

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87201843.7

51 Int. Cl. 4: **C25B 11/03**

22 Anmeldetag: 25.09.87

30 Priorität: 27.11.86 DE 3640584

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.07.88 Patentblatt 88/28

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

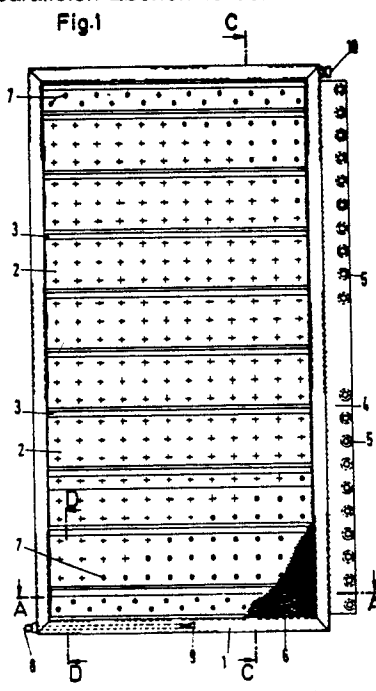
71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

72 Erfinder: **Lohrberg, Karl**
Breslauer Strasse 1
D-6056 Heusenstamm(DE)
Erfinder: **Kohl, Peter, Dr.**
Birkenweg 4
D-6451 Neuberg 2(DE)

74 Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)

54 **Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure mit vertikal angeordneten Plattenelektroden.**

57 Bei einer Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure, insbesondere monopolare Membran-Elektrolyseure mit vertikal angeordneter Plattenelektrode (2) sowie Gegenelektrode und einer Membran zwischen Plattenelektrode (2) und Gegenelektrode werden zwecks Verbesserung der Stromverteilung in der Membran und zur Verringerung des Spannungsabfalls auf den der Membran zugekehrten Flächen der Plattenelektroden (2) durchbrochene, elektrisch leitende und mit den Plattenelektroden elektrisch leitend verbundene Flächegebilde (6) als Vorelektroden angebracht, die in parallelen Ebenen zu den Plattenelektroden (2) verlaufen.



Xerox Copy Centre

Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure mit vertikal angeordneten Plattenelektroden

Die Erfindung betrifft eine Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure, insbesondere monopolare Membran-Elektrolyseure mit vertikal angeordneten Plattenelektroden und Gegenelektroden.

Bei der Durchführung elektrochemischer Prozesse kommt es auf eine gleichmäßige Verteilung des Stroms über die Elektrodenoberfläche an. Die gleichmäßige Verteilung wird durch die Streufähigkeit des Elektrolyten wie auch durch die Homogenität der Elektroden beeinflusst. Zwar kann mangelnde Streufähigkeit durch Vergrößerung des Elektrodenabstandes ausgeglichen werden, doch wird hierdurch der Spannungsabfall der Zelle erhöht. Bei Inhomogenitäten in der Elektrodenoberfläche bewirkt der Stromfluß lokale Verwerfungen. Der parallelen Anordnung der Elektroden, d.h. dem gleichförmigen Abstand zwischen Anode und Kathode kommt somit wesentliche Bedeutung zu. Die Einhaltung bzw. Einstellung eines definierten Elektrodenabstandes ist in Gase wie Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff erzeugenden technischen Membran-Elektrolysezellen äußerst aufwendig. Bei geringem Abstand zwischen den Elektroden können die Gasblasen nicht schnell genug abgeführt werden, bei großem Abstand erfolgt die Abführung zwar schnell, jedoch steigt die Zellenspannung wegen des größeren Elektrolytwiderstandes an. Bei den häufig vorge-schlagenen Nullabstand-Zellen, d.h. Zellen, bei welchen sowohl die aktive Anodenstruktur als auch die aktive Kathodenstruktur an der Membran anliegen, sinkt die Lebensdauer der Membran, weil lokale Stromspitzen nicht vermieden werden können.

