



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 102 099**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
21.10.87

51 Int. Cl.⁴ : **C 25 B 11/03**

21 Anmeldenummer : 83201053.2

22 Anmeldetag : 16.07.83

54 **Vertikal angeordnete Plattenelektrode für gasbildende Elektrolyseure.**

30 Priorität : 03.08.82 DE 3228884

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
07.03.84 Patentblatt 84/10

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : 21.10.87 Patentblatt 87/43

84 Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI SE

56 Entgegenhaltungen :
FR-A- 811 238
FR-A- 1 028 153
FR-A- 2 070 757
PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, Nr. 7 (C-
144)[1152], 12. Januar 1983

73 Patentinhaber : **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1 (DE)

72 Erfinder : **Lohrberg, Karl**
Breslauer Strasse 1
D-6056 Heusenstamm (DE)

74 Vertreter : **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main (DE)

EP 0 102 099 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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 Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure, insbesondere Membran-Elektrolyseure, mit vertikal angeordneter Plattenelektrode, einer Gegenelektrode und einer Membran zwischen Plattenelektrode und Gegenelektrode.

Bei der Durchführung elektrochemischer Prozesse kommt es auf eine gleichmäßige Verteilung des Stroms über die Elektrodenoberfläche an. Die gleichmäßige Verteilung wird durch die Streufähigkeit des Elektrolyten wie auch durch die Homogenität der Elektroden beeinflusst. Die Streufähigkeit ist um so besser, je größer die auf der Gegenelektrode von den Stromlinien beaufschlagte Fläche ist. Zwar kann mangelnde Streufähigkeit durch Vergrößerung des Elektrodenabstandes ausgeglichen werden, doch wird hierdurch der Spannungsabfall der Zelle erhöht. Bei Inhomogenitäten in der Elektrodenoberfläche bewirkt der Stromfluß lokale Verwerfungen. Dem Abstand der Elektrodenplatten, d. h. dem Abstand zwischen Anode und Kathode kommt somit wesentliche Bedeutung zu. Die Einhaltung bzw. Einstellung eines geringen Elektrodenabstands ist in Gase wie Chlor, Sauerstoff, Wasserstoff erzeugenden Membran-Elektrolysezellen mit Schwierigkeiten verbunden. Bei geringem Abstand zwischen den Elektroden können die Gasblasen nicht schnell genug abgeführt werden.

Die Anwesenheit von Gas im Elektrolyten zwischen den Elektroden setzt dessen elektrische Leitfähigkeit herab und steigert somit den Energieverbrauch. Des weiteren können Mikrostromverwerfungen in der Elektrodenoberfläche auftreten. Darüberhinaus ruft die Gasentwicklung Turbulenzen im Elektrolyten hervor. Eine turbulente Bewegung des Elektrolyten hat den Nachteil, daß die Membran intensiven mechanischen Belastungen ausgesetzt ist. Zur Vermeidung einer beschleunigten Zerstörung der Membran besteht im allgemeinen der Zwang zur Begrenzung der Höhe der Elektroden, zur Einstellung eines erheblichen Abstandes zwischen den Elektroden der Zelle und zur Begrenzung der elektrischen Stromdichte, was gleichzeitig für die energetische Ausbeute der Elektrolysezelle und ihre Produktivität von Nachteil ist.

Zur Verminderung der Nachteile von Elektrolysezellen mit Membranen und vertikal angeordneten Elektroden werden im allgemeinen Elektroden mit Öffnungen für die Abfuhr der Reaktionsgase verwendet, beispielsweise gelochte Elektroden, Drahtgewebe, oder Streckmetall. Die Nachteile liegen unter anderem in verminderter aktiver Oberfläche, mangelnder Stabilität und Verlust an hochwertigem Beschichtungsmaterial auf der Elektrodenrückseite.

