



Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 25 B 11/00
C 25 B 13/00

DEUTSCHES PATENTAMT

(21) DD C 25 B / 281 531 0

(22) 08.10.85

(45) 10.10.90

(71) siehe (73)

(72) Wenske, Hanno; Gallien, Arnold, Dipl.-Ing.; Unger, Klaus; Kauschinger, Martin, Dipl.-Ing.; Brendel, Josef;
Freyer, Wolfgang, DD

(73) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, Bahnhofstraße 3/5, Grimma, 7240, DD

(54) Membran- bzw. Diaphragmaelektrolysezelle

(55) Elektrolyse; Membran; Diaphragma; Stromdichte,
skelettartig; Verbund

(57) Die Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle, die durch mindestens eine Membran bzw. ein Diaphragma geteilt ist und sich besonders für hohe Stromdichtebelastungen eignet. Ziel der Erfindung ist es, eine entsprechende Elektrolysezelle mit erhöhter Leistungsfähigkeit bei sicherer Vermeidung von Spannungsdurchschlägen zu entwickeln. Die Aufgabe besteht vor allem in der Gewährleistung hoher Gleichmäßigkeit der Teilnahme aller Elektrodenbereiche am elektrolytischen Prozeß, auch bei großer Stromdichtebelastung. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man unter Verwendung einer inkompressiblen Membran (bzw. Diaphragmas) und besonders strukturierter permeabler Elektroden einen Anode-Membran/Diaphragma-Kathode-Verbund gebraucht, dessen skelettartig mit sich kontinuierlich ändernden Querschnitten angeordnete Leiter für allseitig annähernd gleiche Stromdichten sorgen und daß die Skelettstruktur dieser geometrisch identischen Elektroden spiegelbildlich gegenüberstehend angeordnet ist. Fig. 3

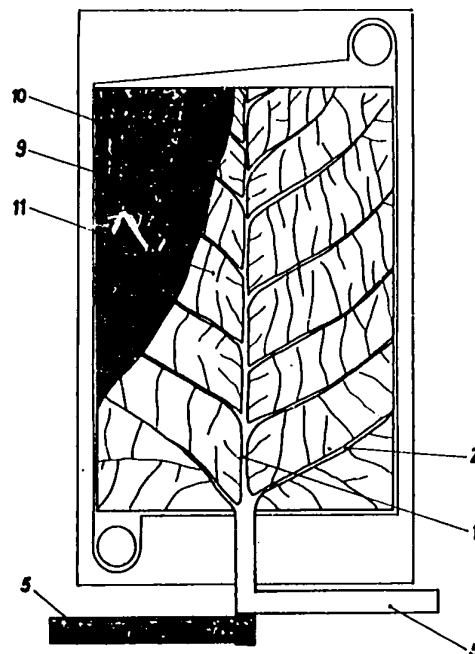


Fig. 3

Patentanspruch:

1. Membran- bzw. Diaphragmaelektrolysezelle, die mindestens eine permeable Kathode und eine permeable Anode sowie eine beide voneinander trennende Membran bzw. ein Diaphragma beinhaltet, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membran bzw. das Diaphragma (9), welches inkompressibel ist, in fester Verbindung mit geometrisch identischen Elektroden (10; 11) steht, die eine Skelettstruktur stromführender Leiter (1; 2; 3; 4) mit sich kontinuierlich ändernden Leiterquerschnitten derart aufweisen, daß in jedem Leiterquerschnitt annähernd die gleiche Stromdichte herrscht, und daß die Skelettstruktur der Elektroden (10; 11) spiegelbildlich gegenüberstehend angeordnet ist.
2. Membran- bzw. Diaphragmaelektrolysezelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Skelettstruktur stromführender Leiter (1; 2; 3; 4) weitestgehend pflanzenblattgetreu ausgebildet ist.
3. Membran- bzw. Diaphragmaelektrolysezelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hauptleiter (1) mit einer Neigung von mindestens 45°, vorzugsweise 90°, und die Nebenleiter (2) bezüglich abnehmenden Leiterquerschnittes in aufsteigender Richtung angeordnet sind, wenn die mittlere Höhe der Nebenleiter (2) den dritten Teil des Abstandes zwischen Diaphragma (9) und Zellenwand überschreitet.
4. Membran- bzw. Diaphragmaelektrolysezelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwei Kathode-Diaphragma-Anode-Verbände in einer Zelle so angeordnet sind, daß sich die beiden Anoden in einem gemeinsamen Anodenraum befinden, der mit einem höheren Druck als die diametral befindlichen Kathodenräume gefahren wird und somit eine bipolare Zelle gebildet ist.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Membran- bzw. Diaphragmazelle für elektrolytische Prozesse, die sich besonders für hohe Stromdichtebelastungen eignet und beispielsweise für die Chloralkalielektrolyse einsetzbar ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Diaphragmaelektrolysezellen werden seit langer Zeit in der chemischen Industrie für verschiedene Anwendungen erfolgreich eingesetzt und unterscheiden sich in ihren Formen, Ausführungsvarianten und Details oft beträchtlich. Ob es sich nun um monopolare oder bipolare Zellen handelt, stets trennt das Diaphragma oder eine ionendurchlässige Membran Anoden- und Kathodenraum. Für die Anordnung der in diesen Räumen befindlichen Elektroden sind zwei Prinzipien bekannt: Entweder die Elektroden befinden sich beidseitig vom Diaphragma in einem geringen Abstand oder wenigstens eine der beiden, zumeist die Kathode, steht mit dem Diaphragma in Verbindung, während die andere gegebenenfalls einen Spalt belassend angeordnet ist. Ein Elektrode-Diaphragma-Verbund kann sowohl durch Aufbringen des Diaphragmas auf die Elektrode als auch umgekehrt erzeugt werden.

