〔19〕中华人民共和国专利局

[11] 审定号 CN 1004935B

〔12〕发明专利申请审定说明书

[21]申请号 85109756

[51] Int.Cl⁴

C25B 9/00

[44]审定公告日 1989年8月2日

[22]申请日 85.12.16

[30]优先权

[32]84.12.17 [33]US [31]682,737

[71]申请人 陶氏化学公司

地 址 美国密执安州 48640 米德兰

共同申请人 奥罗茨奥·诺拉电化学工厂联合股票公司

[72]发明人 理查德·尼尔·比瓦

格里格里·简·埃尔登·莫里斯

古塞普·诺利

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 余 刚

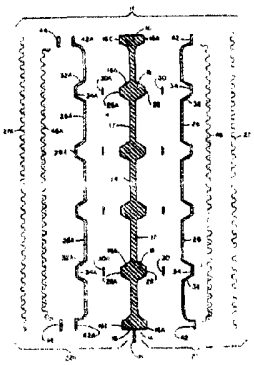
C25B 9/02 C25B 1/46

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 一种改进的单极电解槽,电解槽单元

[57]摘要

本发明是一种单极电解槽组，它有两个端电解槽单元和至少一个位于其间的电解槽单元，该电解槽单元有两个分开的平面电极和电极组件的配电装置，该装置包括：位于电极组件间的导电刚性平面电流传输元件，它由电或机械的方法与分布在电极组件表面的多个点连接；传输元件有多个分布在其表面并凸出到相邻电解液室的凸台，这些凸台由机械或电的方法直接或间接地与电极组件相连；附加在传输元件上的电连接装置，它将电流导入或导出传输元件。



权 利 要 求 书

1.一种单极电解槽，具有两个端电解槽单元和至少一个位于端电解槽单元之间的中间电解槽单元，借助于从不透水离子交换膜和透水膜片中选择的隔离体，将所述电解槽单元隔离开，所述中间电解槽单元的特征在于它包括：

两个实际平行又相互有一间距的平面电极组件，

一刚性的电流传输元件，它可由黑色金属和镍、铅、铜、镁、铝中每一种金属的合金及它们的合金制作，它位于所述电极组件之间的空隙中，

该传输元件有一基本是平的支撑部分，其厚度至少为0.5厘米，一凸出部分，它沿支撑部分周边凸出，其厚度小于10厘米，且其厚度至少为支撑部分厚度的两倍，以及多个位于相对表面并从平的支撑部分向外凸出一定距离进入与传输元件相邻的电解液室的凸台，该凸台至少有一部分由机械或电的方法直接或间接地与电极组件相连，而且至少有一电连接元件与传输元件相连以便将电流导入或导出传输元件，从而为每个电极组件分配电能，

所述中间电解槽单元包括一对侧面衬垫，它至少与支撑部分两侧的一部分凸台端面接触且该衬垫是由导电的防腐蚀材料制成的，这些材料可以是镍，不锈钢，铬，蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金、钛、钒、钽、铌、铪、锆以及它们的合金。

2.根据权利要求1的单极电解槽，其中所述的中间电解槽单元的传输元件有一些开孔，它们贯通于传输元件。

3.根据权利要求2的单极电解槽，其中，开孔占有的面积小于传输元件支撑部分总表面积的60%。

4.根据权利要求1的单极电解槽，其中所述的中间电解槽单元的传输元件是隔水的。

5.根据权利要求1的单极电解槽，其中的中间电解槽单元的衬垫制成适于放在凸台上的形状，并被压制到凸台之间的空间中，从而使得在传输元件和电极组件之间的电解液能进行循环。

