(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 822 623**

(51) Int. CI.:

C25B 1/28 (2006.01)
C25B 9/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2013 PCT/EP2013/064809**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009536**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2013 E 13735335 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020 EP 2872673**

(54) Título: **Celda de electrólisis no dividida y su uso**

(30) Prioridad:

13.07.2012 WO PCT/EP2012/063783

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.05.2021

(73) Titular/es:

UNITED INITIATORS GMBH (100.0%)
Dr.-Gustav-Adolph-Strasse 3
82049 Pullach, DE

(72) Inventor/es:

MÜLLER, MICHAEL;
KELLER, PATRICK y
SCHIERMEIER, MARKUS

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Celda de electrólisis no dividida y su uso

En un aspecto, la presente invención se refiere a una celda de electrólisis y a su uso para la producción de un peroxodisulfato de amonio o de metal alcalino.

En el estado de la técnica se conoce la producción de peroxodisulfato de metal alcalino y de amonio mediante la oxidación anódica de una disolución acuosa que contiene el sulfato o hidrogenosulfato correspondiente y la obtención de la sal generada a este respecto mediante cristalización a partir del anolito. Dado que en este procedimiento la tensión de descomposición se encuentra por encima de la tensión de descomposición de la formación de oxígeno anódica a partir de agua, para aumentar la tensión de descomposición del agua para dar oxígeno (sobretensión de oxígeno) se utiliza, en un ánodo de platino usado habitualmente, un denominado promotor, habitualmente tiocianato, como tiocianato de sodio o de amonio.

Rossberger (documento US 3915816 (A)) describe un procedimiento para la producción directa de persulfato de sodio. A este respecto, como celdas de electrólisis se describen celdas no divididas con ánodos a base de titanio recubiertos con platino. Los rendimientos de corriente expuestos se basan en la adición de un promotor que aumenta el potencial.

Según el documento DE 27 57 861 se produce peroxodisulfato de sodio con un rendimiento de corriente en torno a del 70 al 80% en una celda de electrólisis con un cátodo protegido por un diafragma y un ánodo de platino, electrolizando una disolución de anolito acuosa neutra con un contenido inicial del 5 al 9% en peso de iones sodio, del 12% al 30% en peso de iones sulfato, del 1% al 4% en peso de iones amonio, del 6 al 30% en peso de iones peroxodisulfato y un promotor que aumenta el potencial, tal como en particular tiocianato, usando una disolución de ácido sulfúrico como catolito a una densidad de corriente de al menos 0,5 a 2 A/cm^2. Tras la cristalización y la separación de peroxodisulfato del anolito se mezcla la lejía madre con el producto de cátodo, se neutraliza y se suministra de nuevo al ánodo.

Las desventajas de este procedimiento son:

1. Para evitar el desarrollo de oxígeno es necesaria la utilización de un promotor.

2. Para conseguir los altos rendimientos de corriente descritos, se requiere que el ánodo y el cátodo estén separados espacialmente mediante la utilización de una membrana adecuada. Las membranas requeridas para ello son muy sensibles a la abrasión.

3. El requisito de una alta densidad de corriente y con ello de un alto potencial anódico, para obtener un rendimiento de corriente económicamente aceptable.

4. Los problemas asociados con la producción del ánodo de platino en particular en cuanto a la obtención de una vida útil larga del ánodo y un rendimiento de corriente aceptable para fines técnicos. A modo de ejemplo puede mencionarse en este caso la erosión de platino continua, que puede estar presente en hasta 1 g/t de producto en el persulfato. Esta erosión de platino actúa por un lado de manera que contamina el producto y conduce por otro lado al consumo de una materia prima valiosa, con lo que no hay que olvidar que también aumentan los costes del procedimiento.

5. La producción de persulfatos con un producto de solubilidad bajo, esencialmente persulfato de potasio y de sodio, solo es posible así en una dilución extremadamente alta. Esto hace necesario un aporte de energía elevado durante la formación de cristales.

6. En el caso de usar el denominado procedimiento de conversión, los persulfatos producidos tienen que recristalizarse en una disolución de persulfato de amonio. De esto resulta por regla general una pureza reducida o incluso insuficiente del producto.

El documento EP-B 0 428 171 da a conocer una celda de electrólisis de tipo filtro-prensa para la producción de peroxocompuestos, entre ellos peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio y peroxodisulfato de potasio. Como ánodos se usan en este caso láminas de platino aplicadas de manera isostática en caliente sobre un metal de válvula. Como anolito se utiliza una disolución del sulfato correspondiente que contiene un promotor y ácido sulfúrico. Este procedimiento también presenta los problemas mencionados anteriormente.

En el procedimiento según el documento DE 199 13 820 se producen peroxodisulfatos mediante la oxidación anódica de una disolución acuosa que contiene sulfato de amonio neutro. Con el propósito de la producción de peroxodisulfato de sodio o de potasio se hace reaccionar la disolución obtenida a partir de la oxidación anódica, que contiene peroxodisulfato de amonio, con lejía de sosa o lejía de potasio. Tras la cristalización y la separación del peroxodisulfato de metal alcalino correspondiente se recicla la lejía madre en mezcla con el catolito generado durante la electrólisis. También en este procedimiento, la electrólisis tiene lugar en presencia de un promotor en un electrodo de platino como ánodo.

Aunque ya se obtienen peroxodisulfatos desde hace décadas a escala técnica mediante oxidación anódica en un ánodo de platino, a estos procedimientos siguen estando asociadas graves desventajas (véase también la enumeración más adelante). Siempre se requiere una adición de promotores, también denominados polarizadores, para aumentar la sobretensión de oxígeno y mejorar el rendimiento de corriente. Como productos de oxidación de estos promotores, que se producen inevitablemente como subproductos durante la oxidación anódica, llegan sustancias tóxicas al gas de escape de ánodo y tienen que eliminarse en un lavado de gas. Altos rendimientos de corriente requieren además una separación de anolito y catolito. Los ánodos cubiertos habitualmente por toda su superficie con platino requieren siempre una alta densidad de corriente. De este modo se produce una carga de corriente del volumen de anolito, del separador y del cátodo, con lo que se hacen necesarias medidas adicionales para la reducción de la densidad de corriente catódica mediante una estructuración tridimensional de la celda de electrólisis y una activación. A esto le acompaña una alta carga térmica de la disolución de peroxodisulfato lábil. Para minimizar esta carga tienen que tomarse medidas constructivas, y el esfuerzo de enfriamiento aumenta adicionalmente. Debido a la evacuación de calor limitada tiene que limitarse la superficie de electrodo, y con ello aumenta el esfuerzo de instalación por unidad de celda. Para superar la alta carga de corriente, por regla general tienen que usarse adicionalmente materiales de soporte de electrodo con elevadas propiedades de transmisión de calor, que a su vez son propensos a la corrosión y caros.

P.A. Michaud *et al.* enseñan en Electro Chemical and Solid-State Letters, 3(2) 77-79 (2000) la producción de ácido peroxodisulfúrico mediante la oxidación anódica de ácido sulfúrico usando un electrodo de capa delgada de diamante dopado con boro. Este documento enseña que tales electrodos presentan una mayor sobretensión para el oxígeno que los electrodos de platino. Sin embargo, la publicación no aporta ninguna indicación sobre la producción técnica de peroxodisulfatos de amonio y de metal alcalino usando electrodos de capa delgada de diamante dopados con boro. A este respecto, se conoce concretamente que el ácido sulfúrico por un lado y los hidrogenosulfatos, en particular sulfatos neutros, por otro lado, se comportan de manera muy diferente durante la oxidación anódica. A pesar de la sobretensión aumentada del oxígeno en el electrodo de diamante dopado con boro, la reacción secundaria principal es, además de la oxidación anódica de ácido sulfúrico, el desarrollo de oxígeno y adicionalmente de ozono.

En el curso de su invención descrita en la patente EP 1148155 B1, Stenner y Lehmann reconocieron ya en 2001 que, en el caso de usar una celda de electrólisis dividida, recubierta con diamante, para la producción de persulfatos, no se requiere ningún promotor adicional para conseguir, a pesar de todo, rendimientos de corriente tan altos. La desventaja de este procedimiento es, debido sobre todo a los separadores sensibles, como ya se ha descrito anteriormente, que la producción de persulfatos con un producto de solubilidad bajo, esencialmente persulfato de potasio y de sodio, solo es posible con una dilución extremadamente alta, es decir, por debajo del límite de solubilidad, lo que requiere un elevado aporte de energía durante la formación de cristales y la descarga de sal en el transcurso de la evaporación y el secado.

La solicitud de patente internacional WO 2011/066632 describe, en relación con la purificación de agua, una celda de electrólisis cilíndrica, que comprende en cada caso un cátodo y un ánodo tubulares, comprendiendo el ánodo un soporte conductor recubierto con una capa de diamante conductora. Además, están presentes tubos de entrada, tubos de salida y, dado el caso, un diafragma para la separación del espacio de electrolito. La celda de electrólisis está concebida especialmente para el procesamiento de aguas residuales y por tanto no está diseñada para altas concentraciones de sólidos en la disolución de electrolito. No están presentes dispositivos de distribución.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una celda de electrólisis que pueda usarse en un procedimiento técnico para la producción de peroxodisulfatos de amonio y de metal alcalino, pudiendo evitarse las desventajas de los procedimientos conocidos o apareciendo al menos ya solo en menor medida. Debe hacerse posible la utilización de una celda no dividida, recubierta con diamante, para la producción de persulfatos, en particular aquellos con un potencial de solubilidad bajo en disoluciones de electrolito o suspensiones de electrolito que contienen sulfato y ácido sulfúrico, para poder aprovechar, además de las ventajas electroquímicas que se muestran en el transcurso de esta invención, en particular también las propiedades mecánicas y abrasivas ya conocidas de otras aplicaciones de un soporte recubierto con diamante, también para la oxidación electroquímica de sulfatos en suspensiones, como se ha expuesto anteriormente.

