

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 685 576 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
16.04.1997 Patentblatt 1997/16

(51) Int Cl.⁶: **C25B 11/02**

(21) Anmeldenummer: **95102062.7**

(22) Anmeldetag: **15.02.1995**

(54) **Elektrode für Elektrolysezelle**

Electrode for electrolysis cell

Electrode pour cellule d'électrolyse

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

(30) Priorität: **01.06.1994 DE 4419274**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.1995 Patentblatt 1995/49

(73) Patentinhaber: **HERAEUS ELEKTROCHEMIE
GMBH
D-63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:
• **Scannell, Robert, Dr.
D-64297 Darmstadt (DE)**

• **Busse, Bernd, Dr.
D-64287 Darmstadt (DE)**
• **Vormwald, Helmut
D-63589 Linsengericht (DE)**

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian
Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 3 929 607

EP 0 685 576 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für Elektrolysezellen, insbesondere für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen mit Stromzuführungen über Stäbe oder Stromzuführungsbolzen und Stromverteiler in Form von hochkant stehenden, mit Abstand zueinander angeordneten Flachprofilen, die an ihrer Unterkante mit senkrecht zu ihnen angeordneten aktivierten Elektrodenteilen aus bis zu 2 mm dicken, hochkant stehenden Flachprofilen mit vertikalen Außenseiten durch Verschweißen verbunden sind, wobei die aktivierten Elektrodenteile aus einer größeren Zahl von Einzelelementen bestehen als die Stromverteiler, und die aktivierten Elektrodenteile mit einem Spalt von wenigstens 2 mm zueinander angeordnet sind.

Aus der US-PS 40 22 679 ist eine Elektrode für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen mit Stromzuführungen über Stäbe oder Stromzuführungsbolzen bekannt, welche im Abstand zueinander angeordnete Flachprofile aufweist, die an ihrer Unterkante mit senkrecht zu ihnen angeordneten aktivierten Elektrodenteilen verbunden ist, wobei die aktivierten Elektrodenteile aus einer größeren Zahl von Einzelelementen bestehen, als die Stromfahrteile und die Einzelemente im Querschnitt gesehen eine sich verjüngende Unterkante aufweisen, die im wesentlichen halbkreisförmig ausgebildet ist; als problematisch erweist sich bei solchen kreis- bzw. halbkreisförmigen Ausgestaltungen die Abfuhr der bei der Elektrolyse entstehenden Gasblasen, da diese einerseits den Ionenaustausch im elektrolytischen Spalt zwischen den Halbkreisprofilen und der Quecksilberkathode behindern, andererseits keine rasche Abzugsmöglichkeit haben, so daß im unteren Bereich der Profilanode mit einer Art Gasblasenpolster gerechnet werden muß; weiterhin ist die Höhe der Aktivierungsbeschichtung auf den Elektroden verhältnismäßig hoch, so daß auch die vom Elektrodenspalt verhältnismäßig weit entfernten Bereiche mit edelmetallhaltigen Substanzen versehen sind, jedoch praktisch kaum noch zu elektrochemischen Umsetzung beitragen.

Weiterhin ist aus der US-PS 43 64 811 eine Anode für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen mit Stromzuführung über einen Stab oder Bolzen bekannt, der mit aktivierten Elektrodenteilen aus Flachprofilen über der Stromverteilung dienenden und quer dazu verlaufenden Stromverteiler in Form von Rechteckprofilen verbunden ist; auch hier besteht die Gefahr der Bildung eines Gaspolsters im Elektrodenspalt, bzw. unterhalb der horizontal verlaufenden Unterkante der Elektrodenelemente, so daß eine rasche elektrochemische Umsetzung mit ausreichender Ionenzufuhr nicht möglich ist und die Umsetzung aufgrund der Gaserzeugung behindert wird; auch wenn eine günstige Stromverteilung über drei Leitebenen mit optimal dimensionierten Flachprofilen hier möglich ist, stellt sich doch die Frage einer raschen elektro- chemischen Umsetzung im Elek-

trodenspalt und deren Behinderung durch Gasblasenerzeugung, bzw. Bildung eines Gaspolsters.

Die Problematik der elektrochemischen Umsetzung spielt auch bei Membran-Elektrolysezellen eine wichtige Rolle, wie aus der EP-PS 204 126 zu entnehmen ist; um eine Behinderung des Stromtransports durch Gasblasen zu vermeiden und eine Verbesserung der Energieausnutzung zu erzielen, weisen die der Membran benachbarten Elektrodenteile Ausnehmungen auf, die eine verbesserte elektrochemische Umsetzung aufgrund der Oberflächenvergrößerung des aktiven Elektrodensbereichs und der Gasabführung ermöglichen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Elektroden, bzw. Anoden für die Chloralkali-Elektrolysezelle so auszugestalten, daß der Gasabzug aus dem Bereich des Elektrodenspals gefördert wird und eine möglichst gasblasenfreie Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt im Bereich des Elektrodenspals zur Verfügung steht; darüberhinaus soll eine hohe Energieausnutzung bei der Elektrolyse durch niedrige Elektrodenspannung erzielt werden.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Als besonders vorteilhaft erweist es sich, daß praktisch keine Verwirbelung des Elektrolyt-Gasgemischs im Elektrodenspalt mehr stattfindet, so daß vorteilhafterweise die Elektrodenspannung niedrig gehalten werden kann.

