



DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 25 B / 329 905 8	23. 06. 89	05. 12. 90	20. 04. 95

(30) Unionspriorität:

(72) Erfinder:	Wenske, Hanno, 04668 Grimma, DE; Gallien, Arnold, Dipl.-Ing., 04668 Grimma, DE; Hanke, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 04703 Leisnig-Tragnitz, DE; Lampe Wolfgang, Dipl.-Phys. Dipl.-Ing., 04668 Grimma, DE; Illgen, Lothar, Dr.-Ing., 01239 Dresden, DE
(73) Patentinhaber:	Maschinen- und Anlagenbau Grimma GmbH, Bahnhofstr. 3-5, 04668 Grimma, DE
(74) Vertreter:	Grünecker, Kinkeldey, Stockmair und Partner, Pat.-Anwälte, 80538 München

(54) Elektrode für gasentwickelnde elektrolytische Prozesse

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 2 445 579 C 2 DE 2 148 337 GB 128 437

Patentansprüche:

1. Elektrode für gasentwickelnde elektrolytische Prozesse mit Elektrodenenlementen, die parallel zueinander angeordnet sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1, 2, 4, 5) zur Bildung eines den Kapillareffekt hervorruhenden und einen Gastransport gestattenden Kapillarspalt zwischen den Elektrodenenlementen (1, 2, 4, 5) zumindest teilweise Profilierungen (6, 16) aufweisen.
2. Elektrode nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1, 2, 4, 5) die Profilierungen (6, 16) ein- oder beidseitig aufweisen.
3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß alternierend profilierte und nichtprofilierte Elektrodenenlemente (1, 2, 4, 5) angeordnet sind.
4. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1, 2, 3, 4, 5) zumindest teilweise eine wellige Profilierung aufweisen.
5. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1, 2, 3, 4, 5) durch Verformen profiliert sind und die Profilierungen insbesondere beabstandete Sicken bilden.
6. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1, 2, 3, 4, 5) dünne Lamellen sind.
7. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1, 2, 3, 4, 5) dünne Bänder sind.
8. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1, 2, 3, 4, 5) dünne Folien sind.
9. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1, 2, 3, 4, 5) eine Dicke bis zum Dreifachen eines mittleren Gasblasendurchmessers einer Gasblase aufweisen, die sich unter den gegebenen Elektrolysebedingungen von der Kapillarspaltelektrode (8) ablöst oder sich entlang der Elektrodenoberfläche bewegt.
10. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1, 2, 3, 4, 5) eine Breite aufweisen, die zumindest das Zehnfache der Breite des Kapillarspalt beträgt.
11. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kapillarspalt ca. 200 µm bis 600 µm beträgt.
12. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Profilierungen der Elektrodenenlemente (1, 2, 3, 4, 5) im wesentlichen quer zur Elektrodenenebene ausgebildet sind.
13. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß Profilierungen benachbarter Elektrodenenlemente (1, 2, 3, 4, 5) zueinander geneigt angeordnet sind.
14. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elektrodenenlemente (1) durch eine profilierte, mäanderförmig gefaltete Folie (9) gebildet sind, die entlang ihrer Faltkanten Perforationen (11) aufweist, deren Breite (12) im wesentlichen derjenigen des Kapillarspalt zwischen den benachbarten Elektrodenenlementen (1) entspricht.
15. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kapillarspalt durch Profilierung zumindest eines von zwei abfolgend angeordneten Elektrodenenlementen (1, 2, 3, 4, 5) fixiert ist.
16. Elektrode nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kapillarspaltelektrode (8) spaltfrei an einem Trennelement (7), insbesondere einer Membran, anliegt.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für gasentwickelnde elektrolytische Prozesse mit Elektrodenelementen, die parallel zueinander angeordnet sind.

