



**Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets**



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 543 428 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92203016.8

(51) Int. Cl.⁵: **C25B** 9/00, C23F 13/02

② Anmeldetag: 01.10.92

(30) Priorität: 09.11.91 DE 4136917

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.05.93 Patentblatt 93/21

84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

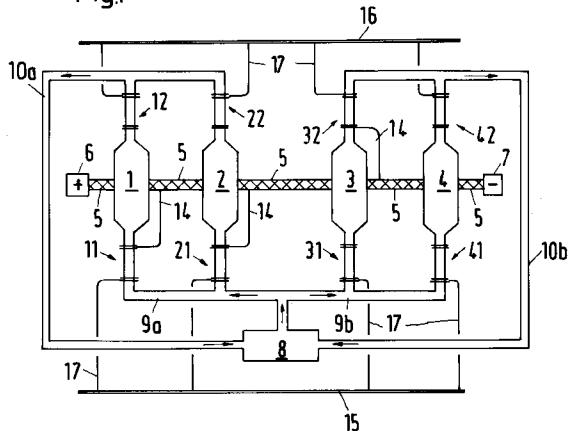
(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)

(72) Erfinder: Morgenstern, Peter
Herm.-Steinh.-Strasse 4
W-6050 Offenbach am Main(DE)
Erfinder: Kohl, Peter, Dr.
Birkenweg 4
W-6451 Neuberg(DE)
Erfinder: Andres, Peter
Waldhofstrasse 49
W-6050 Offenbach am Main(DE)
Erfinder: Lohrberg, Karl
Breslauer Strasse 1
W-6056 Heusenstamm(DE)

54 Elektrolysevorrichtung mit Schutzelektroden.

57) Die Elektrolysevorrichtung weist zahlreiche Elektrolysezellen auf, die zwischen dem Pluspol und dem Minuspol einer elektrischen Gleichspannungsquelle über eine Stromführung in Serie geschaltet sind. Die Elektrolysezellen werden von Elektrolytlösung parallel geschaltet durchflossen. Jede Elektrolysezelle besitzt mindestens eine Kathode und eine Anode, eine von einer Verteilerleitung ausgehende Elektrolyt-Zuleitung und eine von der Elektrolysezelle ausgehende Elektrolyt-Ableitung, die mit einer Sammelleitung verbunden ist. Die Zuleitung und die Ableitung bestehen teilweise aus Metall und weisen ein Rohrstück aus elektrisch isolierendem Material auf. Mehrere der Elektrolyt-Zuleitungen und mehrere der Elektrolyt-Ableitungen weisen mindestens eine der Korrosion entgegenwirkende Schutzelektrode auf. Mindestens einige der Schutzelektroden sind mit einer gegen Erde isolierten Metallschiene elektrisch leitend verbunden.

Fig.1



EP 0 543 428 A1

Die Erfindung betrifft eine Elektrolysevorrichtung mit zahlreichen Elektrolysezellen, die zwischen dem Pluspol und dem Minuspol einer elektrischen Gleichspannungsquelle über eine Stromführung in Serie geschaltet sind und von Elektrolytlösung parallel geschaltet durchflossen werden, dabei besitzt jede Elektrolysezelle

- a) mindestens eine Kathode und eine Anode,
 - b) eine von einer Verteilerleitung ausgehende, Elektrolytlösung zur Elektrolysezelle führende Elektrolyt-Zuleitung und
 - c) eine von der Elektrolysezelle ausgehende, Elektrolytlösung zu einer Sammelleitung führende Elektrolyt-Ableitung, wobei die Zuleitung und die Ableitung teilweise aus Metall bestehen und ein Rohrstück aus elektrisch isolierendem Material aufweisen,
- wobei mehrere der Elektrolyt-Zuleitungen und mehrere der Elektrolyt-Ableitungen mindestens eine der Korrosion entgegenwirkende Schutzelektrode aufweisen.