Ein weiterer Vorteil ist in der Vergrößerung der im Seitenbereich befindlichen aktiven Fläche zu sehen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Ausnehmungen von oben im Querschnitt gesehen U-förmig ausgebildet, wobei sich insbesondere bei Ausnehmungen in Form eines Hohlquaders eine starke Vergrößerung der aktiven Oberfläche im Bereich der Seitenteile ergibt, so daß sich eine rasche elektrochemische Umsetzung mit verbessertem Wirkungsgrad ergibt.

Vorzugsweise werden Elektrodenelemente eingesetzt, deren U-förmige Ausnehmungen im Walzverfahren eingebracht sind; ein wesentlicher Vorteil ist in dem preisgünstigen Verfahren zur Herstellung einer Vielzahl solcher Elektrodenelemente zu sehen, wobei der zunächst mit Ausnehmungen versehene gewalzte Strang durch einen Schneidevorgang in die einzelnen Elektrodenelemente zerlegt wird. Es ist jedoch auch möglich, die Ausnehmungen durch Fräsen einzubringen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Im folgenden ist der Gegenstand der Erfindung anhand der Figuren 1, 2a, 2b, 3, 4 und 5 näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch eine Elektrode für Elektrolysezellen, deren aktive Elektrodenelemente an ihren Seitenflächen Ausnehmungen aufweisen;

Figur 2a zeigt ausschnittsweise ein Elektrodenelement, an dem die geometrischen Verhältnisse der Aussparungen erkennbar sind;

Figur 2b zeigt ausschnittsweise zwei benachbarte Elektrodenelemente mit dazwischen liegendem Elektrodenspalt.

Figur 3 zeigt ausschnittsweise ein Elektrodenelement mit keilförmigen Ausnehmungen, deren kaminantiger Querschnitt sich nach oben hin verjüngt;

Figur 4 zeigt ausschnittsweise ein Elektrodenelement mit hohlzylindrischen Ausnehmungen;

Figur 5 zeigt ausschnittsweise ein Elektrodenelement mit kegelstumpfförmigen Ausnehmungen, welche sich nach oben hin verjüngen.

Gemäß Figur 1 besteht die Elektrode 1 aus einer Vielzahl von stabförmigen Elektrodenelementen 2, die an ihren Seitenflächen mit Ausnehmungen 3 versehen sind, und an ihrer Oberkante 4 mit Stromverteilern 5 in Form von Flachprofilen durch Verschweißen verbunden sind; an ihrer Unterkante, bzw. im Bereich ihrer seitlichen Flächen 6 weisen die Elektrodenelemente 2 eine elektrokatalytische Beschichtung auf, die symbolisch mit Bezugsziffer 7 versehen ist. Die Oberkanten 8 der als Stromverteiler 5 dienenden Rechteckprofile sind mit einem Hauptstromverteiler 9 verbunden, welcher eine Anschlußöffnung 10 zur elektrischen und mechanischen Verbindung mit einem hier nicht dargestellten Stromzuführungsbolzen aufweist; es handelt sich hierbei um eine sogenannte Drei-Ebenen-Elektrode, welche aus der DE-PS 29 49 495 bzw. US-PS 43 64811 bekannt ist. Da die Seitenflächen 11 wesentlich größer sind als die Grundflächen 12 der Ausnehmung steht für die elektrochemische Umsetzung eine vergrößerte Außenoberfläche oberfläche des Elektrodenelements 2 zur Verfügung. Das Verhältnis von Grundfläche zu liegt im Bereich von 1:1,5 bis 1:3, vorzugsweise bei 1:2.

Gemäß Figur 2a weist das ausschnittsweise dargestellte stabförmige Elektrodenelement 2 an seinen beiden Seitenflächen 11 Ausnehmungen 3 auf, welche sich mit Ausbuchtungen 13 mäanderförmig abwechseln, so daß im Querschnitt des Elektrodenelements 2 gesehen jeweils eine Ausnehmung 3 einer Ausbuchtung 13 gegenüberliegt; das Verhältnis der Breite der Ausnehmung b zur Höhe der Ausnehmung h liegt im Bereich von 1:2 bis 1:2,5, so daß die Gesamtgröße der Seitenflächen 11, die für die elektrochemische Umsetzung zur Verfügung steht wesentlich größer ist als die entfallenden Grundflächen 12 der Ausnehmung im Bereich der Fläche der Unterkante 14 und Oberkante 4 des Elektrodenelements. Die elektrokatalytische Beschichtung 7 ist im gesamten Bereich der Unterkante 14, bzw. der dem Quecksilber zugewandten Bodenfläche, im Bereich der seitlichen Flächen 6 der Ausbuchtungen 13, der Seitenflächen 11 sowie der Ausnehmungsflächen 15 aufgebracht, wobei es möglich ist zusätzlich die Oberkante 4 des Elektrodenelements mit elektrokatalytischer Beschichtung zu versehen; es ist jedoch auch möglich, die

elektrokatalytische Beschichtung nur im unteren Bereich der seitlichen Flächen 6, Seitenflächen 11, Ausbuchtungen 13 und Ausnehmungen 15 sowie der Bodenfläche im Bereich der Unterkante aufzubringen.