Die OS 30 25662 beschreibt eine Elektrolysezelle des erstgenannten Prinzips. Sie besteht aus flachen, rechteckigen, in bestimmter Folge aneinanderreihbaren Segmenten, die durch Schraubverbindungen dichtend miteinander verbunden werden. Der Spalt zwischen den Elektroden und dem Diaphragma wird von Abstandsdichtungen realisiert. Ein optimaler, d. h. kleiner Abstand von Anode und Kathode ist für die Wirtschaftlichkeit des elektrolytischen Prozesses ein maßgebender Faktor, da mit größer werdendem Abstand die Zellenspannung ansteigt. Jedoch kann der Abstand nicht beliebig klein gewählt werden, weil sonst ein Durchschlagen der Spannung zu befürchten ist. Dies aber geschieht an bevorzugten Stellen, für deren Entstehen es im wesentlichen zwei Gründe gibt. Einerseits ist die Realisierung sehr gleichmäßiger enger Spalte mit Spaltbreiten, die um Größenordnungen kleiner als die Abmaße der den Spalt bildenden Flächen sind, problematisch, andererseits weisen die bekannten Elektroden ein starkes Stromdichtegefälle auf, was ebenso große örtliche Unterschiede in dem sich aufbauenden elektrischen Feld zur Folge hat. Erschwerend kommt hinzu, daß in vielen Elektrolysezellen die Elektroden und Diaphragmen starken mechanischen Beanspruchungen (Durchbiegung) ausgesetzt sind, wodurch sich wiederum der Elektrodenabstand ändert. Ganz besonders trifft dies für Zellen zu, die mit hoher Stromdichte belastet werden, vor allem dann, wenn sie einen Elektrode-Diaphragma-Verbund verwenden und/oder deren Anoden- und Kathodenraum mit unterschiedlichem Druck gefahren wird. Da bei der Elektrolyse der Ladungstransport durch Ionenwanderung, also Massetransport, erfolgt, betreffen diese Probleme auch andere Membran- bzw. Diaphragmazellen, wenn auch in abgeschwächter Form. Die Folge ist eine stark überdimensionierende, d. h. das Elektrodenmaterial für den elektrolytischen Prozeß nicht optimal ausnutzende, stabile Bauweise, was sich bei Edelmetallelektroden stark in den Kosten auswirkt.

Die Anwendung eines Elektrode-Diaphragma-Verbundes in einer monopolaren Trogzelle und einer bipolaren Zelle mit planaren Elektroden beschreibt die OS 2630883. Die bipolare Zelle besteht unter anderem aus bipolaren geschlossenen Elektroden, an denen elektrisch leitende Abstandshalter befestigt sind und die ihrerseits mit gleichnamigen permeablen Elektroden in Verbindung stehen. Ein Diaphragma, das auf einer der beiden permeablen Elektroden abgeschieden wurde, trennt Anoden- und Kathodenraum. Für den Abstand der Elektroden (aus Lochblechen, Netzen oder gewalztem Streckmetall) werden sehr geringe Beträge angegeben, so daß bei hinreichenden Belastungen die freie Elektrode mit dem Diaphragma in Kontakt kommen und

dieses im Laufe der Zeit örtlich zerstören kann. Damit wäre die gesamte Zelle unbrauchbar. Auch bei dieser Diaphragmaelektrolysezelle ist aus den schon genannten Gründen die theoretische Leistung unter Gewährleistung stabiler Prozeßbedingungen nicht annähernd zu erreichen.

