



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 456 295 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91200899.2**

51 Int. Cl.⁵: **C25B 9/00**

22 Anmeldetag: **16.04.91**

30 Priorität: **09.05.90 DE 4014778**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.11.91 Patentblatt 91/46

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

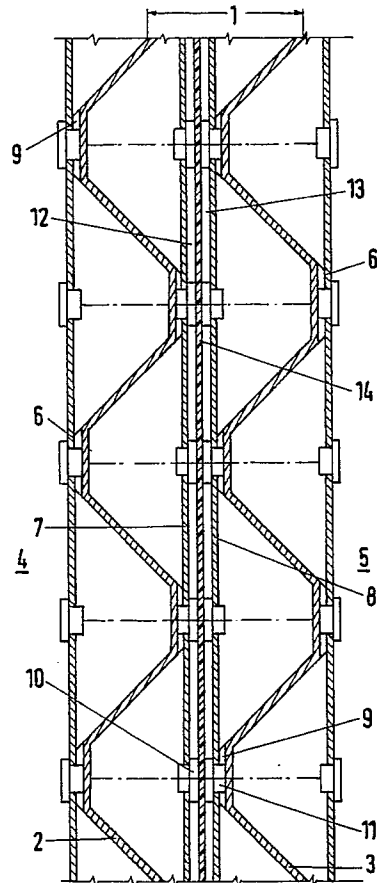
71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT**
Reuterweg 14 Postfach 10 15 01
W-6000 Frankfurt 1(DE)

72 Erfinder: **Wüllenweber, Hein**
Schweinfurter Weg 22
W-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Borchardt, Jürgen**

CH-1872 Troistorrents(DE)

54 **Elektrolyseur.**

57 Bei einem Elektrolyseur mit geometrisch hintereinander geschalteten bipolaren Zellen (1), jeweils bestehend aus zwei metallischen Trennwänden (2), (3) mit darauf aufliegenden federelastischen Elektroden (7), (8) und einem dazwischen angeordneten Diaphragma (14), das durch Distanzelemente (10), (11) auf Abstand zu den Elektroden gehalten ist, sind zum Schutz der Berührung der federelastischen Elektroden mit dem Diaphragma die Distanzelemente einer Zelle unmittelbar einander gegenüberliegend und mit den Distanzelementen der anderen Zellen fluchtend angeordnet.



EP 0 456 295 A1

Die Erfindung betrifft einen Elektrolyseur mit geometrisch hintereinander geschalteten bipolaren Zellen, jeweils bestehend aus metallischen Trennwänden zu den unmittelbar angrenzenden Nachbarzellen mit darauf aufliegenden federelastischen Elektroden und einem zwischen den Elektroden angeordneten, aus einem nichtmetallischen Werkstoff bestehenden, durch im Kathoden- und Anodenraum eingefügte Distanzelemente auf definiertem Abstand zu den Elektroden gehaltenen Diaphragma.