Eine solche Elektrolysevorrichtung ist z.B. aus dem deutschen Patent 24 07 312 und dem dazu korrespondierenden US-Patent 3 972 796 bekannt. Korrosionsprobleme machen es notwendig, die Metallrohre der Zuleitungen und Ableitungen sowie die Verteiler- und Sammelleitungen für den Elektrolyten sowie auch den Zellenaufbau aus widerstandsfähigen Metallen, wie Titan, Zirkon oder Tantal, auszubilden. Zusätzlich werden bei der bekannten Vorrichtung Schutzelektroden eingebaut, welche mit dem Metall der nächstliegenden Rohrleitung elektrisch leitend verbunden sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Wirksamkeit der Schutzelektroden für das Verhindern von Korrosion zu verbessern und für das Abführen der elektrischen Ladungen weg vom Rohrleitungssystem zu sorgen. Gleichzeitig soll es möglich werden, den durch jede Schutzelektrode fließenden elektrischen Strom auf einfache Weise von außen überwachen zu können. Erfindungsgemäß geschieht dies bei der eingangs genannten Elektrolysevorrichtung dadurch, daß mindestens einige der Schutzelektroden mit einer gegen Erde isolierten Metallschiene elektrisch leitend verbunden sind. Hier läßt sich der Strom, der von jeder Schutzelektrode zur Metallschiene fließt, leicht mit ausreichender Genauigkeit messen. Damit kann die Funktionsfähigkeit jeder Schutzelektrode jederzeit kontrolliert werden.

Die gegen Erde isolierte Metallschiene, die z.B. aus Kupfer besteht, nimmt die von mehreren Schutzelektroden kommenden positiven und negativen elektrischen Ladungen auf, wobei ihr elektrisches Potential nicht oder nicht nennenswert von Null abweicht. Es ist möglich, eine oder mehrere Metallschienen zu verwenden.

Zellennahe Schutzelektroden werden bevorzugt mit der zur jeweiligen Zelle gehörenden Stromführung elektrisch leitend verbunden. Hierbei dient die Stromführung als Metallschiene. Zellennahe Schutzelektroden schützen den Elektrolyt-Eingang oder den Elektrolyt-Ausgang einer Zelle gegen Korrosion. Die Verbindung mit der Stromführung kann entweder mit der Anodenseite oder vorzugsweise mit der Kathodenseite erfolgen.

Zellenferne Schutzelektroden werden bevorzugt mit einer oder mehreren Metallschienen elektrisch leitend verbunden, wobei jede Metallschiene nicht nur gegen Erde isoliert, sondern auch mit keinen Metallteilen der Zellen elektrisch leitend verbunden ist.

Es kann sich empfehlen, eine gerade Gesamtzahl von Schutzelektroden mit einer Metallschiene elektrisch leitend zu verbinden, wobei die halbe Gesamtzahl der Schutzelektroden zu Leitungen gehört, deren Zellen näher beim Pluspol liegen, und wobei die anderen Schutzelektroden zu Leitungen gehören, deren Zellen näher beim Minuspol liegen. Es ist aber nicht unbedingt nötig, diese Regel streng einzuhalten, da die über einige der Schutzelektroden fließenden Ströme relativ klein sind.

Nicht alle Schutzelektroden, die in einer Elektrolysevorrichtung der Korrosion entgegenwirken, brauchen mit einer gegen Erde isolierten Metallschiene verbunden zu sein. Es ist vielmehr durchaus möglich, nur die an besonders korrosionsgefährdeten Stellen angeordneten Schutzelektroden in der erfindungsgemäßen Weise mit einer Metallschiene zu koppeln und andere Schutzelektroden in bekannter Weise, z.B. dem deutschen Patent 24 07 312 entsprechend, anzuordnen.

Ausgestaltungsmöglichkeiten der Vorrichtung werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Es zeigt:

- Fig. 1 das Fließschema einer Elektrolysevorrichtung,
- Fig. 2 eine Elektrolysezelle mit Zuleitung und Ableitung in schematischer Darstellung,
- Fig. 3 einen Querschnitt entlang der Linie A-A in Fig. 2 durch eine Elektrolysezelle,
- Fig. 4 eine erste Möglichkeit der Anordnung einer Schutzelektrode im Längsschnitt,
- Fig. 5 die Draufsicht auf die Schutzelektrode der Fig. 4 und
- Fig. 6 eine zweite Möglichkeit der Anordnung einer Schutzelektrode im Längsschnitt.

