

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 662 530 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95100065.2**

(51) Int. Cl.⁶: **C25C 7/00, C25B 9/00**

(22) Anmeldetag: **03.01.95**

(30) Priorität: **04.01.94 DE 4400056**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.07.95 Patentblatt 95/28

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Anmelder: **Dr. Rittel Verfahrenstechnik und
Anlagenbau GmbH
August-Bebel-Strasse 17
D-06369 Grossbadegast (DE)**

(72) Erfinder: **Rittel, Andreas Dr.
August-Bebel-Strasse. 17
06369 Grossbadegast (DE)**

(74) Vertreter: **Münich, Wilhelm, Dr. et al
Kanzlei München, Steinmann, Schiller
Wilhelm-Mayr-Str. 11
D-80689 München (DE)**

(54) **Elektrolysevorrichtung mit rotierenden Elektroden.**

(57) Beschrieben wird eine Elektrolysevorrichtung mit wenigstens einer rotierenden, monopolaren Elektrode (1) und wenigstens einer feststehenden Gegenelektrode (3) sowie mit wenigstens einer Zuleitung und einer Ableitung, durch die die Elektrolytflüssigkeit mittels Energieeintrag gefördert wird.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß eine Unterdruckquelle (4) mit dem Innenraum der rotierenden Elektrodenanordnung verbunden ist und eine Steuereinrichtung in Abhängigkeit des Fördervermögens der Elektrolytflüssigkeit durch die Leitungen den Elektrolysestrom zwischen den Elektroden steuert. Ferner sind auf den rotierenden oder den feststehenden Elektroden Abstreifelemente (2) angeordnet, die bei Unterschreiten eines Mindestabstandes ganzflächig mit der gegenüberliegenden Elektrodenfläche in Eingriff treten.

EP 0 662 530 A1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektrolysevorrichtung mit wenigstens einer rotierenden, monopolen Elektrode und wenigstens einer feststehenden Gegenelektrode, sowie mit wenigstens einer Zuleitung und einer Ableitung, durch die die Elektrolytflüssigkeit mittels Energieeintrag gefördert wird.

Elektrolysevorrichtungen mit rotierenden Elektroden werden vorzugsweise bei stofftransportgehemmten Elektrolysereaktionen oder beim Auftreten von Ablagerungen an den Elektrodenflächen verwendet.

Die Stofftransporthemmung äußert sich z.B. bei der Metallabscheidung darin, daß sich an der Kathode eine stabile, an Metallionen verarmte Grenzschicht ausbildet. Bei einer niedrigen Metallionenkonzentration (ppm-Bereich) ist der Transport der Metallionen durch diese Grenzschicht zur Kathode gehemmt und damit für die Metallabscheidung insgesamt geschwindigkeitsbestimmend. Um die stabilen Grenzschichten an den Elektrodenoberflächen zu stören, werden in an sich bekannter Weise die Elektroden z.B. in Rotation versetzt.

Für ein einfaches Elektrodensystem geht aus der DE-PS 897 697 eine Elektrolysevorrichtung mit einem Rührkopf hervor, die sowohl den Antrieb als auch den Stromanschluß einer rotierenden Elektrode ermöglicht. Als gängige Elektrodenform werden Scheiben oder Zylinder vorgeschlagen, die bei stofftransportgehemmten Elektrolyseprozessen in den unterschiedlichsten Bauformen eingesetzt werden können. Rotierende Scheiben haben den Vorteil, daß sie in einem Stapel auf einer Welle befestigt werden können und damit auf kleinen Raum eine große Elektrodenfläche bereitstellen.

Bekannte Elektrolysevorrichtungen mit gestapelten, rotierbaren Elektroden weisen in der Regel einen kleinen Elektrodenabstand auf, wodurch im Elektrolytspalt nur ein geringer Spannungsabfall zu verzeichnen ist. Aus der DE-OS 24 29 035 ist zur Durchführung elektrochemischer Reaktionen von organischen Stoffen eine derartige Konstruktion mit einem Stapel rotierender, vorzugsweise bipolarer Elektroden bekannt. Der Elektrodenabstand wird durch elektrisch nicht leitende Abstandshalter gewährleistet, deren konstruktive Auslegung für die Einhaltung eines vorgegebenen Elektrodenabstandes sowie die Erzielung eines charakteristischen Strömungsprofils ausgelegt ist. In diesem Zusammenhang wird ebenso auf die US-PS 4 203 818, DE-PS 35 30 010 sowie der GB-PS 1 226 036 hingewiesen.