Ein derartig aufgebauter in der DE-A-3 815 266 beschriebener Elektrolyseur soll eine hohe Sicherheit gegen Kurzschluß und Korrosion gewährleisten und der Energieverbrauch möglichst niedrig sein. Da jedoch bei diesem Elektrolyseur die Distanzelemente zwischen dem Diaphragma und den Elektroden abwechselnd im Kathoden- und Anodenraum eingefügt sind, kann es in den den Distanzelementen gegenüberliegenden Bereichen des jeweils anderen Zwischenraums von Diaphragma und Kathode bzw. Anode bei Fertigungsungenauigkeiten der Zellenbauteile, z.B. der Zellenrahmendicke, oder wenn Druckunterschiede zwischen Kathoden- und Anodenraum bestehen, zu einer Verengung des Zwischenraums und ggf. zu einer Berührung der federelastischen Elektrode mit dem Diaphragma kommen. Durch die Verwendung herkömmlicher preisgünstiger Werkstoffe, insbesondere durch die Verwendung von Stählen, für die Peripherie des Elektrolyseurs, wie Gasabscheider, Leitungen für die Zirkulation des Elektrolyten oder dergl., können sich insbesondere Eisen, Chrom und andere im Stahl enthaltenen Elemente an der Kathode abscheiden. Bei der Berührung der Kathode mit dem Diaphragma kann dann Eisen durch das Diaphragma bis zur Anode hindurchwachsen, dort entweder zum Kurzschluß führen oder bereits vor Eintritt des Kurzschlusses im Anodenbereich, in dem üblicherweise Sauerstoff entsteht, Wasserstoff erzeugen, so daß es zu einer Verunreinigung des Sauerstoffs kommt, die lokal bis zu einem explosiven Gasgemisch führen kann. Darüber hinaus führt die Annäherung der Elektrode an das Diaphragma infolge des dadurch enger werdenden Zwischenraums zwischen Elektrode und Diaphragma zu einer Behinderung der Aufwärtsströmung der an der Elektrode entstehenden Gasblasen. Eine verlangsamte Aufwärtsbewegung bewirkt aber eine Vergrößerung der Gasblasenmenge im Bereich der Verengung des Zwischenraums und damit einen erhöhten elektrischen Widerstand, mithin eine kleinere Stromdichte im Bereich des verengten Zwischenraums. Falls die Elektrode nicht ausreichend mit Gasaustrittsöffnungen für das Entweichen der entstandenen Gasblasen in dem Zwischenraum zwischen Elektrode und Diaphragma versehen ist, kann eine Berührung von Elektrode und Diaphrag-

ma an solchen Stellen zu einer nahezu totalen Unterbrechung des Stromflusses führen. Das ist aber nicht erwünscht, da dadurch der Gesamtquerschnitt der gasproduzierenden Elektrodenfläche verkleinert wird. Auf diese Weise erhöht sich die Stromdichte im Querschnitt der verbleibenden gasproduzierenden Fläche der Elektrode, demzufolge steigt die Zellenspannung und damit auch die entstehende Verlustenergie an. Die Zellentemperatur steigt und kann zu Korrosion auslösender Überhitzung führen. Ähnliche Nachteile entstehen auch bei einem Elektrolyseur (EP-A-0 170 051), dessen Diaphragma aus einer fein-porösen Schicht besteht, in der über die Fläche verteilte aus der Oberfläche herausragende gröbere Körner integriert sind.

Es ist die Aufgabe vorliegender Erfindung, bei dem Elektrolyseur des eingangs beschriebenen Aufbaus den Abstand zwischen den federelastischen Elektroden und dem Diaphragma unter allen Bedingungen von Fertigungsungenauigkeiten und/oder größerer Druckdifferenz zwischen Kathoden- und Anodenraum im wesentlichen konstant zu halten.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt in der Weise, daß die Distanzelemente unmittelbar einander gegenüberliegend und mit den Distanzelementen der übrigen Zellen fluchtend angeordnet sind.

Die Distanzelemente sind mit der Elektrode verbunden, vorzugsweise in Durchbrechungen oder Vertiefungen der Elektrode eingesetzt.

Es ist jedoch auch möglich, die Distanzelemente am Diaphragma zu befestigen bzw. das Diaphragma in einer Abstand bildenden Form zu gestalten.

Im Rahmen der besonderen Ausgestaltung der Erfindung besitzt der von der Elektrode und dem Diaphragma gebildete Kathoden- bzw. Anodenraum eine Breite von jeweils 0,3 bis 3,0 mm, vorzugsweise jeweils 0,5 bis 3,0 mm.

Die mit den ebenen Elektroden verbundenen, als Abstandhalter und Stromüberträger dienenden Trennwände besitzen ein regelmäßiges Profil und sind vorzugsweise deckungsgleich hintereinander angeordnet.

Für den Fall, daß die Trennwände eben sind, weisen die Elektroden ein Abstand gebendes Profil auf.

Bei der Verwendung ebener Trennwände und ebener Elektroden liegen die Elektroden auf mit den Trennwänden verbundenen stiftförmigen oder leistenförmigen Elementen auf.

