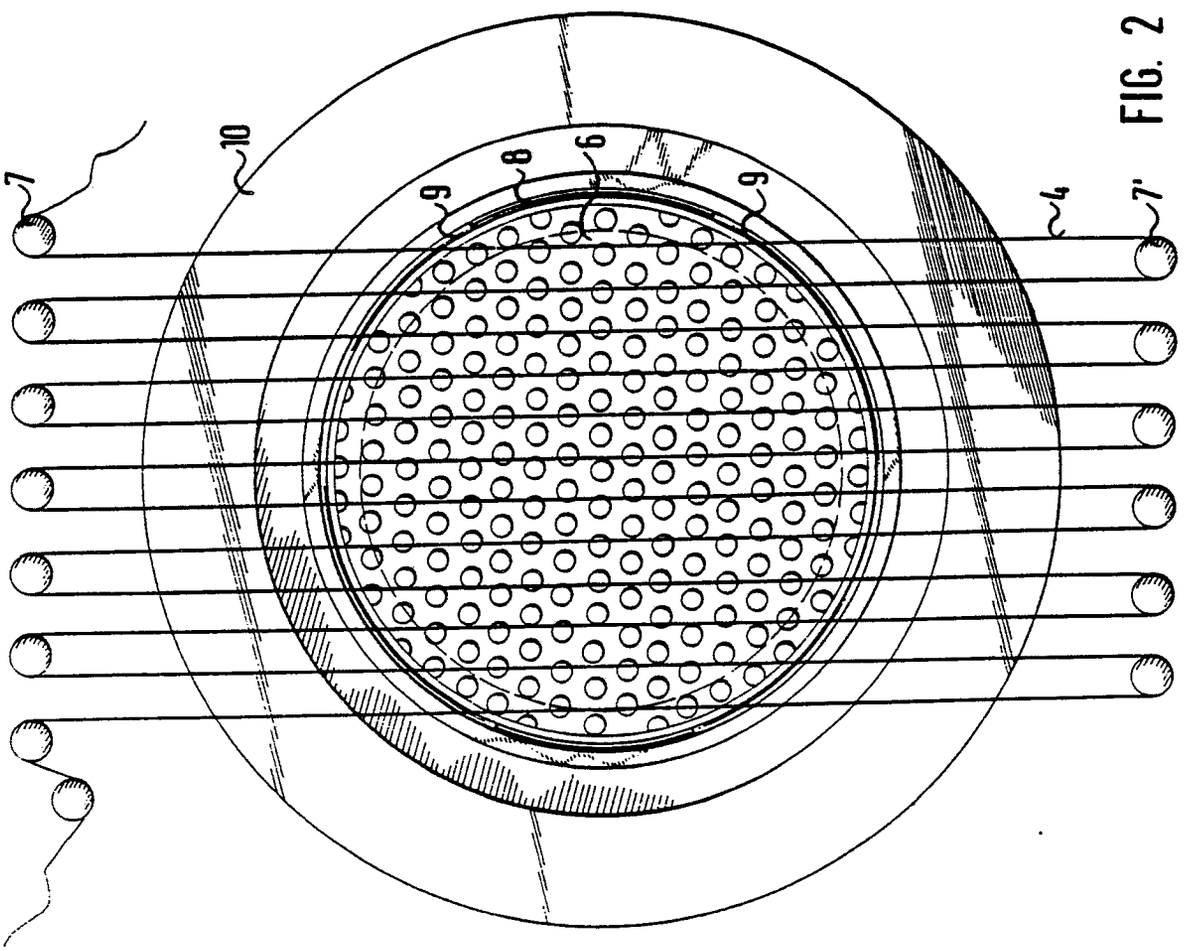


FIG. 2

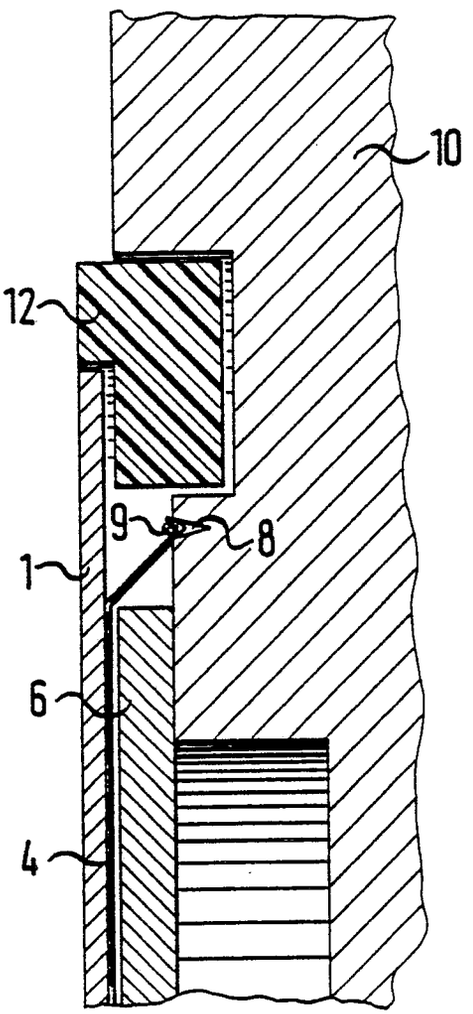