Para alcanzar este objetivo, la presente solicitud proporciona correspondientemente una celda de electrólisis, que comprende los siguientes componentes:

(a) al menos un cátodo tubular;

(b) al menos un ánodo en forma de varilla o tubular, que comprende un soporte conductor recubierto con una capa de diamante conductora;

(c) al menos un tubo de entrada;

(d) al menos un tubo de salida, y

(e) al menos dos dispositivos de distribución, presentando los dispositivos de distribución al menos un punto de conexión para al menos un tubo de entrada o de salida y un punto de conexión para el ánodo, y estando configurado el primer dispositivo de distribución para distribuir el electrolito desde el tubo de entrada a un espacio de electrolito, y estando configurado el segundo dispositivo de distribución para recoger el electrolito que ha reaccionado y evacuarlo a través del tubo de salida,

y estando formado el espacio de electrolito como intersticio anular entre el ánodo interno y el cátodo externo.

Además, en el presente documento se describe un procedimiento para la producción de un peroxodisulfato de amonio o de metal alcalino, que comprende una oxidación anódica de un electrolito acuoso que contiene una sal de la serie sulfato de amonio, sulfato de metal alcalino y/o del hidrogenosulfato correspondiente en una celda de electrólisis, que comprende al menos un ánodo y un cátodo, usándose como ánodo una capa de diamante dispuesta sobre un soporte conductor y dopada con un elemento tri- o pentavalente, comprendiendo la celda de electrólisis un espacio de electrólisis no dividido entre el ánodo y el cátodo y no conteniendo el electrolito acuoso ningún promotor para aumentar la tensión de descomposición del agua para dar oxígeno.

La sal utilizada para la oxidación anódica de la serie sulfato de amonio, sulfato de metal alcalino y/o de los hidrogenosulfatos correspondientes puede ser cualquier sulfato de metal alcalino o hidrogenosulfato correspondiente. Por ejemplo, es posible el uso de sulfato de sodio y/o de potasio y/o del hidrogenosulfato correspondiente.

Un “promotor” o “polarizador” en el sentido de la presente solicitud es cualquier agente aleatorio que conozca el experto en la técnica como aditivo en la realización de una electrólisis para aumentar la tensión de descomposición del agua para dar oxígeno o para mejorar el rendimiento de corriente. Un ejemplo de un promotor de este tipo usado en el estado de la técnica es tiocianato, tal como tiocianato de sodio o de amonio. En el procedimiento descrito no se emplea un promotor de este tipo. En otras palabras, el electrolito en el procedimiento descrito en el presente documento presenta una concentración de promotor de 0 g/l. Al prescindir de un promotor durante el procedimiento se suprimen, por ejemplo, los requisitos de purificación relativos a los gases de electrólisis típicos que se producen.

En el procedimiento descrito en el presente documento se utiliza un ánodo, que comprende una capa de diamante dispuesta sobre un soporte conductor y dopada con un elemento tri- o pentavalente. Una ventaja de esta característica radica en la muy alta resistencia al desgaste del recubrimiento de diamante. Ensayos a largo plazo dieron como resultado que tales electrodos alcanzan una vida útil mínima de más de 12 años.

El ánodo utilizado puede ser de cualquier forma.

A este respecto, puede usarse cualquier material de soporte de ánodo conocido por el experto en la técnica. Por ejemplo, el material de soporte puede seleccionarse del grupo que consiste en silicio, germanio, titanio, circonio, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos y/o aluminio o combinaciones de los elementos.

El cátodo utilizado en el procedimiento descrito en el presente documento está configurado preferiblemente por plomo, carbono, estaño, platino, níquel, aleaciones de estos elementos, circón y/o aceros inoxidables resistentes a los ácidos, tal como los conoce el experto en la técnica. Espacialmente, el cátodo puede estar diseñado de cualquier manera.

En la celda de electrólisis utilizada en el procedimiento descrito, el espacio de electrolito entre ánodo y cátodo no está dividido, es decir, entre ánodo y cátodo no hay ningún separador. El uso de una celda no dividida posibilita disoluciones de electrolito con concentraciones de sólidos muy altas, con lo que a su vez se reduce el coste energético durante la obtención de sal, esencialmente la cristalización y la evaporación de agua, de manera directamente proporcional al aumento del porcentaje de sólidos claramente, pero al menos hasta el 25% del de una celda dividida.

El procedimiento descrito se realiza en una celda tridimensional. A este respecto, la celda está configurada como celda tubular. El uso de una geometría tubular, es decir de una celda tubular, que consiste en un tubo interno como ánodo, preferiblemente de niobio recubierto con diamante, y un tubo externo como cátodo, preferiblemente de acero inoxidable resistente a los ácidos, representa, con al mismo tiempo costes de material bajos, una construcción ventajosa. El uso de un intersticio anular como espacio de electrolito común conduce a un flujo uniforme y con ello de baja pérdida de corriente, y con ello a un elevado aprovechamiento de las superficies de electrólisis disponibles, lo que a su vez significa un alto rendimiento de corriente. Los costes de fabricación de una celda de este tipo son bajos en comparación con una denominada celda plana.

Pueden agruparse varias celdas de electrólisis, preferiblemente en forma de paquete bitubular.

El electrolito utilizado presenta preferiblemente un valor de pH ácido, preferiblemente de ácido sulfúrico, o neutro.

El electrolito puede hacerse circular durante el procedimiento por la celda de electrólisis. De este modo se evita en la celda una temperatura de electrolito alta que acelera la descomposición de los persulfatos por consiguiente no deseada.

El procedimiento puede comprender una descarga de disolución de electrolito desde la circulación de electrolito. Esto puede tener lugar en particular para la obtención de peroxodisulfato generado. Por tanto, un aspecto adicional se refiere a la obtención de peroxodisulfatos generados mediante la cristalización y la separación de los cristales a partir de la disolución de electrolito formándose una lejía de electrolito, habiéndose descargado preferiblemente la disolución de electrolito previamente desde la circulación de electrolito. Una recirculación de la lejía madre de electrolito es posible en particular cuando han separado peroxodisulfatos generados previamente, aumentando el contenido de ácido, sulfato y/o hidrogenosulfato en la celda de electrólisis.

La oxidación anódica puede realizarse a una densidad de corriente anódica de 50-1500 mA/cm^2, en particular de aproximadamente 50-1200 mA/cm^2. Una densidad de corriente usada de manera especialmente preferible se encuentra en el intervalo de 60-975 mA/cm^2.

El electrolito utilizado presenta preferiblemente un contenido de sólidos totales de aproximadamente 0,5 a 650 g/l. El electrolito (de trabajo) contiene preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 g/l de persulfato, más preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 g/l de persulfato y lo más preferiblemente de 250-400 g/l de persulfato. Por consiguiente, el procedimiento posibilita en particular altas concentraciones de sólidos en la disolución de electrolito, sin la adición de un agente o promotor que aumenta el potencial y los requisitos que resultan de ello en cuanto a tratamiento de gases de escape y de aguas residuales con al mismo tiempo altos rendimientos de corriente en la producción de peroxodisulfato.

Además, la disolución de electrolito contiene preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,5 moles de ácido sulfúrico por litro (l) de disolución de electrolito, más preferiblemente 1-3 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito y lo más preferiblemente 2,2-2,8 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito.

Resumiendo, en el procedimiento descrito en el presente documento se usa de manera particularmente preferible un electrolito con la siguiente composición: por litro de electrolito de 150 a 500 g de persulfato y de 0,1 a 3,5 moles de ácido sulfúrico por mol de disolución de electrolito. El contenido de sólidos totales asciende preferiblemente a de 0,5 g/l a 650 g/l, más preferiblemente a 100-500 g/l y lo más preferiblemente a 250-400 g/l, fluctuando a este respecto la proporción de sulfato. La proporción de promotor es de 0 g/l.

La invención se refiere a una celda de electrólisis no dividida, construida a partir de componentes individuales, a un dispositivo de electrólisis construido a partir de varias celdas de electrólisis de este tipo, y a su uso para la oxidación de un electrolito, tal como se define en las reivindicaciones.

Por “electrólisis” se entiende una modificación química provocada por el paso de corriente a través de un electrolito, que se refleja en una conversión directa de energía eléctrica en energía química mediante el mecanismo de las reacciones de electrodo y la migración de iones. La conversión electroquímica más importante desde el punto de vista técnico es la electrólisis de solución salina, en la que se produce lejía de sosa y gas cloro. La producción de peróxidos inorgánicos también se realiza hoy en día a gran escala en celdas de electrólisis.