Figur 2b zeigt ausschnittsweise zwei benachbarte Elektrodenelemente 2, zwischen denen ein mäanderförmiger Elektrodenspalt 17 ausgebildet ist; aufgrund der mäanderförmigen Struktur ergibt sich nicht nur eine Oberflächenvergrößerung der aktiven Oberfläche sondern auch zusätzlich ein Kanalisierungseffekt für die bei der elektrochemischen Umsetzung entstehenden Gasblasen, so daß eine Verwirbelung der Gasblasen innerhalb des Elektrolyten weitgehend vermieden wird und ein rascher Abzug der Gasblasen ermöglicht wird. Das Verhältnis der Tiefe t der Ausnehmungen 3 zur Spaltbreite s zwischen den Elektrodenelementen 2 liegt im Bereich von 1:2 bis 1:2,5.

Gemäß Figur 3 ist es möglich, die Ausnehmungen 3 des ausschnittsweise dargestellten stabförmigen Elektrodenelements 2 keilförmig auszugestalten, wobei das Verhältnis der Tiefe u der Ausnehmung im Bereich der Unterkante 14 zur Tiefe der Ausnehmung v im Bereich der Oberkante 4 der Ausnehmung im Verhältnis von 1:1,8 bis 2 liegt. Der Neigungswinkel der Ausnehmungsfläche 15 zur Vertikalen liegt im Bereich von 10 bis 22°, in einer bevorzugten Ausführungsform bei ca. 15°.

Aufgrund der Keilform ergibt sich im besonders aktiven Bereich des Elektrodenspalts zwischen der hier nicht dargestellten Quecksilberkathode und dem Elektrodenelement 2 eine verhältnismäßig starke Gasblasentwicklung, welche durch den sich nach unten keilförmig erweiternden Raum der Aussparungen gezielt nach oben abgeführt werden kann, wobei aufgrund des sich verjüngenden Querschnitts zusätzlich eine Art Kamineffekt zur verbesserten Ausschleusung der Gasblasen erzielt wird.

Figur 4 zeigt ausschnittsweise ein stabförmiges Elektrodenelement 2, das hohlzylindrische Ausnehmungen 3 aufweist, wobei die Ausnehmungen 3 und Ausbuchtungen 13 mäanderförmig angeordnet ist, so daß die jeweilige Ausnehmung 3 an ihrer tiefsten Stelle jeweils einer Ausbuchtung 13 gegenüberliegt. Die eigentlichen Ausnehmungen 13 bilden hohlzylindrische Segmente, deren Sekanten 20 durch die Oberkante 4 und Unterkante 14 der Elektrodenelemente vorgegeben sind. Das Verhältnis der Sekantenlänge zum fiktiven Radius der Hohlzylinder liegt im Bereich von 1,6:1,2.

Als vorteilhaft erweist sich bei einer solchen hohlzylindrischen Ausnehmung die verhältnismäßig einfache Herstellungsmöglichkeit der Ausnehmungen durch Fräsen.

Figur 5 zeigt ausschnittsweise ein stabförmiges Elektrodenelement 2, dessen Ausnehmungen 3 in Form von Hohlkegelsegmenten ausgebildet sind, wobei die durch eine Kegelstumpfmantel gebildete Ausnehmungsfläche 15 im Nachbarbereich zur Ausbuchtung 13 gemäß Querschnitt entlang Linie AB mit der Vertika-

len einen Winkel im Bereich von 10 bis 22°, vorzugsweise 16° bildet. Auch hier tritt ähnlich wie in der anhand Figur 3 beschriebenen keilförmigen Ausnehmungsbildung ein zusätzlicher Kamineffekt zum Sammeln der Gasblasen im unteren Bereich der Elektrode und eine beschleunigte Abführung der Gasblasen statt.

Patentansprüche

1. Elektrode für Elektrolysezellen, insbesondere für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen mit Stromzuführungen über Stäbe oder Stromzuführungsbolzen und Stromverteiltern in Form von hochkant stehenden, mit Abstand zueinander angeordneten Flachprofilen, die an ihrer Unterkante mit senkrecht zu ihnen angeordneten aktivierten Elektrodenelementen aus hochkant stehenden Flachprofilen mit vertikalen Seitenflächen verbunden sind, wobei die aktivierten Elektrodenelemente aus einer größeren Zahl von Einzelelementen bestehen als die Stromverteiler, und die aktivierten Elektrodenanteile mit einem Spalt von wenigstens 2 mm zueinander angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenelemente (2) im Bereich ihrer seitlichen Flächen (6) Ausnehmungen (3) aufweisen, die sich von der Unterkante (14) bis zur Oberkante (4) der seitlichen Flächen erstrecken.
2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) im Querschnitt von oben gesehen kurvenförmig ausgebildet sind.
3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) mäanderrförmig eingebracht sind, so daß von oben gesehen sich jeweils eine Ausnehmung und eine zwischen zwei Ausnehmungen (3) befindliche Ausbuchtung (13) gegenüberliegend angeordnet sind.
4. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) als Teil eines Hohlquaders ausgebildet sind.
5. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) als Teil eines Hohlzylinders ausgebildet sind.
6. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) als Teil eines Hohlkegels ausgebildet sind.
7. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) eingefräst sind.
8. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3)

eingewalzt sind.