Eine weitere Variante, auf den Elektrodenabstand Einfluß zu nehmen, offenbart die OS 2604033. Hier wird vorgeschlagen, zwischen einem Elektrode-Diaphragma-Verbund und der freien Elektrode ein Netz anzuordnen. Zwar sichert das Netz vor Unterschreitung eines entsprechenden minimalen Elektrodenstandes, jedoch gewährleistet es nicht dessen Gleichmäßigkeit. Des weiteren behindert ein allzu enger Spalt einen zügigen Abtransport sich bildender Gase, was einen erhöhten Widerstand für die Elektrolyse darstellt. Inzwischen sind auch einige Ausführungen vorgeschlagen worden, die mittels federnder Elemente durch relativ gleichmäßiges Andrücken der Elektroden auf eine Membran bzw. ein Diaphragma den sogenannten Null-Abstand realisieren. In /1/ ist eine zwei parallele Titanstreckmetallflächen aufweisende Elektrode dargestellt. Die stromleitende Verbindung dieser Streckmetallflächen geschieht über zwei paarige Titanfeder-elemente, die von einem Stromzuführungsbolzen getragen werden und einen weitestgehend konstant kleingehaltenen Elektrodenabstand gewährleisten. Bei einer anderen Ausführungsform /2/ wird das gleichmäßige Andrücken der Elektroden auf die zwischenliegende Membran von wellenförmig gestalteten, großflächigen Feder-elementen übernommen, die sich an Stromzuführungsplatten abstützen. Eine weitere Variante gibt /3/ an. Diese Elektroden bestehen aus einer Vielzahl paralleler, aus dem Elektrodenblech ausgestanzter, federnder Rippen, die mit ihrem Fußbereich gegen die Membran drücken.

Zwar besitzen diese Lösungen einen relativ konstanten Elektroden-Null-Abstand, jedoch trifft dies nur in eingeschränktem Maße zu, da sich die Membranen bzw. Diaphragmen mit einem Bedeckungsgrad um nur etwa 50% mit der Elektrodenfläche in Berührung befinden, während sich die anderen Bereiche der Elektroden in einem entfernteren Abstand und zur Gegenelektrode meist versetzt liegend befinden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eine Diaphragmazelle für elektrolytische Prozesse mit erhöhter Leistungsfähigkeit zu entwickeln, die auch eine stabile Prozeßführung an der oberen Leistungsgrenze bei sicherer Vermeidung von Spannungsdurchschlägen gewährleistet.

- 1 Prospekt MDC-Zelle der Chlorine Engineers Corp. (Japan), 1984.
- 2 „Nafion – high Performance Membranes for the Chlor-Alkali-Industry“
Publikation: 25. Chlorine plant operations Seminar of the Chlorine Institute, Atlanta, Georgia, Febr. 1982.
- 3 Hoechst-Uhde-Membranzellen
Jahrestagung der FG Angewandte Elektrochemie,
Leverkusen, Okt. 1984.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Membran- bzw. Diaphragmazelle für elektrolytische Prozesse bereitzustellen, deren Elektroden auch unter mechanischer Beanspruchung einen ständig gleichbleibenden Abstand besitzen und mit hoher Gleichmäßigkeit aller ihrer Flächenbereiche an der Elektrolyse teilnehmen, wodurch die Herausbildung stark bevorzugter Spannungsdurchschlagstellen vermieden werden soll. Damit wäre es möglich, die Leistungsfähigkeit solcher Zellen durch erhöhte Stromdichten zu verbessern.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man unter Verwendung eines inkompressiblen Diaphragmas und besonders strukturierter permeabler Elektroden einen Anode-Diaphragma-Kathode-Verbund oder zwei dieser Verbundelemente zur Bildung einer bipolaren Zelle gebraucht. Die Elektroden besitzen eine vorzugsweise pflanzenblattgetreue Skelettstruktur stromführender Leiter, deren Querschnitte sich kontinuierlich derart ändern, daß in jedem der Querschnitte annähernd gleiche Stromdichten herrschen. Die Skelettstruktur dieser geometrisch identischen Elektroden ist spiegelbildlich gegenüberstehend angeordnet.