Desweiteren können im Wege der elektrochemischen Elektrolytreaktion an den Elektrodenoberflächen Gase entstehen, die aufgrund der Rotation der Elektrodenflächen und den damit verbundenen Zentrifugalbeschleunigungen im Elektrodenspalt weniger stark in radialer Richtung beschleunigt

werden, als die zwischen den Elektrodenflächen vorhandene Elektrolytflüssigkeit. Unterhalb einer kritischen Elektrolysestromdichte ist dies ohne Bedeutung, da die Gasblasen im Flüssigkeitsstrom mitgerissen werden. Oberhalb einer bestimmten Stromdichte bildet sich jedoch ein Gasblasenstau an der Rotationsachse der rotierenden Elektroden aus, wodurch die Elektrolytflüssigkeitsförderung in diesem Bereich unterbrochen und die wirksame Elektrodenfläche verringert wird. Die Folgen sind eine Verringerung der aktiven Elektrodenoberfläche, ein unruhiger Lauf der Elektroden und insbesondere die Gefahr der Entstehung explosiver Gase oder Gasgemische, wie beispielweise Wasserstoff und Sauerstoff.

Werden die vorgenannten Elektrolysevorrichtungen mit rotierenden Elektroden für Metallabscheidungsprozesse verwendet, so sind die bekannten Konstruktionen mit nur kleinen Elektrodenabständen bedingt einsetzbar, da es im Laufe der Metallabscheidung an den Elektrodenflächen zu einer Elektrodenannäherung kommt, die bei Berührung der Elektrodenflächen einen Elektrodenkurzschluß bewirken. Insbesondere bei rotierenden Elektroden würden Kurzschlüsse, aufgrund von Materialabscheidung an den Elektrodenoberflächen zu wiederholten Funkenbildungen führen, die nicht zuletzt die vorstehend beschriebene Gasansammlung infolge des Gasblasenstaus, der sich vorzugsweise an der Rotationsachse der Elektroden bildet, entzündet, sofern es sich um entzündbare bzw. explosive Gase handelt. Weitere Folgen sind die Zerstörung der Elektroden selbst durch den erosiven Funkenabtrag und die Gefahr unkontrollierbarer Reaktionen im Lichtbogen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Elektrolysevorrichtung mit wenigstens einer rotierenden, monopolen Elektrode und wenigstens einer feststehenden Gegenelektrode sowie mit wenigstens einer Zuleitung und einer Ableitung, durch die die Elektrolytflüssigkeit mittels Energieeintrag gefördert wird, derart weiterzubilden, so daß die Gefährdungen, die mit dem Gasblasenstau zusammenhängen, vollständig vermieden werden und ferner einer Elektrodenannäherung, infolge der Materialabscheidung an den Elektrodenoberflächen, entgegengewirkt werden soll. Darüber hinaus soll der Ionenübergang innerhalb der Elektrodenspalte gefördert und für eine verbesserte Versorgung der Elektrodenvorrichtung mit Elektrolytflüssigkeit gesorgt werden.

Der Erfindung liegt die Idee zugrunde, den Gasblasenstau im Bereich der Rotationsachse der Elektroden dadurch zu vermeiden, indem im Zentrum des rotierenden Elektrodenstapels eine Unterdruckleitung angeschlossen ist, durch die die Gase, die nicht mit dem Elektrolytstrom ausgetragen werden, abgezogen werden können.

Zur Vermeidung eines Trockenlaufens der Elektrolysevorrichtung, d.h. einer großflächigen Gasblasenausbildung zwischen den Elektroden, ist der Unterdruck derart zu wählen, so daß die in der Elektrolysevorrichtung erzeugten Gase weitgehend vollständig abgesogen werden können.

Vorzugsweise wird als Unterdruckquelle eine Flüssigkeitsstrahlpumpe verwendet. Die Absaugung der Gase erfolgt über eine Leitung, die den Düsenraum der Strahlpumpe mit dem Zentrum des rotierenden Elektrodenstapels verbindet.