Claims

1. An electrode for electrolysis cells, in particular for mercury chloro-alkali electrolysis cells with current supplies via rods or current supply pins and current distributors in the form of flat sections standing on edge and arranged at a distance from each other, which are connected at their lower edge with activated electrode elements arranged perpendicularly thereto on flat sections, standing on edge, with vertical side faces, in which the activated electrode elements consist of a greater number of individual elements than the current distributors, and the activated electrode parts are arranged with a gap of at least 2 mm from each other, characterised in that the electrode elements (2) have recesses (3) in the region of their lateral faces (6), which extend from the lower edge (14) up to the upper edge (4) of the lateral faces.
2. An electrode according to Claim 1, characterised in that the recesses (3) are constructed in a curved shape in cross section, viewed from above.
3. An electrode according to Claim 1 or 2, characterised in that the recesses (3) are arranged in a meander shape, so that viewed from above in each case a recess and a salient (13) situated between two recesses (3) are arranged opposite each other.
4. An electrode according to one of Claims 1 to 3, characterised in that the recesses (3) are constructed as part of a hollow parallelepiped.
5. An electrode according to one of Claims 1 to 3, characterised in that the recesses (3) are constructed as part of a hollow cylinder.
6. An electrode according to one of Claims 1 to 3, characterised in that the recesses (3) are constructed as part of a hollow cone.
7. An electrode according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the recesses (3) are milled in.
8. An electrode according to one of Claims 1 to 5, characterised in that the recesses (3) are rolled in.

Revendications

1. Electrode pour cellules d'électrolyse, en particulier pour des cellules d'électrolyse au mercure-chloro-alkali, comprenant des amenées de courant utilisant des barres ou des vis d'amenée du courant et

des distributeurs de courant présentant la forme de profilés plats montés sur chant, disposés à écartement les uns des autres qui sont assemblés, au niveau de leur chant inférieur, à des éléments d'électrodes activés disposés perpendiculairement à ces profilés et faits de profilés plats disposés sur chant, et possédant des faces extérieures verticales, les parties d'électrodes activées étant constituées par des éléments individuels en nombre supérieur à celui des distributeurs de courant et les parties d'électrodes activées étant espacées les unes des autres par une fente d'au moins 2 mm, caractérisée en ce que les éléments d'électrodes (2) présentent, dans la région de leurs surfaces latérales (6), des évidements (3) qui s'étendent du chant inférieur (14) jusqu'au chant supérieur (4) des surfaces latérales.

2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que les évidements (3) sont conformés en section transversale avec une forme courbe, en vue de dessus. 20
3. Electrode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les évidements (3) sont disposés avec une forme sinueuse, de sorte que, en vue de dessus, un évidement et une protubérance (13) située entre deux évidements (3) sont disposés l'un à l'opposé de l'autre. 25
4. Electrode selon une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les évidements (3) ont la forme d'une partie d'un parallélépipède creux. 30
5. Electrode selon une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les évidements (3) ont la forme d'une partie d'un cylindre creux. 35
6. Electrode selon une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les évidements (3) ont la forme d'une partie d'un cône creux. 40
7. Electrode selon une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les évidements (3) sont fraisés. 45
8. Electrode selon une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les évidements (3) sont formés par laminage. 50