6.根据权利要求1的单极电解槽，其中的中间电解槽单元衬垫通过位于凸台和衬垫之间的金属介质焊到凸台上，这种金属介质应适于和凸台及衬垫进行焊接。

7.根据权利要求1的单极电解槽，其中，在所述单元上的衬垫随凸缘部分而延伸。

8.根据权利要求1的单极电解槽，其中所述单元的凸缘部分是一垫圈。

本发明涉及一种改进的单极电解槽设计，特别是涉及到这样一种单极电解槽单元，它具有价格低廉、有效的电流传输元件，该元件用来为电解槽的电极提供电流。

氯气和苛性碱是用来生产许多化学制品的基本化学产品。它们几乎是完全利用电解的方法，从碱金属氯化物水溶液中制成，其主要部分用隔膜型电解槽生产。在隔膜型电解槽工艺中，将盐水（氯化钠水溶液）连续送入阳极室，流过通常由石棉制成的隔膜，再通过阴极返回。为了减少氢氧离子的反向迁移，总是保持流通大于转换速率，所以得到的阴极电解液中有碱金属氯化物。在阴极，氢离子以氢气的形式排放出来。然后，含有氢氧化钠，未反应的氯化钠及其它杂质的阴极电解液必须经过浓缩和提纯以期获得可在市场上销售的氢氧化钠和氯化钠，它们可以在氯化物和氢氧化钠电解槽中使用以便进一步生产氢氧化钠。

随着尺寸稳定阳极和为此采用的各种镀层成分技术的发展，允许缩小电极之间的间隙，利用这些电极，电流效率大大增加，因而该电解槽也更为有效。还有，随着不透水薄膜大量用于电解槽，由于各种离子可以有选择性地通过薄膜，所以排除了合成产品中的杂质因而省去一些造价昂贵的提纯和浓缩处理步骤。

现在，许多氯气和氢氧化物生产者都采用尺寸稳定阳极，但是，迄今为止，还有待实现不透水薄膜的大规模商业应用。这至少部分原因是由于还不能提供良好的、经济的使用平面膜的电解槽。采用膜片的电解槽的几何形状使得它难以在电极之间采用平面薄膜。因此，在氯气、碱金属氢氧化物和氢的生产过程中，人们已提出了压滤式电解槽装置来代替它。

通常，采用两种基本的电解槽电解盐水溶液以生产氯气和氢氧化钠，这两种电解槽即为单极电解槽和双极电解槽。尽管双极电解槽不是本发明之目的，但了解双极电解槽的操作有助于全面了解先有

技术。

双极、压滤式电解槽是由数个串联的电化学单元组成的。正如在压滤器中一样，其中的每个单元（除去两端的单元外）在一边作为阳极而在另一边作为阳极，用薄膜将这些双极单元之间的空间分为阳极区和阴极区。在典型操作时，碱金属卤化物溶液被送入阳极区，在这里，阳极处将产生卤素气体。通过薄膜，碱金属离子被选择传送到阴极区。当氢气被释放时，碱金属离子在阴极处和氢氧离子相结合，从而生成碱金属氢氧化物。在这种类型的电解槽中，可得到纯度和浓度很高的碱金属氢氧化物，从而减少蒸发和盐离析等昂贵的后续步骤。这种由双极电极和薄膜被夹嵌成压滤器式结构的电解槽是串联的。其中，一个电解槽的阳极通过某种适用结构件与相邻电解槽的阴极相连。

单极，压滤式电解槽可从美国专利 4341604 中得到了解，该电解槽单元包括端电解槽单元和多个位于端电解槽单元之间的中间电解槽单元。

隔离体（可以是膜片）或离子交换膜被置于每个相邻的阳极和阴极之间，以便将电解槽组分成数个阳极单元和阴极单元。每个阳极单元都有一入口和出口，电解液通过该入口进入该单元，而通过该出口排出液体和气体。每个阳极电解槽单元同样有一个或多个出口，如果必要，还可有一入口，通过该入口，可将液体（如水）加入该单元，在电解槽单元中的每个阳极还配有接头，电流可以通过它流入电解槽单元；而每个阴极也有接头，通过它，电流可从电解槽单元中流出。在单极电解槽中，电流流入一个电解槽单元并从邻近的反相电解槽单元中流出。它与双极电解槽组一样，电流不是通过电解槽组的一端流向电解槽组的另一端。

为了确保有效的利用单极电解槽电极的整个表面，期望对电极提供相对稳定的电流而且没有过量的阻抗损耗。为达此目的，先有技术中曾经设计了各种装置和机械以便将电流有效地传送给电极。

首先，将电流供给单极电解槽的最显而易见的装置就是通过导线、电缆、棒等把电源和电极连接起来。尽管这种装置减小了配电系统中的阻抗损耗，但由于一些电极不能有效地导电，使得不能为整个电极提供相对平稳的电流，所以不能令人满意。这种情况对于经常用于氯——碱电解槽的钛电极来说尤为显著。因此，经常有必要为电极提供多个接头以确保适当的配电。在美国专利 4464242，4464243 和 4056458 中涉及到了各种电接头。