En los procesos a gran escala es particularmente deseable que las reacciones puedan realizarse a altas concentraciones de eductos y de manera correspondiente de productos. Altas concentraciones de producto garantizan un fácil procesamiento del producto final, ya que en el caso de productos de reacción que se encuentran en solución tiene que eliminarse el disolvente. Por consiguiente, en la electrólisis de electrolitos muy concentrados puede disminuirse también el coste energético del procesamiento posterior de los productos de electrólisis.

Sin embargo, las aplicaciones con proporciones de sólidos muy altas plantean elevados requisitos a los componentes de la celda de electrólisis debido a la acción abrasiva del electrolito. En particular el diafragma, que en las celdas de electrólisis divididas impide un mezclado de los productos de reacción del espacio de ánodo y de cátodo, no resiste de manera duradera los procesos de electrólisis a altas concentraciones. Por tanto, en el caso de altas proporciones de sólidos puede realizarse una electrólisis solo en celdas no divididas, en las que el espacio de ánodo y el espacio de cátodo no tienen que estar separados espacialmente mediante la utilización de una membrana adecuada. Tales celdas no divididas se utilizan en particular cuando ni los eductos ni los productos, que se producen en el ánodo o el cátodo, se modifican de manera perturbadora por el en cada caso otro proceso de electrodo ni reaccionan entre sí.

Por lo demás, también los materiales de ánodo y de cátodo tienen que cumplir los requisitos mecánicos a altas concentraciones de sólidos y, por tanto, ser extremadamente resistentes al desgaste.

Para diseñar la electrólisis de la manera más económica posible, las celdas de electrólisis tienen que estar diseñadas de tal manera que la electrólisis pueda realizarse con densidades de corriente lo más altas posible. Esto solo es posible si el ánodo y el cátodo presentan una buena conductividad eléctrica y son químicamente inertes con respecto al electrolito. Habitualmente, como material de ánodo se usa grafito o platino. Sin embargo, estos materiales tienen la desventaja de que a altas concentraciones de sólidos no presentan una resistencia a la abrasión suficiente.

La producción de electrodos extremadamente estables e inertes desde el punto de vista mecánico se da a conocer en el documento DE 199 11 746. A este respecto, los electrodos se recubren con una capa de diamante eléctricamente

conductora, aplicándose la capa de diamante mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor (CVD).

El objetivo de la presente invención es proporcionar una celda de electrólisis que posibilite un proceso de electrólisis continuo y optimizado a altas concentraciones de sólidos (hasta aproximadamente 650 g/l) y a altos intervalos de densidad de corriente (hasta aproximadamente 1500 mA/cm^2). La celda de electrólisis debe adaptarse a las reacciones electroquímicas que deben realizarse y los componentes individuales deben poder cambiarse fácilmente, sin que se destruya el verdadero cuerpo de celda.

Sorprendentemente, el objeto pudo alcanzarse mediante una celda de electrólisis que comprende los siguientes componentes:

(a) al menos un cátodo tubular

(b) al menos un ánodo en forma de varilla o tubular, que comprende un soporte conductor recubierto con una capa de diamante conductora;

(c) al menos un tubo de entrada;

(d) al menos un tubo de salida, y

al menos dos dispositivos de distribución, presentando los dispositivos de distribución al menos un punto de conexión para al menos un tubo de entrada o de salida y un punto de conexión para el ánodo, y estando configurado el primer dispositivo de distribución para distribuir electrolito desde el tubo de entrada a un espacio de electrolito y estando configurado el segundo dispositivo de distribución para recoger el electrolito convertido y evacuarlo a través del tubo de salida, y estando formado el espacio de electrolito como intersticio anular entre el ánodo interno y el cátodo externo.

- -En la celda de electrólisis, el ánodo y el cátodo están dispuestos de manera concéntrica entre sí, de modo que el espacio de electrolito se forma como intersticio anular entre el ánodo interno y el cátodo externo. - -Por tanto, el diámetro del cátodo es mayor que el del ánodo.

En una forma de realización preferida, el espacio de electrolito no contiene ninguna membrana ni ningún diafragma. En este caso se trata de una celda de electrólisis con un espacio de electrolito común, es decir, la celda de electrólisis no está dividida.

Preferiblemente la distancia entre la superficie externa del ánodo y la superficie interna del cátodo se encuentra entre 1-20 mm, más preferiblemente entre 1-15 mm, aún más preferiblemente entre 2-10 mm y lo más preferiblemente entre 2-6 mm.

El diámetro interno del cátodo asciende preferiblemente a entre 10-400 mm, más preferiblemente a entre 20-300 mm, aún más preferiblemente a entre 25-250 mm.

En una forma de realización preferida, el ánodo y el cátodo tienen en cada caso una longitud independiente entre sí de entre 20-120 cm, más preferiblemente de entre 25-75 cm.

La longitud del espacio de electrolito asciende preferiblemente a al menos 20 cm, más preferiblemente a al menos 25 cm y como máximo preferiblemente a 120 cm, más preferiblemente a 75 cm.

El cátodo utilizado según la invención es preferiblemente de plomo, carbono, estaño, platino, níquel, aleaciones de estos elementos, circón y/o aleaciones de hierro, en particular de acero inoxidable, en particular acero inoxidable resistente a los ácidos. En una forma de realización preferida, el cátodo es de acero inoxidable resistente a los ácidos.

El material de base del ánodo en forma de varilla o tubular, preferiblemente tubular, es preferiblemente silicio, germanio, titanio, circón, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos, y/o aluminio, o combinaciones de los elementos.

El material de soporte de ánodo puede ser idéntico al material de base de ánodo o ser diferente. En una forma de realización preferida, el material de base de ánodo actúa como soporte conductor. Como soporte conductor puede usarse cualquier material conductor aleatorio conocido por el experto en la técnica. Materiales de soporte especialmente preferidos son silicio, germanio, titanio, circón, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos, y/o aluminio, o combinaciones de los elementos. Como soporte conductor se prefiere especialmente silicio, titanio, niobio, tántalo, tungsteno o carburos de estos elementos, más preferiblemente niobio o titanio, aún más preferiblemente niobio.

Sobre este material de soporte se aplica una capa de diamante conductora. La capa de diamante puede estar dopada con al menos un elemento del grupo principal o secundario trivalente o al menos uno pentavalente. Por consiguiente,

la capa de diamante dopada es un conductor n o conductor p. A este respecto se prefiere que se utilice una capa de diamante dopada con boro y/o dopada con fósforo. La cantidad de dopado se ajusta de tal manera que se consiga la conductividad deseada, por regla general exactamente la suficiente. Por ejemplo, en el caso de un dopado con boro, la estructura cristalina puede contener hasta 10000 ppm, preferiblemente de 10 ppm a 2000 ppm, de boro y/o fósforo.

La capa de diamante puede estar aplicada por toda la superficie o por secciones, preferiblemente por toda la superficie externa del ánodo en forma de varilla o tubular. Preferiblemente, la capa de diamante conductora está libre de poros.

El experto en la técnica conoce procedimientos para la aplicación de la capa de diamante. La producción de los electrodos de diamante puede tener lugar, en particular, en dos procedimientos de CVD (*Chemical Vapor Deposition*, por sus siglas en inglés) especiales. Se trata del procedimiento de CVD por plasma de microondas y el de CVD de alambre caliente. En ambos casos se produce la fase gaseosa, que se activa mediante la irradiación con microondas o térmicamente mediante cables calientes para dar plasma, a partir de metano, hidrógeno y, dado el caso, aditivos adicionales, en particular un compuesto gaseoso del agente de dopado.

Mediante el uso del compuesto de boro, tal como trimetilboro, puede proporcionarse un semiconductor p. Utilizando un compuesto de fósforo gaseoso como agente de dopado se obtiene un semiconductor n. Mediante la deposición de la capa de diamante dopada sobre silicio cristalino se obtiene una capa especialmente densa y libre de poros. A este respecto, la capa de diamante se aplica preferiblemente en un grosor de película de aproximadamente 0,5-5 μm, preferiblemente de aproximadamente 0,8-2,0 μm y de manera particularmente preferible de aproximadamente 1,0 μm sobre el soporte conductor usado según la invención. En otra forma de realización, la capa de diamante está aplicada preferiblemente en un grosor de película de 0,5-35 μm, preferiblemente de 5-25 μm, lo más preferiblemente de 10-20 μm, sobre el soporte conductor usado según la invención.

Alternativamente a la deposición de la capa de diamante sobre un material cristalino, la deposición también puede tener lugar sobre un metal autopasivante, tal como, por ejemplo, titanio, tántalo, tungsteno o niobio. Para la producción de una capa de diamante dopada con boro especialmente adecuada sobre un monocristal de silicio se remite a P.A. Michaud (Electrochemical and Solid State Letters, 3(2) 77-79 (2000)).

En el contexto de la presente invención se prefiere especialmente el uso de un ánodo que comprende un soporte de niobio o de titanio con una capa de diamante dopada con boro, en particular con una capa de diamante dopada con hasta 10000 ppm de boro.

Los electrodos recubiertos con diamante se caracterizan por una resistencia mecánica y una resistencia a la abrasión muy altas.