Ausführungsbeispiel

Nachfolgend wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es stellen dar:

- Fig. 1: Weitestgehend pflanzenblattgetreue Skelettstruktur stromführender Leiter einer Elektrode
 Fig. 2: Ausschnitt aus Figur 1, zeigt die Oberflächenzellstruktur und die zwischen dieser liegende Oberflächenzellfeinstruktur
 Fig. 3: Membran- bzw. Diaphragmaelektrolysezelle in Schichtschnittdarstellung
 Fig. 4: Mehrfachanordnung der Skelettstruktur stromführender Leiter
 Fig. 5: Mehrfachanordnung der Skelettstruktur stromführender Leiter

Das Ziel der Erfindung, die theoretische Leistungsfähigkeit von Diaphragmaelektrolysezellen stärker auszunutzen, erfordert Maßnahmen, welche eine Erhöhung der Stromdichte erlauben, ohne mit Spannungsdurchschlägen rechnen zu müssen. Dies könnte schon erreicht werden, wenn es gelänge, alle Flächenbereiche der Elektrode mit hoher Gleichmäßigkeit an der Elektrolyse zu beteiligen. Maßgebend dafür ist die Gewährleistung eines unveränderlich kleinen, gleichmäßigen Abstandes zwischen Anode und Kathode sowie annähernd gleiche Stromdichten in jedem beliebigen Querschnitt der Elektrode. Infolgedessen wäre eine weitere Erhöhung der Stromdichtebelastung realisierbar, die bis nahe an die Grenze der theoretischen Leistungsfähigkeit der Diaphragmaelektrolysezelle führen kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Anode-Diaphragma-Kathode-Verbund gelöst, der aus einem dimensionsstabilen Diaphragma und besonders strukturierten permeablen Elektroden besteht.

Die Elektroden besitzen eine solche Struktur (Figur 1 u. 2), daß von ihrer allgemein planaren Oberfläche stromführende Leiter 1; 2; 3; 4; 6, gleichsam einer Skelettstruktur, erhaben hervortreten. Ihre Querschnitte ändern sich kontinuierlich und wachsen in Richtung ihnen zugeordneten Hauptleiter bzw. Stromanschlußstellen 5 an, so daß in jedem beliebigen Querschnitt annähernd die gleiche Stromdichte herrscht. Die Stromdichte der Leiter 1; 2; 3; 4; 6 der Skelettstruktur sollte der der permeablen Elektrodenschicht entsprechen, die in fester Verbindung mit dem inkompressiblen Diaphragma 9 steht. Die Geometrie der Elektroden 10; 11, also auch ihre Skelettstruktur, ist vollkommen identisch, ungeachtet dessen aus welchem Material sie bestehen. Beide Elektroden 10; 11 sind fest mit dem Diaphragma 9 spiegelbildlich verbunden (Figur 3). Diese Anordnung bewirkt, daß Anode und Kathode gegensinnig vom elektrischen Strom durchflossen werden, so daß das elektromagnetische Feld eine beachtliche Anziehungskraft auf beide Elektroden 10; 11 ausübt. Des weiteren gewährleistet die gleichmäßige Stromdichte in beliebigen Elektrodenquerschnitten eine ebenfalls gleichmäßige Beteiligung aller Elektrodenbereiche am elektrolytischen Prozeß.

Eine der Natur entlehene Skelettstruktur ist die eines Pflanzenblattes, welche in Figur 1 dargestellt ist. Sie besitzt mindestens einen Hauptleiter 5 und ihm zugeordnete Nebenleiter 2. Die weitere Verfeinerung der Skelettstruktur zeigt Figur 2 (Ausschnitt aus Figur 1), welche sich weitestgehend an der eines Pflanzenblattes orientiert. Sie weist weitere, den Nebenleitern 2 untergeordnete Leiter 3, eine Oberflächenzellstruktur 4, deren Leiterquerschnitte auch noch angepaßt sein können, und eine dazwischen liegende Oberflächenzelleinstuktur 6; 7 auf.