本发明的主要目的是为单极电解槽提供配电装置，这样一种装置具有最少量的部件和电接头，采用造价低廉易于得到的材料，并可使用合理长度和宽度的电极。

尤其是本发明涉及的单极电解槽具有两个端电解槽单元和至少一个置于所述端电解槽单元之间的中间电解槽单元。所述电解槽单元被从坚固的不透水的离子交换膜和不透水的隔板中选择的隔离体所隔离。中间电解槽单元包括：

两个相互之间有一定间隔的平行、平面电极组件；

一个置于电极组件之间的刚性电流传输元件；

该传输元件有两个背向相对的平面表面和多个分布在两表面上的凸台，它们从传输元件向外凸出一定距离进入与其相邻的电解液室，至少凸台的一部分是直接或间接地通过机械或电连接方法与电极组件相连，而且至少有一电连接部件（它与传输元件相连以便将电流传入或送出传输元件）将电能分配给每个电极组件。

本发明还涉及用于电解槽的单极单元，它包括：

实质上是平面体的电流传输元件，它具有多个从背向相对的表面凸出的凸台，具有多个隆起部分的侧面衬垫和实质上与本体相应的外形；其中，侧面衬垫是由耐腐蚀材料制成的而且它被置于与电极相对的表面上；有孔电极组件与侧面衬垫相对放置并和隆起部分相接触，电极组件，侧面衬垫和电流传输元件在至少某些凸台处进行电连接；而且电连接部件将电源的正极或负极连到所述电极体的至少一边，从而将电路分配给每个电极组件。

本发明进一步涉及到在单极电解槽单元组进行电解的工艺，该电解槽有两个端电解槽单元和至少一个位于端电解槽之间的中间电解槽单元，中间电解槽单元至少有两个实际上平行且相互有一间隔的平面电极组件；以及将电能分给每个电极组件的装置，该装置包括：位于电极组件之间的导电刚性平面电流传输元件，它具有与其相连以便将电流导入或传送出传输元件的导电装置，传输元件通过机械的或电的方法在每个电极组件的整个表面的多个点处与每个电极组件相连接，传输元件在其背向相对

的表面有许多硬凸台，它们从传输元件表面向外凸出一定距离，进入与传输元件相对的电解液室；所述过程包括：

(a) 电流从电源流到中间电解槽单元的传输元件；

(b) 电流从传输元件流到电极组件，该组件与相对设置的传输元件是电连接的；

(c) 电流通过电解液和隔离体从每个电极组件流向端电解槽单元，该电流所具有的电压导致电解液产生电解；

(d) 从电解槽组中取出电解后的产品；

(e) 从电解槽组中取出用过的电解液。

通过参考解释本发明的附图，可以更好地了解本发明，在附图中的相同参考号对应附图中的相同部件。

图 1 是本发明单极电解槽单元中采用的电流传输元件（ECTE）的部分分解透视图。

图 2 是单极电解槽单元的分解剖面侧视图。

图 3 是没有侧面衬垫的单极电解槽单元和采用侧面衬垫的单极电解槽单元的剖面图，所述的单极单元是以其在电解槽组中出现的形状显示的。

本发明是一种单极电解槽组件或电解槽组，它具有可以有效和平稳地为单极电解槽的电极组件提供电流。本发明尤其适用于氯——碱电池。正因为如此一它是一种简单，造价低廉并易于生产的电解槽。为了了解电阻率以及它是怎样影响材料传送电能的能力的，就应该知道术语"电阻率"是指具有单位长度和截面的金属部分的相对平行表面之间的直流电阻。金属的电阻率确定了金属所提供的电阻。

电阻是根据下式进行计算的：

$$R=\rho\frac{L}{A}$$

这里，R 是电阻值，量纲是微欧

ρ 是电阻率，量纲是微欧厘米

L 是长度，量纲是厘米

A 是截面积，量纲是平方厘米

由西奥多·鲍梅斯特主编，麦格劳——希尔图书公司 1967 年在纽约印刷的"机械工程师符号标准手册"第七版（Mark' s Stand and Handbook for M chanical Engineeri,Seventh Edition）列举了各种金属的电阻率：