Die Anwesenheit von Gas im Elektrolyten zwischen den Elektroden setzt dessen elektrische Leitfähigkeit herab und steigert somit den Energieverbrauch. Des weiteren können Mikrostromverwerfungen in der Elektrodenoberfläche auftreten. Darüberhinaus ruft die Gasentwicklung Turbulenzen im Elektrolyten hervor. Eine turbulente Bewegung des Elektrolyten hat den Nachteil, daß die Membran intensiven mechanischen Belastungen ausgesetzt ist. Zur Vermeidung einer beschleunigten Zerstörung der Membran besteht im allgemeinen der Zwang zur Begrenzung der Höhe der Elektroden, zur Einstellung eines erheblichen Abstandes zwischen den Elektroden der Zelle und zur Begrenzung der elektrischen Stromdichte, was gleichzeitig für die energetische Ausbeute der Elektrolysezelle und ihre Produktivität von Nachteil ist.

Zur Verminderung der Nachteile von Elektrolysezellen mit Membranen und vertikal angeordneten Elektroden werden im allgemeinen durchbrochene Elektroden, d.h. Elektroden mit Öffnungen für die Abfuhr der Reaktionsgase verwendet, beispielsweise gelochte Elektroden, Drahtgewebe oder Streckmetall. Die Nachteile liegen u.a. in verminderter aktiver Oberfläche, mangelnder mechanischer Stabilität und Verlust an hochwertigem Beschichtungsmaterial auf der Elektrodenrückseite.

Aus DE-AS 20 59 868 ist es bekannt, bei vertikal anzuordnenden Elektroden in gasbildenden Diaphragmazellen eine aus einzelnen Platten bestehende Elektrodenplatte vorzusehen, wobei die einzelnen Platten Führungsflächen für die Ableitung des erzeugten Gases aufweisen. Bei dem aus FR-PS 10 28 153 bekannten Elektrolyseur sind die Elektroden mit dem geringst möglichen Abstand parallel angeordnet. Die vorbekannten Elektroden sind aus einer oder mehreren Platten gebildet. Die Platten besitzen horizontale Schlitze, die durch Abwinkelungen der Plattenstreifen bewirkt sind und dem Gasaustritt den geringsten Widerstand entgegensetzen. Die Abwinkelungen sind der Gegenelektrode abgewandt, eine merkliche Verringerung der aktiven Oberfläche erfolgt nicht.

Aus EP-OS 102 099 ist eine Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure bekannt, die mehrfach horizontal durchgehend unterteilte Elektrodenplatten aufweist und wobei eine bestimmte Geometrie zur Elektrolytentgasung vorgesehen ist.

In Elektrolysezellen sind idealerweise die Elektroden auch als Leiter des elektrischen Stromes zu verwenden. Diese Anwendung verursacht keine Probleme in bipolaren Zellen, da hier der Strom in Richtung des Elektrolysestromes durch die Elektrode transportiert wird, d.h. es steht in jedem Fall ein ausreichender Querschnitt zum Stromtransport zur Verfügung. Bei monopolaren Zellen muß jedoch der Strom in der Elektrode quer zum Elektrolysestrom transportiert werden. Hierfür sind zwar Flächenelektroden verwendbar, hingegen können Drahtgeflechte und Streckmetalle nicht ohne weiteres eingesetzt werden. Dieses trifft insbesondere zu bei solchen Elektrolysezellen, die im Gegensatz zu den Diaphragmazellen bei Stromdichten oberhalb 3 kA/m² arbeiten. In diesem Falle werden normalerweise interne Stromleitungselemente, wie Leitungsstäbe, verwendet, von denen aus der Strom auf die Aktivfläche der Elektroden verteilt wird (DE-OS 28 21 984).

Bei Elektrolysen wäßriger Alkalichloridlösungen nach dem Membranverfahren mit ionenselektiven Membranen liegt aufgrund der unterschiedlichen Dichten des Alkali-Hydroxids im Kathodenraum und der sauren wäßrigen Alkalichloridlösung im Anodenraum die ionenselektive Membran auf den flächigen Strukturen der Anode auf. Da an dieser Auflagefläche keine oder nur eine sehr schwache Elektrolyse wegen des Fehlens oder nur sehr geringen Anwesenheit von Elektrolyt stattfinden kann, wendet man auch aus diesen