Die in Fig. 1 schematisiert dargestellte Elektrolysevorrichtung weist zahlreiche Elektrolysezellen (1), (2), (3) und (4) auf, die zwischen dem Pluspol (6) und dem Minuspol (7) einer nicht dar-

gestellten elektrischen Gleichspannungsquelle in Serie geschaltet sind. Dies wird durch eine Stromführung (5) erreicht, die benachbarte Zellen miteinander verbindet und über die die Zelle (1) mit dem Pluspol (6) und die Zelle (4) mit dem Minuspol (7) verbunden sind. Die Elektrolysezellen werden von der Elektrolytlösung parallel durchströmt, die Lösung kommt aus einem Vorratstank (8), strömt durch Verteilerleitungen (9a) und (9b), gelangt durch eine Zuleitung (11), (21), (31) oder (41) in die jeweilige Zelle, verlässt die Zelle jeweils durch eine Elektrolyt-Ableitung (12), (22), (32) oder (42) und fließt durch eine Sammelleitung (10a) oder (10b) zurück zum Vorratstank (8). Um die Darstellung in Fig. 1 einfach und übersichtlich zu halten, wurden Kreislaufpumpen sowie die Zu- speisung von frischem Elektrolyten und der teilweise Abzug gebrauchter Elektrolytlösung weglassen.

Die Anzahl der Zellen richtet sich nach der mit der Elektrolysevorrichtung angestrebten Produktmenge, dabei sind Zellenzahlen zwischen 20 und 60 zur Zeit üblich. Die Spannung zwischen Kathode und Anode einer Zelle liegt im Betrieb üblicherweise im Bereich von 2,5 bis 3,5 Volt.

In Fig. 1 sind eine erste Metallschiene (15) und eine zweite Metallschiene (16) dargestellt, die aus elektrisch gut leitendem Material, z.B. Kupfer, bestehen. Jede dieser beiden Metallschienen ist gegen Erde elektrisch isoliert. Mit den Metallschienen verbunden sind elektrische Leitungen (17), die jeweils zu einer Schutzelektrode gehören. Vorzugsweise verbinden die elektrischen Leitungen (17) zellennahen Schutzelektroden. Zellennahe Schutzelektroden sind elektrisch durch Leitungen (14) mit der zur jeweiligen Zelle gehörenden Stromführung (5) gekoppelt. Einzelheiten der Schutzelektroden werden weiter unten mit Hilfe der Fig. 2 und 4 bis 6 erläutert.

Fig. 2 zeigt eine einzelne Elektrolysezelle (2) mit ihrer Umgebung im Längsschnitt in vergrößerter Darstellung. Ein Querschnitt entlang der Linie A-A ist in Fig. 3 dargestellt. Wie bereits zusammen mit Fig. 1 erläutert, wird die Elektrolysezelle (2) durch die Verteilerleitung (9a) und die Zuleitung (21) mit Elektrolytlösung versorgt, die gebrauchte Elektrolytlösung fließt durch die Ableitung (22) und die Sammelleitung (10a) ab. Da der Elektrolyttank (8) sowie die Leitungen (9a), (9b), (10a) und (10b) üblicherweise elektrisch auf dem Potential von Null Volt, bezogen auf die Spannung des Pluspols (6) und des Minuspols (7), gehalten werden, ist eine elektrische Isolierung in der Zuleitung (21) und der Ableitung (22) notwendig. Deshalb ist jeweils ein isolierendes Rohrstück (21a) und (22a) vorgesehen, welches z.B. aus Glas besteht. Die übrigen Leitungs- und Zellenteile sind aus Metall und üblicherweise aus Titan hergestellt. Dichtungen und

Spannelemente zwischen den Flanschen der Rohre wurden in Fig. 2 weggelassen.

