

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 86109265.8

Int. Cl. 4: **C25C 7/06**, C25B 15/00

Anmeldetag: 07.07.86

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 13.01.88 Patentblatt 88/02

Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Anmelder: **Deutsche Carbone AG**
 Talstrasse 112 Postfach 56 02 09
 D-6000 Frankfurt am Main 56(DE)

Erfinder: **Bruun, Dieter**
 Altkönigstrasse 8
 D-6392 Neu-Anspach 1(DE)
 Erfinder: **Dietz, Wolfgang**
 Friedlandstrasse 14
 D-6454 Bruchköbel 1(DE)
 Erfinder: **Müller, Klaus-Jürgen, Dr.**
 Schwarzbachstrasse 16-18
 D-6000 Frankfurt/Main 71(DE)
 Erfinder: **Reynvaan, Conrad Hans Hendrik**
 In den Seewiesen 13
 D-6000 Frankfurt/Main 56(DE)

Vertreter: **Gudel, Diether, Dr. et al**
 Patentanwälte Dr. V. Schmied-Kowarzik
 Dipl.-Ing. G. Dannenberg Dr. P. Weinhold Dr.
 D. Gudel Dipl.-Ing. S. Schubert Dr. P. Barz
 Grosse Eschenheimer Strasse 39
 D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

54 Elektrolyseverfahren.

Beschrieben wird ein Elektrolyseverfahren, wobei man zur Erhöhung des Abreicherungsfaktors den Stofftransportkoeffizienten des durch eine Elektrolysezelle (1) hindurchströmenden Elektrolyten (10) entlang der Richtung des Elektrolytflusses erhöht.

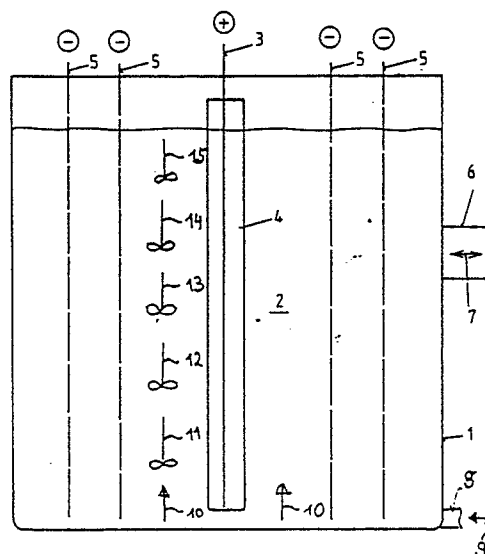


Fig. 1

Die Erfindung betrifft ein Elektrolyseverfahren, wobei man einen Elektrolyten durch eine Elektrolysezelle hindurchleitet und dabei den Stofftransportkoeffizienten durch Einbringen mechanischer Energie erhöht.

Um elektrochemische Umsetzungen, z.B. in wäßrigen Lösungen, zu erreichen, werden die verschiedensten Ausführungen von elektrochemischen Zellen verwendet, bei kleineren Konzentrationen z.B. Zellen mit einem Festbett aus Graphitgranulat, Metallwolle oder Metallschaum oder Stapeln von Streckmetallen. Bei größeren Konzentrationen verwendet man in allgemeinen Plattenzellen. Es ist ebenfalls bekannt, daß die Wirkungsweise einer Zelle, besonders einer Plattenzelle, durch Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten zu verbessern ist. Dies wird z.B. dadurch erreicht, daß man das zu behandelnde Medium mit hoher Geschwindigkeit im Kreise durch die Zelle fährt und die behandelte Flüssigkeit dann chargenweise weiterführt oder dem System vor der Zelle einen kleinen Volumenstrom zudosiert und einen entsprechenden kleinen Volumenstrom nach der Zelle abzweigt. Andere Methoden zur Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten sind das mechanische Rühren oder Einführen von Gas in die Zelle. Die aufsteigenden Gasblasen erhöhen ebenfalls den Stofftransportkoeffizienten. Auch wird oft die Elektrode bewegt, um so eine höhere Relativbewegung von Elektrolyt und Elektrode zu erhalten. Dies kann geschehen durch eine Vibration der Elektrode, durch ein Verwirbeln eines Festbettes oder durch rotierende Elektroden. Ebenfalls ist es bekannt, die Grenzschicht in einer Plattenzelle durch mechanische Bewegung von Teilchen oder anderen Körpern zu stören und aufzubrechen und so den Stofftransportkoeffizienten zu erhöhen.