Für die Produktion verschiedener wichtiger chemischer Grundstoffe wie Natronlauge, Chlor, Wasserstoff oder Wasserstoffperoxid sind gasentwickelnde elektrolytische Prozesse von herausragender Bedeutung. Die bei der Elektrolyse von alkalischen Lösungen, Wasser, Salz- bzw. Schwefelsäure zu verwendenden Elektroden müssen einer Vielzahl von zum Teil gegensätzlich wirkenden Gebrauchsparametern entsprechen. Ein sehr wesentliches Erfordernis besteht in der schnellen Abfuhr des entwickelten Gases aus dem Raum zwischen Anode und Kathode jenseits dieser Elektroden, um einen großen, den elektrischen Widerstand des Elektrolyten erhöhenden Gasanteil zu vermeiden. Dies steht aber dem Bestreben entgegen, die zur Verfügung stehende Konstruktionsfläche maximal für eine elektrochemisch wirkende Elektrodenfläche wirksam zu nutzen. Es wird weiterhin angestrebt, eine möglichst gleichmäßig und fein strukturierte Elektrodenoberfläche zu realisieren, damit die Voraussetzungen für ein homogenes elektrisches Feld gegeben sind. Unstetigkeiten, wie z. B. Kanten, führen zu Feldstärkeerhöhungen und damit zu einer ungleichmäßigen Elektrodenbelastung, die nicht nur energetische Verluste, sondern auch einen vorzeitigen Verschleiß des Elektrodenmaterials bzw. der elektrokatalytischen Beschichtung (Coating) verursacht.

Wesentlich für die Gewährleistung eines optimalen Prozesses ist auch die Realisierung eines gleichmäßigen, geringen Elektrodenabstandes, ohne bei Verwendung von Membranen diese mechanisch stark zu beanspruchen oder gar zu beschädigen. Es sollte auch vermieden werden, daß Elektrodenelemente mit großer Dicke einen hohen Berührungsdruck auf die Membran ausüben und somit den Elektrolytfluß bzw. den Ionentransport durch das Porensystem der Membran merklich behindern.

Zwei wichtige Grundtypen gasentwickelnder metallischer Elektroden sind bekannt: Zum einen verwendet man von Stromverteilern getragene, parallel angeordnete Profilstäbe, deren Querschnitt kreisförmig, elliptisch, tropfenförmig oder rechteckig ist (DE-OS 3 008 116, DE-OS 3 325 187, DE-PS 3 519 272, DE-OS 3 519 573). Aber auch U-förmige in Abständen aneinandergereihte Schienen gemäß der DE-AS 1 271 093 sowie der DE-OS 2 445 579, die Elektrodenelemente mit einem Abstand von z.B. 4 mm aufweisen, sind bekannt.

Zum anderen sind perforierte Bleche mit vertikal und horizontal verlaufenden Schlitzern, mit bezüglich der Elektrodenenebene abgewinkelten oder tiefgezogenen Segmenten, Lochblechelektroden und Gitterstreckmetallelektroden bekannt (DD-PS 250 026, DE-OS 3 625 506, DE-OS 2 735 238).

Vertreter des erstgenannten Grundtyps verwenden parallel angeordnete Elemente, die mit Stromverteilerschienen fest verbunden sind und einen tropfenförmigen Querschnitt (DE-OS 3 325 187) bzw. einen annähernd kreisförmigen Querschnitt (DE-OS 3 008 116) aufweisen. Der kreisförmige Querschnitt wurde durch Abtrennen von Segmenten, die in der Elektrodenenebene liegen, modifiziert. Beide Elektroden sollen vorzugsweise für die Chloralkalielektrolyse in Amalgamzellen Anwendung finden. Nachteilig ist, daß die Elektroden keinen wesentlich verringerten Gasblasenbedeckungsgrad aufweisen. Der Abtransport des Gases erfolgt ausschließlich durch die Fluidströmung und den Auftrieb. Die besonderen Querschnittsgeometrien sind nicht geeignet, eine aktive Rolle beim Gastransport durch die Elektrode zu übernehmen. Zwar verhindern sie durch Vermeidung von Unstetigkeitsstellen eine Überbeanspruchung der katalytischen Beschichtung, jedoch geschieht dies durch Inkaufnahme der Nachteile infolge der radiusbedingten ungleichmäßigen Abstände der Elektrodenflächen.

Die DE-OS 3 519 272 offenbart eine Elektrodenstruktur, die eine Vielzahl parallel angeordneter Elemente mit rechteckigem Querschnitt verwendet. Ein plattenförmiger Träger mit beidseitigen Ausbuchtungen dient der Befestigung der Elektrodenelemente und als Stromverteiler. Der Querschnitt der rechteckigen Elektrodenelemente soll ein Verhältnis von 1:5 aufweisen. Damit die Gasabzugsfahnen im Bereich des Spaltes nicht miteinander in Berührung kommen und verwirbeln, ist ein relativ großer Spalt zwischen benachbarten Elementen vorgesehen. Dies führt zu einer relativ geringen Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Konstruktionsfläche und zu einer ungleichmäßigen Elektrodenbelastung, insbesondere im Bereich der Kanten der rechteckigen Profile, wo mit einem erhöhten Verschleiß der katalytischen Beschichtung zu rechnen ist. Die gewählte Form des Trägers der Elektrodenelemente, der gleichzeitig Stromverteiler ist, verhindert die Konzentration des Gases im Raum jenseits der reaktiven Elektrodenfläche. Infolgedessen kommt es zu einem hohen Gasanteil im Bereich der Reaktionsfläche, verbunden mit erhöhten elektrischen Verlusten.