An besonders korrosionsgefährdeten Stellen befinden sich Schutzelektroden (18) und (18a). Die Schutzelektrode (18a) hat einen zellennahen Platz und die Schutzelektroden (18) befinden sich in zellenferner Anordnung. Die zellenfernen Schutzelektroden (18) sind durch die elektrischen Leitungen (17) mit einer der beiden Metallschienen (15) oder (16) verbunden. In der zur Schiene (15) führenden Leitung (17) und in der Leitung (14) fließt der Strom durch ein eingebautes Ampèremeter (25), wodurch eine ständige, einfache Überwachung der Funktionsfähigkeit der Schutzelektrode möglich ist. Ein eingebautes Ampèremeter ist aber nicht unbedingt notwendig, da der Strom in den Leitungen (14) und (17) auch nur zeitweise, z.B. induktiv, gemessen werden kann. Eine solche Strommessung dient der Kontrolle der Funktionsfähigkeit der zur jeweiligen Leitung gehörenden Schutzelektrode.

Die parallelen Platten der Anoden (23) und der in Fig. 2 mit gestrichelter Begrenzung dargestellten Kathoden (24) sind in ihrer abwechselnden Aufeinanderfolge in Fig. 3 dargestellt. Die Anoden (23) sind mit einem deckelartigen Gehäuseteil (27) verbunden, der Kontakt mit der Stromführung (5) hat. Die Kathodenplatten (24) gehen von einer Grundplatte (28) aus, dabei sind der Deckel (27) und die Grundplatte (28) mit zwischengelegten isolierenden Dichtungen (29), z.B. aus Polytetrafluorethylen, in nicht dargestellter Weise gegenüber einander verspannt. In Fig. 3 ist die Nachbarzelle (3), die in gleicher Weise wie die Zelle (2) ausgebildet ist, teilweise dargestellt. Zwischen den Zellen liegt die verbindende Stromführung (5), über die die Zellen elektrisch in Serie geschaltet sind.

In Fig. 4 ist vergrößert dargestellt, wie eine Schutzelektrode (18) im Übergangsbereich zwischen einem Metallrohr (10a) und einem Glasrohr (22a) angeordnet ist. Fig. 5 zeigt die Draufsicht auf diese Schutzelektrode (18). Diese Schutzelektrode kann zellennah oder auch zellenfern angeordnet werden.

Die Schutzelektrode besteht im wesentlichen aus einem inneren Rohrstück, das über Stege (35) mit einem Haltering (36) verbunden ist. Vom Haltering (36) geht eine Anschlußzunge (37) aus, welche mit der nicht dargestellten elektrischen Leitung (14) oder (17) (vgl. Fig. 2) verbunden ist. In Fig. 4 ist zu sehen, wie der Haltering (36) zwischen elektrisch isolierenden Dichtungsringen (38) und (39) eingespannt sitzt. Für die optimale Wirksamkeit der Schutzelektrode (18) ist es vorteilhaft, wenn sie in den Bereich des Glasrohrs (22a) hineinreicht, wie das in Fig. 4 dargestellt ist. Abweichend von Fig. 4 und 5 kann die Schutzelektrode (18) aus mehreren konzentrischen Rohrstücken

bestehen, wobei aber eine ausreichende Durchlässigkeit für die Elektrolytlösung gewährleistet sein muß. Vorzugsweise bestehen die Schutzelektrode (18) sowie auch die Stege (35) und der Halterung (36) aus korrosionsfestem Metall, wie z.B. Titan.

Fig. 6 zeigt eine weitere Möglichkeit der Anordnung einer Schutzelektrode (18a), die sich gut für zellennahe Schutzelektroden eignet, doch können auch zellenferne Schutzelektroden in dieser Weise angeordnet werden. Gemäß Fig. 6 ist das zentrale Rohrstück der Schutzelektrode (18a) durch den Leiter (40) mit dem Flanschende (10b) des vor Korrosion zu schützenden Metallrohrs (10a) elektrisch leitend verbunden. Vom Flanschende (10b) geht die elektrische Leitung (14) aus, die über das Ampèremeter (25) zur nicht dargestellten Stromführung führt. Da das Metallrohr (10a), vorzugsweise aus Titan gefertigt, den elektrischen Strom viel schlechter leitet als die Leitung (14), fließt der größte Teil des von der Schutzelektrode (18a) kommenden Stroms durch die Leitung (14) und kann so mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden.