Eine Steuereinheit gewährleistet, daß der Elektrolysestrom nur dann zugeschaltet wird, wenn sichergestellt ist, daß die Elektrodenanordnung von einer genügenden Menge Elektrolytflüssigkeit durchspült wird. Dies kann z.B. dadurch realisiert werden, daß mittels eines Sensors, der ein durchflußabhängiges Signal liefert, der Elektrolysestrom gesteuert wird. Der Sensor kann z.B. entweder ein Drucksensor und im einfachsten Fall ein Druckschalter sein, der am Düsenraum der Strahlpumpe oder an der Verbindungsleitung zwischen dem Düsenraum der Strahlpumpe und dem Zentrum des rotierenden Elektrodenstapels angeschlossen ist, oder ein Durchflußwächter sein, der sich in der Elektrolytleitung befindet.

Eine Verringerung bzw. Unterbrechung des Elektrolytstromes wird vom Durchflußwächter unmittelbar und vom Drucksensor über den Abfall des Unterdruckes im Düsenraum der Strahlpumpe mittelbar erkannt und führt über die Steuereinheit zur Reduzierung bzw. Abschaltung des Elektrolysestromes.

Zur Vermeidung von Kurzschlußbildungen zwischen den Elektroden, die hauptsächlich durch die Abscheidung von Metallionen auf der Kathodenoberfläche bedingt sind, werden erfindungsgemäß auf den rotierenden oder den feststehenden Elektroden sogenannte Abstreifelemente vorgesehen, die bei Unterschreiten eines Mindestabstandes ganzflächig mit der gegenüberliegenden Elektrodenfläche in Eingriff treten. Durch mechanisches Abtragen bzw. Abschleifen der sich ablagernden Materialien, z.B. von festem Metall, wird ein möglicher Kurzschluß zwischen zwei sich gegenüberliegenden Elektrodenflächen vermieden. Die so abgetragenen Partikel können im folgenden mit bekannten Verfahren aus der Elektrolytflüssigkeit abgetrennt werden.

Die Abstreifelemente sind in vorteilhafter Weise aus einem verschleißfesten, elektrisch isolierenden Material oder mit einem elektrisch isolierenden Überzug versehen. Dadurch wird das Entstehen von Kurzschlüssen verhindert, die zum einen zum Elektrodenabbrand, zu unkontrollierbaren chemischen Reaktionen und zur Zündung des Produktes oder der Elektrolysegase führen können.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung exemplarisch beschrieben.

Fig. 1 zeigt eine schematische Zeichnung zur Anordnung der erfindungsgemäßen Vorrichtung und der Leitungsanschlüsse.

Die erfindungsgemäße Elektrolysevorrichtung gemäß Fig. 1 besteht aus rotierenden Elektroden 1 und feststehenden Gegenelektroden 3. Die Gegenelektroden 3 sind derart ausgebildet, daß sie zugleich das Elektrolysevolumen umschließen. Vorzugsweise sind auf den Anoden 1 Abstreifelemente 2 angebracht, die abgeschiedenes Metall von den Gegenelektroden bzw. Kathoden entfernen. Die rotierenden Elektroden 1 sind über ihre Drehachse A mit dem Stromanschluß verbunden.

Gefördert durch eine Förderpumpe P oder durch ein in der Zuleitung Zu vorhandenes Gefälle gelangt die Elektrolytflüssigkeit über die Zuleitungen Zu in das Innere der Elektrolysevorrichtung in den Bereich nahe der Rotationsachse A. Am peripheren Bereich der Elektrolysevorrichtung sind Ableitungen Ab angebracht, die in die Treibdüse einer Flüssigkeitsstrahlvakuumpumpe 4 münden. Vom Düsenraum dieser Flüssigkeitsstrahlvakuumpumpe 4 führt ein Kanal 5 in den Innenraum des Elektrodenstapels, über den die Elektrolysegase, die während der Elektrolyse entstehen, abgesaugt werden. Der Kanal 5 mündet nahe der Rotationsachse A in den Innenraum des Elektrodenstapels ein. Vorzugsweise ist ein Unterdruckschalter am Düsenraum der Strahlpumpe angebracht, der in Abhängigkeit der Druckverhältnisse den Elektrolysestrom steuert.

Es ist vorteilhaft, eine zentralsymmetrische, vorzugsweise kreisförmige oder vieleckige Elektrodenform zu wählen und vorzugsweise die rotierenden Elektroden mit Durchgangskanälen senkrecht zur Elektrodenoberfläche zu versehen. Das Elektrodenmaterial kann mit herkömmlichen Techniken gelocht, geschlitzt oder mit andersartigen Durchbrüchen versehen sein.