Nach einem aus DE-AS 2 059 868 bekannten Vorschlag hat man auch schon bei vertikal anzuordnenden Elektroden in gasbildenden Diaphragmazellen eine aus einzelnen Platten bestehende Elektrodenplatte vorgesehen, wobei die einzelnen

Platten Führungsflächen für die Ableitung des erzeugten Gases aufweisen. Auf Grund der vorgesehenen Neigung der Führungsplatte ergeben sich zwangsläufig unterschiedliche Abstände der aktiven Oberfläche zur Gegenelektrode. Bei dem aus FR-PS 1 028 153 bekannten Elektrolyseur sind die Elektroden mit dem geringst möglichen Abstand parallel angeordnet. Die vorbekannten Elektroden sind aus einer oder mehreren Platten gebildet. Die Platten besitzen horizontale Öffnungen, die durch Abwinkelungen der Plattenstreifen bewirkt sind und dem Gasaustritt den geringsten Widerstand entgegensetzen. Die Abwinkelungen sind der Gegenelektrode abgewandt, eine merkliche Verringerung der aktiven Oberfläche erfolgt nicht. Eine ähnliche Art der Anordnung von Elektroden ist des weiteren auch aus DE-PS 453 750 bekannt. In den vorbekannten Elektroden sind Schnitte eingebracht, mittels derer Teilstücke beliebiger Form herausgebogen sind, und zwar derart, daß diese nach der der Elektrode abgewandten Seite gerichtet sind.

Obwohl derartige Elektroden bzw. Kathoden seit mehr als 30 Jahren bekannt sind, haben sie dennoch keinen Eingang in die technische Praxis gefunden, vielmehr werden noch immer perforierte Bleche, Streckmetall oder ähnliche Materialien verwendet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Elektrode bzw. eine Elektrodenanordnung bereitzustellen, die bei geringstem Abstandsverhältnis eine sichere und rasche Gasabfuhr aus dem Elektrolyten gewährleistet.

Die Erfindung löst diese Aufgabe mit einer Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure, insbesondere Membran-Elektrolyseure, mit vertikal angeordneter Plattenelektrode, einer Gegenelektrode und einer Membran zwischen Plattenelektrode und Gegenelektrode, wobei die Plattenelektrode in horizontale Plattenstreifen geteilt ist, deren gesamte aktive Elektrodenoberfläche parallel und im kürzesten Abstand zur Gegenelektrode angeordnet ist und deren jeweilige Oberkanten als Gasableitungsorgan ausgebildet und von der Gegenelektrode abgewandt sind.

Bei einer Elektrodenanordnung der genannten Art besteht die Erfindung darin, daß bei einer Spaltbreite zwischen den horizontalen Plattenstreifen von 20 mm das Verhältnis von Abstand G (zwischen Gegenelektrode/Membran und Entgasungsscheitel S der Unterkante der Elektrodenplatte) zu Abstand E (zwischen Gegenelektrode/Membran und Abreißkante K des abgewinkelten Gasableitungsorgans) 0,60 bis 0,45 beträgt bzw. einem Wert F (% Entgasungsfähigkeit) von 40 bis 55 % entspricht.

Es wurde gefunden, daß es gerade bei vorgenanntem Verhältnis zu einer besonders wirkungsvollen Entgasung der Elektrolyt/Gas-Suspension und einer Expansion des freigesetzten Gases kommt, und das Gas zum überwiegenden Teil hinter den nächst höher liegenden Elektroden-

streifen gelangt. Auf diese Weise wird der Elektrolysevorgang dieses höher liegenden Elektrodenstreifens nicht oder nicht nennenswert beeinflusst.

Der abgewinkelte Teil der einzelnen Platten der erfindungsgemäßen Elektrode ist im allgemeinen als ebene Fläche ausgebildet, kann jedoch auch gewölbt sein. Die Abwinkelung aus der Elektrodenebene liegt im allgemeinen zwischen 15 und 70°. Die einzelne Elektrodenplatte hat im senkrechten Teil eine Höhe von 5 bis 50 cm bei einer Dicke von etwa 1 bis 3 mm. Die Dicke der einzelnen Elektrodenplatte richtet sich nach der Breite der Elektrode, da keine zusätzlichen Stromverteilungsboizen vorgesehen sind, die z. B. bei Zellen üblicher Dimensionierung und bei Verwendung von Streckmetall als Aktivfläche notwendig sind.