Eine der voran beschriebenen Elektrodenstruktur sehr ähnliche ist die in der DE-OS 3 519 573 offenbarte Elektrode. Sie besteht gleichfalls aus parallel auf einem Stromverteiler angeordneten Elementen rechteckigen Querschnitts, deren Abstand zueinander einige Millimeter beträgt. Außerdem weisen die der Membran zugewandten Stirnseiten der Elemente eine Vielzahl von Ausnehmungen auf. Die dazwischen befindlichen Stege sind nicht elektrokatalytisch beschichtet und liegen auf der Membran auf. Somit beträgt die zur Verfügung stehende reaktive Fläche nur noch etwa 10 % der Membranfläche. Die Stege können, bedingt durch Relativbewegungen zwischen Elektrode und Membran, lokale Beschädigungen der Membran verursachen.

Aus der DE-OS 2 148 337 ist eine bipolare Mehrfach-Elektrolyse-Zelle bekannt, die in Reihenordnung eine Vielzahl von profilierten Elektroden aufweist, die sich an dem jeweils zwischen zwei benachbarten Elektroden angeordneten Diaphragma abstützen. Eine solche Lösung mit integralen Metallelektroden, die profiliert sind, führt allerdings nicht zu dem gewünschten, geringen Elektrodenabstand und führt zu einem verhältnismäßig niedrigen Flächenumsatz, der den Forderungen nach hoher elektrolytischer Effizienz bei hoher Packungsdichte nicht gerecht wird.

Eine Elektrodenanordnung mit einer Vielzahl dünner, blattartiger Elektrodenelemente, die eng benachbart zueinander angeordnet und an ihrer Rückseite zur Befestigung an Trag- und Stromführungselementen gefalzt sind, ist aus der GB-PS 128 436 bekannt. Bei einer solchen Elektrode bereitet allerdings die hinreichende Gasabfuhr und ein erwünschter Elektrolytaustausch Schwierigkeiten.

Als Vertreter des zweiten Grundtyps gasentwickelnder metallischer Elektroden ist in der DE-OS 2 735 238 eine Elektrode mit vertikalen jalousieartigen Elementen, die durch Herauspressen aus einem Blech erzeugt werden, beschrieben. Diese Elektrodenstruktur verursacht erhebliche Feldstärkeunterschiede und damit stark unterschiedliche Belastungen der Elektrodenfläche. An den der Membran zugewandten Kanten der jalousieartigen Elemente ist ein erhöhter Verschleiß der elektrolytischen Schicht zu erwarten.

Jalousieartige Elemente in überwiegend horizontaler Anordnung sind in DD-PS 250 026 beschrieben worden. Das sehr scharfkantig ausgebildete Jalousieende verursacht eine starke Feldstärkeüberhöhung sowie eine erhebliche mechanische und thermische Belastung der Membran.

Die DE-OS 3 625 506 offenbart eine Elektrode mit einer Anzahl im wesentlichen waagerechter, rechteckiger Öffnungen, denen Brücken- oder Fahmenteile zugeordnet sind. Auch diese Elektrode kann die Ausbildung eines relativ großen Gasblasenanteils im Raum zwischen der Elektrode und der Membran nicht verhindern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Elektrode der eingangs genannten Art anzugeben, deren Struktur zu verbesserten Leistungsparametern führt, eine kostengünstige Herstellung ermöglicht und einen feingliedrigen Aufbau gestattet.

Insbesondere liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Elektrode mit gleichmäßiger, feingliedriger Struktur anzugeben, wobei deren Elektrodenelemente auf einfache und variable Weise zueinander positionierbar sein sollen. Überdies soll die Elektrode vorzugsweise einen gerichteten Gastransport aufgrund ihrer Struktur gestatten, so daß die Gasblasenbelastung im Elektrolyten des Reaktionsraumes erheblich verringert wird.

Die vorgenannte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst.