Die an den rotierenden Elektroden vorgesehenen Abstreifelemente weisen vorzugsweise eine geradlinige oder gekrümmte Form auf und verlaufen von der Rotationsachse bis wenigstens zum Umfang der rotierenden Elektroden.

Die erfindungsgemäße Elektrolysevorrichtung ist zur Durchführung verschiedener elektrochemischer Reaktionen geeignet. In einer speziellen Anwendung können insbesondere Schwermetallentfernungen an einem wasserhaltigen Produkt mit komplizierter Zusammensetzung durchgeführt werden. Die Vorrichtung ist sowohl für Metallabscheidungen mit kontinuierlichem Metallaustrag als auch für Reaktionen mit starker Gasentwicklung geeignet. Durch den hohen Stoffübergang an den Elektroden sind niedrige Depolarisatorkonzentrationen

bei hohen Stromausbeuten möglich und es kommt durch die intensive Elektrodenbewegung besonders in Elektrodennähe nur zu geringen Konzentrations-, Temperatur- und pH-Wert-Änderungen.

Patentansprüche

1. Elektrolysevorrichtung mit wenigstens einer rotierenden, monopolaren Elektrode (1) und wenigstens einer feststehenden Gegenelektrode (3) sowie mit wenigstens einer Zuleitung und einer Ableitung, durch die die Elektrolytflüssigkeit mittels Energieeintrag gefördert wird, **gekennzeichnet** durch folgende Merkmale:
 - eine Unterdruckquelle ist durch einen Kanal 5 mit dem Innenraum der rotierenden Elektrodenanordnung verbunden, und
 - eine Steuereinrichtung steuert in Abhängigkeit der Förderung der Elektrolytflüssigkeit durch die Elektrodenanordnung den Elektrolysestrom.
2. Elektrolysevorrichtung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß auf den rotierenden oder den feststehenden Elektroden Abstreifelemente (2) angeordnet sind, die bei Unterschreiten eines Mindestelektrodenabstandes ganzflächig mit der gegenüberliegenden Elektrodenfläche in Eingriff treten.
3. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß in der Ableitung (Ab) eine Flüssigkeitsstrahlvakuumpumpe (4) vorgesehen ist, die als Unterdruckquelle dient und daß der Düsenraum der Flüssigkeitsstrahlvakuumpumpe (4) mit dem Innenraum der Elektrodenanordnung durch einen Kanal (5) verbunden ist.
4. Elektrolysevorrichtung nach Anspruch 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Steuereinrichtung einen Sensor vorsieht, dessen Ausgangssignale den Elektrolysestrom steuern.
5. Elektrolysevorrichtung nach Anspruch 4, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Sensor ein Drucksensor ist, der sich im Düsenraum der Flüssigkeitsstrahlpumpe (4) oder im Verbindungskanal (5) zwischen Flüssigkeitsstrahlpumpe und Innenraum der Elektrodenanordnung befindet, oder ein Durchflußsensor ist, der sich in der Zu- oder Ableitung der Elektrolytflüssigkeit befindet.
6. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch **gekennzeichnet**, daß die rotierenden Elektroden eine zentralsymmetrische, vorzugsweise kreisförmige oder vieleckige Form aufweisen.

7. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch **gekennzeichnet**, daß die rotierenden Elektroden scheibenartig sind und Durchgangskanäle senkrecht zur Elektrodenoberfläche aufweisen.
8. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Zuleitung (Zu) für die Elektrolytflüssigkeit am inneren Bereich der rotierenden Elektroden mündet und die Ableitung (Ab) am peripheren Bereich der rotierenden Elektroden angeordnet ist.
9. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstreifelemente (2) aus elektrisch nichtleitendem Material bestehen oder mit einem nichtleitenden Überzug versehen sind.
10. Elektrolysevorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Abstreifelemente geradlinig oder gekrümmt von nahe der Rotationsachse bis mindestens zum Umfangsrand der Elektroden verlaufen.