Gründen in der technischen Elektrolyse Streckmetall, Lochbleche oder ähnliche Elektrodenbleche aus Titan an, um an den Flanken der Löcher oder des Streckmetalls und teilweise auch an der Rückseite der Elektrodenbleche den Elektrolysevorgang stattfinden zu lassen. Hierdurch geht jedoch aktive Elektrodenfläche verloren. Die Folge davon ist, daß die Spannung unerwünscht ansteigt.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, derartige Spannungsverluste zu vermeiden bzw. zu verringern und hohe Elektrolyseströme zu ermöglichen. Zur Lösung der Aufgabe geht die Erfindung aus von einer Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure, insbesondere monopolare Membran-Elektrolyseure mit vertikal angeordneter Plattenelektrode sowie Gegenelektrode und einer Membran zwischen Plattenelektrode und Gegenelektrode. Die Erfindung löst die Aufgabe, in dem eine Elektrodenanordnung der
10 genannten Art gemäß der Erfindung in der Weise ausgestaltet und verbessert wird, daß auf den der Membran zugekehrten Flächen der Plattenelektroden durchbrochene, elektrisch leitende und mit den Plattenelektroden elektrisch leitend verbundene Flächengebilde als Vorelektroden angebracht sind, die in parallelen Ebenen zu den Plattenelektroden verlaufen.

Mit der erfindungsgemäßen Anordnung wird in sicherer Weise die Membran in einem bestimmten
15 Abstand von der plattenförmigen Anode gehalten und die Füllung des Zwischenraumes zwischen Membran und Plattenoberfläche mit Elektrolyt gewährleistet. Die Vorelektrode aus durchbrochenem Flächengebilde trägt die ionenselektive Membran, während die elektrisch gut leitende, plattenförmige Elektrode hohe Elektrolyseströme gestattet und gleichzeitig mit ihrer dem durchbrochenen Flächengebilde (Vorelektrode) zugekehrten Fläche an der Elektrolyse teilnimmt. Darüber hinaus ist auch diejenige Fläche der Membran in
20 den Elektrolysevorgang einbezogen, die bei herkömmlichen Anordnungen aufgrund der notwendigen Perforation der üblichen Elektroden inaktiv ist. Ferner wird eine besonders wirkungsvolle Entgasung der Elektrolyt/Gas-Suspension herbeigeführt.

Die vertikal angeordnete Plattenanode kann in an sich bekannter Weise aus streifenförmigen Titanblechen bestehen, die in bestimmter Weise abgekantet sind und Gasableitungen aufweisen entsprechend der
25 in EP-OS 102 099 beschriebenen Art. Die einzelnen streifenförmigen Bleche sind durch einen horizontal durchgehenden Spalt völlig voneinander getrennt.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die das durchbrochene Flächengebilde tragende Plattenelektrode auch in mehrere vertikal oder vertikal und horizontal völlig voneinander getrennte Einheiten getrennt sein. Membran-Elektrolysezellen eines solchen Elektrodenaufbaus, bei welchem die
30 Elektrode der einen Polarität in mehrere getrennte Einheiten horizontal geteilt ist und die Elektrode der entgegengesetzten Polarität in mehrererer getrennte Einheiten vertikal geteilt ist, sind aus EP-OS 97 991 bekannt.

Die durchbrochenen Flächengebilde bzw. Vorelektroden sind in einem Abstand von 1 bis 5 mm von der Plattenelektrode an dieser angebracht. Vorzugsweise wird ein Abstand von 1,5 bis 2,5 mm eingehalten.
35 Üblicherweise sind die durchbrochenen Flächengebilde über Punktschweißungen mit Nocken oder Buckeln der Plattenelektrode verbunden. Die Abstände bzw. Anzahl der Buckel-bzw. Punktschweißungen werden den Erfordernissen hinsichtlich der Strombelastung angepaßt. Selbstverständlich können auch alle anderen gebräuchlichen Verbindungstechniken angewendet werden.

Das durchbrochene, elektrisch leitende metallische Flächengebilde, das in aller Regel federnd und
40 flexibel ist und eine Dicke von etwa 0,5 bis 2 mm aufweist, kann beispielsweise ein Lochblech (Siebblech), Streckmetall oder Drahtgewirke sein, wie Drahtgewebe oder Drahtgeflecht. Das durchbrochene Flächengebilde kann aber auch durch ein System von einzelnen Drähten gebildet werden, welche in einer Ebene im wesentlichen parallel zu der Elektrodenplatte ausgerichtet und durch Punktschweißung an der Plattenelektrode mit dieser leitend verbunden sind. Dabei können die einzelnen Drähte parallel oder in
45 einem Winkel zueinander angeordnet sein, so daß quadratische oder rautenähnliche Strukturen entstehen.