In Fig. 6 ist ferner zu sehen, daß zwischen der gestrichelt eingezzeichneten Stirnfläche (41) und dem Rohrstück der Schutzelektrode (18a) ein entlang der Achse (I—I) gemessener senkrechter Abstand (X) bleibt. Dieser Abstand (X) beträgt vorzugsweise mindestens 2 mm und liegt zumeist im Bereich von 3 bis 8 mm. Es hat sich gezeigt, daß ein solcher Abstand (X) der Schutzelektrode (18a) vom Flanschende des Metallrohrs (10a) einen verbesserten Korrosionsschutz bewirkt. Für Fig. 6 gelten im Übrigen die zu Fig. 4 und 5 gehörenden Erläuterungen von Einzelheiten.

Die erfindungsgemäße Elektrolysevorrichtung ist für verschiedenartige Elektrolyseaufgaben geeignet. Nur als Beispiel sei hier die Herstellung von Alkalichlorat aus einer Alkalichloridlösung genannt.

Patentansprüche

1. Elektrolysevorrichtung mit zahlreichen Elektrolysezellen, die zwischen dem Pluspol und dem Minuspol einer elektrischen Gleichspannungsquelle über eine Stromführung in Serie geschaltet sind und von Elektrolytlösung parallel geschaltet durchflossen werden, dabei besitzt jede Elektrolysezelle
 - a) mindestens eine Kathode und eine Anode,
 - b) eine von einer Verteilerleitung ausgehende, Elektrolytlösung zur Elektrolysezelle führende Elektrolyt-Zuleitung und
 - c) eine von der Elektrolysezelle ausgehende, Elektrolytlösung zu einer Sammelleitung führende Elektrolyt-Ableitung, wobei die

5

Zuleitung und die Ableitung teilweise aus Metall bestehen und ein Rohrstück aus elektrisch isolierendem Material aufweisen, wobei mehrere der Elektrolyt-Zuleitungen und mehrere der Elektrolyt-Ableitungen mindestens eine der Korrosion entgegenwirkende Schutzelektrode aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einige der Schutzelektroden mit einer gegen Erde isolierten Metallschiene elektrisch leitend verbunden sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

55

2. Elektrolysevorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallschiene die Stromführung dient.

3. Elektrolysevorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschiene keine elektrisch leitende Verbindung zu den Metallteilen einer Zelle aufweist.

4. Elektrolysevorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die mit einer Metallschiene elektrisch leitend verbundenen Schutzelektroden in der Nähe des der Zelle abgewandten Endes des Rohrstücks aus elektrisch isolierendem Material befinden.

5. Elektrolysevorrichtung nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einige der Schutzelektroden keine elektrisch leitende Verbindung mit Metallteilen der Zuleitung oder Ableitung aufweisen.

6. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einige der Schutzelektroden mit einem Metallflansch der Zuleitung oder Ableitung elektrisch leitend verbunden sind.

7. Elektrolysevorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Schutzelektrode und dem Metallflansch ein senkrechter Abstand (X) von mindestens 2 mm besteht.

8. Elektrolysevorrichtung nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß eine gerade Gesamtzahl von Schutzelektroden mit einer Metallschiene elektrisch leitend verbunden sind und die halbe Gesamtzahl der Schutzelektroden zu Leitungen gehört, deren Zellen näher beim Pluspol liegen, und die anderen Schutzelektroden zu Leitungen gehören, deren Zellen näher beim Minuspol liegen.

9. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch ein den Fluß des elektrischen Stromes zwischen einer Schutzelektrode und der Metallschiene anzeigenches Gerät.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Fig.1