FIG. 4

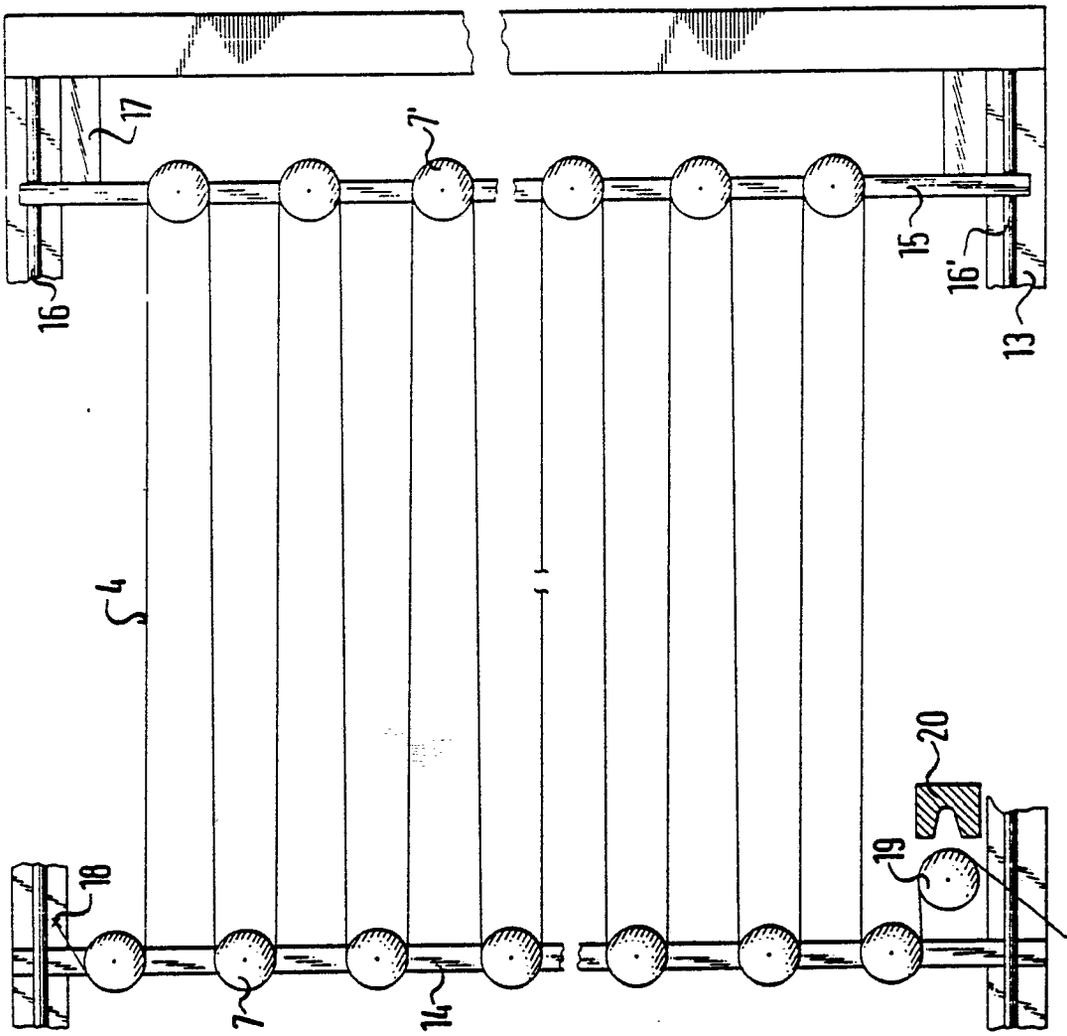


FIG. 6

