(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 08 599 T2** 2004.12.30

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 246 687 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 08 599.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/11036**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 984 988.6**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/34282**
(86) PCT-Anmeldetag: **08.11.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **17.05.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.10.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **25.02.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.12.2004**

(51) Int Cl.[7]: **B01D 61/50**
B01D 61/52

(30) Unionspriorität:
MI992358 11.11.1999 IT

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

(73) Patentinhaber:
Solvay (Société Anonyme), Brüssel/Bruxelles, BE

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(72) Erfinder:
BOTTE, Luc, I-57013 Rosignano-Solvay, IT

(54) Bezeichnung: **ENDKASTEN FÜR EINEN ELEKTRODIALYSATOR UND ELEKTRO-DIALYSE-VERFAHREN**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Elektrodialysatoren.

[0002] Sie bezieht sich insbesondere auf Kästen, die an den Enden der Dialysatoren angeordnet sind und die Elektroden enthalten.

[0003] Elektrodialysatoren sind elektrochemische Anlagen, die aus einem Stapel von selektiv für Ionen durchlässigen Membranen und Separatorenrahmen zwischen zwei Endkästen gebildet sind, welche die Elektroden enthalten. Die Endkästen haben normalerweise ein Gehäuse, und in diesem sind eine vertikale Elektrode und eine Membrane angeordnet, die für Ionen selektiv durchlässig ist, wobei die Membrane der Elektrode vertikal gegenüberliegt. Die schematische Darstellung eines Elektrodialysators, die in Ingeniertechnik 3-1988, Seite J2840-13, **Fig.** 18, gegeben wird, zeigt einen solchen Elektrodialysator. Während des Betriebes des Elektrodialysators werden die Elektroden an die Klemmen einer Gleichstromquelle angeschlossen, und Elektrolyt wird in die zwischen den Membranen definierten Abteile sowie in die Endkästen eingeführt, um elektrochemische Reaktionen im Inneren des Elektrolyten hervorzurufen.

[0004] Die elektrochemischen Reaktionen, die in den Endkästen stattfinden, verursachen im allgemeinen die Entstehung eines Gases an den Elektroden, beispielsweise Sauerstoff und Stickstoff im Falle eines wäßrigen Elektrolyten. Es ist wichtig sicherzustellen, daß ein regelmäßiger Austrag dieses Gases stattfindet, was üblicherweise durch Zirkulation des Elektrolyten in einem Kreislauf zwischen den Endkästen und einer Entgasungskammer erreicht wird (EP-A-0081092, Seite 8, Zeilen 11 bis 16). Man hat auch vorgeschlagen, metallische Bleche zu verwenden, die den Elektroden zugeordnet sind, und eine Kammer hinter dem Blech für die Zirkulation von Elektrolyt und Gas vorzusehen (EP-A-0724904 [SOLVAY]).

[0005] Während des Betriebes des Elektrodialysators beobachtet man üblicherweise, daß sich die elektrische Stromdichte in den Membranen heterogen verteilt, wobei sie im unteren Teil der Membranen höher ist und nach oben hin abnimmt. Dieses Phänömen betrifft insbesondere Membranen, die den Endkästen am nächsten liegen, speziell die Membrane, die an einen solchen Endkasten angrenzt. Dies stört die Funktionsweise des Dialysators.

[0006] Die Erfindung zielt darauf ab, diesen Nachteil der bekannten Dialysatoren zu vermeiden und einen Endkasten mit neuer Konzeption zu schaffen, der unter Beibehaltung aller anderen Merkmale die Homogenität der Stromdichte in den Elektrodialysatoren wesentlich verbessert.

[0007] Folglich betrifft die Erfindung einen Endkasten für einen Elektrodialysator, der eine vertikale Elektrode und eine für Ionen selektiv permeable Membrane aufweist, die gegenüber der Elektrode vertikal angeordnet ist, wobei der Endkasten dadurch gekennzeichnet ist, daß ein vertikaler Durchgang vorgesehen ist, welcher die Elektrode von der Membrane trennt.