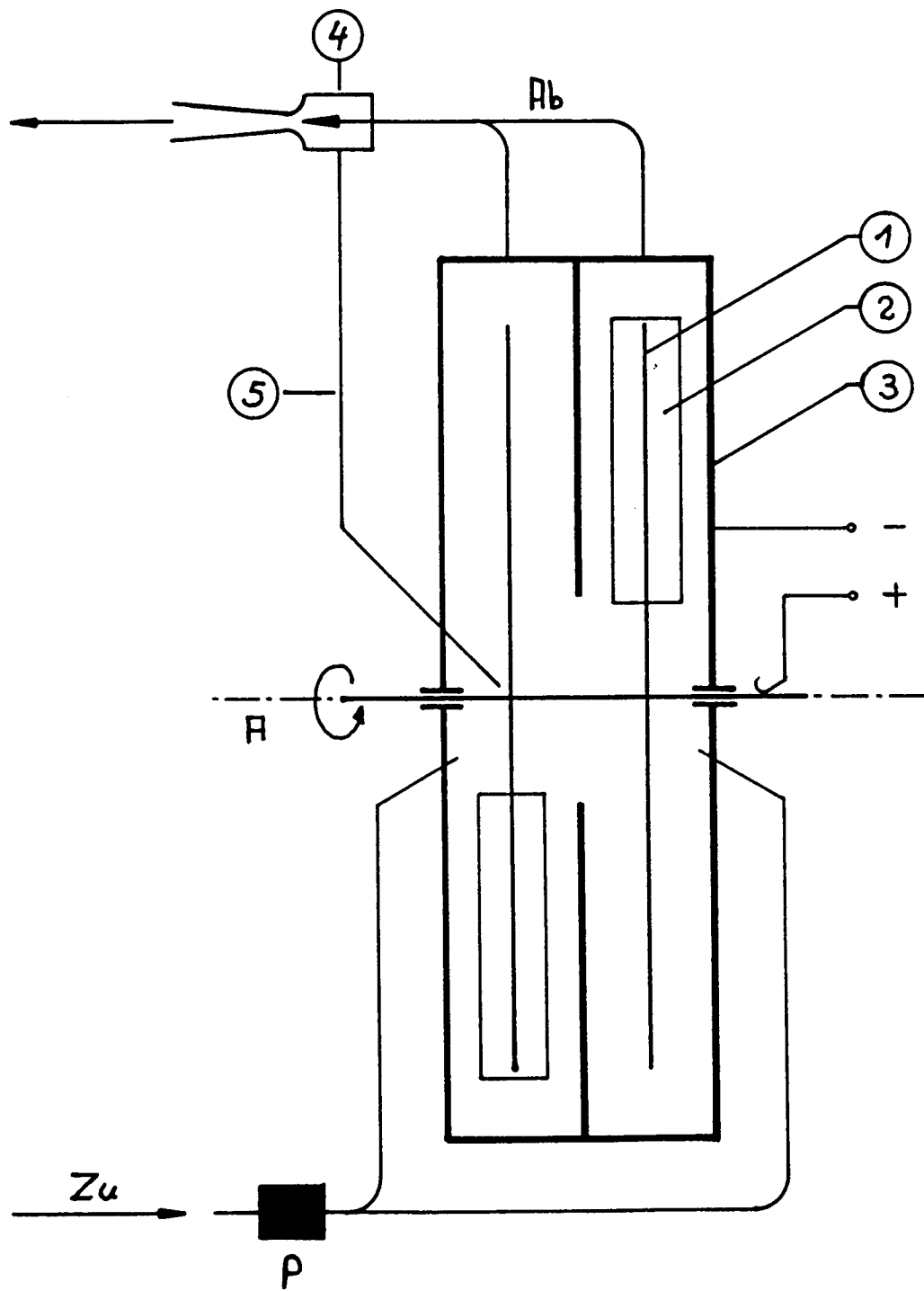


Fig. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 0065

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| Y | FR-A-2 218 396 (ENVIROTECH CORPORATION) 13. September 1974 * Seite 9, Zeile 13 - Zeile 22 * * Seite 17 - Seite 20; Ansprüche 1-15 * * Abbildungen 1-7 * --- | 1 | C25C7/00 C25B9/00 |
| Y | FR-A-2 266 756 (HYDROSPACE INDUSTRIES, INC.) 31. Oktober 1975 * Seite 5, Zeile 22 - Zeile 31 * * Seite 23 - Seite 31; Ansprüche 1-34 * --- | 1 | |
| A | EP-A-0 226 384 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 24. Juni 1987 * Spalte 15 - Spalte 16; Ansprüche 1-10 * * Abbildung 1 * ----- | 1 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
| | | | C25C C25B |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchemort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 31. März 1995 | Prüfer Groseiller, P |
| 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 : nichtschriftliche 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 | |