Ebenfalls bekannt ist die Verwendung von Ultraschall. Es ist auch bekannt, daß diese letzte Methode nicht nur den Vorteil des erhöhten Stofftransportkoeffizienten hat, sondern zusätzlich die Gasblasenbelegung der Elektrodenoberfläche reduziert dadurch, daß die Gasblasen besser von den Oberflächen abgelöst werden.

Eine gute Übersicht, über die hierbei anstehende Problematik mit Lösungsvorschlägen, beruhend auf verschiedenen Bewegungsprinzipien beschreibt ein Aufsatz, der in der Zeitschrift "Neue Hütte", September 1982, Seite 317 - 322 erschienen ist. Einen ins Detail gehenden Lösungsvorschlag beschreibt ein anderer Aufsatz, der in der Zeitschrift "Erzmetall", 1974, Seite 107 - 114, erschienen ist. Hier ist ein Elektrolyseverfahren beschrieben, bei dem man den Elektrolyten durch die Elektrolysezelle hindurchleitet. Von diesem Stand der Technik geht die Erfindung aus.

Hingewiesen werden soll auch noch auf einem zusammenfassenden Aufsatz, erschienen in "Quarterly Reviews" 7 (1953), Seiten 84 - 101.

In den beiden erstgenannten Veröffentlichungen wird zwar der Stofftransportkoeffizient durch Einbringen mechanischer Energie erhöht, jedoch hat man beim Stand der Technik die gesamte Elektrolysezelle den mechanischen Schwingungen oder sonstigen Mitteln zur Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten ausgesetzt, und zwar ohne hierbei eine Differenzierung entsprechend dem Elektrolytfluß in der Elektrolysezelle vorzunehmen.

Bei Festbettzellen und auch bei Plattenzellen besteht aber unabhängig vom Stofftransportkoeffizienten das Problem, daß die kathodische und anodische Überspannung vom Zelleinlauf zum Zellauslauf nicht konstant bleiben. (Wir bezeichnen nun mit einer elektrochemischen Zelle eine Einheit, bei der Kathode und Anode aus jeweils einem Stück sind und nicht in Richtung des Elektrolytflusses segmentiert, so daß damit verschiedene Potentiale eingestellt werden können.)

Die Verschiebung der kathodischen und anodischen Überspannung rührt daher, daß die Zellspannung ja am Zelleinlauf und Zellauslauf gleich ist, die Stromdichte aber im allgemeinen am Zellauslauf wesentlich geringer. Bleibt nun der Widerstand der behandelten Lösung von Zelleinlauf zum Zellauslauf im wesentlichen gleich, wie das im allgemeinen der Fall ist, so verändert sich mit der geringer werdenden Stromdichte auch der Anteil des ohmschen Spannungsabfalls. Dadurch, daß die Zellspannung konstant ist, müssen notwendig die Überspannungen steigen. Dies wird beschrieben durch die Gleichung

$$\text{Zellspannung} = \text{kathodische Überspannung} + \text{anodische Überspannung} + \text{lokaler Zellwiderstand} \times \text{lokalem Strom}$$

Die Änderung der Elektrodenüberspannungen kann sehr störend sein, weil man dadurch am Zellauslauf in einen Bereich kommt, in dem unerwünschte Nebenreaktionen an der Elektrode stattfinden. In den meisten Fällen ist das an der Kathode z.B. die Produktion von Wasserstoff.