[0008] Die Elektrode des Kastens gemäß der Erfindung muß aus einem elektrisch leitenden Material bestehen und mit der erwünschten Reaktion der betreffenden Elektrode kompatibel sein. Ihr Aufbau ist nicht kritisch. Sie weist vorteilhaft ein metallisches Blech auf. Das metallische Blech kann beispielsweise ein ebenes Blech sein, ein durchbrochenes Blech, eine entfaltete Metallfolie, eine durchsichtige Platte oder ein Gitter. Die Elektrode ist im wesentlichen vertikal angeordnet.

[0009] Unter einer Membrane, die selektiv für Ionen permeabel sein soll, versteht man eine dünne Folie, die im wesentlichen für den wäßrigen Elektrolyten impermeabel, aber für bestimmte Ionen permeabel ist. Die selektiv für Ionen permeable Membrane kann eine Membrane sein, die selektiv für Anionen permeabel ist, oder eine Membrane, die selektiv für Kationen permeabel ist.

[0010] In dem Kasten gemäß der Erfindung sind die Elektrode und die Membrane normalerweise in einem Gehäuse angeordnet, das durch ein Grundgestell begrenzt ist, dessen Form und Aufbau für die Erfindung nicht kritisch sind. Informationen betreffen das Grundgestell, sind insbesondere in Ingenieurtechnik 3-1988, Seite J2840-13, **Fig.** 18 und im EP-A-0724904 (SOLVAY) enthalten.

[0011] Gemäß der Erfindung sind die Elektrode und die Membrane durch einen vertikalen Durchgang voneinander getrennt. Der Durchgang erstreckt sich über die gesamte Höhe der Elektrode und der Membrane und vorteilhaft im wesentlichen über die gesamte Länge der Elektrode und der Membrane. Der Durchgang ist dazu bestimmt, eine aufsteigende Zirkulation des Elektrolyten und des an der Elektrode während des Normalbetriebes des Elektrodialysators erzeugten Gases zu gestatten. Die Breite des Durchganges (seine Dimension quer zur Membrane und zur Elektrode) muß ausreichend groß sein, damit die vorerwähnte Zirkulation des Elektrolyten und des Gases im wesentlichen ohne Hindernis stattfinden kann.

[0012] Die optimale Breite hängt von verschiedenen Parametern ab, insbesondere von den Dimensionen der Elektrode (hauptsächlich ihrer Höhe), von der Dichte des elektrischen Stromes und dem in dem Kasten verwendeten Elektrolyten. Sie muß deshalb

jedes Mal für jeden besonderen Fall durch eine Routinearbeit im Labor bestimmt werden. In der Praxis wird, wenn die Elektrode ein Blech ist, vorgeschlagen, daß die Breite des Durchganges größer als das 0,002-fache der Blechhöhe ist, wobei das Verhältnis zwischen Breite des Durchganges und Höhe des Bleches vorzugsweise zwischen 1:200 und 1:50 beträgt.

[0013] In dem Kasten gemäß der Erfindung kann jedes geeignete Mittel angewendet werden, um den Durchgang zu bilden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Durchgang zwischen der Elektrode und einer vertikalen Lochplatte begrenzt, welche die Membrane trägt und von der Elektrode durch Abstandhalter im Abstand gehalten wird. Bei dieser Ausführungsform der Erfindung müssen die Abstandhalter so ausgebildet werden, daß sie kein Hindernis für die aufsteigende Zirkulation des Elektrolyten und des Gases in dem Durchgang während des Betriebes des Kastens darstellen. Zu diesem Zweck können sie vertikale Lamellen sein, die mit ihren Rändern an der Elektrode und an der Platte befestigt sind.