Als besonders vorteilhaft hat sich eine Elektrodendicke von 0,1 bis 0,4 mm und eine Diaphragmadicke von 0,2 bis 1 mm erwiesen.

Im Hinblick auf die angestrebte Wirkung sowie auf einen Langzeiteinsatz hat sich ein aus einem dünnen Nickelnetz als tragender Struktur mit darauf aufgesinterten Schichten aus porösen keramischen

Werkstoffen, wie z.B. Nickeloxid, bestehendes Diaphragma bewährt.

Es ist jedoch auch möglich, als Diaphragma eine korrosionsbeständige Kunststoffolie zu verwenden.

Als besonders zweckmäßig erweisen sich Elektroden, die aus einer Nickelträgerschicht und einer diaphragmaseitig durch Kaltwalzplattieren einer Pulvermischung aus Carbonyl-Nickelpulver und Raney-Legierungspulver damit verbundenen gesinterten und aktivierten Deckschicht bestehen.

Auf die Anordnung von mit lochartigen Durchbrechungen versehenen Elektroden kann verzichtet werden, wenn nach einem besonderen Erfindungsmerkmal die Elektroden aus mehreren parallel und vorzugsweise horizontal zueinander angeordneten Streifen gebildet sind. Zwischen den Streifen ist jeweils ein Spalt von wenigstens 1 % der Elektrodenhöhe für den Durchtritt der Gasblasen vorgesehen.

Eine vorzugsweise Ausbildung der bipolaren Einzelzelle wird erreicht, wenn als Trennwände warzenförmig, wellenförmig, trapezförmig dreieckförmig oder rechteckförmig profilierte Bleche eingesetzt und deckungsgleich hintereinander angeordnet sind.

Durch eine Vielzahl relativ nahe beieinander liegender Kontaktpunkte bzw. durch linienförmige Kontakte der Elektroden mit den Trennwänden können die federelastischen Elektroden dünnwandig bei dennoch geringem elektrischen Spannungsabfall und somit niedrigem Energieverlust für die Stromverteilung von den Kontaktpunkten der Elektroden mit den Trennwänden ausgebildet sein. Der Kontakt läßt sich durch Anpressen der Trennwände gegen die Elektroden oder durch Punkt- bzw. Nahtschweißung erreichen.

Nach einem weiteren Erfindungsmerkmal sind mit den Elektroden oder dem Diaphragma zusätzliche Abstandhalter verbunden, deren Dicke kleiner als der Abstand des Diaphragmas zu den Elektroden ist. Diese Abstandhalter sorgen dafür, daß bei extrem hohen Druckdifferenzen zwischen Kathoden- und Anodenraum ein ausreichender Spalt zwischen der Elektrode und dem Diaphragma für das Aufwärtsströmen der Gasblasen geöffnet bleibt. Bei Normalbetrieb des Elektrolyseurs liegen die zusätzlichen Abstandhalter je nach dem, ob sie mit den Elektroden oder dem Diaphragma verbunden sind, nicht auf dem Diaphragma oder den Elektroden auf, so daß die aktiven Oberflächen eines der beiden Bauelemente nicht verkleinert werden.

Zweckmäßigerweise sind die Distanzelemente und die Abstandhalter in dem Kathoden- und Anodenraum so gestaltet, daß sie einen kleinen Strömungswiderstand gegenüber der aufwärts gerichteten Strömung des Elektrolyt-Gasblasen-Gemisches

und dem nachströmenden Elektrolyten besitzen, um die vorteilhafte starke, aufwärts gerichtete turbulente Strömung nicht zu beeinträchtigen.

Die Erfindung ist durch den in der schematischen Zeichnung wiedergegebenen ausschnittswweisen Querschnitt durch den Aufbau einer bipolaren Einzelzelle näher und beispielhaft erläutert.