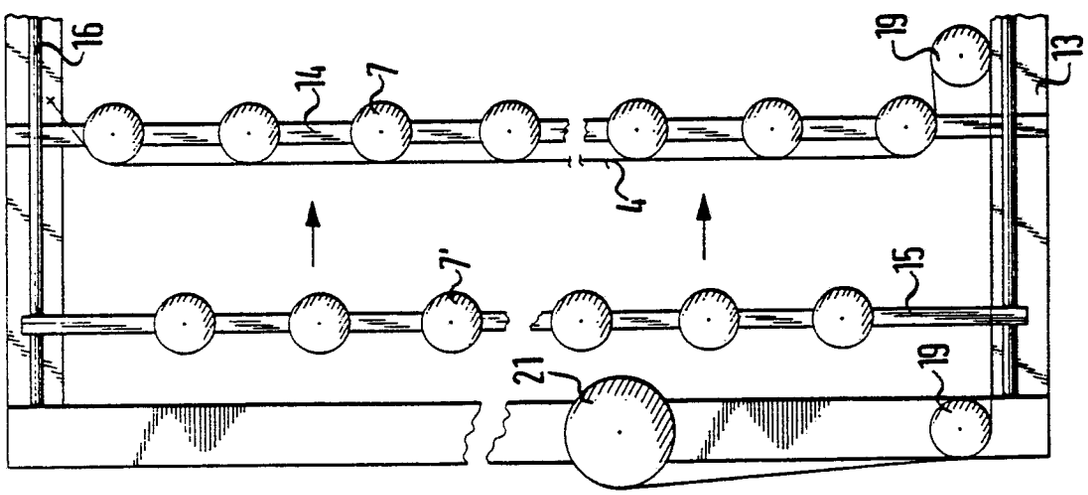


FIG. 5

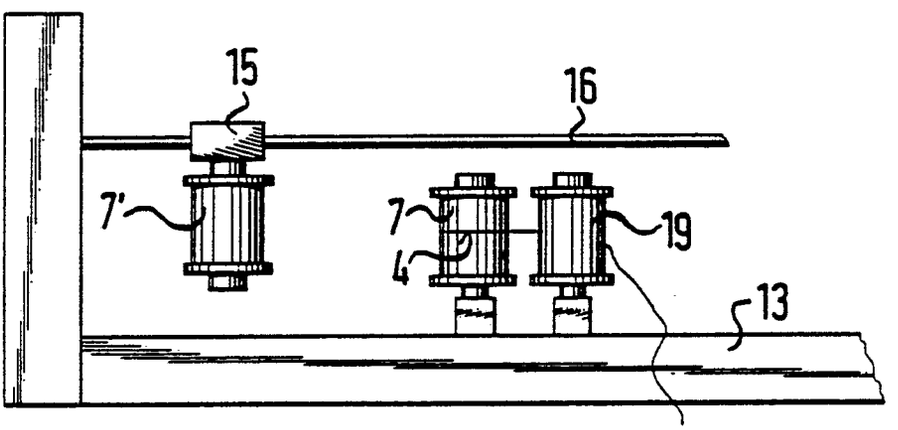


FIG. 7