[0014] Bei der Ausführungsform gemäß der Erfindung, die nachfolgend beschrieben wird, ist es zweckmäßig zu vermeiden, daß die Platte als Ort für die Ablösung des Gases während des Betriebes des Kastens in einem Elektrodialysator ist. Dieses Ziel wird durch verschiedene Mittel erreicht. Gemäß einem ersten Mittel wird die Platte aus einem inerten Material hergestellt, das elektrisch nicht leitfähig ist. Gemäß einem zweiten Mittel wird die Platte aus einem elektrisch leitfähigen Material hergestellt, dessen Überspannung gegenüber einer Ablösung des Gases, das an der Elektrode erzeugt wird, größer als jene der Elektrode ist. Gemäß einem dritten Mittel, das bevorzugt wird, wird die Platte aus einem elektrisch leitfähigen Material hergestellt, und die Zwischenschicht, welche sie mit der Elektrode verbindet, besteht aus einem elektrisch nicht leitfähigen Material.

[0015] Die Erfindung betrifft auch einen Elektrodialysator, der in an sich bekannter Weise eine Folge von vertikalen Membranen, die selektiv für Ionen permeabel sind, und von Separatoren aufweist, wobei diese Anordnung zwischen zwei Endkästen angeordnet ist, von denen zumindest einer gemäß der Erfindung ausgebildet ist.

[0016] Bei dem Elektrodialysator gemäß der Erfindung können die selektiv für Ionen permeablen Membranen, die zwischen den zwei Kästen angeordnet sind, Membranen enthalten, die selektiv für Anionen permeabel sind, Membranen, die selektiv für Kationen permeabel sind, und bipolare Membranen.

[0017] Bei dem Elektrodialysator gemäß der Erfindung definieren die Membranen, die selektiv für Ionen permeabel sind, und die Seperatoren, die zwischen den Membranen zwischengeschaltet sind, Elektrodialyseabteile, die in Verbindung mit Zuleitungen und Austragleitungen für den Elektrolyten stehen. In der Praxis sind zur Bildung der Abteile die Separatoren als Rahmen ausgebildet, die an der Umfangszone der Membranen angeordnet sind. Die Anzahl der Elektrodialyseabteile ist nicht kritisch. Sie ist normalerweise größer als zehn und kann üblicherweise bis zu mehreren Hunderten zwischen den beiden Endkästen betragen.

[0018] Der Elektrodialysator gemäß der Erfindung hat verschiedene Anwendungsformen, die im Stand der Technik der Elektrodialyse gut bekannt sind. Er eignet sich speziell für Elektrodialyseverfahren, bei denen im Elektrodialysator eine elektrische Stromdichte angewendet wird, die kleiner als 3 kA/m^2 ist und die vorzugsweise 2,5 kA/m^2 nicht übersteigt.

[0019] Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Elektrodialyseverfahren, bei dem ein Elektrodialysator gemäß der Erfindung angewendet wird, wobei bei diesem Elektrodialysator eine elektrische Stromdichte von kleiner als 3 kA/m^2 verwendet wird. Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung wählt man vorzugsweise eine Stromdichte, die 2,5 kA/m^2 nicht übersteigt, wobei die Werte 0,1 bis 2,0 kA/m^2 besonders vorteilhaft sind und jene von 0,5 bis 1,5 kA/m^2 bevorzugt werden.

[0020] Beim Verfahren gemäß der Erfindung wird die elektrische Stromdichte bezüglich der Oberfläche einer Membranseite des Endkastens des Elektrodialysators ausgedrückt. Im Falle, daß die Membranen der beiden Endkästen nicht die gleiche Oberfläche haben, wird die Stromdichte bezüglich der Membrane ausgedrückt, die die kleinste Oberfläche hat.

[0021] Das Verfahren gemäß der Erfindung findet vorteilhaft spezielle Anwendung für die Elektrodialyse von wäßrigen Lösungen von Natriumsalzen, wie Natriumchlorid, Natriumkarbonat, Natriumphosphat oder Natriumsulfat. Sie ist speziell für die Herstellung von wäßrigen Natriumhydroxidlösungen durch Elektrodialyse von wäßrigen Lösungen von Natriumchlorid oder Natriumkarbonat bestimmt.