Vorzugsweise sind die Elektrodenelemente dünne Lamellen, Bänder, Folien od. dgl. mit einer Dicke bis zum 3fachen eines mittleren Gasblasen-Abblösedurchmessers, und ist der zwischen den parallel zueinander angeordneten Elektrodenelementen gebildete, den Kapillareffekt hervorrufoende Kapillarspalt durch Profilierungen entsprechender Tiefe, die durch Verformen der Elektrodenelemente erzeugt sind, fixiert. Vorzugsweise beträgt die Breite der Elektrodenelemente der Elektrode zumindest das 10fache der realisierten Kapillarspaltbreite.

Zur Gewährleistung einer gerichteten Gasabfuhr auf dem Reaktionsraum in den Entgasungsraum weisen die Elektrodenelemente Profilierungen mit vorzugsweise quer zur Elektrodenebene verlaufender Struktur auf. Sie gewährleisten, daß das Gas auf dem kürzesten Wege in den Entgasungsraum gelangen kann und damit keine nennenswerte Erhöhung des Ohmschen Widerstandes des Elektrolyten im Reaktionsraum verursacht wird. Vorzugsweise können die Elektrodenelemente einseitig oder beidseitig die erfindungsgemäße Profilierung tragen. Bei einseitiger Profilierung liegen die Elektrodenelemente bezüglich ihrer Profilierungen gleichgerichtet aneinander. Bei beidseitiger Profilierung ist die wechselweise Anordnung von profilierten und glatten, d. h. nichtprofilierten Elektrodenelementen sinnvoll. Zur Einstellung eines Kapillarspaltess, der breiter ist als die Höhe der vorzugsweise stegartigen Profilierungen, kann es sinnvoll oder erforderlich sein, ausschließlich beidseitig mit Profilierungen versehene Elektrodenelemente zu verwenden. Damit die Profilierungen sicher fixiert sind und die Profilierungen sicher aufeinanderstehen, sind die Profilierungen benachbarter Elektrodenelemente vorzugsweise zueinander geneigt angeordnet, bzw. sind die Profilierungen bezüglich der Oberflächen eines Elektrodenelementes mit unterschiedlicher Neigung gegenüber deren Längsachse ausgeführt.

Nach einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Elektrode weisen die Elektrodenelemente Profilierungen mit einer welligen Struktur auf, oder die Profilierungen können als ein- oder beidseitig beabstandet angeordnete Sicken ausgebildet sein.

Weitere, vorteilhafte Ausgestaltungen des Erfindungsgegenstandes sind in den übrigen Unteransprüchen dargelegt.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen und zugehörigen Figuren näher erläutert. In diesen zeigen

Fig. 1: zwei Kapillarspaltelektroden mit zwischenliegendem Trennelement nach einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung

Fig. 2: Elektrodenelemente mit welliger Profilierung (M: ca. 10:1)

Fig. 3: einen Ausschnitt aus einer Elektrode mit alternierend angeordneten profilierten (gewellten) und unprofilierten Elektrodenelementen

Fig. 4: ein Elektrodenelement mit beidseitig angeordneten Sicken als Profilierung und

Fig. 5: ein Elektrodenelement mit einseitig angeordneten Sicken als Profilierung.

Zwei Kapillarspaltelektroden 8 als Kathode und Anode mit zwischenliegendem Trennelement 7 (z. B. einer Membran) im sogenannten Null-Abstand nach einem Ausführungsbeispiel der Erfindung sind in Fig. 1 gezeigt. Die erfindungsgemäße Elektrodenstruktur erlaubt großflächig einen konstanten und geringen Elektrodenabstand, welcher der Dicke des Trennelementes 7 entspricht. Die Anschmiegsamkeit der Kapillarspaltelektroden 8 gewährleistet darüber hinaus eine gleichmäßige Druckverteilung über das Trennelement 7, so daß nicht nur dessen Beschädigung verhindert ist, sondern auch der Ionenstrom bzw. der Elektrolytstrom durch das Trennelement 7 nicht beeinträchtigt wird. Der Raum, der sich an die Elektrodenfläche anschließt, die dem Trennelement 7 abgewandt ist, dient jeweils als Entgasungsraum für den Elektrolyten. In den Fig. 2 bis 5 sind einzelne Ausführungsformen für die Gestaltung der die Kapillarspaltelektroden 8 bildenden, vorzugsweise durch Verformen profilierten Elektrodenelemente 1, 2, 4, 5 aus dünnen Lamellen, Bändern, Folien od. dgl. dargestellt, die in einer zur Kapillarspaltelektrode 8 zusammengefaßten, geordneten dichten Packung zwischen benachbarten Elektrodenelementen (gegebenenfalls profilierten und nichtprofilierten Elektrodenelementen) 1, 2, 3, 4, 6 einen gerichteten Gastransport, vorzugsweise quer zur Elektrodenebene, ermöglichen und gewährleisten. Hierbei weisen die Elektrodenelemente 1 bis 5 vorzugsweise eine Dicke 14 bis zum 3fachen des Gasblasen-Abblösedurchmessers und eine Breite 13 von vorzugsweise mindestens dem 10fachen des Kapillarspaltess auf.