Preferiblemente están conectados el ánodo y/o el cátodo, más preferiblemente el ánodo y el cátodo, aún más preferiblemente el ánodo a través del dispositivo de distribución a la fuente de corriente. Para el caso en el que el ánodo y el cátodo estén conectados a través del dispositivo de distribución a la fuente de alimentación, tiene que garantizarse que el dispositivo de distribución esté aislado eléctricamente de manera correspondiente. En cualquier caso, debe prestarse atención a un buen contacto eléctrico entre ánodo y/o cátodo y dispositivo de distribución.

El dispositivo de distribución se encarga además de una alimentación homogénea del electrolito desde el tubo de entrada al espacio de electrolito. Después de que el electrolito haya pasado por el espacio de electrolito, se acumula el electrolito convertido (producto de electrólisis) de manera eficaz con ayuda de al menos un dispositivo de distribución que se encuentra aguas arriba y se evacúa a través de un tubo de salida.

Los dispositivos de distribución según la invención están compuestos independientemente entre sí preferiblemente por silicio, germanio, titanio, circón, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos y/o aluminio o combinaciones de los elementos, de manera especialmente preferible por titanio.

Los dispositivos de distribución presentan al menos un punto de conexión para al menos un tubo de salida o de entrada y un punto de conexión para el ánodo. El punto de conexión para el ánodo forma un cilindro hueco dado el caso cerrado, que termina a nivel con el tubo o la varilla de ánodo. En el caso de ánodos tubulares, el cilindro hueco en los dispositivos de distribución puede terminar de manera hermética el tubo del ánodo, de modo que nada de electrolito pueda llegar al interior del ánodo. Alternativamente, el punto de conexión del dispositivo de distribución al ánodo puede presentar una perforación de descarga al tubo del ánodo. De esta manera se evita que a presiones demasiado altas en el elemento de distribución pueda fluir electrolito al tubo de ánodo.

El cilindro hueco dado el caso cerrado del dispositivo de distribución puede colocarse sobre al material de soporte del ánodo o también directamente al soporte recubierto con diamante. Es decir, en el último caso, el soporte y el dispositivo de distribución se separan uno de otro mediante la capa de diamante conductora. En una forma de realización especialmente preferida, el dispositivo de distribución está unido de manera irreversible con el ánodo, de manera especialmente preferible, soldado. Esto es particularmente ventajoso cuando se trabaja a altas intensidades de corriente. Por ejemplo, el ánodo y el dispositivo de distribución pueden soldarse mediante soldadura por difusión, soldadura por haz de electrones o soldadura láser.

Por el perímetro del cilindro hueco del dispositivo de distribución están distribuidas perforaciones radiales. Preferiblemente, el dispositivo de distribución presenta 3, más preferiblemente 4 y aún más preferiblemente 5 perforaciones radiales. Mediante las perforaciones radiales en el dispositivo de distribución puede distribuirse el electrolito en el espacio de electrolito de manera homogénea y favorable para el flujo y tras pasar por el espacio de electrolito puede evacuarse el producto de electrólisis de manera eficaz.

El electrolito se suministra a través del tubo de entrada a la celda de electrólisis y al dispositivo de distribución. El producto de electrólisis se descarga a través del tubo de salida de la celda de electrólisis, después de haberse acumulado el producto de electrólisis en el dispositivo de distribución. En una forma de realización preferida, el dispositivo de distribución está configurado de tal manera que también termina de manera hermética el cátodo tubular, de modo que no pueda salir nada de electrolito o producto de electrólisis del cátodo.

El dispositivo de distribución cumple, independientemente entre sí, varios objetivos:

• sellar el ánodo tubular, de modo que no pueda entrar nada de electrolito en el espacio interno de ánodo o regular la presión mediante una perforación de descarga en el espacio de ánodo y/o

• establecer el contacto eléctrico del ánodo y/o cátodo con la fuente de corriente y/o

• distribuir de manera favorable para el flujo y homogénea el electrolito al espacio de electrolito (distribución hidráulica óptima por toda la zona de intercambio) y/o

• evacuar de manera eficaz el producto de electrólisis del espacio de electrolito y/o

• sellar el cátodo tubular y/o

• reducir las pérdidas de corriente.

Los componentes ánodo, cátodo, dispositivo de distribución, tubo de entrada y de salida pueden ensamblarse para dar una celda de electrólisis mediante dispositivos de montaje correspondientes, conocidos por el experto en la técnica.

Debido al modo constructivo modular a partir de ánodo, cátodo, dispositivo de distribución, tubo de entrada y de salida, los componentes individuales pueden estar configurados en diferentes materiales y en caso de daño, cambiarse o sustituirse individualmente. Por consiguiente, se consigue unir entre sí de manera sencilla el ánodo de diamante según la invención y los otros componentes, que se producen a partir de materiales más baratos, para dar una celda de electrólisis con un modo constructivo muy compacto.

La celda de electrólisis tubular se caracteriza además por una alta resistencia con al mismo tiempo una utilización de material reducida. Las piezas, que se desgastan con el tiempo por ejemplo debido a los electrolitos con acción abrasiva, pueden cambiarse individualmente, de modo que también en este sentido se garantiza una utilización de material económica. En la celda de electrólisis tubular se alimenta el espacio de electrolito de manera favorable para el flujo, con lo que se evitan pérdidas de corriente y se aprovecha de manera óptima la superficie para el intercambio de sustancias electroquímico. Un proceso de electrólisis continuo y homogéneo a altas concentraciones de sólidos e intervalos de densidad de corriente es posible debido a los materiales de electrodo y la disposición de electrodos.

Un aspecto adicional de la presente invención es un dispositivo de electrólisis, que comprende al menos dos celdas de electrólisis según la invención, atravesando el electrolito las celdas de electrólisis sucesivamente y haciéndose funcionar las celdas de electrólisis en paralelo electroquímicamente. Por consiguiente, los rendimientos de la instalación pueden realizarse de manera flexible y sin límites.

La celda de electrólisis según la invención o el dispositivo de electrólisis según la invención es adecuado en particular para la oxidación de un electrolito. Tal como se ha expuesto anteriormente, la celda de electrólisis no dividida es adecuada en particular para la oxidación de un electrolito, cuando ni el electrolito ni el producto de electrólisis, que se producen o se convierten en el ánodo o el cátodo, se modifican de manera perturbadora mediante el en cada caso otro proceso de electrodo o reaccionan entre sí.

Las celdas de electrólisis según la invención pueden hacerse funcionar con una densidad de corriente de entre 50-1500 mA/cm^2, preferiblemente 50-1200 mA/cm^2, más preferiblemente 60-975 mA/cm^2 y por consiguiente posibilitan procesos a gran escala y económicos.

Las celdas de electrólisis/los dispositivos de electrólisis según la invención pueden utilizarse además a contenidos de sólidos muy altos de entre 0,5-650 g/l, preferiblemente de 100-500 g/l, más preferiblemente de 150-450 g/l y aún más preferiblemente de 250-400 g/l.

Las celdas/los dispositivos de electrólisis según la invención son adecuados en particular para la oxidación anódica

de sulfato para dar peroxodisulfato.

Las celdas de electrólisis/los dispositivos electrólisis según la invención han dado en particular buen resultado para la producción de peroxodisulfatos, por ejemplo, en un procedimiento descrito en el presente documento.

En la celda de electrólisis utilizada según la invención, el espacio de electrolito entre el ánodo y el cátodo no está dividido, es decir, entre ánodo y cátodo no hay ningún separador. El uso de una celda no dividida posibilita disoluciones de electrolito con concentraciones de sólidos muy altas, con lo que a su vez se reduce el coste energético durante la obtención de sal, esencialmente la cristalización y la evaporación de agua, de manera directamente proporcional al aumento del porcentaje de sólidos claramente, pero al menos hasta el 25% del de una celda dividida. Según la invención, el uso de un promotor tampoco es necesario.

El electrolito utilizado presenta preferiblemente un valor de pH ácido, preferiblemente de ácido sulfúrico, o neutro. El electrolito puede hacerse circular durante el procedimiento por la celda de electrólisis. De este modo se evita en la celda una temperatura de electrolito alta que acelera la descomposición de los persulfatos y, por consiguiente, no deseada.

Una descarga de disolución de electrolito desde la circulación de electrolito tiene lugar para la obtención del peroxodisulfato generado. El peroxodisulfato producido puede obtenerse mediante cristalización y separación de los cristales a partir de la disolución de electrolito formando una lejía de electrolito.

El electrolito utilizado presenta preferiblemente al principio de la electrólisis un contenido de sólidos total de aproximadamente 0,5 a 650 g/l. El electrolito contiene al comienzo de la conversión preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 g/l de sulfato, más preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 g/l de sulfato y lo más preferiblemente 250-400 g/l de sulfato. Por consiguiente, el uso de la celda/el dispositivo de electrólisis según la invención posibilita altas concentraciones de sólidos en la disolución de electrolito, sin la adición de un agente o promotor que aumenta el potencial y los requisitos que resultan de ello para el tratamiento de gases de escape y aguas residuales con al mismo tiempo altos rendimientos de corriente en la producción de peroxodisulfato.

Además, la disolución de electrolito contiene preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,5 moles de ácido sulfúrico por litro (l) de disolución de electrolito, más preferiblemente 1-3 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito y lo más preferiblemente 2,2-2,8 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito.