[0022] Merkmale und Details der Erfindung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung gemäß den angeschlossenen Zeichnungen hervor.

[0023] **Fig.** 1 ist ein gesprengter vertikaler Längsschnitt einer besonderen Ausführungsform des Elektrodialysators gemäß der Erfindung;

[0024] **Fig.** 2 ist eine analoge Ansicht wie **Fig.** 1 eines Endkastens des Elektrodialysators nach **Fig.** 1.

[0025] In den Figuren beziehen sich gleiche Be-

zugszeichen auf identische Elemente.

[0026] Der Elektrodialysator nach **Fig.** 1 umfaßt in an sich bekannter Weise für Ionen selektiv permeable Membranen **1**, **2**, **3**, die vertikal zwischen zwei Endkästen angeordnet sind und mit vertikalen Separatoren **4** abwechseln. Jeder Endkasten ist in seiner Gesamtheit mit dem Bezugszeichen **5** bezeichnet. Die Separatoren **4** sind dünne Rahmen, welche Elektrodialyseabteile **7** zwischen den Membranen **1**, **2** und **3** begrenzen.

[0027] **Fig.** 2 zeigt in größerem Maßstab einen Endkasten **5**. Gemäß der Erfindung weist der Endkasten **5** eine rechteckige vertikale Basisplatte **6**, eine Elektrode **7**, einen Rahmen **8**, eine vertikale Platte **9** aus Lochmetall und eine Membrane **10** auf, die für Ionen selektiv permeabel ist (beispielsweise eine Membrane, die für Kationen selektiv permeabel ist). Gegenüber dem Rahmen **8** hat die Basisplatte **6** einen vorspringenden Umfangsrand **11**. Die Basisplatte **6** und ihr Rahmen **11** begrenzen einen vertikalen Hohlraum, in dem eine Elektrode **7** angeordnet ist. Diese besteht aus einem vertikalen Metallblech, das im wesentlichen in Ausrichtung mit der freien Seite des Randes **11** angeordnet ist. Das Blech **7** ist an vertikale metallische Längsträger **12** gelötet, die ihrerseits mit zylindrischen horizontalen Stangen **13** verlötet sind, welche die Basisplatte **6** durchsetzen. Die Stangen **13** werden an eine Gleichstromquelle angeschlossen, die nicht gezeigt ist.

[0028] Der vertikale Rahmen **8** liegt an dem Rand **11** der Basisplatte **6** an und trägt eine Lochmetallplatte **9**. Die Platte **9** ist kleiner als der Rahmen **8** und liegt in einer Hinterschneidung des auskragenden Umfangsrandes **14**. Zylindrische Zapfen **15**, deren Länge im wesentlichen gleich der Dicke des Rahmens **8** ist, sind an der Platte **9** befestigt. Die Zapfen **15** bestehen aus einem elektrisch nicht leitenden Material, beispielsweise aus Polytetrafluorethylen. Sie dienen dazu, die Platte **9** im Abstand vom Blech **7** zu halten. Ihre Länge ist im wesentlichen gleich der Dicke des Rahmens **8**, vermindert um die Dicke der Platte **9**. Sie liegt beispielsweise im Bereich von 10 mm. Die Membrane **10** liegt an der Platte. **9** und an ihrem Umfang aus Rand **14** des Rahmens **8** an. Ein vertikaler Durchgang **19** wird auf diese Weise in dem Kasten **5** zwischen der Elektrode **7** und der Membrane **10** gebildet.

[0029] Die Basisplatte **6**, der Rahmen **8**, die Rahmen **4** und die Membranen **10**, **1**, **2** und **3** sind mit Querdurchtrittsöffnungen **16** versehen (in den Membranen nicht sichtbar), die ausgerichtet sind, um Leitungen für die Zirkulation des Elektrolyten während des Betriebes des Elektrodialysators zu bilden.