金属	电阻率(微欧厘米)
铝	2.655
铜	1.673
电解离子	10.1
铸铁	75—98
铅	20.65
镁	4.46
镍	6.84
钢	11—45

由 R·H·佩里·C·H·奇尔顿和 S·D·柯克帕特里克编辑，麦格劳——希尔图书公司 1974 年在纽约印刷出版的约翰 H·佩里的第四版"化学工程师手册"（Chemical Engineers' Handbook）给出了各种材料的电阻率：

材料	电阻率(微欧厘米)
碳钢	10
灰铸铁	67
球墨铸铁	60
镍铜铸铁	53
201 不锈钢	69
材料	电阻率(微欧厘米)
301 不锈钢	73
铝 1100	3
镁合金 AZ91B	14
铸镍	20.8
铅	21

此外，各种铸铁合金的电阻率高于或低于上述表中列出的范围。

其它的黑色金属或合金显示了电阻率的一个范围。

利用下式，可以计算电流传输元件中的电压降：

$$V=i\rho l^2/t$$

其中，i 为电流密度，量纲是安培／平方厘米。

l 是长度，量纲是厘米。

t 是厚度，量纲是厘米。

ρ 是电阻率，量纲是微欧厘米。

V 是电压降，量纲是毫伏。

假设铸钢的电阻率为 15 微欧厘米，电流密度是每平方厘米 0.31 安培（2A／英寸^2），长度为 1 米，厚度为 2.22 厘米（7／8 英寸）和 1.27 厘米

(1／2英寸)，经计算可得：

材料	V(毫伏 2.22cm)	V(毫伏 1.27cm)
铝	3.7	6.5
铜	2.3	4.1
钢	13.9	24
铸铁	120	210
球墨铸铁	83	146
镁	6.2	10.9
镍	9.6	16.9
钛	66	117
铸铁	20.9	37

特定材料的电阻率根据所用的参考书而有些微变化，但是，数字相当接近。

可以看出，电流传输元件中电压降根据所选择的材料不同而有较大变化。

本发明可以选用具有较高电阻率而电压降较低的金属而不用过于昂贵的低电阻率的金属作为电流传输元件。

较高电阻率的金属较之低电阻率金属有更大的电阻。例如，铜的电阻率为 1.673 微欧厘米，铸铁的平均电阻率为 86 微欧厘米。所以，铸铁比同样尺寸的铜所提供的电阻要高大约 50 倍。因此可以很容易理解先有技术为什么一般都采用低电阻率的金属（例如铜）将电流传送至电极。

在另一些情况中一先有技术利用高电阻率金属在电解槽中分配电流，例如美国专利 4464242 号，由于分配电流的金属的高电阻率导致了较高的电阻损耗，因而限制了电解槽的尺寸。美国专利 4464242 中谈到将电解槽的长度限制在 50 到 60 厘米，以便避免采用复杂的载流装置。

如人所识，可以通过下述方法将电阻值减至最小。(1) 缩短电流通路的长度；(2) 增加电流通过导体的截面积。本发明利用后一方法，而先有技术注重点在前一方法。

采用本发明的电流传输元件，可以将高电阻率、廉价的金属用于分配电流而不会将电解槽限制在很小尺寸，亦可不必求助于载流装置而仍可获得满意的效果。

"电解槽"一词在这里意味着至少包括两个带反相电荷的电极和一个隔离体（如薄膜）的元件的组合。

"单极电解单元"在这里意味着包括至少两个带有同样电荷的电极（即正或负电荷）和一个电流传输元件的元件的组合。

"电极组件"意味着一个电极或一个与电极有关的元件（例如一电流分配格栅或集电器）。该组件可以是金属丝网、钢丝网、穿孔板、多孔金属网、多孔或无孔金属片、平板或波纹格栅制品、间隔金属带或棒、或其他本技术领域的工程人员所知的形式。

本发明电流传输元件的用途有二：(1) 将电流传至电解槽单元的电极组件的装置；(2) 在要求的位置处固定电极组件的支撑装置。

该电流传输元件可以用于各种设计和结构的电解槽。然而，为解释之目的，将只讨论几个较佳的设计和结构。

本发明采用金属制成的电流传输元件，通过电流传输元件，可将电流传送到电极电解槽单元的电极组件。和先有技术的电极组件相比，本发明的电流传输元件有较大体积，而且它有较低的电阻并能提供一通路并平稳地将电能分配给电极组件的各个部分。由于它的大体积和低电阻，采用本发明电流传输元件的单极电解槽单元的尺寸不必限制在先有技术的尺寸范围。在先有技术中，电极本身通常实质上就是最初的导电装置，而在本发明中，电流传输元件是最初的导电装置。因此，通过低阻值电流传输元件本体，实现了在电极组件的整个表面区域的原电流传导和分配。该电流传输元件随电极组件而延伸，而且它可以很方便地以不同的电极组件材料制成。