Obwohl außer der „pflanzenblattgetreuen Skelettstruktur“ nichts anderes dargestellt wurde, soll sich die Erfindung nicht allein darauf beschränken. Es können auch andere natürliche oder „künstlich“ entworfene bzw. berechnete Strukturen verwendet werden. Der Begriff „pflanzenblattgetreu“ dient als das Wesen der Erfindung markant bezeichnende Illustration und als anschauliches Objekt, das das auf optimale Materialausnutzung gerichtete Naturprinzip verwirklicht. In der Natur erfüllt diese Skelettstruktur gleichzeitig Aufgaben der mechanischen Festigkeit sowie des Stofftransportes und bietet sich geradezu an, für die Zwecke elektrolytischer Elektroden in vernünftiger Weise an die technischen Erfordernisse angepaßt zu werden.

Sollte die mittlere Höhe der Nebenleiter 2 den dritten Teil des Abstandes zwischen Diaphragma 9 und Zellenwand überschreiten, so ist es zweckmäßig, die Hauptleiter 1 mit einer Neigung von nicht weniger als 45°, vorzugsweise vertikal, und die Nebenleiter 2 bezüglich abnehmenden Leiterquerschnitts in aufsteigender Richtung anzuordnen. Somit kann die gasblasenleitende Wirkung der Nebenleiter 2 dazu genutzt werden, das gebildete Gas möglichst in die Nähe der Gasabfuhrstutzen zu transportieren. Ist jedoch eine wenig erhabene Skelettstruktur erwünscht, so läßt sich dies durch Mehrfachanordnungen der Skelettstrukturen auf einer Elektrode realisieren, wie es in zwei Varianten der Figuren 4 und 5 dargestellt ist. Ihr Zusammenschluß erfolgt auf elektrischen Sammelschienen 12.

Da zwischen den Elektroden 10; 11 stets ein konstanter, durch die Dicke des Diaphragmas 9 definierter Abstand gewährleistet ist, eignet sich der Anode-Diaphragma-Kathode-Verbund besonders für bipolare Zellen, deren Anodenräume mit höherem Druck als die Kathodenräume gefahren werden. Die dadurch erhöhten mechanischen Beanspruchungen verursachen wegen des beidseitig festen Verbundes keine Veränderung der Elektrodenabstände.

Die Vorteile der Erfindung sind:

- optimale Zellspannung durch stets konstanten und geringen Elektrodenabstand
- große Leistung durch hohe Stromdichtebelastbarkeit ohne Gefahr von Spannungsdurchschlägen
- optimale Materialausnutzung für die elektrolytischen und mechanischen Beanspruchungen