[0030] In dem Endkasten **5** begrenzt die Basisplatte **6** und ihr Rand **11**, der Rahmen **8** und die Membrane **10** zwischeneinander eine Elektrolysekammer, welche die Elektrode **7** enthält. Die Elektrode **7** ist eine Anode in einem der Kästen **5** und eine Kathode in dem anderen Kasten **5**. Kanäle **17** und **18**, die in der Basisplatte **6** ausgebildet sind, dienen für die Zufuhr eines Elektrolyten zur Elektrolysekammer und für den Austrag der Produkte der Elektrolyse.

[0031] Während des Einsatzes des Elektrodialysators nach den **Fig.** 1 und 2 zirkuliert Elektrolyt in den Abteilen, welche zwischen den Membranen **1**, **2** und **3** gebildet sind, über die Kanäle **16**. Man verbindet die Stangen **13** der Elektroden **7** mit den Klemmen einer Gleichstromquelle, und man führt Elektrolyt (beispielsweise eine wäßrige Lösung von Natriumhydroxid) in die Endkästen **5** über die Kanäle **17** ein. Der Elektrolyt wird in Berührung mit den Elektroden **7** zersetzt, wobei ein Gas freigesetzt wird (im allgemeinen Sauerstoff an der Anode und Stickstoff an der Kathode). Das Gas steigt in dem Durchgang **19** hoch, indem es den zersetzten Elektrolyt mit sich reißt und tritt über den Kanal **18** aus.

[0032] Bei der besonders vorteilhaften Ausführungsforrn des Elektrodialysators, die in den Figuren dargestellt ist, ist die Membrane **1** eine bipolare Membrane, die Membrane **2** eine für Kationen selektiv permeable Membrane, und die Membrane **3** eine Membrane, die für Anionen selektiv permeabel ist. Diese Anordnung aus drei Membranen bildet einen Einsatz oder eine elementare Elektrodialysezelle und wiederholt sich in mehreren Exemplaren (beispielsweise in etwa hundert Exemplaren) zwischen den beiden Kästen **5**. Der Elektrodialysator gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung findet bei der Herstellung einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung Anwendung, ausgehend von einer wäßrigen Natriumchloridlösung.

Patentansprüche

1. Endkasten für einen Elektrodialysator mit einer vertikalen Elektrode und einer für Ionen selektiv permeablen Membrane, die gegenüber der Elektrode vertikal angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein vertikaler Durchgang die Elektrode von der Membrane trennt.

2. Kasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode ein vertikales Blech aufweist und daß der Durchsatz zwischen diesem Blech und einer vertikalen Lochplatte gebildet ist, welche die Membrane trägt und vom Blech elektrisch isoliert ist.

3. Kasten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchgang eine Breite größer als das 0,002-fache der Höhe des Bleches aufweist.

4. Kasten nach Anspruch 3, dadurch gekenn-

zeichnet, daß das Verhältnis zwischen der Breite des Durchganges und der Höhe des Bleches zwischen 1:200 und 1:50 beträgt.

5. Kasten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Membrane für Kationen selektiv permeabel ist.

6. Elektrodialysator mit einer anwechselnden Anordnung von für Ionen selektiv permeablen vertikalen Membranen und von Separatoren, die zwischen zwei Endkästen angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest einer der Endkästen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 ausgebildet ist.

7. Elektrodialysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß er eine bipolare Membrane aufweist.

8. Verfahren zur Elektrodialyse, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Elektrodialysator gemäß Anspruch 6 oder 7 anwendet und den Elektrodialysator mit einer Stromdichte von weniger als 3 kA/m^2 betreibt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 0,1 und 2,0 kA/m^2 beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Elektrodialyse einer wäßrigen Natriumchloridlösung angewendet wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

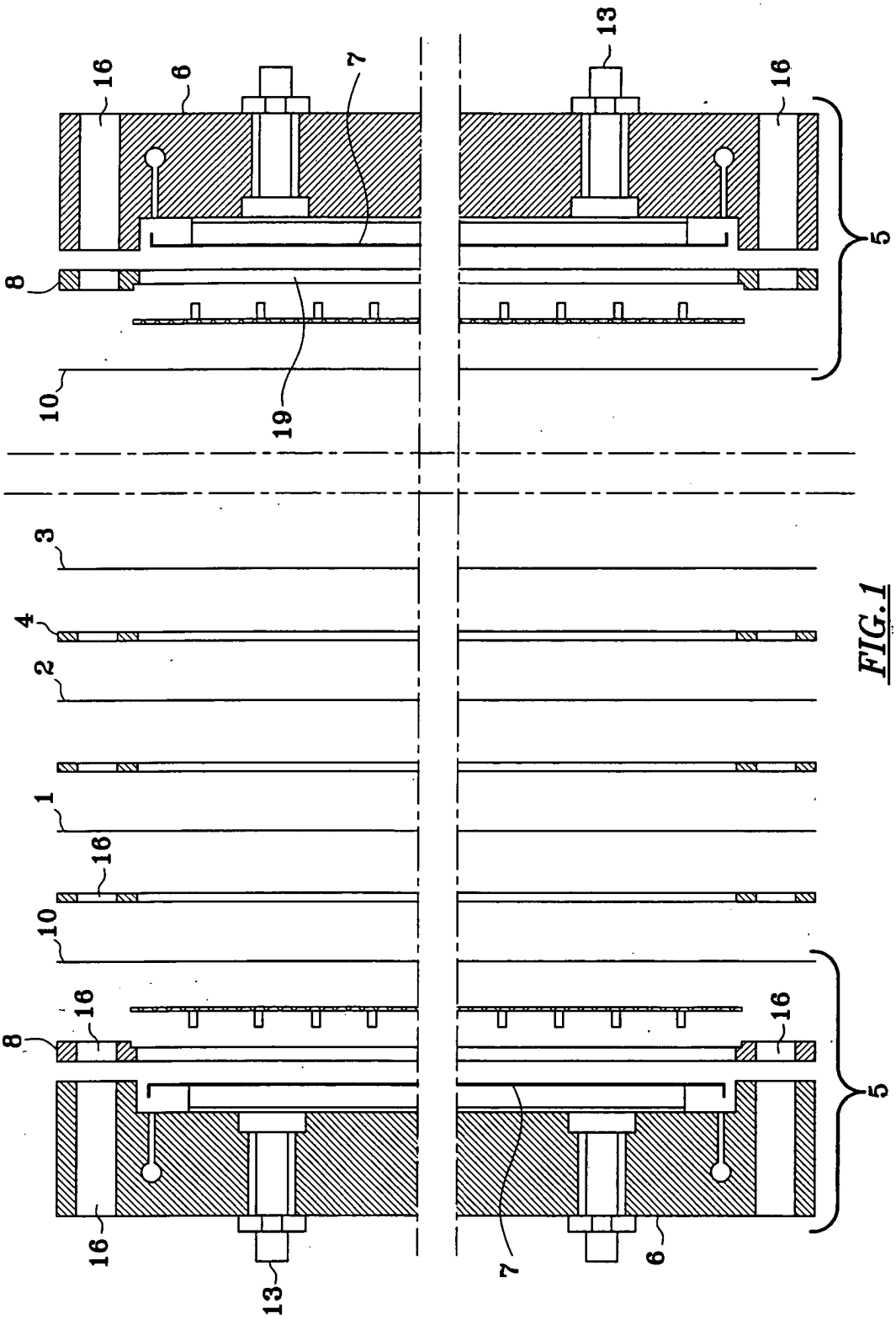


FIG.1

FIG.2