Resumiendo, de manera particularmente preferible se usa un electrolito con la siguiente composición: por litro de electrolito de partida de 150 a 500 g de sulfato y de 0,1 a 3,5 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito. El contenido de sólidos total asciende preferiblemente a de 0,5 g/l a 650 g/l, más preferiblemente a 100-500 g/l y lo más preferiblemente a 250-400 g/l. La proporción de promotor es de 0 g/l.

Figuras

Figura 1: rendimientos de corriente en comparación con diferentes tipos de celdas con y sin rodanida (promotor).

Figura 2a: corriente/tensión en electrodos de Pt/HIP y de diamante.

Figura 2b: corriente/rendimiento en electrodos de Pt/HIP y de diamante.

Figura 3: celda de electrólisis según la invención — vista en planta

Figura 4: sección transversal de una celda de electrólisis según la invención

Figura 5: componentes individuales de la celda de electrólisis según la invención

Figura 6: dispositivo de distribución

La figura 3 muestra una posible forma de realización de una celda de electrólisis según la presente invención.

Una sección transversal de este modelo se representa esquemáticamente en la figura 4. A través del tubo de entrada (1), el electrolito llega al dispositivo de distribución (2a) y se suministra desde allí de manera favorable para el flujo al espacio de electrolito (3). El espacio de electrolito (3) está formado por el intersticio anular entre la superficie externa del ánodo (4) y la superficie interna del cátodo (5). El producto de electrólisis se acumula mediante el dispositivo de distribución (2b) y se transfiere al tubo de salida (6). Juntas de sellado (7) cierran el espacio de electrolito entre el tubo de entrada o de salida y la superficie interna del cátodo.

En una forma de realización preferida, el dispositivo de distribución (2) puede estar realizado de tal manera que el dispositivo de distribución asuma al mismo tiempo el sellado del espacio de electrolito.

La figura 5 muestra los componentes individuales de la celda de electrólisis según la invención. La numeración es análoga a la de la figura 4. Componentes adicionales para sellar la celda de electrólisis y para el montaje se muestran en la figura 5, pero sin número. Estos componentes los conoce el experto en la técnica y pueden cambiarse de manera arbitraria.

La figura 6 es una representación ampliada del dispositivo de distribución (2). El dispositivo de distribución presenta un punto de conexión (21) para un tubo de salida o de entrada y un punto de conexión (22) para el ánodo (4). El punto de conexión para el ánodo forma un cilindro hueco, que termina a nivel con el tubo o la varilla de ánodo (4).

Por el perímetro del cilindro hueco del dispositivo de distribución están distribuidas perforaciones radiales (23). A través de las perforaciones radiales (23) en el dispositivo de distribución, el electrolito puede alimentarse de manera homogénea al espacio de electrolito y evacuarse de manera eficaz tras pasar por el espacio de electrolito. Preferiblemente, el dispositivo de distribución presenta 3, más preferiblemente 4 y aún más preferiblemente 5 perforaciones radiales.

Ejemplo

La producción de los diferentes peroxodisulfatos tiene lugar según los siguientes mecanismos:

Peroxodisulfato de sodio:

Reacción del ánodo:

$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$

Reacción del cátodo

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$

Cristalización:

$2Na^+ + S_2O_8^{2-}\ Na_2S_2O_8\downarrow$

Total

$Na_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2S_2O_8 + H_2\uparrow$

Peroxodisulfato de amonio:

Reacción del ánodo:

$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$

Reacción del cátodo

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$

Cristalización:

$2NH_4+ + S_2O_8^{2-}\ (NH_4)2S_2O_8\downarrow$

Total

$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2S_2O_8 + H_2\uparrow$

Peroxodisulfato de potasio:

Reacción del ánodo:

$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$

Reacción del cátodo

$2H+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$

Cristalización:

$2K^+ + S_2O_8^{2-} \rightarrow K_2S_2O_8\downarrow$

Total

$K_2SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2S_2O_8 + H_2\uparrow$

A continuación, se describe a modo de ejemplo la producción según la invención de peroxodisulfato de sodio.

Para ello se usó por un lado una celda bidimensional y por otro lado una tridimensional, compuestas por un ánodo de niobio recubierto con diamante dopado con boro (ánodo de diamante según la invención).

Composición inicial del electrolito:

Temperatura: 25°C

Contenido de ácido sulfúrico: 300 g/l

Contenido de sulfato de sodio: 240 g/l

Contenido de persulfato de sodio: 0 g/l

Superficie de ánodo activa en los tipos de celdas usadas:

- celda tubular con ánodo de platino-titanio: 1280 cm^2
- celda tubular con ánodo de niobio-diamante: 1280 cm^2
- celda plana con ánodo de niobio-diamante: 1250 cm^2

Material de cátodo: acero inoxidable resistente a los ácidos: 1,4539

Límite de solubilidad (persulfato de sodio) del sistema aproximadamente 65 - 80 g/l.

Densidades de corriente:

El electrolito se concentró de manera correspondiente mediante guiado circular (véanse las figuras 1 y 2).

Resultados:

A partir de la evolución del rendimiento de corriente en función del contenido de persulfato de sodio modificado (figura 1) puede reconocerse claramente que el ánodo de diamante usado consigue por todo el intervalo de trabajo razonable para esta celda de aproximadamente 100 g/l a aproximadamente 350 g/l, también sin adición de un promotor, rendimientos de corriente claramente más altos que los que se conocen de ánodos de titanio recubiertos con platino convencionales con promotor añadido.

A partir de la evolución del rendimiento de corriente en función de la densidad de corriente en la producción de peroxodisulfato de sodio usando un ánodo de platino (ejemplos comparativos) con la adición de un promotor correspondiente y en un ánodo de diamante dopado con boro que debe usarse según la invención, en cada caso incorporado en un celda de electrólisis no dividida (figura 2a + 2b), se deduce que a una densidad de corriente de 100 - 1500 mA/cm^2 puede obtenerse un rendimiento de corriente de más del 75%.

En cambio, los ensayos también mostraron que los ánodos de titanio recubiertos con lámina de Pt convencionales, a pesar de la adición de una disolución de rodanida de sodio como promotor, en este intervalo de trabajo, solo alcanzaron rendimientos de corriente del 60 - 65% en el mejor de los casos. Por el contrario, sin la adición de un promotor solo se alcanzan rendimientos de corriente de aproximadamente el 35%, lo que confirma la presente invención.

Resumiendo, puede confirmarse que el rendimiento de corriente de un ánodo de niobio recubierto con diamante, también sin la adición de un agente que aumenta el potencial, es aproximadamente un 10% mayor que con una celda con un ánodo de platino-titanio convencional y la adición de un agente que aumenta el potencial y alrededor de un 40% mayor que en el caso de una celda con ánodo de platino-titanio convencional sin la adición de un agente que aumenta el potencial.

La caída de tensión en un ánodo recubierto con diamante es aproximadamente 0,9 voltios más alta que en el caso de una celda comparable con un ánodo de platino-titanio. Además, se mostró que el rendimiento de corriente en el caso

de un electrodo de diamante que debe usarse según la invención sin la adición de un promotor con un contenido total creciente de peroxodisulfato de sodio en el electrolito solo disminuye lentamente - en las condiciones de ensayo, por ejemplo, con un rendimiento de corriente igual o superior al 65% pueden obtenerse disoluciones de electrolito con un contenido de peroxodisulfato de sodio de aproximadamente 400 - 650 g/l.

En cambio, usando un ánodo de platino convencional y con el uso conjunto de un promotor en el electrolito pueden obtenerse solo concentraciones de peroxodisulfato igual de altas de aproximadamente 300 g/l, concretamente con un rendimiento de corriente de aproximadamente el 50%.

Estudios puntuales en un sistema similar con iones potasio de sulfato de potasio ofrecieron resultados similarmente buenos.

Resulta sorprendente para el experto en la técnica que el procedimiento según la invención pueda realizarse en el caso de altas conversiones con densidades de corriente que pueden manejarse técnicamente bien sin la separación espacial de anolito y catolito y sin la utilización de un promotor con al mismo tiempo un alto rendimiento de corriente con al mismo tiempo altas concentraciones de persulfato y de sólidos en celdas de electrólisis no divididas sin la adición de un promotor.

En el curso de los estudios con respecto a esta invención se estableció que la producción de peroxodisulfatos de amonio, pero esencialmente de metal alcalino con alto rendimiento de corriente también es posible por tanto en una celda no dividida, usando como ánodo un electrodo de capa delgada de diamante dopado con un elemento tri- o pentavalente. Sorprendentemente, la celda también puede utilizarse de manera razonablemente rentable con un contenido de sólidos, esencialmente contenido de peroxodisulfato, muy alto y al mismo tiempo prescindirse completamente de la utilización de un promotor y la electrólisis puede realizarse a una alta densidad de corriente, de lo que resultan ventajas adicionales, en particular en cuanto a los costes de instalación y de adquisición.

Sumario:

El uso de una celda no dividida posibilita disoluciones de electrolito con concentraciones de sólidos muy altas, con lo que a su vez se reduce el coste energético en la obtención de sal, esencialmente la cristalización y la evaporación del agua, de manera directamente proporcional al aumento del porcentaje de sólidos, pero al menos hasta el 25% del de una celda dividida.

A pesar de eliminar la utilización de un promotor y con ello eliminar medidas de purificación del gas de electrólisis necesarias, pueden obtenerse conversiones mayores y concentraciones de persulfato mayores en el electrolito expulsado.