Es ist bekannt, daß man bei der Verwendung von Festbettzellen dieses Problem dadurch entschärfen kann, daß beim Zellauslauf ein größeres Festbettvolumen angeboten wird oder die Packungsdichte auf eine andere Weise erhöht wird, z.B. durch kleinere Körnung des verwendeten Granulats oder eine stärkere Komprimierung einer Füllung mit Metallwolle oder Metallschaum. Auf diese Weise kann dann der dort lokal fließende Strom gesteigert werden, und der Beitrag des ohmschen Spannungsabfalls wird wieder etwas größer. (Siehe z.B. die DE-PS 26 22 497 oder 35 32 573.)

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Elektrolyseverfahren der eingangs genannten Art vorzuschlagen, bei dem die Stromdichte am Zellauslauf fühlbar erhöht wird, und zwar ohne das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist die Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß die Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten entlang der Richtung des Elektrolytflusses im wesentlichen zunimmt.

Der der Erfindung zugrundeliegende Gedanke ist es also, die Stromdichte am Zellauslauf dadurch zu erhöhen, daß dort der Stofftransportkoeffizient im Vergleich zum Zelleinlauf erhöht wird, z.B. dadurch, daß man den Elektrolyten Druckwellen aussetzt, deren Intensität am Zellauslauf stärker ist als am Zelleinlauf. Es ist offensichtlich, daß in einem flüssigkeitsgefüllten, oben offenen Behälter, dessen Gehäuse man z.B. durch Schläge in Schwingungen versetzt, die Amplitude der Schwingung im oberen Bereich größer ist als im unteren Bereich, bei dem die Seitenplatten durch einen Boden zusammengehalten werden. Besteht eine elektrochemische Zelle also z.B. aus einem rechteckigen Kasten, in den die Elektroden als Platten eingehängt sind, und wird dieser Kasten von außen durch Vibratoren in Schwingung versetzt, so ist die Amplitude der Schwingung im oberen Bereich des Kastens größer als im unteren. Legt man nun den Zelleinlauf nach unten in den Kasten und den Zellauslauf nach oben, so läßt sich auf diese Weise der Stofftransportkoeffizient entlang der Richtung des Elektrolytflusses beeinflussen, und zwar nimmt dieser im wesentlichen zu. Dadurch kann dann die Gasblasenbildung am Zellauslauf verringert oder vermieden werden.

Damit ist es nun möglich, einen größeren Abreicherungsfaktor in einer einzigen Zelle zu erreichen, ohne daß an den Elektroden eine Gasentwicklung auftritt. Es können damit dann die unerwünschten Nebenreaktionen vermieden werden. Bei vielen Reaktionen kann man davon ausgehen, daß bei beginnender Gasblasenbelegung der Elektrodenoberfläche die elektrochemische Umsetzung nahezu vollständig zum Stillstand kommt.

Das erreichbare Abreicherungsverhältnis (=Einlaufkonzentration durch Auslaufkonzentration) ist dann im wesentlichen davon bestimmt, bis zu welcher Konzentration man in einer Zelle die Entwicklung von Gasblasen durch eine Nebenreaktion vermeiden kann. Mit dem angegebenen Verfahren kann man dabei einen beträchtlichen Vorteil erzielen, wie an folgender Rechnung klagemacht werden soll.

Die Gasblasenentwicklung tritt also ein, wenn die Differenz der Stromdichte an Zelleinlauf und Zellauslauf einen gewissen Wert G überschreitet. Diese Stromdichte ist proportional dem Produkt

aus Stofftransportkoeffizient und Konzentration. Bezeichnen wir mit dem Index 0 die Werte für den Zelleinlauf, mit dem Index 1 die Werte für den Zellauslauf, mit K den Stofftransportkoeffizienten und mit C die Konzentration, so muß also folgende Ungleichung erfüllt sein, damit keine unerwünschte Nebenreaktion auftritt.

$$G > K_0 \times C_0 - K_1 \times C_1$$

Kann man es nun erreichen, daß das Verhältnis von $K_0 : K_1 = 1 : 2$, so wird das mögliche C_1 , die Auslaufkonzentration, offenbar halb so groß sein wie in dem Fall, daß $K_0 = K_1$. Das bedeutet, man kann die erreichbare Endkonzentration noch einmal halbieren. Die Änderung des Stofftransportkoeffizienten kann ohne weiteres auch sehr viel größer sein und eine entsprechend stärkere Verringerung der Auslaufkonzentration ist dann möglich.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, aus dem sich weitere wichtige Merkmale ergeben. Es zeigt:

Fig. 1 - schematisch in einer Ansicht eine Elektrolysezelle zur Erläuterung des Prinzips des erfindungsgemäßen Elektrolyseverfahrens;

Fig. 2 - ein Diagramm, wobei als Beispiel über der Länge der Elektrolysezelle in Richtung des Elektrolytflusses (entsprechend der Höhe der Elektrolysezelle in Fig. 1) die Amplitude der hierbei angewendeten Druckwellen aufgetragen ist.

Fig. 1 zeigt ein Gefäß 1 einer Elektrolysezelle, in dem sich ein Elektrolyt 2 befindet. In den Elektrolyten tauchen ein eine Anode 3, die von einem Diaphragma 4 umgeben ist, sowie mehrere Kathoden 5. Der Elektrolyt wird über einen seitlichen Einlaß 8 in Richtung des Pfeiles 9 in das Gefäß 1 kontinuierlich eingeführt. Er verläßt das Gefäß über einen Überlauf am oberen Rand des Gefäßes oder über dort vorgesehene Löcher oder dergl. Ein nicht gezeigtes und über dem Boden des Gefäßes verlegtes Verteilerröhr sorgt für eine gleichmäßige Verteilung des Elektrolyten, dessen Strömungsrichtung in der Zelle durch die Pfeile 10 angedeutet ist.

Links in Fig. 1 ist zur Erläuterung des Prinzips des erfindungsgemäßen Verfahrens angedeutet, daß sich in Richtung des Elektrolytflusses 10 hintereinander mehrere Quirle 11,12,13,14,15 befinden. Der unterste Quirl 11, der sich also in der Nähe des Elektrolyteneinlaufs befindet, wird mit geringer Drehzahl angetrieben, während der oberste Quirl 15, der sich in der Nähe des Auslasses befindet, mit der höchsten Drehzahl angetrieben wird. Die dazwischen befindlichen Quirle 12,13,14 werden mit einer mittleren Drehzahl angetrieben derart, daß die von den Quirlen hervorgerufene Verwirbelung des Elektrolyten in Richtung des Elektrolytflusses 10 zunimmt.

Diese Darstellung soll nur das Prinzip des erfindungsgemäßen Verfahrens verdeutlichen; in der Praxis wird man die hierdurch bewirkte Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten auf andere Art und Weise durchführen, bevorzugt durch einen Vibrator 6. Dieser ist an der Wand des Gefäßes 1 befestigt, und zwar bevorzugt im oberen Bereich der Wand, so daß die von ihm ausgehenden Schallwellen ihre größte Amplitude im Auslaßbereich des Gefäßes haben. Man könnte auch übereinander mehrere der Vibratoren 6 an der Wand des Gefäßes befestigen, wobei man dann den obersten Vibrator mit einer größeren Amplitude beaufschlagt als den untersten der Vibratoren.

Versuche haben gezeigt, daß die Anregung wenigstens einer der Wände des Gefäßes 1 mit diesen Vibratoren oder mit wenigstens einen der Vibratoren für den gewünschten Effekt ausreicht. Man muß also nicht das gesamte Elektrolysegefäß in Schwingungen versetzen, wie dies beim Stand der Technik der Fall war, ganz abgesehen davon, daß man bei diesem Verfahren den Stofftransportkoeffizienten nicht in Richtung des Elektrolytflusses beeinflussen kann.

Auf andere Lösungswege wurde in den Patentansprüchen bereits hingewiesen, beispielsweise darauf, daß man auch die Elektroden 3 und/oder 5 zu den Schwingungen anregen kann usw. Allen Prinzipien ist es gemeinsam, daß die hierbei in das Bad eingeführte Schwingungsenergie im Bereich des Auslaufs größer ist als im Bereich des Einlaufs.