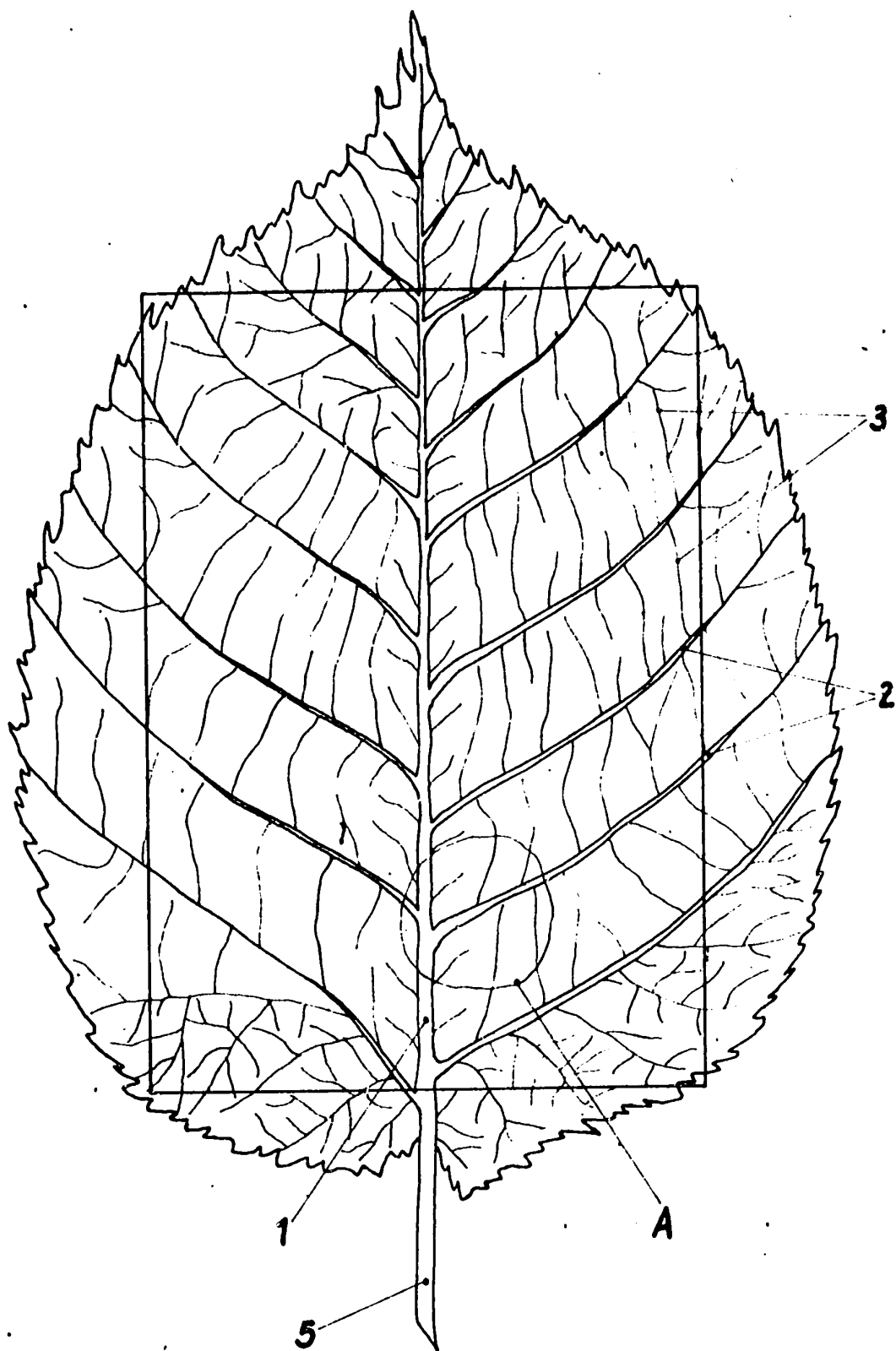