电流传输元件实际上是刚性的。"实际刚性"意味着它是自支撑的，而且在正常环境的自重情况下，它不会弯曲，此外，它比有关的电极组件更为紧固和结实。

电流传输元件的金属最好是从黑色金属——例如铁、钢、不锈钢一和其它金属——例如镍、铝、铜、镁、铅、每种的合金及它们的合金中加以选择。电流传输元件的金属最好从主要元素是铁，尤其是球墨铸铁的黑色金属中加以选择。

本发明的电流传输元件包括一导电的平面的支撑部分和一个沿支撑部分的周边类似于窗框的凸缘部分。凸缘部分形成了每个电解槽的密封表面。当整个单极电解槽单元被相互邻接地组合到一起时，它把电极围在其间。凸缘部分将电解槽内部潜在的

泄漏点减至最少．实际上凸缘部分的作用更象是密封垫．

凸缘部分可以是和电流传输元件的平面支撑部分同时制成的一个整体．也可以是将其一部分和电流传输元件的平面支撑部分同时制成，其后再安装另一部分以完成整个凸缘．还可以由数片组成凸缘部分并装到支撑部分．凸缘部分可以由金属或塑料材料制成．例如，用弹性的可压缩材料或不可压缩材料制成单独的凸缘部分很易于放置在电流传输元件支撑部分的周边边缘处．框架部分可以固定在支撑部分或在封闭压滤组件时将其夹固在适当位置处．当把不可压缩材料用于凸缘部分时，根据常用的方法，可以使用具有适当弹性的垫圈以确保水密封．更好的方法是使凸缘部分成为支撑部分的一整体部分，即它和较薄的支撑部件都是用同一材料制成的，这样便形成了在制成电流传输元件的金属中没有间隙的单一导体．

即使当凸缘部分作为整体而形成时，可以略去或除去凸缘的小部分以便在电解槽单元的内部和外部区域之间制成电解槽单元内外液体，电的或其他连接通道，根据略去部分的大小，可以另外提供对于垫圈或间隔室衬垫的支撑。

此外，凸缘部分提供了大块的材料，必要时，可以通过它传送电流．凸缘部分的厚度最好至少等于支撑部分厚度的 2～3 倍．当支撑部分厚度为 20～25 毫米时，凸缘部分的厚度为 60～70 毫米则效果尤佳．

电流传输元件最好有一足够大的横截面积以减小其电阻．事实上如果电流传输元件有较大的横截面积，则可采用与先有技术结构所用金属相比，具有更高电阻率的金属．因此，象铁、钢、球墨铸铁等金属都很适用于本发明．尤其是较铜有更高电阻率的材料也可经济地用于制作电流传输元件．更为经济的是，可以使用电阻率大于 10 微欧厘米的金属．而最为经济的是使用电阻率大于 50 微欧厘米的金属．

电流传输元件整体尺寸可以大于先有技术的单极电解槽．因为本发明提供了整体配电装置．此外，先有技术要求用贵金属（如涂铜钛棒），而本发明可以用廉价金属（如铁或钢）．所以，本发明的电极整体尺寸完全不受限制．然而，作为实施用，最好选择其尺寸在 0.25～4 平方米范围之内．

本发明的电流传输元件可以有一条或多条连接相反两侧的通路．该通路允许电解液或气体从电流传输元件的一侧通向它的另一侧．该通路可以占用该电流传输元件表面总面积的 60% 而减少金属的用量，因而制成的电解槽更为经济．此外，可以预定方式有间隔的设置通路，从而将电流导至电解槽的某一部分．