Fig. 1 zeigt auch noch, daß der Vibrator 6 Schwingungen in Richtung des Pfeiles 7 aussendet, die also im wesentlichen senkrecht zur Ebene der Platten 3, 5 verlaufen.

Fig. 2 zeigt als weitere Erläuterung ein Diagramm, wobei die Richtung des Elektrolytflusses 10 als Abszisse x angegeben ist. Als Ordinate y sind die Amplituden der mechanischen Schwingungen aufgetragen, mit denen die Elektrolysezelle beaufschlagt wird. Auch hieraus ergibt sich, daß am Einlaß 16 der Elektrolysezelle eine geringere Amplitude auf den Elektrolyten einwirkt als am Auslaß 17. Dies ist durch die Kurve 18 dargestellt.

Ansprüche

1. Elektrolyseverfahren, wobei man einen Elektrolyten (2) durch eine Elektrolysezelle (1) hindurchleitet und dabei den Stofftransportkoeffizienten durch Einbringen mechanischer Energie erhöht,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten entlang der Richtung (10) des Elektrolytflusses im wesentlichen zunimmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten durch eine Relativbewegung von Elektroden und Elektrolyt erreicht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten dadurch erreicht wird, daß der Elektrolyt Druckwellen ausgesetzt wird, die sich im wesentlichen senkrecht zu den zueinander parallel verlaufenden Elektrodenflächen ausbreiten.

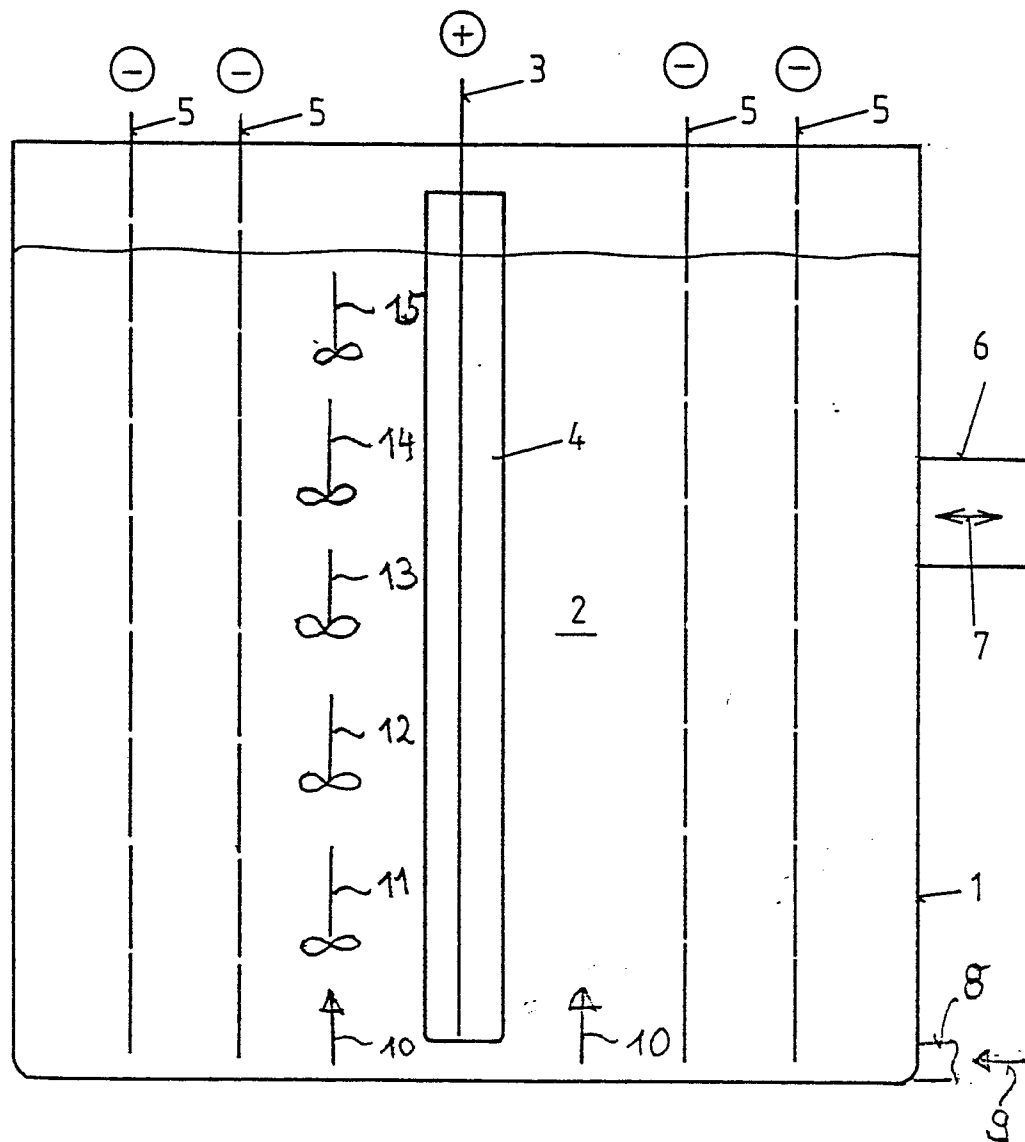
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Unterschied im Stofftransportkoeffizienten entlang der Richtung des Elektrolytflusses durch eine Änderung der Amplitude der Druckwelle erreicht wird.