Die Elektrodenplatten werden in an sich bekannter Weise fest in einen Rahmen eingebaut, der Anschlußorgane für die Zufuhr des elektrischen Stromes besitzt.

Die Elektrode gemäß der Erfindung kann als Anode oder Kathode in Membran-Elektrolyseprozessen eingesetzt werden. Bei anodischem Einsatz wird als Elektrodenwerkstoff Titan, Tantal, Wolfram oder Zirconium gewählt. Dabei wird die Elektrode nur auf ihrer der Gegenelektrode zuzuwendenden Oberfläche mit einem aktivierenden Überzug versehen, in bekannter Weise aus z. B. Metalloxiden und Metallen der Gruppe Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium. In Fällen des Einsatzes der erfindungsgemäßen Elektrode als Kathode in Membran-Elektrolyse-Prozessen kann die Elektrode aus z. B. Stahl oder Nickel oder, deren Legierungen bestehen.

Die erfindungsgemäße Elektrodenplatte wird in Elektrolyseuren mit Membranen eingesetzt. Im Sinne der Erfindung sind unter Membranzellen nur solche Zellen zu verstehen, die ionenselektive Membranen besitzen, wie perfluorierte Kationenaustauscher-Membranen. Derartige Membranen erlauben die Trennung kathodischer und anodischer Produkte einer Elektrolyse voneinander oder von den der Gegenelektrode zugeführten Reaktanden.

In den Figuren 1 und 2 der Zeichnung ist die erfindungsgemäße Elektrodenanordnung verdeutlicht und beispielhaft dargestellt. In Figur 1 ist in Seitenansicht horizontal eine in einzelne Plattenstreifen geteilte Elektrode mit abgewinkelten Gasableitungsorganen dargestellt (Elektrodenrahmen und Stromzuführungsorgane sind nicht dargestellt).

In Figur 2 ist das in Figur mit « A » angegebene Detail näher herausgestellt. In Figur 2 bezeichnet M die Membran, S den Entgasungsscheitel an der Unterkante des Plattenstreifens, K die Abrißkante an dem abgewinkelten oberen Teil des darunter angeordneten Plattenstreifens. Mit G ist der Abstand M-S und mit E der Abstand M-K bezeichnet.

In Fig. 2 mit dargestelltem abgeschrägtem Elektrodenblech liegt der Entgasungsscheitel in der Ebene der aktiven Oberfläche. Bei nicht abgeschrägten Elektrodenflächen wird der Entga-

lungsscheitel auf der Mittellinie der Elektrode liegend angenommen. Der Begriff Entgasungsfähigkeit beruht weiterhin auf der Feststellung, daß das aus dem Elektrodenspalt aufsteigende Gas bis zur Abrißkante K expandiert, dann senkrecht nach oben steigt und sich am Entgasungsscheitel teilt in einen Teil, der wieder in den Elektrodenspalt eintritt und einen überwiegenden anderen, der erfindungsgemäß hinter die Elektroden tritt.

In einer technischen Chloralkali-Elektrolyse-Anlage mit ionenselektiver Membran zur Erzeugung von Natronlauge, Chlor und Wasserstoff wurde eine Natriumchloridlösung einer Konzentration von 320 g/l elektrolysiert. Die Stromdichte betrug 3,1 kA/m² und die Temperatur des Elektrolyten 80 °C.

Es wurden erfindungsgemäße Elektroden mit Höhen der einzelnen Plattenstreifen von 14 cm und Aktivflächen von ca. 90 % der projizierten Flächen als Kathoden eingesetzt. Als Werkstoff diente Stahl ST 37 ohne Aktivierung. Ferner wurde mit üblichen Streckmetall-Kathoden gleichen Materials und gleicher projizierter Aktivfläche verglichen. Als Gegenelektroden wurden dimensionsstabile Anoden und als selektive Membran eine perfluorierte Ionenaustauschermembran (Nafion, Eingetragenes Warenzeichen der E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.) verwendet. Die Plattendicke betrug 6,5 mm bei einer Streifenbreite der einzelnen Platte von 100 cm. Das Führungsorgan war in einem Winkel von 30° abgekantet. Die Spaltbreite zwischen den einzelnen Plattenstreifen der Kathode betrug 20 mm und der Abstand zwischen Kathoden- und Membranfläche 3 mm. Die Gesamtelektrodenfläche belief sich auf 1 × 1 m².