55

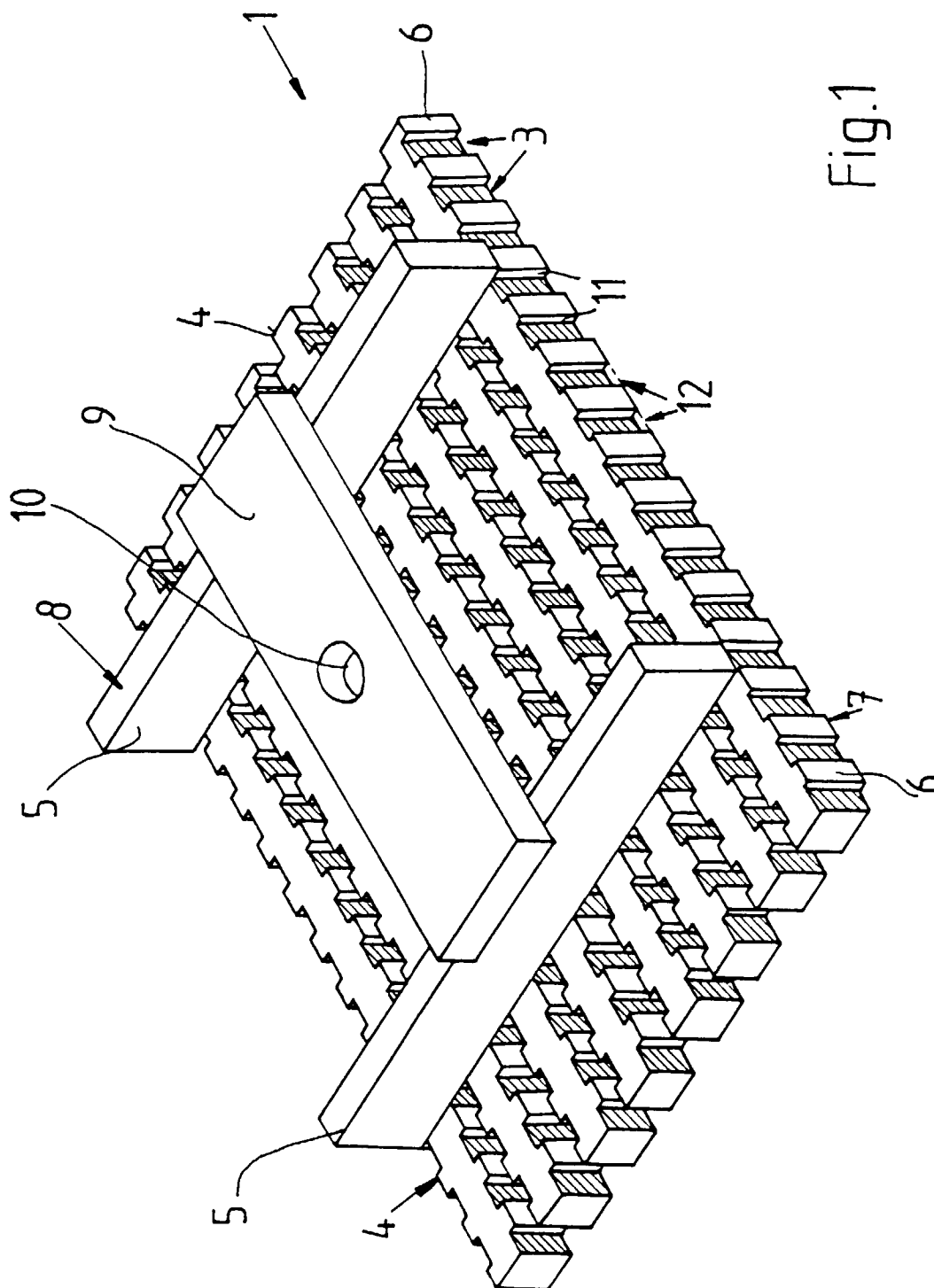
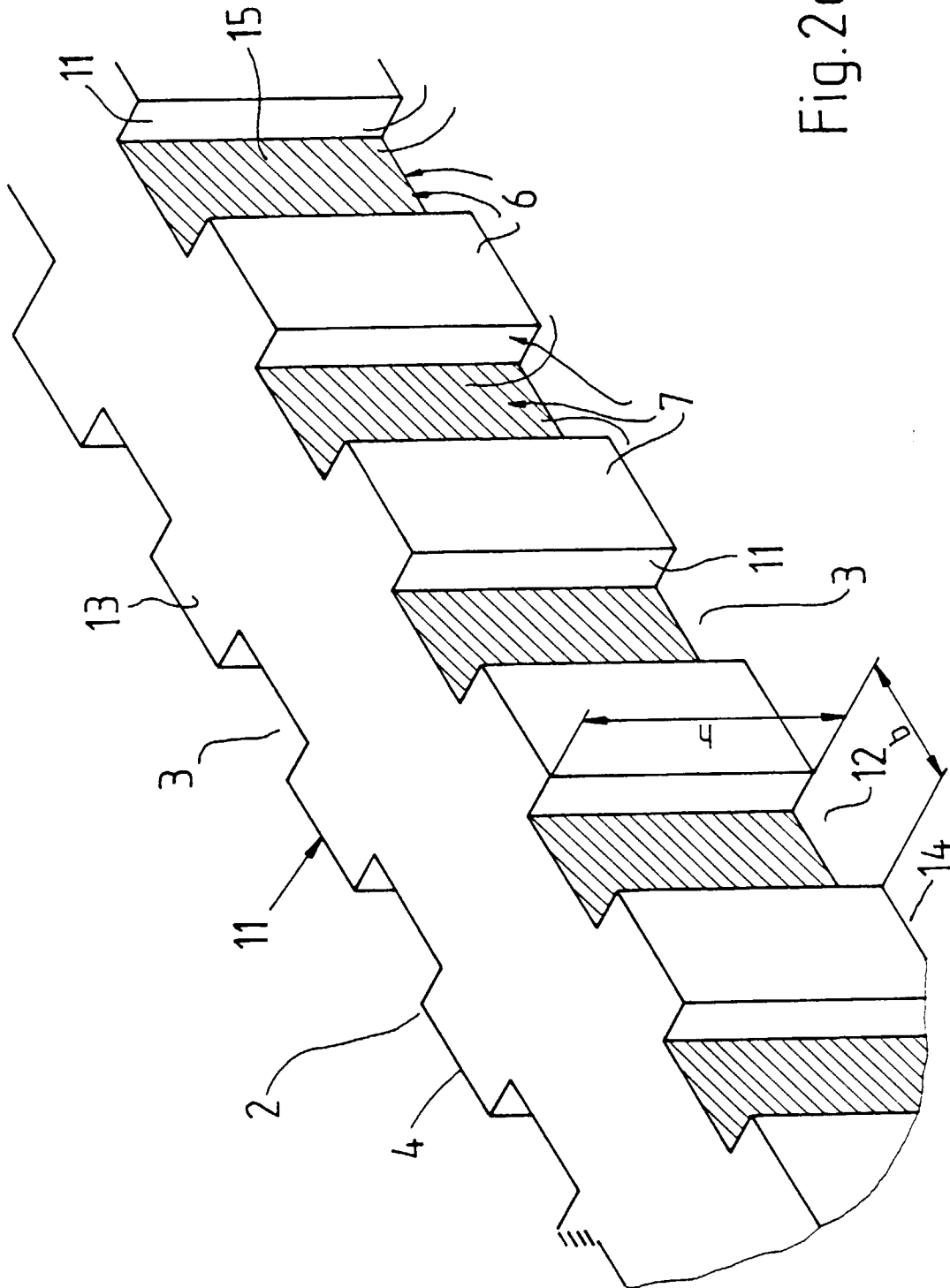