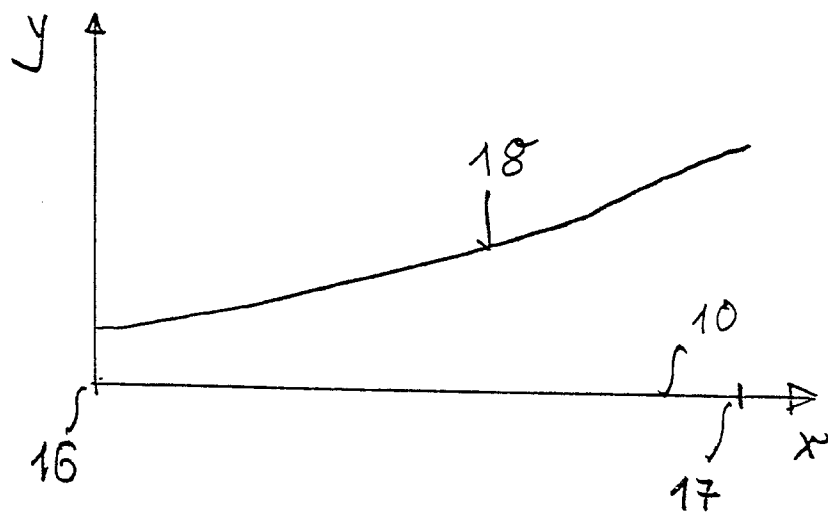
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Amplitude der Druckwelle im Bereich des Zellauslaufs mindestens um den Faktor 4 größer ist als im Bereich des Zelleinlaufs.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Druckwelle durch einen oder mehrere Vibratoren erzeugt wird, die am Gehäuse der elektrochemischen Zelle befestigt sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Änderung der Amplitude der Druckwelle entlang der Richtung des Elektrolytflusses durch die Anordnung der Vibratoren und/oder die konstruktive Gestaltung des Zellgehäuses erreicht wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die angestrebte elektrochemische Umsetzung an einer Festbettelektrode erfolgt.

Fig. 1

Fig-2



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	FR-A-2 286 892 (MEDODOBIVEN KOMBINAT) * Seite 2, Zeilen 33-38; Seite 5, Zeilen 11-14; Seite 10, Zeilen 1-18 *	1, 2, 6	C 25 C 7/06 C 25 B 15/00														
A	--- EP-A-0 171 647 (DEUTSCHE CARBONE AG) * Ansprüche *	1															
A	--- GB-A-2 078 782 (P. PULLEN) * Ansprüche *	1, 2															

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			C 25 C 7 C 25 B 15 C 25 D 21 C 25 C 1														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-03-1987	Prüfer GROSEILLER PH.A.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	