Hierbei wurde folgender Spannungsabfall (Volt) gemessen :

Streckmetallkathode :	3,50 V
Streifenkathode I : /gem.	3,40 V
Streifenkathode II : /Erfg.	3,65 V

Bezeichnet man den Abstand M-S (s. Fig. 2) mit G und den Abstand M-K mit E (Expansionsraum), so ergibt sich die Expansionsfähigkeit F (%) aus dem Verhältnis von G zu E

	G : E	F (%)
bei Streifenkathode I	0,45	55
bei Streifenkathode II	0,60	40

Konstruiert man nun mit den rechenbaren Werten Entgasungsfähigkeit 100 % und Entgasungsfähigkeit 0 % eine Kurve, so liegen die gemessenen Punkte auf der Kurve des Diagramms in Fig. 3, worin der Spannungsabfall gegen die Entgasungsfähigkeit aufgetragen ist.

Die Vorteile der Elektrodenplatte der Erfindung sind darin zu sehen, daß die Elektrodenplatte in geringst möglichem Abstand mit zur Gegenelektrode paralleler völlig aktiver Oberfläche angeord-

net werden kann und punktuelle Überhitzungen der temperaturempfindlichen Membranen vermieden werden, das zwischen Anode und Kathode gebildete Gas rasch aus dem Bereich der aktiven Oberfläche hinter die Elektrodenfläche abgeleitet wird. Ferner lassen sich die Elektroden auf einfache Weise ohne größeren technischen Aufwand aus Flachblech herstellen wie auch die einseitige Aufbringung einer aktiven Oberflächenschicht ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Patentanspruch

Elektrodenanordnung für gasbildende Elektrolyseure, insbesondere Membran-Elektrolyseure, mit vertikal angeordneter Plattenelektrode, einer Gegenelektrode und einer Membran zwischen Plattenelektrode und Gegenelektrode, wobei die Plattenelektrode in horizontale Plattenstreifen geteilt ist, deren gesamte aktive Elektrodenoberfläche parallel und im kürzesten Abstand zur Gegenelektrode angeordnet ist und deren jeweilige Oberkanten als Gasableitungsorgan ausgebildet und von der Gegenelektrode abgewandt sind, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Spaltbreite zwischen den horizontalen Plattenstreifen von 20 mm das Verhältnis von Abstand G (zwischen Gegenelektrode/Membran und Entgasungsscheitel S der Unterkante der Elektrodenplatte) zu Abstand E (zwischen Gegenelektrode/Membran und Abreißkante K des abgewinkelten Gasableitungsorgans) 0,60 bis 0,45 beträgt bzw. einem Wert F (% Entgasungsfähigkeit) von 40 bis 55 % entspricht.

Claim

An electrode array for gas-forming electrolyzers, particularly membrane electrolyzers, comprising a vertically extending plate electrode, a counterelectrode, and a membrane between the plate electrode and the counterelectrode, wherein

the plate electrode is divided into horizontal plate strips having an active electrode surface which in its entirety is parallel to and spaced as closely as possible from the counterelectrode, and the top edges of the plate strip constitute gas-diverting means and face away from the counterelectrode, characterized in that the gap between the horizontal plate strips has a width of 20 mm and the ratio of the distance G (between the counterelectrode or membrane and the degassing apex S of the lower edge of the electrode plate) to the distance E (between the counterelectrode or membrane and the breakaway edge K of the angled gas-diverting means) is 0.60 to 0.45 or corresponds to a value F (degassing capacity in %) of 40 to 55 %.