Die Zelle (1) besteht aus den beiden ein trapezförmiges Profil besitzenden, in einen nicht dargestellten ringförmigen Rahmen eingespannten Trennwänden (2,3) aus vernickeltem Stahlblech. Die Trennwände (2,3) bilden gleichzeitig jeweils eine Wand der benachbarten Zellen (4,5). In regelmäßigen Abständen sind die kleinen Auflageflächen (6) des Trapezprofils der Trennwände (2,3), auf denen die Elektroden (7,8) aufliegen, mit kleinen muldenförmigen Vertiefungen (9) versehen, die den Schäften der keramischen Distanzelemente (10,11) Raum geben. Die Distanzelemente (10,11) von Anoden- (12) und Kathodenraum (13) sind einander gegenüberliegend und mit denjenigen der anderen Zellen (4,5) fluchtend angeordnet. Zwischen den Distanzelementen (10,11) ist das Diaphragma (14) eingeklemmt, so daß zwischen dem Diaphragma (14) und den Elektroden (7,8) jeweils ein definierter Abstand vorliegt.

Patentansprüche

1. Elektrolyseur mit geometrisch hintereinander geschalteten bipolaren Zellen, jeweils bestehend aus zwei metallischen Trennwänden zu den angrenzenden Nachbarzellen mit darauf aufliegenden federelastischen Elektroden und einem zwischen den Elektroden angeordneten, aus einem nichtmetallischen Werkstoff bestehenden, durch im Kathoden- und Anodenraum eingefügte Distanzelemente auf definiertem Abstand zu den Elektroden gehaltenen Diaphragma, dadurch gekennzeichnet, daß die Distanzelemente (10,11) unmittelbar einander gegenüberliegend und mit den Distanzelementen der übrigen Zellen (4,5) fluchtend angeordnet sind.
2. Elektrolyseur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ein regelmäßiges Profil besitzenden Trennwände (2,3) vorzugsweise deckungsgleich hintereinander angeordnet sind.
3. Elektrolyseur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwände (2,3) eben sind und die vorzugsweise deckungsgleich hintereinander angeordneten Elektroden (7,8) ein regelmäßiges Profil besitzen.
4. Elektrolyseur nach Anspruch 1, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Trennwände (2,3) eben sind und die ebenen Elektroden (7,8) auf mit den Trennwänden verbundenen stiftförmigen oder leistenförmigen Elementen aufliegen.

5. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Distanzelemente (10,11) mit der Elektrode (7,8) verbunden sind.

6. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der von der Elektrode (7,8) und dem Diaphragma (14) gebildete Zwischenraum (12,13) eine Breite von jeweils 0,3 bis 3,0 mm, vorzugsweise jeweils 0,5 bis 3,0 mm, besitzt.

7. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (7,8) eine Dicke von 0,1 bis 0,4 mm und das Diaphragma (14) eine Dicke von 0,2 bis 1 mm besitzen.

8. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma (14) aus einem dünnen Nickelnetz als tragender Struktur mit darauf aufgesinterten Schichten aus porösen keramischen Werkstoffen, wie beispielweise Nickeloxid, besteht.

9. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma (14) aus einer korrosionsbeständigen Kunststoffolie besteht.

10. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (7,8) aus einer Nickelträger-schicht und einer diaphragmaseitig durch Kaltwalzplattieren einer Pulvermischung aus Carbonyl-Nickelpulver und Raney-Legierungspulver damit verbundenen gesinterten und aktivierten Deckschicht besteht.

11. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (7,8) jeweils aus mehreren parallel zueinander angeordneten Streifen bestehen und zwischen zwei benachbarten Streifen ein Spalt von wenigstens 1 % der Elektrodenhöhe vorgesehen ist.