Fig. 1



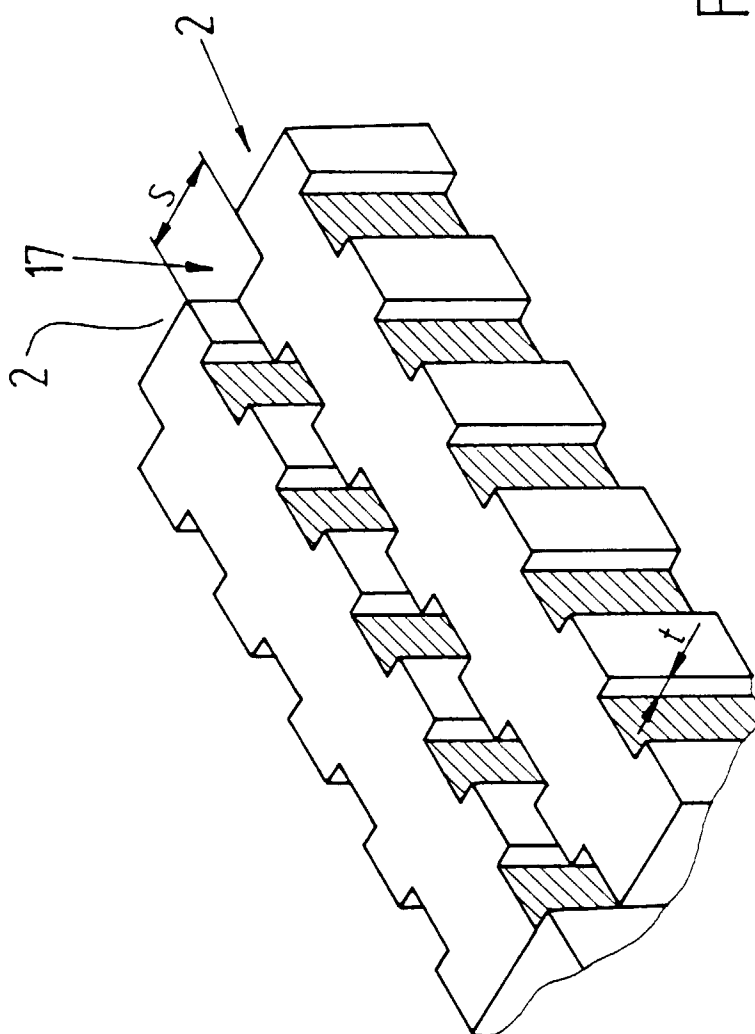


Fig. 2b