电流传输元件最好提供结构整体性以便当邻近的电解液室内装有电解液时得以受到支撑．而且还可支撑电极组件．

电流传输元件有多个从支撑部分凸出一定距离而进入邻近电解液室的凸台，这些凸台既可以由机械的或电的方法直接与电极组件相连，也可以通过至少一种兼容金属介质（例如位于电极组件和每个凸台之间的试样或薄片）间接地与电极组件相连．这些凸台最好是在同一几何平面上而且最好是坚实的．然而，它们也可能含有由铸造所导致的内部孔隙．

在这两种情况下，可以忽略电极组件和支撑部分凸出的竖固凸台之间电流通路的长度．因此，甚至当电极组件是间接地连到凸台上时，其它电阻也很低．

凸台是随支撑部分一起在电流传输元件铸造整体形成的．因此，它们是由与支撑部分相同的材料组成的．因为某些材料难于焊接．所以凸台也可以由不同于支撑部分的材料组成．为了制成电流传输元件，可以在将形成凸台之处的模具中放置一棒，然后将铸造材料围绕该棒进行浇铸．

凸台最好相隔一定距离排列以便刚性地支撑电极组件．不管凸台的截面积是圆形的、细长的或肋条状的凸台在平板电极组件的单位面积上的数目可以在很大范围之内变化．在相邻凸台之间的间隔主要取决于所用特定的电极组件的表面电阻．对于较薄和／或高电阻值的电极组件来说，凸台的间隔将更小，因此提供了更为密集的点或电接触；而对于厚的和／或小阻值的电极组件来说，凸台的间隔可以大些．通常，凸台之间的间隔范围是 5～30 厘米，但是，根据设计的需要，可以采用更小或更大的间隔．

本发明的另外一点是金属薄片制成的侧面衬垫，它可以装配在电流传输元件的表面，否则电流传输元件将暴露在电解液室中的电解液的腐蚀环境

下，

衬垫最好是可以防电解液腐蚀的导电金属，制成的衬垫装配并连到凸台上，最好是装配并连到支撑部分凸出的凸台端面上。

如果将衬垫铆支撑部分压进凸台周围之间的空隙里，从而使衬垫和邻膜或邻近电解液室之间的电解液能自由流通，则效果更好。此外，衬垫也可以是凸台的形式以使流体易于流通。这些附加的凸台部分可以随意地与支撑部分相连。

不必在凸台周围将衬垫压进以便使它与支撑部分的表面相接触，最好是将衬垫完全装在凸台的顶部表面和电流传输元件凸缘部分的表面上。

在某些情况下，制衬垫与电流传输元件的金属不易焊接在一起，而为了将该衬垫与电流传输元件的金属焊在一起，可将某种介质以邻接的方式置于凸台和衬垫之间，与每个凸台邻接的介质的金属适于和制作凸台的金属相焊接，从而将其焊接到凸台上与衬垫相邻接一侧的介质金属，以便和制成衬垫的金属相焊接，因此它可与衬垫焊在一起，以通过介质，衬垫被焊到了凸台上。在大部分情况下，由单一金属或金属合金制成的介质，其效果与介质试样或薄片的效果同样好。在某些情况下，试样要求是双层结构，以便在凸台和衬垫之间获得良好的焊接效果。

在衬垫是由钛制成而凸台是由黑色金属制成时，最好以钒试样作为凸台和邻近衬垫之间的可焊金属，以便使钛衬垫可以通过钒试样焊到黑色金属凸台上。钒和镍都是可与钛和黑色金属焊接的金属。

第二个方法是通过使用两块单金属试样而将衬垫连到电流传输元件上。例如，可在钒薄片和钛衬垫之间放一块钒试样，并在该试样相邻位置处放一钛制试样。

将衬垫连到电流传输元件的另一方法是当这些金属不适于焊接时，利用爆炸焊而将它们连到一起。这种方法已为人所知，例如，可参见美国专利4111779号。

在许多情况下，非常期望衬垫扩延到电流传输元件的整个侧面以便当各单元挤压在一起形成电解槽时，它可形成一密封面而作为隔离器。

在每一一一就电解槽中，衬垫大部分用于阳极单元而极少衬于阴极单元之中。但是，当电解槽用来生产重量百分比浓度大于22的氢氧化物溶液时，希望使用阴极衬垫。考虑到阴极电解液室的情况，可以用抗腐蚀的导电材料制造阴极衬垫。可以使用塑料衬垫并采取一些措施将阴极通过塑料与阴极凸台进行电连接。即可以使用塑料和金属的结合体。这对于阳极衬垫来说同样可行。