La densidad de corriente de trabajo puede reducirse claramente con respecto a los ánodos de platino con la misma cantidad de producción, con lo que se producen menos pérdidas óhmicas en el sistema y con ello se reduce el esfuerzo de enfriamiento y se aumenta el grado de libertad en el diseño de las celdas de electrólisis y de los cátodos.

Al mismo tiempo, con una densidad de corriente creciente puede aumentarse el rendimiento de corriente y con ello la cantidad de producción.

Debido a la excelente resistencia a la abrasión del ánodo recubierto con diamante, en comparación con un ánodo de Pt constituido constructivamente de manera similar pueden usarse velocidades de flujo mucho mayores.

REIVINDICACIONES

1. Celda de electrólisis, que comprende los componentes:

(a) al menos un cátodo tubular;

(b) al menos un ánodo en forma de varilla o tubular, que comprende un soporte conductor recubierto con una capa de diamante conductora;

(c) al menos un tubo de entrada;

(d) al menos un tubo de salida, y

(e) al menos dos dispositivos de distribución, presentando los dispositivos de distribución al menos un punto de conexión para al menos un tubo de entrada o de salida y un punto de conexión para el ánodo y estando configurado el primer dispositivo de distribución para distribuir electrolito desde el tubo de entrada a un espacio de electrolito y estando configurado el segundo dispositivo de distribución para recoger electrolito convertido y evacuarlo a través del tubo de salida;

y estando formado el espacio de electrolito como intersticio anular entre el ánodo interno y el cátodo externo.

2. Celda de electrólisis según la reivindicación 1, presentando la celda de electrólisis un espacio de electrolito común sin diafragma.

3. Celda de electrólisis según la reivindicación 1 o 2, siendo la distancia entre la superficie externa de ánodo y la superficie interna de cátodo de entre 1 y 20 mm.

4. Celda de electrólisis según una de las reivindicaciones 1-3, siendo el diámetro interno del cátodo de entre 10 y 400 mm.

5. Celda de electrólisis según una de las reivindicaciones 1-4, presentando el ánodo y el cátodo en cada caso independientemente entre sí una longitud de entre 20 y 120 cm.

6. Celda de electrólisis según una de las reivindicaciones 1-5, seleccionándose el soporte del grupo que consiste en silicio, germanio, titanio, circón, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos, y/o aluminio, o combinaciones de los elementos.

7. Celda de electrólisis según una de las reivindicaciones 1-6, estando dopada la capa de diamante con al menos un elemento del grupo principal o secundario trivalente o al menos uno pentavalente, en particular boro y/o fósforo.

8. Celda de electrólisis según una de las reivindicaciones 1-7, estando realizado el cátodo de plomo, carbono, estaño, platino, níquel, aleaciones de estos elementos, circón y/o aleaciones de hierro, en particular de acero inoxidable resistente a los ácidos.

9. Celda de electrólisis según una de las reivindicaciones 1-8, pudiendo cambiarse individualmente los componentes de la celda de electrólisis.

10. Dispositivo de electrólisis, que comprende al menos dos celdas de electrólisis según una de las reivindicaciones 1-9, atravesando sucesivamente el electrolito las celdas de electrólisis y estando conectadas las celdas de electrólisis electroquímicamente en paralelo.

11. Uso de la celda de electrólisis según una de las reivindicaciones 1-9 o del dispositivo de electrólisis según la reivindicación 10 para la oxidación de un electrolito.

12. Uso según la reivindicación 11, ascendiendo la densidad de corriente a entre 50 y 1500 mA/cm^2.

13. Uso según una de las reivindicaciones 11 o 12 para la producción de peroxodisulfato.

Figura 1

Densidades de corriente:

El electrolito se concentró de manera correspondiente mediante guiado circular.