Revendication

Agencement d'électrodes pour des électrolyseurs à dégagement gazeux, notamment pour des électrolyseurs à membrane, comprenant une électrode en forme de plaque et disposée verticalement, une contre-électrode et une membrane interposée entre l'électrode en forme de plaque et la contre-électrode, l'électrode en forme de plaque étant subdivisée en bandes horizontales en forme de plaques, dont toute la surface active d'électrode est disposée parallèlement et à très courte distance de la contre-électrode, et dont les bords supérieurs sont constitués en organe d'évacuation du gaz et sont éloignés de la contre-électrode, caractérisé en ce que, pour une largeur de fente entre les bandes horizontales en forme de plaques de 20 mm, le rapport de la distance G (entre contre électrode/membrane et sommet de dégazage S du bord inférieur de la plaque d'électrode) à la distance E (entre contre-électrode/membrane et arête de rupture K de l'organe coudé d'évacuation du gaz) est compris entre 0,60 et 0,45 et correspond à une valeur F (% de capacité de dégazage) de 40 à 55 %.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4

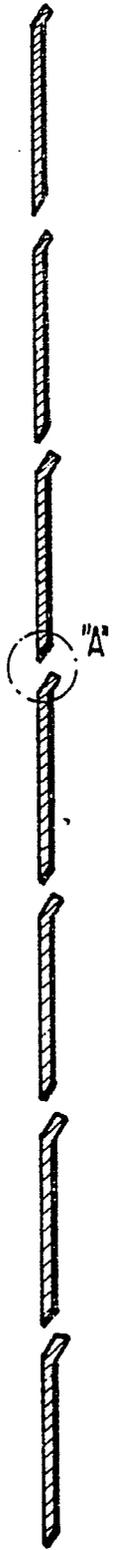


Fig.1

DETAIL "A"