Die erfindungsgemäßen Elektrodenelemente umfassen dabei nicht nur die in diesen Ausführungsbeispielen gemäß Fig. 2 bis 5 dargestellten speziellen Ausgestaltungen und Varianten, sondern sie umfassen alle Elektrodenelemente, die unter Bildung eines den Kapillareffekt hervorrufoenden und einen gerichteten Gastransport gestattenden Kapillarspaltess zwischen den Elektrodenelementen zumindest teilweise Profilierungen aufweisen.

Fig. 2 zeigt einen maßstäblich vergrößerten Ausschnitt einer Kapillarspaltelektrode 8 mit einer bestimmten Ausführungsform der Elektrodenelemente 1. In Fig. 2 sind die Elektrodenelemente 1 mit gewellter Struktur ausgeführt. Die Achsen 18 ihrer Profilierungen 16 sind gegenüber der Horizontalen geneigt. Durch wechselseitiges Falten einer solchermaßen profilierten Folie 9 um ihre in der vertikalen Achse 17 liegenden Faltachsen 10 kommen die Profilierungen 16 benachbarter Elektrodenelemente 1 punktweise aufeinander zu liegen. Die in der Faltachse 10 angeordneten Perforationen 11 besitzen eine

Breite 12, die sich an der Breite des Kapillarspalt es bzw. dem Grad der Verformung der Folie 9 (d. h. der Höhe der Profilierungen 16) orientiert.

Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt aus einer Kapillarspaltelektrode 8, die aus einer Packung mit alternierend angeordneten profilierten und nichtprofilierten Elektroden elementen 2, 3 besteht. Die Profilierungen des Elektroden elementes 2 weisen eine wellige Struktur auf, welche einen sich stetig verändernden Kapillarspalt verursacht. Als mittlere Kapillarspaltbreite kann der halbe Abstand 15 zwischen zwei benachbarten, nichtprofilierten Elektroden elementen 3 angesehen werden. Die Breite des Kapillarspalt es sollte vorzugsweise zwischen 200 µm und 600 µm liegen.

In den Fig. 4 und 5 sind weitere Ausführungsbeispiele von Elektroden elementen 4, 5 mit beidseitig bzw. einseitig gesickten Profilierungen 6, deren Achsen 18 orthogonal zu den Längsachsen 17 der Elektroden elemente 4, 5 verlaufen, dargestellt. Das Elektroden element 4 wird in dieser Form in Kombination mit nichtprofilierten Elektroden elementen 3 zu einer Elektrode zusammengesetzt. Eine Kombination dieser Elektroden elemente 4 mit gegenüber der Horizontalen geneigten Achsen 18 der gesickten Profilierungen 6 untereinander führt zu Elektrodenstrukturen, die denjenigen von Fig. 2 sehr ähnlich sind. Die Vorteile der Elektroden, die mit Elektroden elementen nach der vorliegenden Erfindung aufgebaut sind, besteht darin, daß sich die Elektroden elemente dank ihrer Profilierungen ohne separate Abstandshalter zu dichten, fein- und gleichmäßig strukturierten Packungen zusammenfügen lassen. Der Kapillarspalt zwischen benachbarten Elektroden elementen, fixiert durch deren Profilierungen, gewährleistet einen gerichteten Gastransport und einen intensiven Elektrolyt austausch.