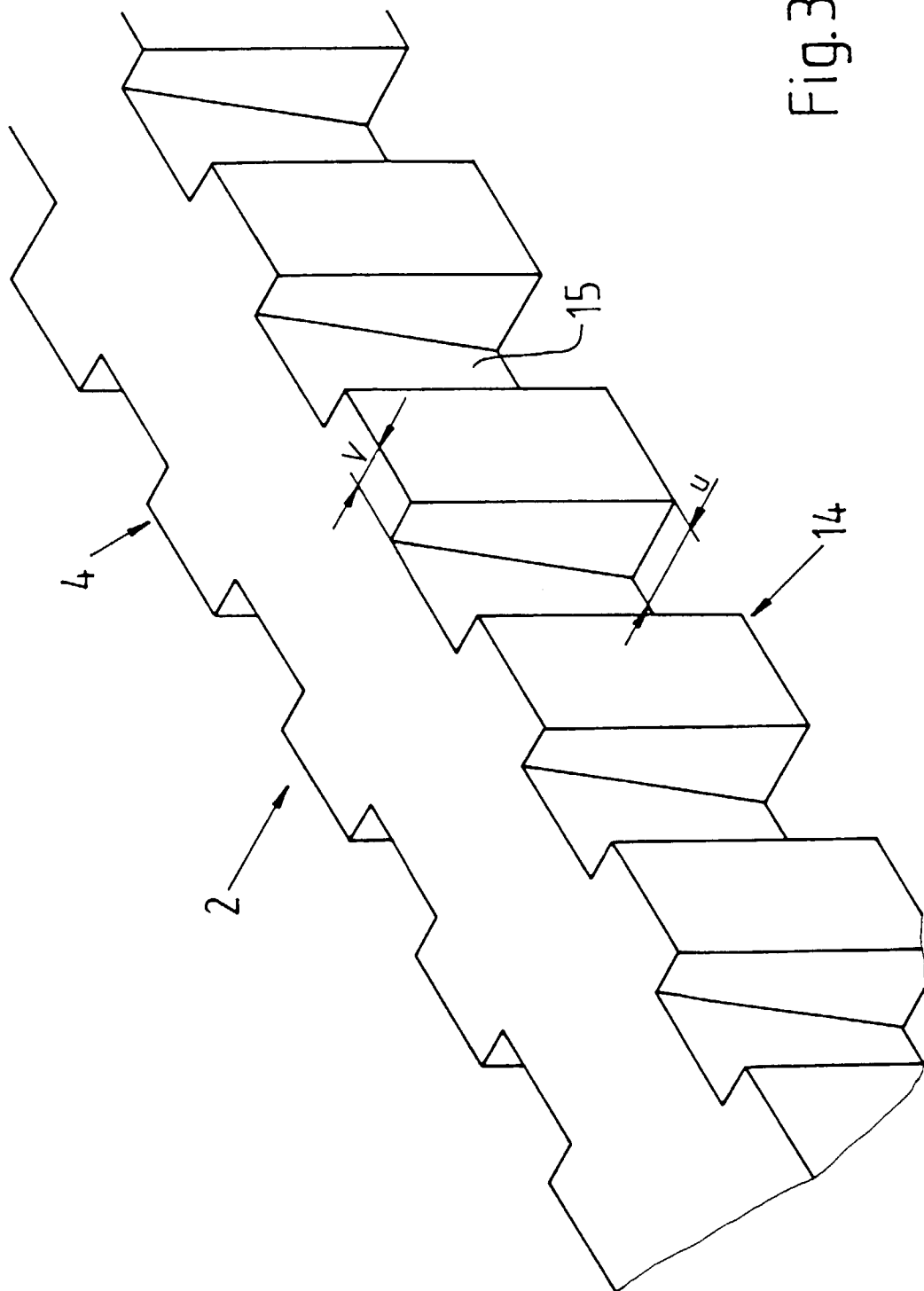


Fig. 3

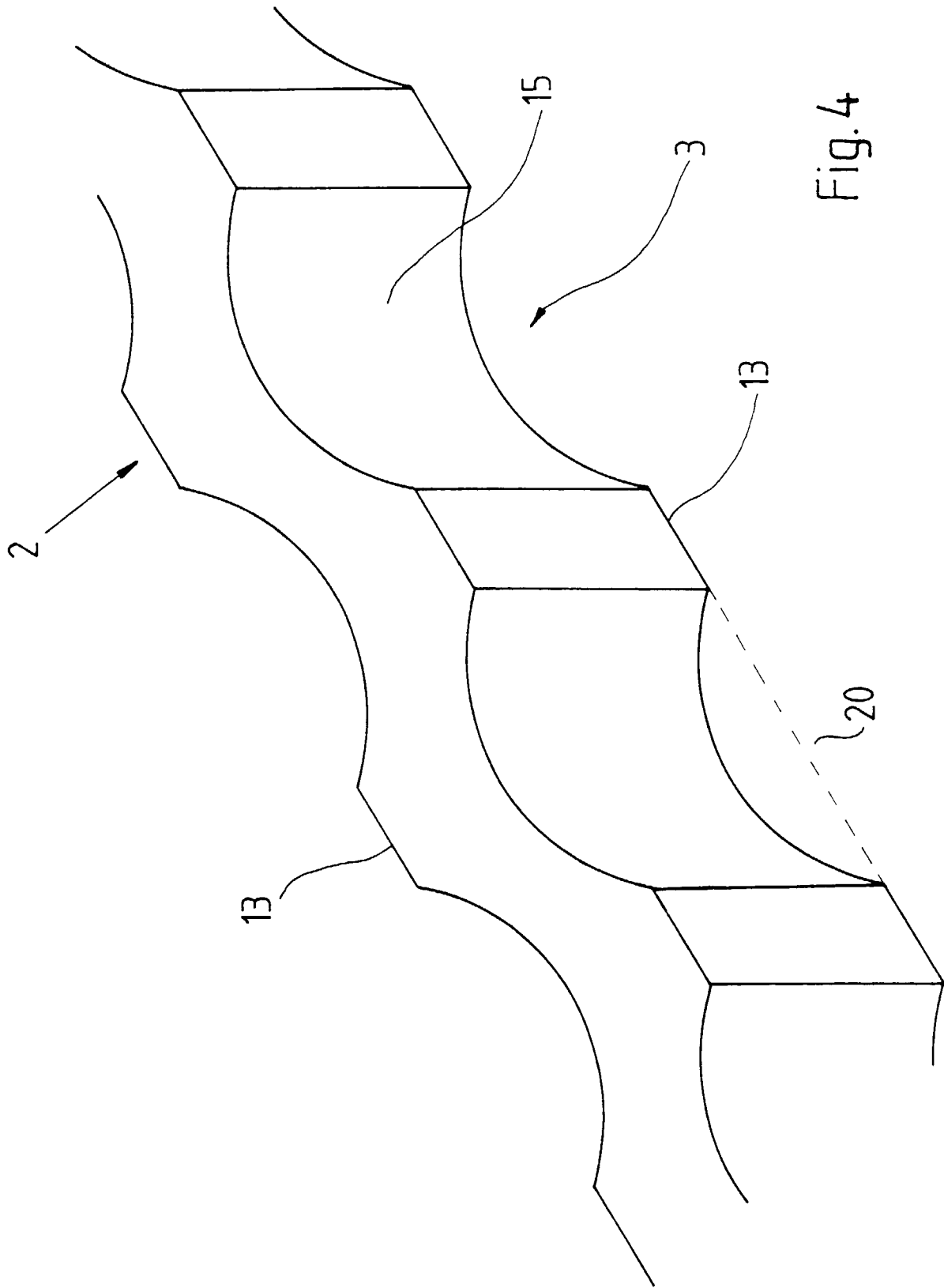