12. Elektrolyseur nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Streifen horizontal angeordnet sind.

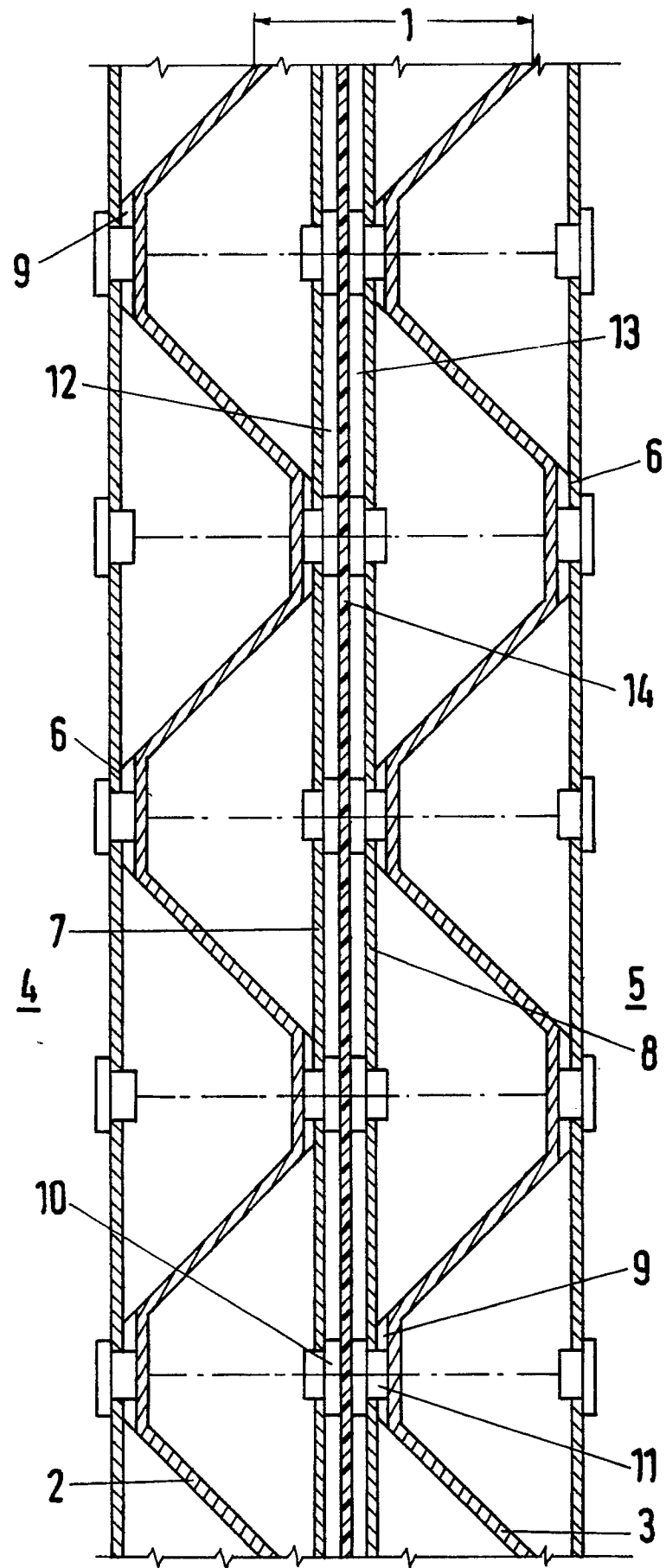
13. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der

Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwände (2,3) bzw. Elektroden im Querschnitt warzenförmig, wellenförmig, trapezförmig, dreieckförmig oder rechteckförmig profiliert sind.

14. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwände (2,3) und die Elektroden (7,8) durch Punktschweißung oder Nahtschweißung miteinander verbunden sind.

15. Elektrolyseur nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennwände (2,3) und die Elektroden (7,8) aneinander gepreßt sind.

16. Elektrolyseur nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mit den Elektroden (7,8) oder dem Diaphragma (14) zusätzliche Abstandhalter verbunden sind, deren Dicke kleiner als der Abstand des Diaphragmas zu den Elektroden ist.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 20 0899

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,Y	EP-A-0 340 820 (METALLGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument * - - -	1	C 25 B 9/00
D,Y	EP-A-0 020 887 (HOECHST A.G.) * Seite 5, Zeile 21 - Seite 6, Zeile 10; Abbildungen 1,2 * - - - - -	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		09 August 91	
		Prüfer	
		GROSEILLER PH.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			