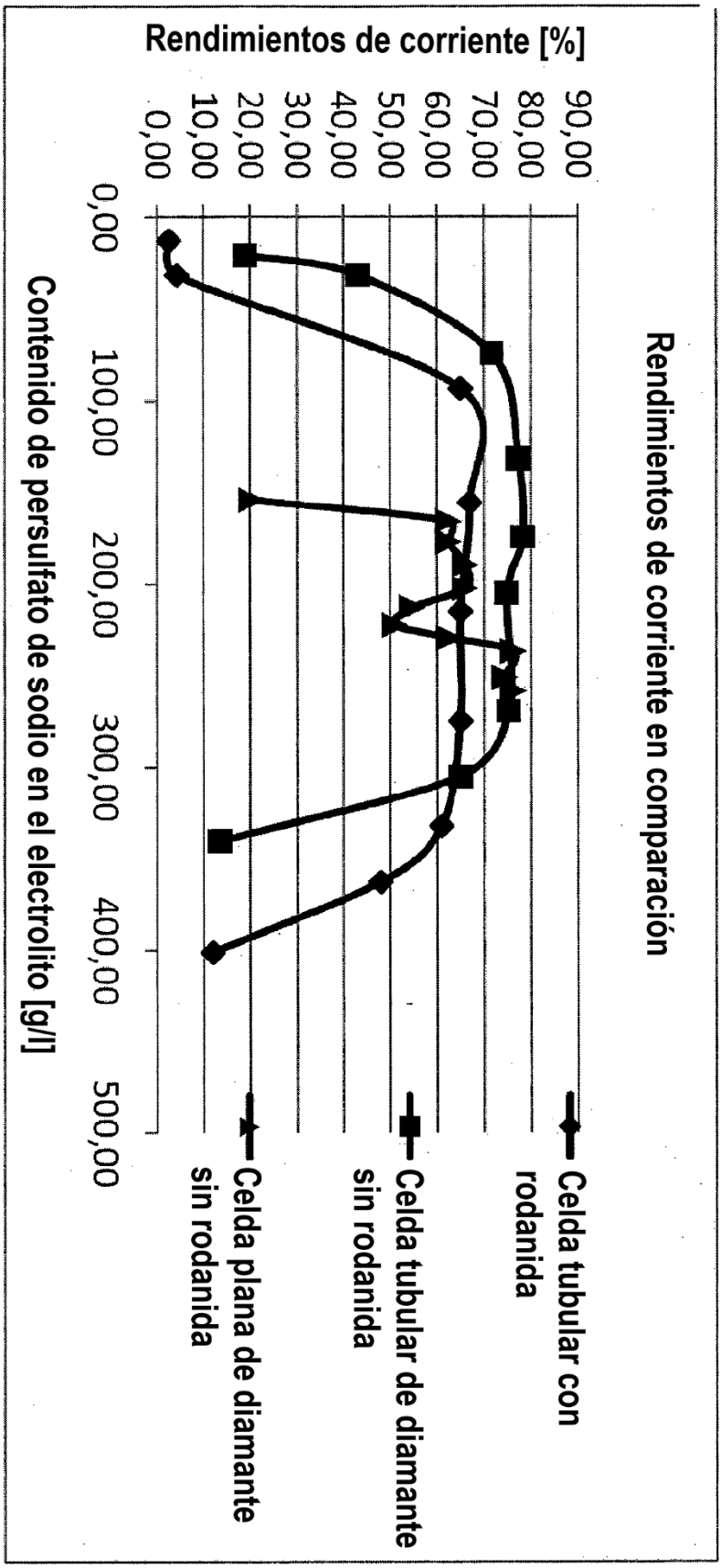


Figura 2a

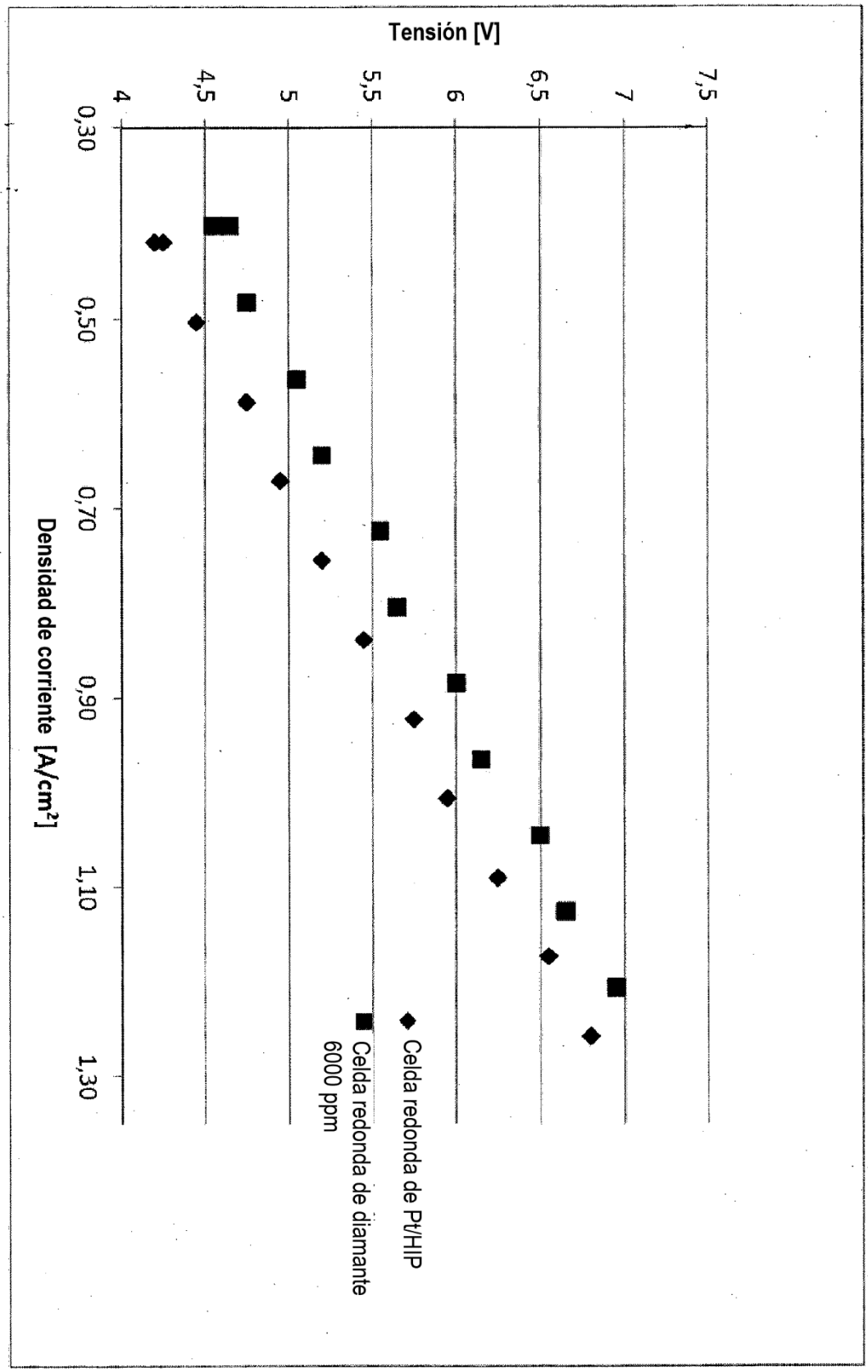
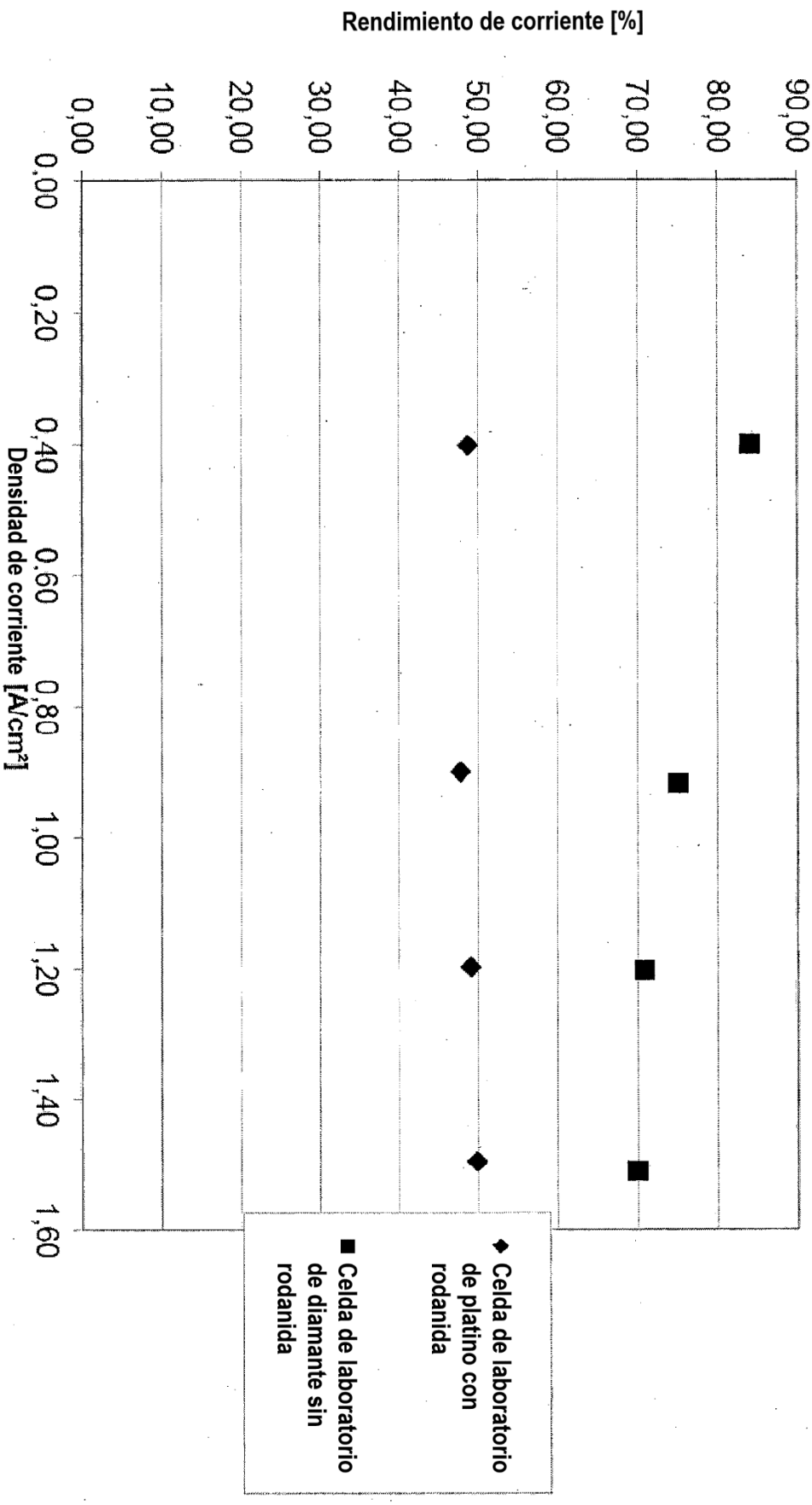

Corriente/tensión
Pt/HIP y diamante
Tensión [V]
7,5
7
6,5
6
5,5
5
4,5
4
0,30
0,50
0,70
0,90
1,10
1,30
Densidad de corriente [A/cm²]
Celda redonda de Pt/HIP
Celda redonda de diamante
6000 ppm

Figura 2b


Rendimiento de corriente [%]
90,00
80,00
70,00
60,00
50,00
40,00
30,00
20,00
10,00
0,00
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
1,20
1,40
1,60
Densidad de corriente [A/cm²]
Celda de laboratorio de platino con rodanida
Celda de laboratorio de diamante sin rodanida