用于阴极单元的衬垫材料最好是从黑色金属、镍、不锈钢、铬、蒙乃尔高强度耐蚀镍铜合金及其它的合金中予以选择。

在一些情况下，本发明通过对盐水溶液的电解来制作氯和氢氧化钠，这时阳极单极单元最好用钛或钛合金作为衬垫而电流传输元件则可用黑色金属。

本发明还包括端部件的利用。端部件既可是阴极半槽，又可是阳极半槽。"半槽"之含义为有一电流传输元件的电解槽部分并有一个电极。该电极既可是阴极，也可是阳极，这完全取决于整个电解槽结构的设计。端电解槽（即可是阳极亦可为阴极）将组成一个活性区（即，生产产品之处）和一惰性区（即不生产产品之处）。无论阳极还是阴极的活性区的定义如同前述。惰性区使单极电解槽部件的定义更完善。电解槽的这一部分就如液压挤压机一样可用来将组件固定到一起。

但是，端面槽最好是阴极。端部件可以有一个类似于用于中间电极单元的电流传输元件。然而其外表面可以是平的，或者有加强筋。如果在阴极电解液侧使用了衬垫，则端部件也将有一类似的衬垫，它应位于其内部表面而与凸台的轮廓相适应。

每个端部件和每个单极单元都有一将外部电源连到电流传输元件的电连接部件。连接部件可以是和凸缘部分一体的，也可以是连到其上的，或者它可以通过凸缘部分中的开口连到支撑部分。也可以在凸缘部分周围的位置之处提供电连接，以期改善对电流传输元件的电流传输效果。电连接部件可以是其上装有电源电缆的载电流传输元件上的开口。

如果电连接部件是电流传输元件的一部分则效果更佳，即，电连接部件是由和电流传输元件相同的材料制成的，而且它与制作电流传输元件的材料没有间隙而成为一整体。从实用的观点出发，连接部件是电流传输元件支撑部分的延伸。它沿着至少一面向外凸出到凸缘部分周边之外，延伸的长度足

以提供与导电板的连接。

当凸缘部分是电流传输元件本身的一部分时，可以通过凸缘本身的边缘提供电连接部件，即，软的铜电缆或导电板可以直接焊到凸缘部分的边缘表面上。电接触表面可以由适于电接触的材料（如铜或银）所涂覆。

参考图 1 和图 2，可知单极单元 10 包括电流传输元件（ECTE）14，它有一支撑部分 17 以及多个凸台 18（这些凸台是从支撑部分向外凸出的）。通过在其周边且其厚度大于支撑部分的凸缘部分 16 将支撑部分 19 围绕在其中。开口 50、52、56 和 58 通过凸缘部分 16 而为进入单元的反应物及从单元中取出产物和用过的电解液提供通路。电极 36 设置在靠近凸台 18 处，所以它实际上与凸缘部分 16 的表面 16B 共平面。电极 36A 类似地靠近电流传输元件 14 的另一面。

电连接部件 21 在外面且成为凸缘部分 16 整体的一部分。连接部件 21 适于通过其中的钻孔 20 而与电源（未画出）相连。通过凸缘部分 16 和支撑部分 17，电流从连接部件 21 流到凸台 18。此后，电流通过凸台 18 和衬垫（如果有）流向电极 36 或 36A。

图 2 更为清楚地图解了具有电流传输元件 14 以及从支撑部分的两面延伸的多个凸台 18 和 18A 的单极单元 11。厚度大于支撑部分 17 的凸缘部分 16 沿支撑部分的周边将其围绕在其中，从而当多个单极单元被层叠在一起时，在 22 和 22A 处提供了电解液室。

衬垫 26 和 26A 用来覆盖电流传输元件。衬垫可由钛薄板制成，如用于阳极箱时，它可以热挤压加工成与电流传输元件相匹配的形状，衬垫 26 和 26A 也可以复盖密封面 16C 和 16A，这将保护电流传输元件使之不受电解槽腐蚀环境的影响。电流传输元件 H 的构成最好是使基凸缘 16 不仅作为电解液室的外围边界，而且与相邻单元密合以形成电解液室 22 和 22A。