Fig. 4

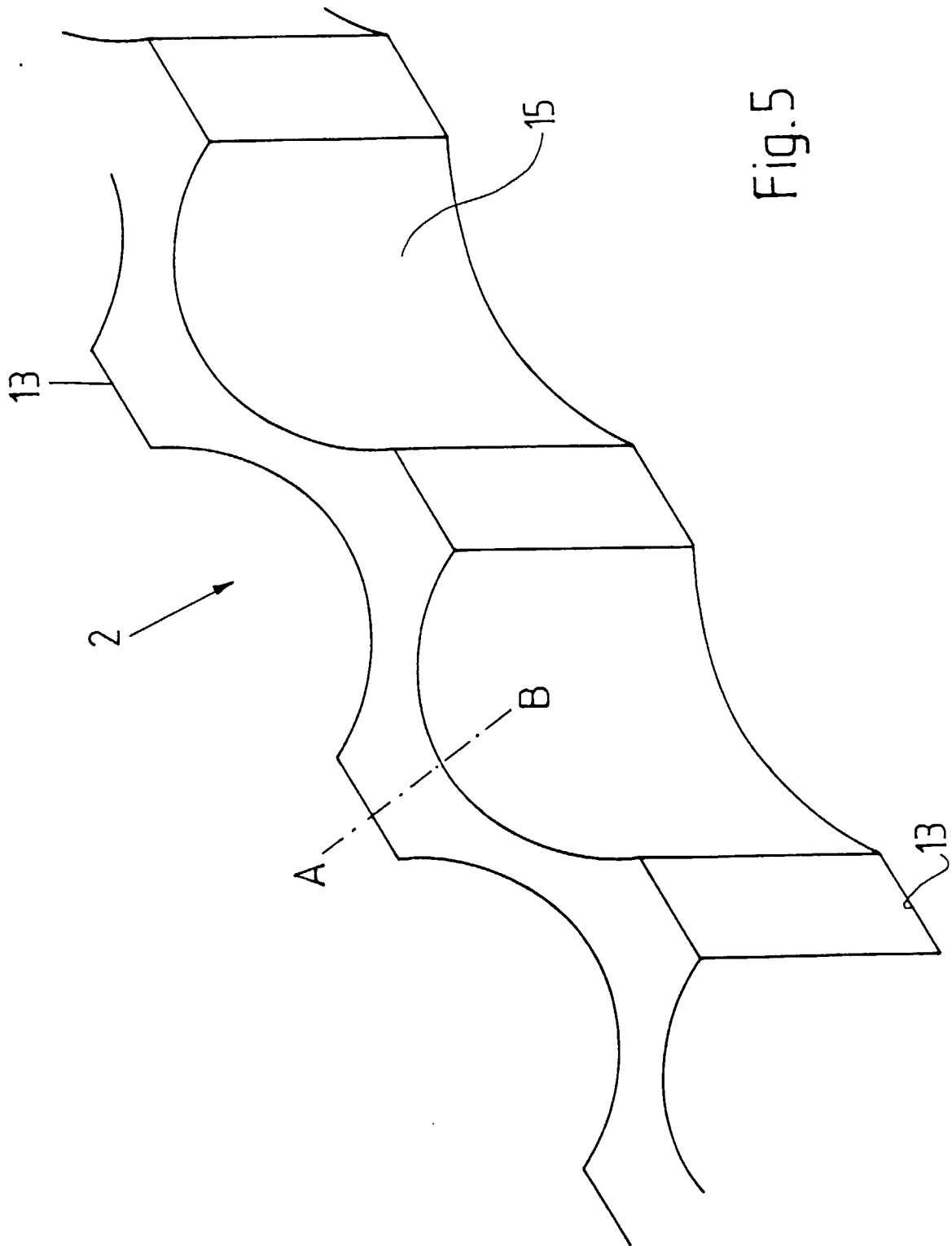


Fig. 5