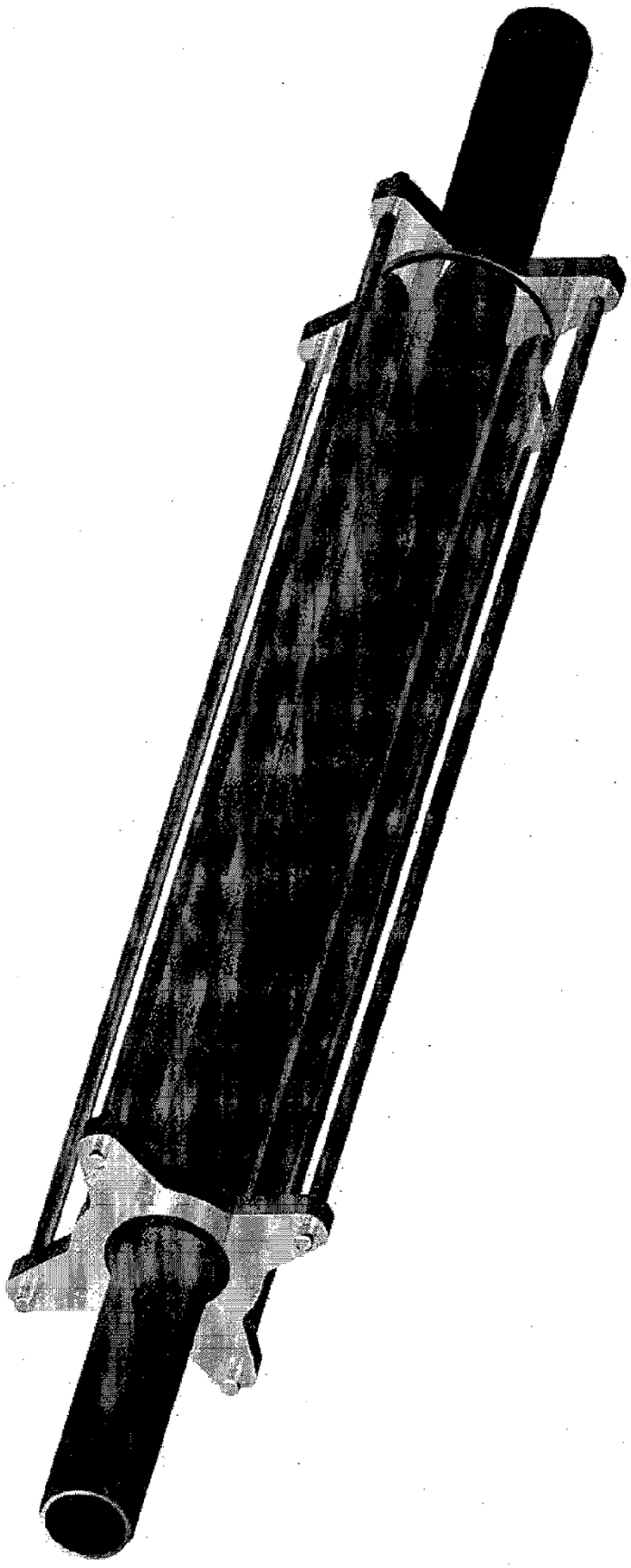


Figura 3

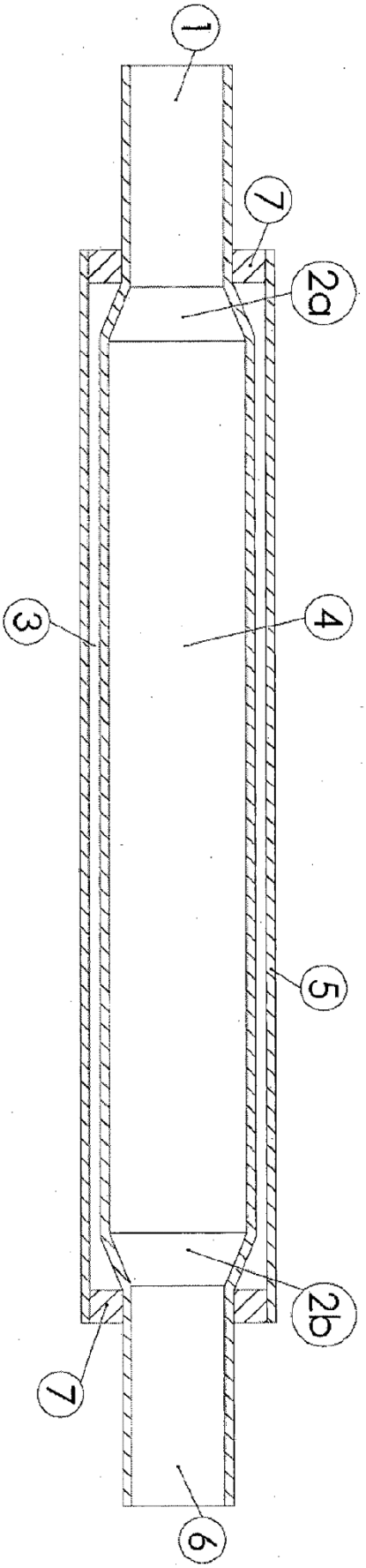


Figura 4

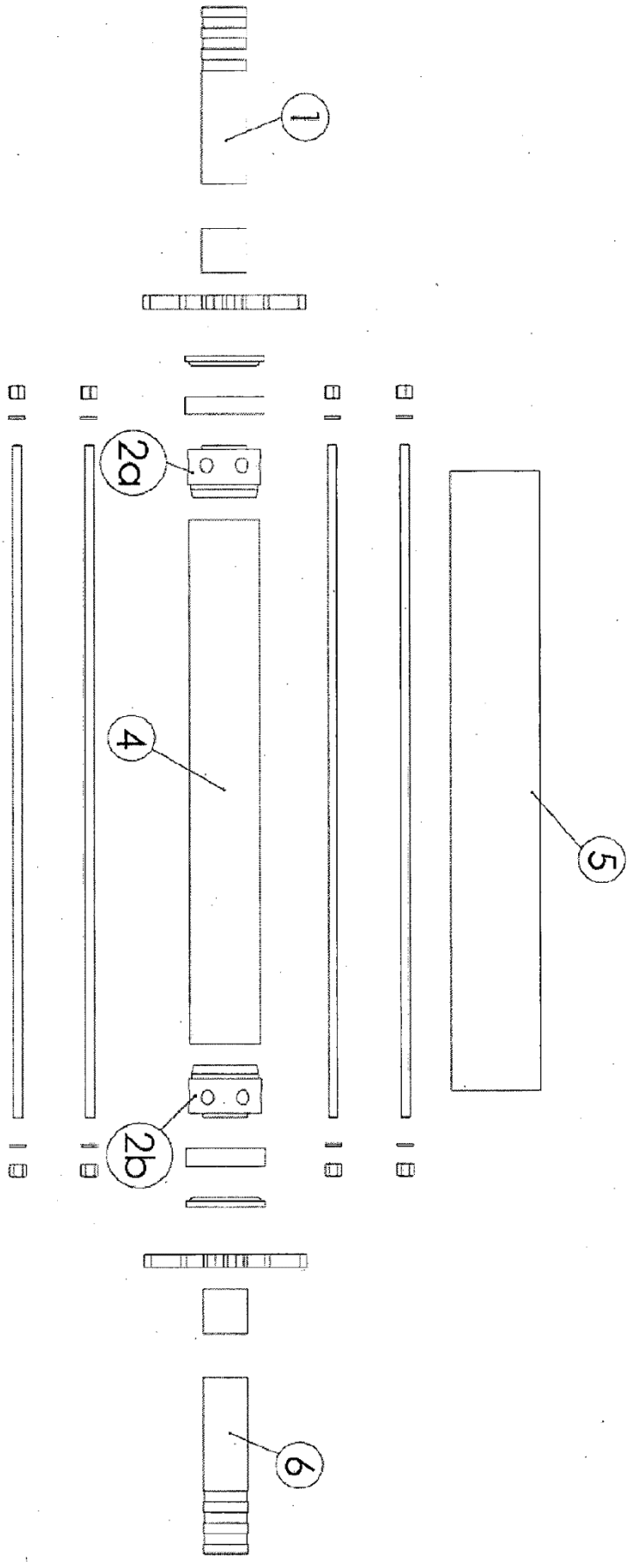


Figura 5

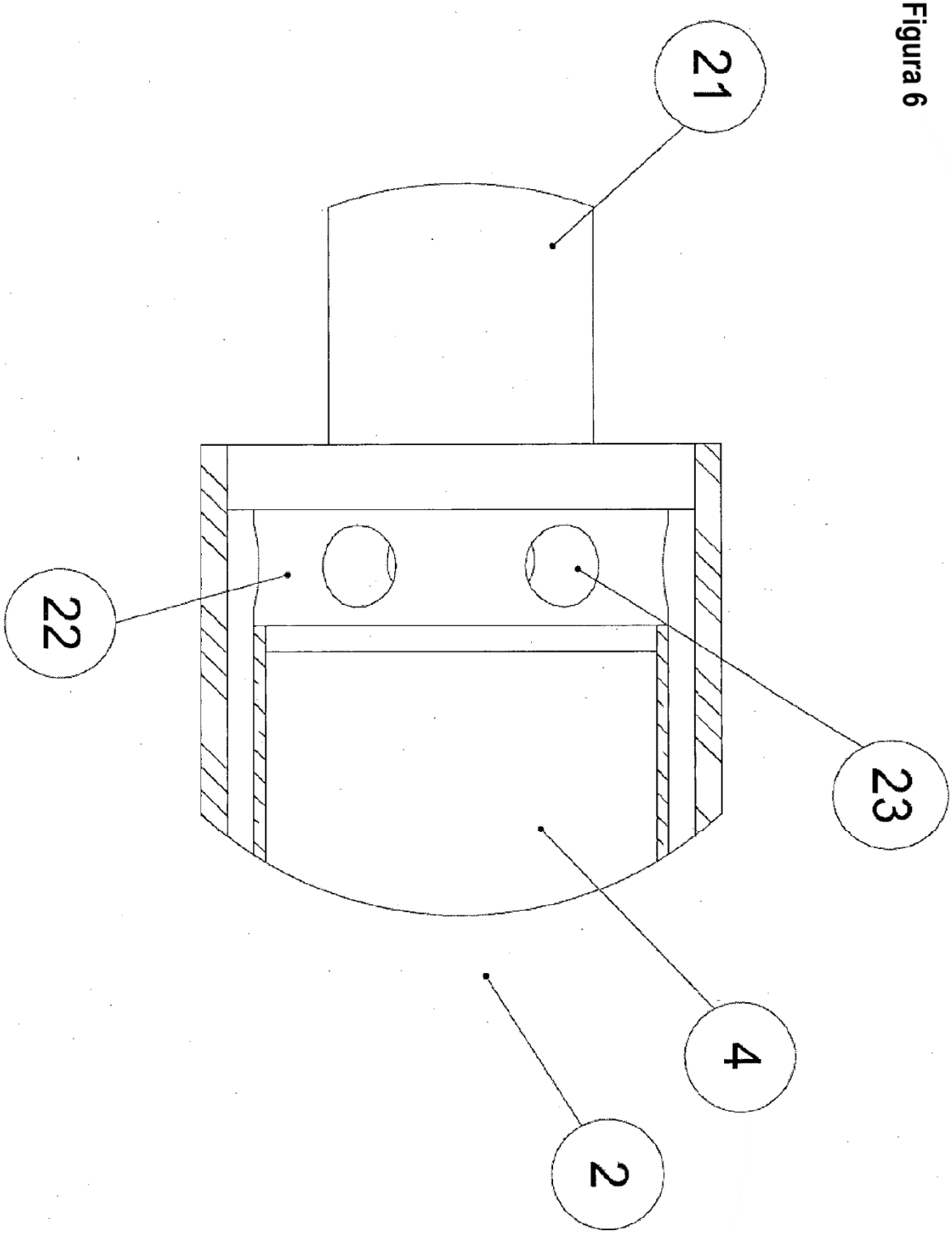


Figura 6