Das Konstruktionsmaterial für die Elektrodenanordnung gemäß der Erfindung für monopolare Elektrolyseure richtet sich in an sich bekannter Weise nach der Verwendung der Elektrodenanordnung als Anode oder Kathode. Wird die Elektrodenanordnung aus Plattenelektroden und mit dieser leitend verbundenem durchbrochenem Flächengebilde (Vorelektrode) als Anode bei der Elektrolyse wäßriger Alkalichloridlösungen verwendet, bestehen Platten- und Vorelektrode beispielsweise aus Titan, Zirkonium, Niob,
50 Tantal oder deren Legierungen. Bei der Verwendung als Kathode ist der Werkstoff von Vor- und Plattenelektrode beispielsweise Edelstahl, Nickel oder mit diesen Metallen plattierter Stahl.

Die Elektrodenanordnung der Erfindung wird in an sich bekannter Weise fest in einen Rahmen eingebaut, der Anschlußorgane für die Zufuhr des elektrischen Stromes besitzt. Dabei wird die Plattenelektrode nur auf ihrer der Gegenelektrode zuzuwendenden Oberfläche mit einem aktivierenden Überzug versehen, in bekannter Weise aus z.B. Metalloxiden und Metallen der Gruppe Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium.
55

Die erfindungsgemäße Elektrodenanordnung wird in monopolaren Elektrolyseuren mit Membranen

eingesetzt. Im Sinne der Erfindung sind unter Membranzellen nur solche Zellen zu verstehen, die ionenselektive Membranen besitzen, wie perfluorierte Kationenaustauscher-Membranen. Derartige Membranen erlauben die Trennung kathodischer und anodischer Produkte einer Elektrolyse voneinander oder von den der Gegenelektrode zugeführten Reaktanden.

Die erfindungsgemäße Elektrodenanordnung weist eine Reihe von Vorteilen auf. Es wird auf einfache und sichere Weise die ionenselektive Membran im gewünschten konstanten Abstand von der Plattenelektrode gehalten. Aufgrund der Tatsache, daß sowohl die durchbrochene Vorelektrode an den Flanken der Durchbrechungen als auch die Plattenelektrode auf den projizierten Flächen der Durchbrechungen arbeitet, wird der Strom in der Membran gleichmäßiger verteilt als bei alleiniger Verwendung von durchbrochenen Elektroden. In dem Zwischenraum zwischen durchbrochener Elektrode und Plattenelektrode wird aufgrund der geometrischen Anordnung eine bessere Entgasung der Gas/Elektrolyt-Suspension und ein besserer Elektrolytaustausch erzielt. Aufgrund der Anordnung der Erfindung gelingt es ferner, den Spannungsabfall zu verringern. Bei Membranzellen mit ionenselektiven Membranen gelingt es, die K-Zahl um Werte bis zu $0,05 \text{ V} \cdot \text{m}^2/\text{kA}$ abzusenken, was bei einem Strom von 4 kA/m^2 einem Spannungsgewinn von 200 mV entspricht.

In den Figuren 1 bis 4 ist die erfindungsgemäße Elektrodenanordnung näher und beispielsweise dargestellt.

Fig. 1 zeigt eine Seitenansicht der Elektrode im Schnitt. Ein Rahmen (1) trägt die durchgehend horizontal getrennten, streifenförmigen Plattenelektroden (2), deren Oberkanten (3) abgewinkelt sind und die entwickelten Gase hinter die aktive Elektrodenfläche ableiten. In den Rahmen (1) wird bei (8) der Elektrolyt über ein perforiertes Rohr eingeführt, dessen Rohrende (9) verquetscht ist. Der Elektrolyt tritt aus dem Rahmen (1) über Öffnungen (11) in die Zelle ein. Mit (10) ist die Auslaßöffnung für den Elektrolyten bezeichnet. Der Rahmen (1) ist seitlich durch die Schiene (4) verlängert, die mit Löchern (5) versehen ist für Anschlußleitungen an elektrische Energiequellen. Über eine Reihe von Schweißheftungen (7) ist die Vorelektrode (6) bzw. das Streckmetallflächengebilde (6) mit den streifenförmigen Plattenelektroden (2) elektrisch leitend verbunden.