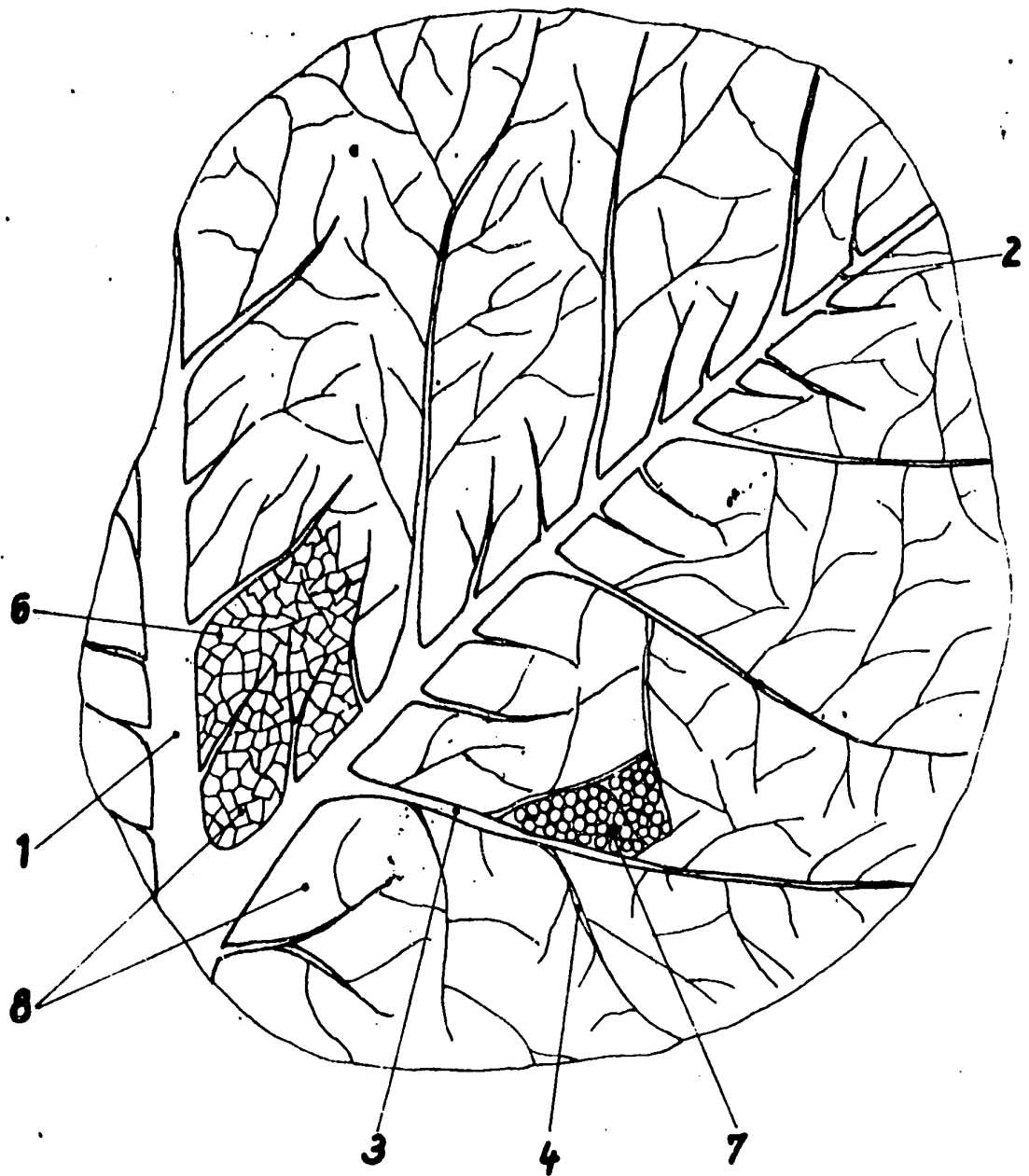