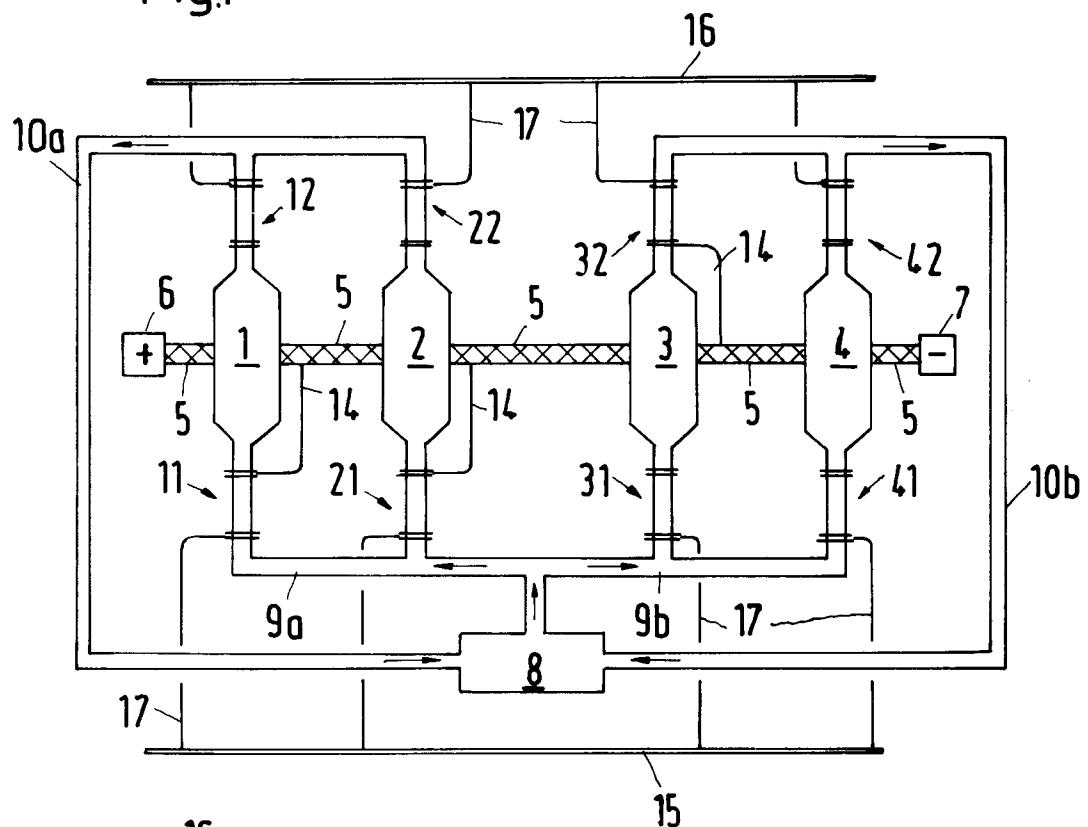


Fig.2

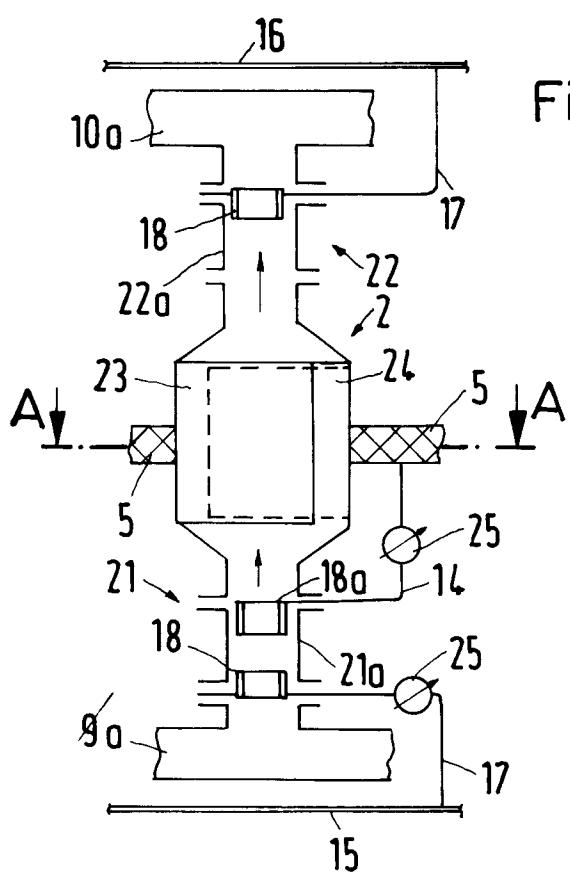


Fig.3

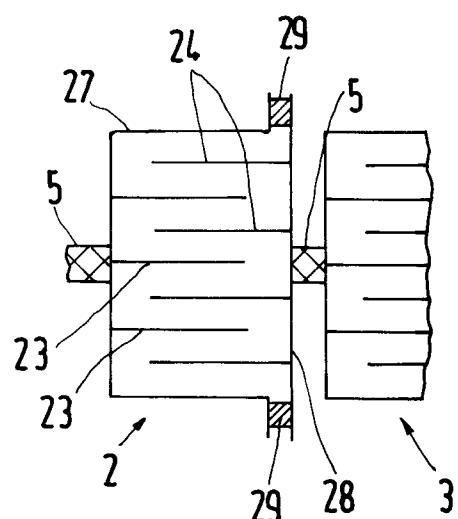


Fig.4

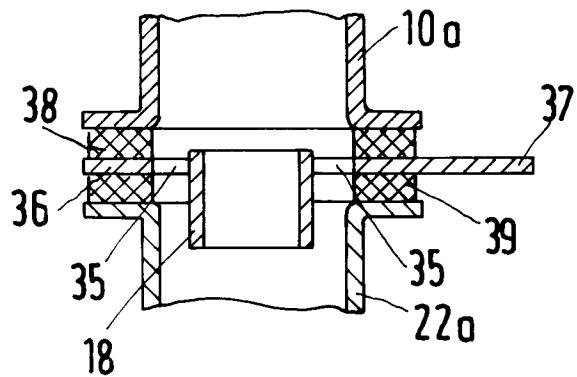


Fig.5

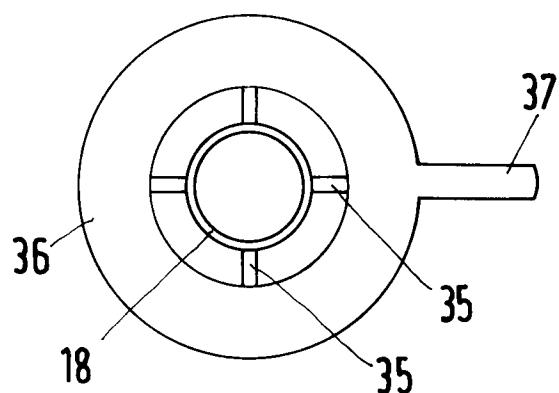
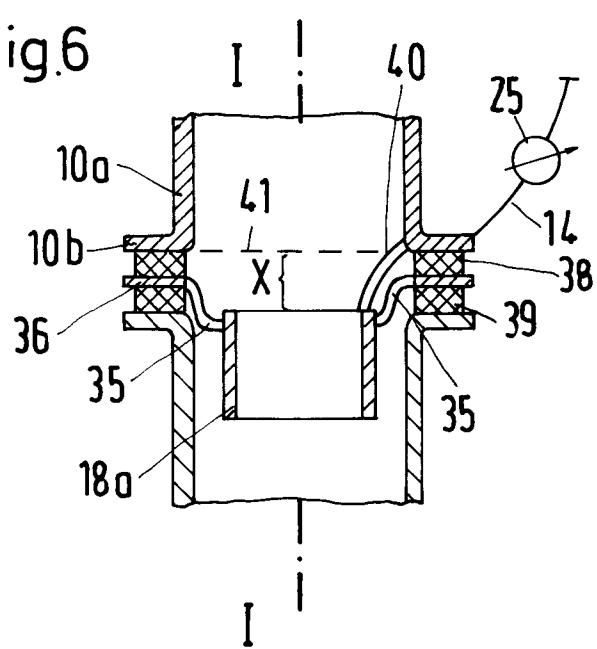


Fig.6





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 20 3016

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D, A	DE-A-2 407 312 (GESELLSCHAFT ZUR ENTWICKLING & VERWERTUNG ELEKTROCHEMISCHER VERFAHREN) * Ansprüche 1-3; Abbildung 1 * ---	1	C25B9/00 C23F13/02
A	US-A-4 045 324 (H. CUNNINGHAM) * Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 48 * ---	1	
A	FR-A-2 334 765 (SOCIETE GENERALE DE CONSTRUCTIONS ELECTRIQUES ET MECANIQUES "ALSTHOLM") * Anspruch 1 * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)			
C25B C23F			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 18 MAERZ 1993	Prüfer R. E. Goovaerts	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			