Fig. 2 zeigt einen vertikalen Schnitt durch die Elektrodenanordnung entlang der Linie C-C der Fig. 1. In Fig. 2 sind daher identische Teile mit gleichen Bezugszeichen wie in Fig. 1 angegeben.

Fig. 3 zeigt einen Schnitt entlang der Linie A-A der Fig. 1. Mit (11) sind Öffnungen im unteren waagerechten Teil des Rahmens (1) bezeichnet, durch welche der Elektrolyt in die Zelle eintritt.

Fig. 4 zeigt einen Schnitt durch die Elektrodenanordnung entlang der Linie D-D der Fig. 1. Die streifenförmigen Plattenelektroden (2) mit ihren abgewinkelten Oberkanten (3) sind über Schweißpunkte (7) mit der Vorelektrode (6) verbunden.

Die Erfindung wird anhand des nachstehenden Beispiels einer erfindungsgemäß ausgerüsteten Membranelektrolysezelle näher und beispielhaft erläutert.

In einer Testzelle mit ionenselektiver Membran (Nafion® 90209 der Firma E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc.) wurden vergleichende Messungen mit herkömmlichen durchbrochenen Anodenstrukturen durchgeführt im Vergleich zu einer Elektrodenanordnung gemäß Erfindung. Die durchbrochene herkömmliche Elektrode bestand aus Streckmetall (Titan, mit RuO_2 aktiviert) mit einer freien Fläche von 20% . Die Gesamthöhe der Elektrolysezelle betrug 300 mm , die Tiefe 200 mm . Die Elektrodenanordnung gemäß Erfindung bestand aus einer Vorelektrode des gleichen Streckmetalls (Titan, mit RuO_2 aktiviert) und einer dreifach horizontal durchgehend geteilten Plattenelektrode (Titan, mit RuO_2 aktiviert). Der Spalt zwischen Vor- und Plattenelektrode wurde durch vertikale Titandrähte, die gleichzeitig den elektrischen Kontakt zwischen Vor- und Plattenelektrode herstellten, auf einem Abstand von 3 mm gehalten. Die Gegenelektrode bestand aus nichtaktiviertem Streckmetall aus Nickel. Der Elektrodenspalt zwischen Vorelektrode und Gegenelektrode betrug 4 mm . Die Membran lag an der Vorelektrode an. Die Elektrolyttemperatur betrug 70 bis 80°C . Der Katholyt bestand aus 32% iger Natronlauge. Die Sole enthielt 310 g NaCl/l ; der Anolyt enthielt 200 g NaCl/l .

Folgende Spannungsgewinne zugunsten der erfindungsgemäßen Elektrodenanordnung wurden gemessen.

$i \text{ (kA/m}^2\text{)}$	1	2	3	4
$\Delta U \text{ (mV)}$	40	90	135	180

Dieses Ergebnis entspricht einer beträchtlichen Ersparnis. Unterstellt man einen Strompreis von $0,10 \text{ DM/kWh}$, so würde der bei 4 kA/m^2 gemessene Spannungsgewinn in einer Elektrolyseanlage mit einer

Nennkapazität von 300 Tagestonnen NaOH einer jährlichen Ersparnis von 1,37 Mio DM entsprechen.

Ansprüche

5

1. Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure, insbesondere monopolare Membran-Elektrolyseure mit vertikal angeordneter Plattenelektrode sowie Gegenelektrode und einer Membran zwischen Plattenelektrode und Gegenelektrode, dadurch gekennzeichnet, daß auf den der Membran zugekehrten Flächen der Plattenelektroden durchbrochene, elektrisch leitende und mit den Plattenelektroden elektrisch leitend verbundene Flächengebilde als Vorelektroden angebracht sind, die in parallelen Ebenen zu den Plattenelektroden verlaufen.

10

2. Elektrodenanordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand der Flächengebilde 1 bis 5 mm, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 mm, beträgt.