Fig. 1

Ausschnitt A*Fig. 2*

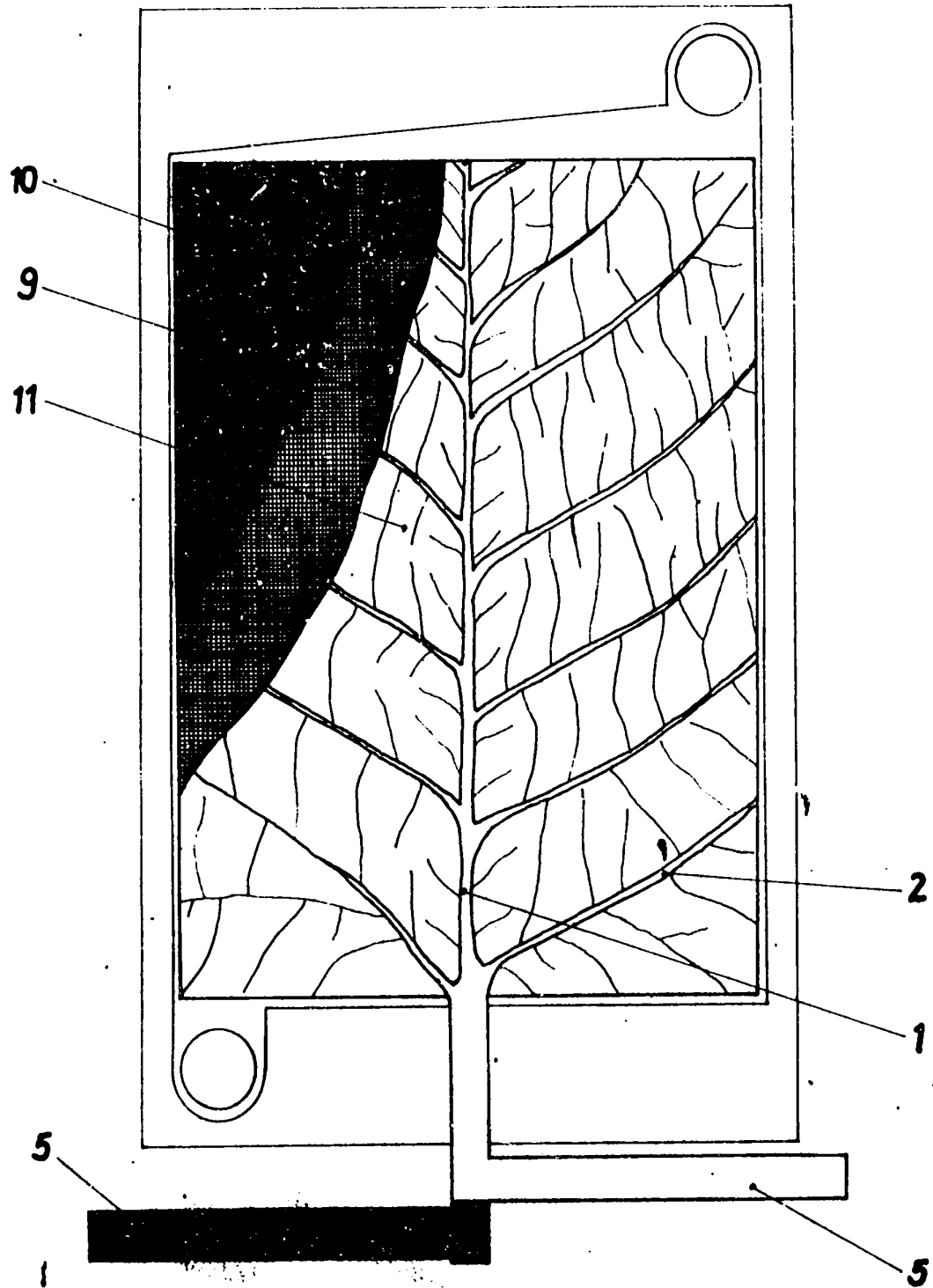
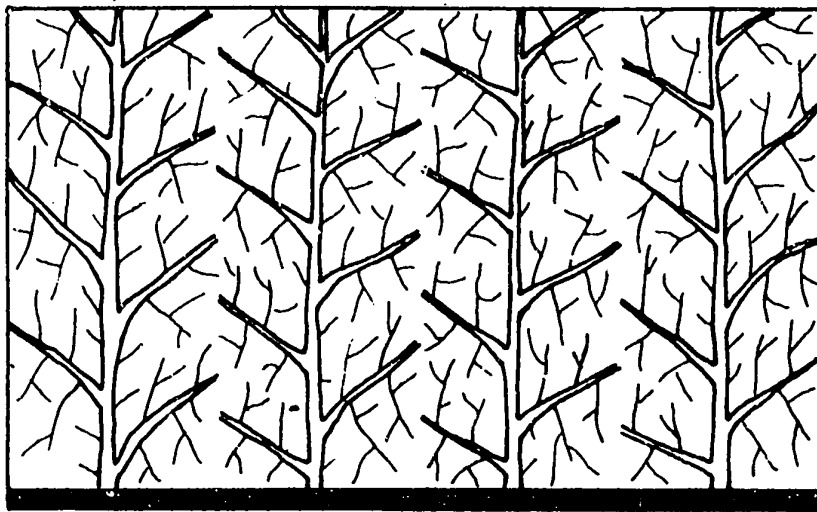
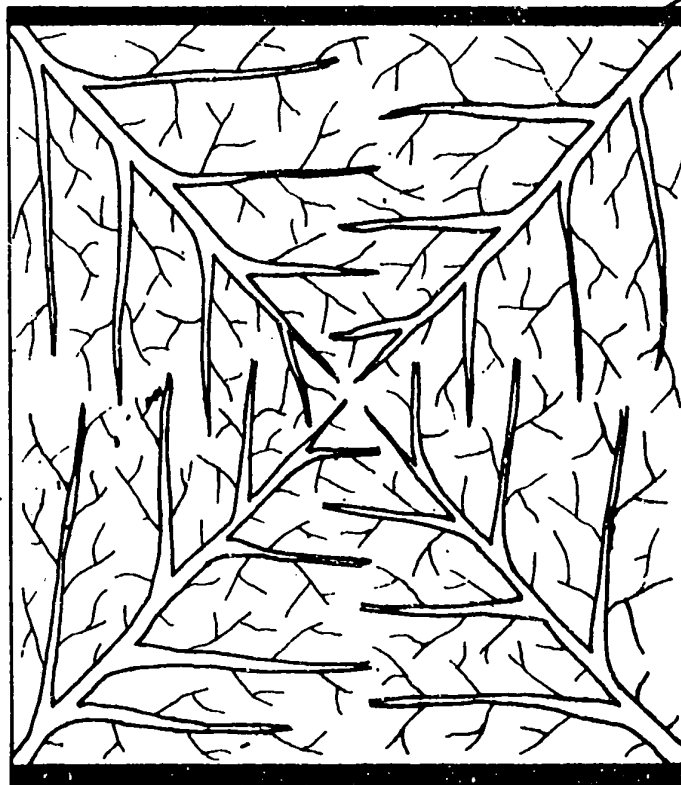


Fig. 3



12

Fig. 5

12

12

Fig. 4