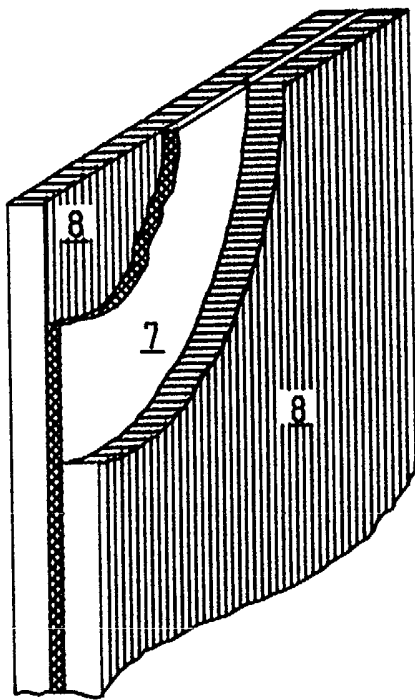


Fig. 1

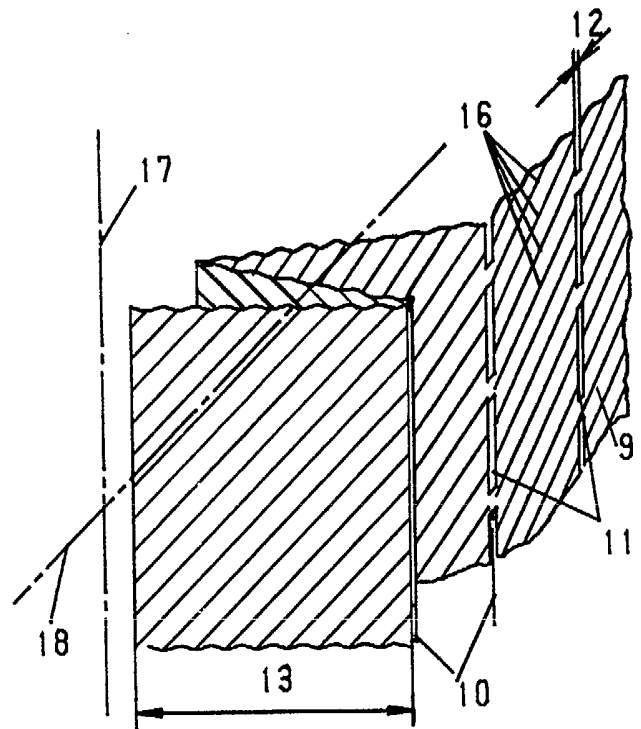


Fig. 2

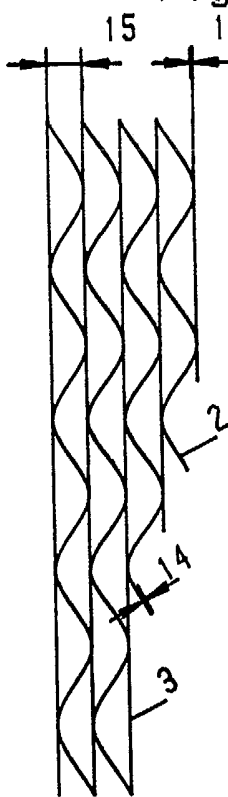


Fig. 3

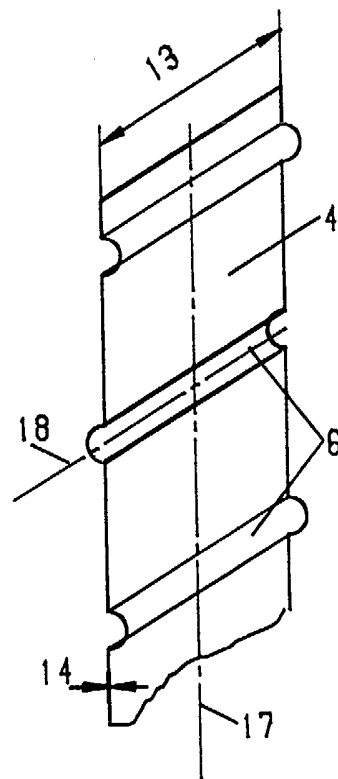


Fig. 4

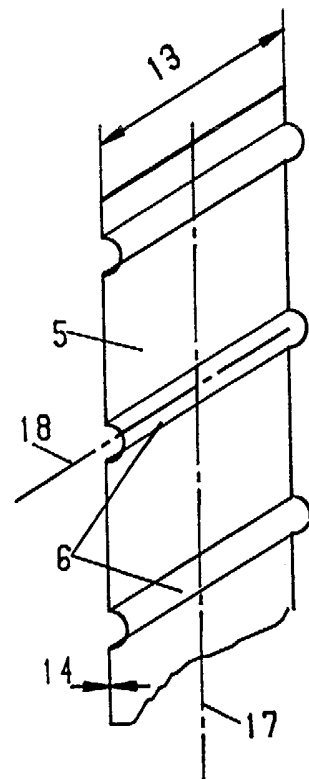


Fig. 5