15

3. Elektrodenanordnung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das durchbrochene Flächengebilde aus Lochblech, Streckmetall, Drahtgewebe oder Drahtgeflecht oder einzelnen Drähten gebildet ist.

4. Elektrodenanordnung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Plattenelektroden in mehrere getrennte Einheiten horizontal durchgehend geteilt sind.

20

5. Elektrodenanordnung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Plattenelektroden in mehrere getrennte Einheiten vertikal geteilt sind.

6. Elektrodenanordnung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Plattenelektroden der einen Polarität in mehrere getrennte Einheiten horizontal geteilt und die Plattenelektroden der entgegengesetzten Polarität in mehrere getrennte Einheiten vertikal geteilt sind.

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

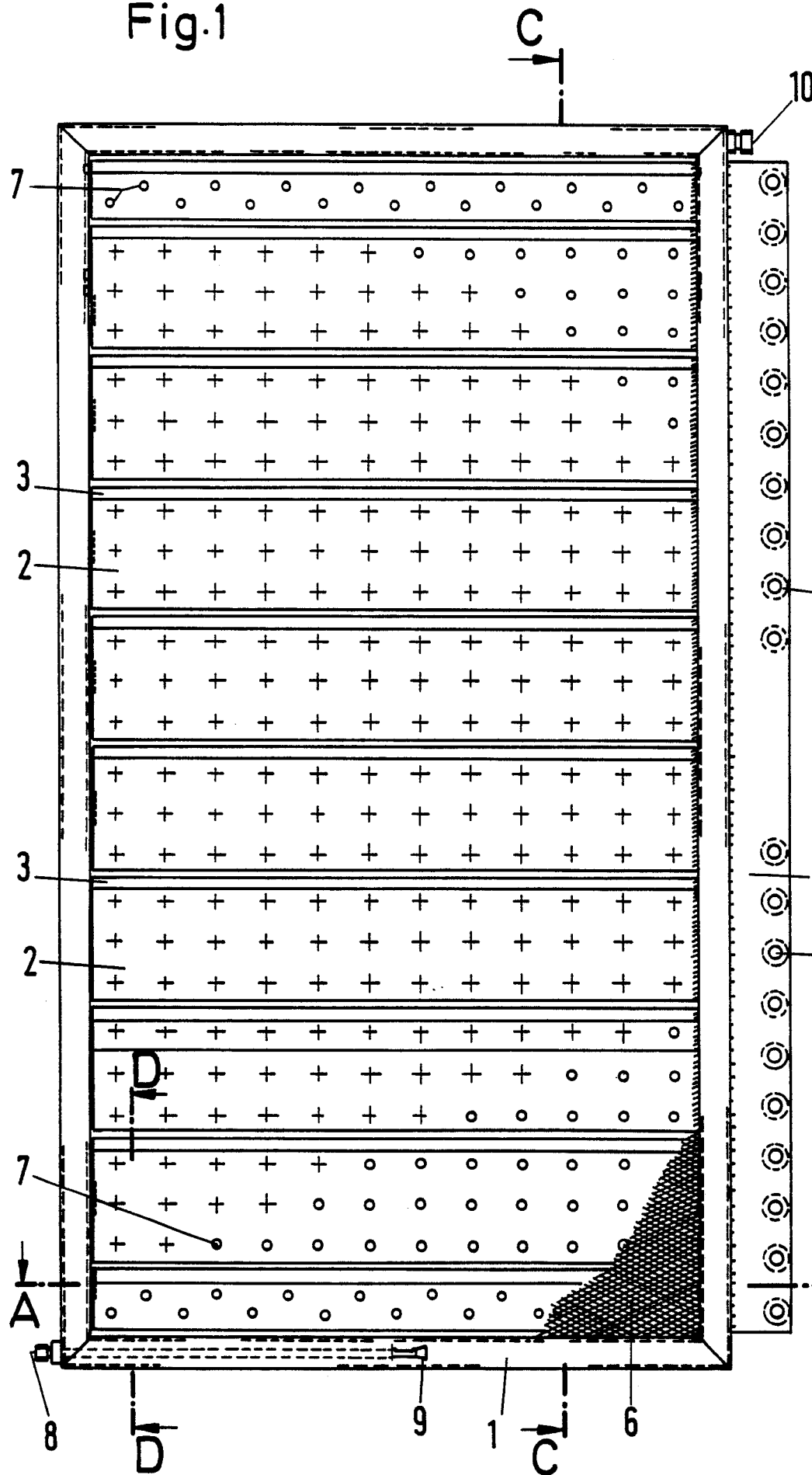


Fig.2
C-C

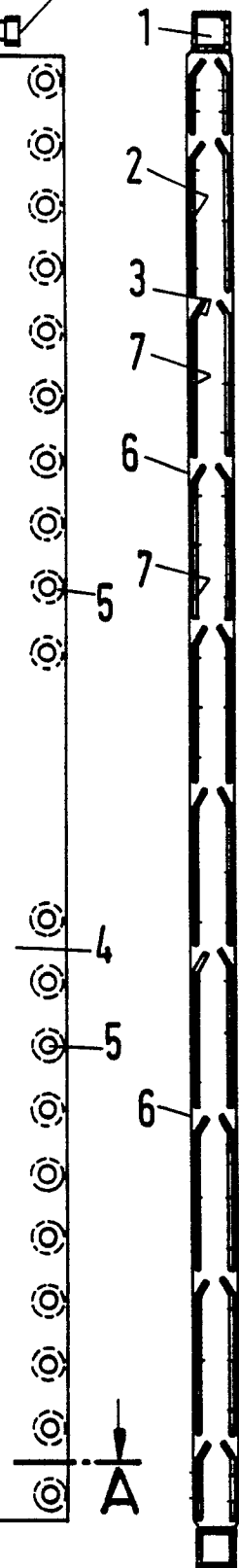


Fig.3
A-A

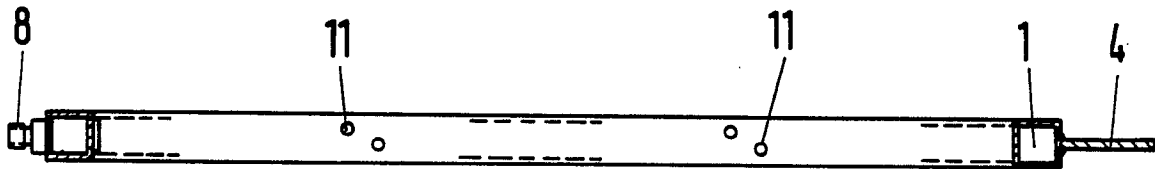
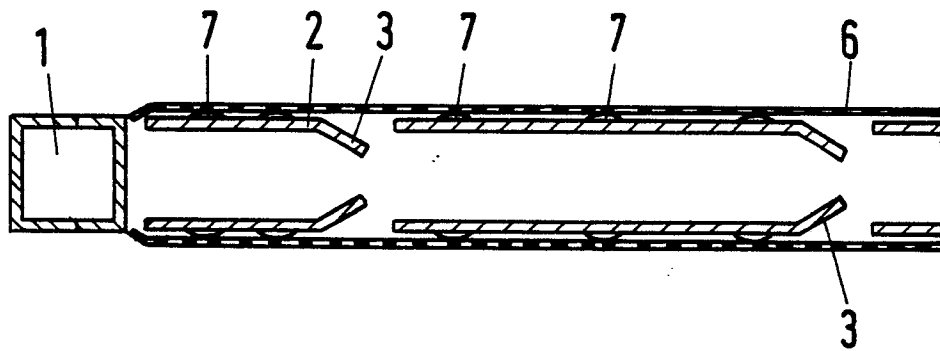


Fig.4
D-D





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 20 1843

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 076 747 (CREUSOT LOIRE) * Seite 2, Zeilen 8-35; Seite 4, Zeilen 1-13; Figuren 1,3 *		C 25 B 11/03
X	EP-A-0 170 419 (OLIN CORP.) * Seite 10, Zeilen 31-35; Seite 11, Zeilen 1-31; Seite 12, Zeilen 7-9; Figuren 4,5 *		
A	DE-A-3 123 665 (METALLGESELLSCHAFT AG)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 B 11
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-03-1988	Prüfer GROSEILLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			