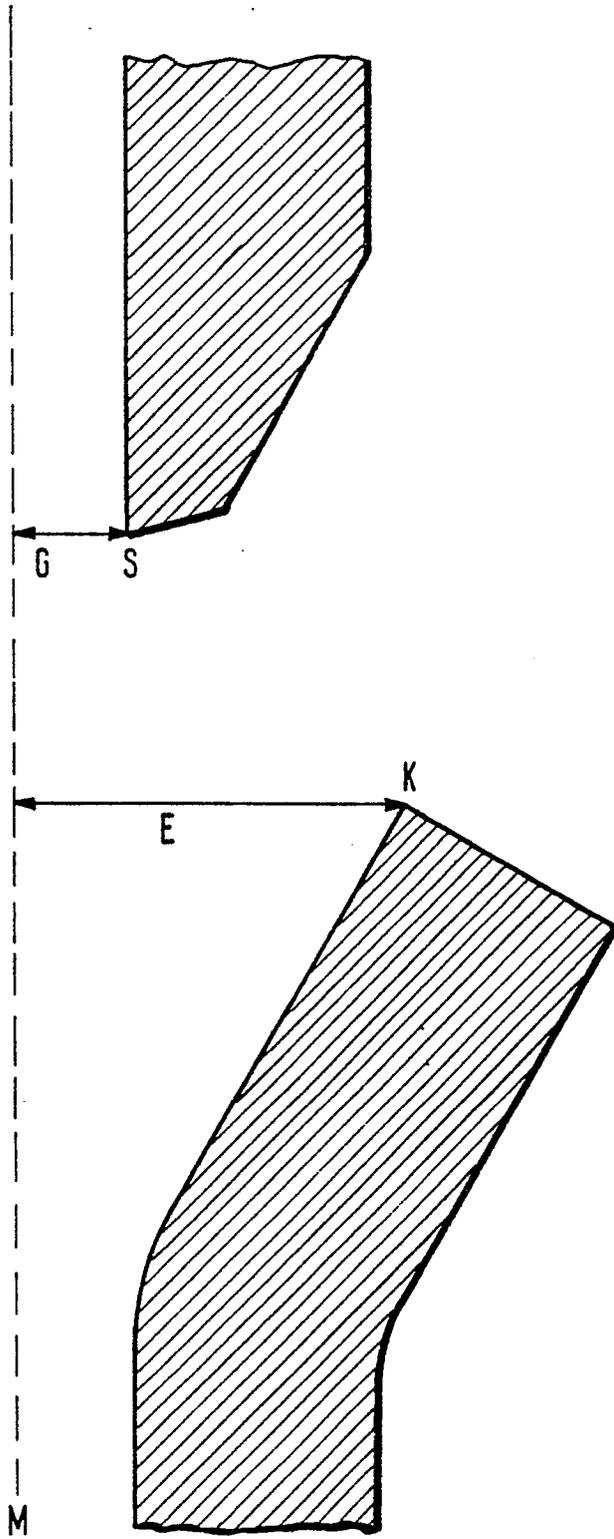


Fig.2

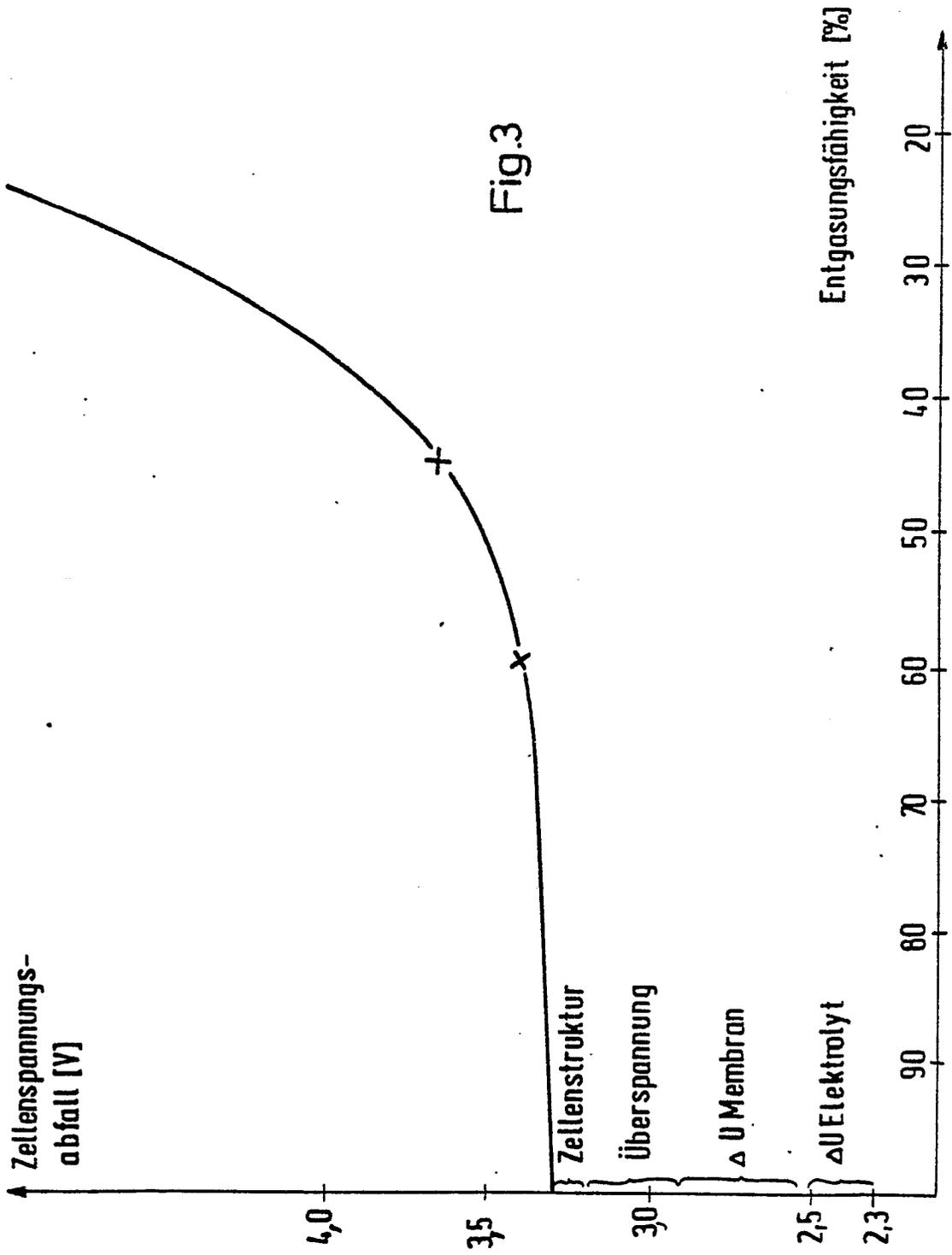


Fig.3