制成的衬垫 26 和 26A 中的应力很小，以便最大限度地减小翘曲。通过在某个压力下将温度从 480℃ 提升到 700℃ 加热形成衬垫的方法，可以避免在衬垫中存在这些应力。在将衬垫压制成要求形状前，衬垫金属和压模都被加热到这一提升温度。衬垫被放在加热压模内并顺序控制化周期冷却，以防止其在降至室温时内部产生应力。

如果衬垫 26 和 26A 是钛制的而电流传输元件 17 是黑色金属，则可通过电阻焊接或电容放电焊接将它们连在一起。用电阻焊或电容放电焊的方法通过钛试样 30 或 30A 间接地将衬垫 26 和 26A 焊到凸台 18 和 18A 的平面 28 和 28A 上。钛和黑色金属通常不适于焊在一起，但它们都可与钒进行焊接。所以，钒试样 30 和 30A 被用作为黑色金属凸台 18、18A 和钛衬垫 26、26A 之间的介质金属，通过它而将它们焊在一起以形成衬垫 26、26A 和电流传输元件 14 之间的电连接，并形成电流传输元件 14 对衬垫 26 和 26A 的机械支撑。

从图 2 中可以看到衬垫 26 和 26A 相对于电流传输元件 14 的一般装配。衬垫 26 和 26A 有一些锯齿状空心罩 32 和 32A，它们的内部轮廓形状很易于与凸台 18 和 18A 的外部轮廓形状相符。这些罩 32 和 32A 有一定尺寸和间隔，所以它们可以装在凸台 18 和 18A 上面。这些罩还有一定深度，以便在试样邻接于凸台 18 和 18A 的顶部端面 28 和 28A 时，以及元件被焊到一起时，它们的内端面与钒试样 30 和 30A 紧靠在一起。这些凸台和罩的形状要求并不严格，当从中心部分进行水平或垂直剖视时它们可以是正方形、矩形、圆锥形、圆柱形或任何其他易于成形的形状这些凸台可以有一长的形状以便在支撑部分的表面上形成一系列有一定间隔的筋。此外，凸台的形状可以不同于罩的形状，但是，凸台的端面 28 和 28A 最好是平的而且位于同一几何平面上，事实上，可以成形和设置凸台和罩以便在需要时可引导电解液和气体循环。

通过插入其中的可焊接钒试样 30 和 30A，可以在罩 32 和 32A 内部端面 34 和 34A 处将衬垫 26 和 26A 电阻焊法焊到凸台 18 和 18A 的端面 28 和 28A。

在衬垫上的周边表面 42 和 42A 与密封表面 16A 和 16C 相配合，可以在这些点处有选择地对它们进行焊接。

垫圈 44 可以任意放在衬垫 26A 和离子交换膜 27 之间，以便当多个单极单元被相互邻接地放在一起时最大限度地减少错箱。如果需要，可将垫圈 44 任意放在电流传输元件 14 的每一侧。

电接头 19 与凸缘 16 相连，从而将电流导至电流传输元件 14。接头可用不同的形式并可置于

单元的不同位置处，也可采用多个接头。

电极组件（在图 1 中是 36 和 36A 而在图 2 中是 46 和 46A）最好为孔状结构，它实际上是平的，而且可由拉制多孔金属网、穿孔板、冲孔板或金属丝网制成。电极组件可以是与电极接触的集电器或可以是电极，可以选择在其表面涂覆有催化剂活性材料的电极。参见图 2，电极组件 46 和 46A 可以直接焊到衬垫 26 和 26A 的锯齿状罩 32 和 32A 的顶部端面 38 和 38A 的外面，这些焊接形成了电连接并为电极组件 46 和 46A 提供了机械支撑。

此外，也可用其它元件连接电极组件 46 和 46A，例如用于无间隙电解槽的特殊元件或组件、以及固态聚合物电解质（SPE）薄膜。即本发明的单极单元可以适用于气体室以连接耗气电极（有时称之为去极化电极）。除液体电解液室之外，还要求气体室。

当然，将两个单极单元之间形成的电解槽制成使用多个薄膜的多室电解槽，也属本发明范畴之内，例如，具有两薄膜的三室电解槽互相间有一定间隔以便在它们之间形成间隔室，而且在每个薄膜和它相邻的压滤式单极单元之间的每一薄膜的相对面都形成了间隔室。

图 3 示明了本发明的单极单元 10 和 11 的组件，这些单元相互结合在一起。当单极单元 11 在其表面具有衬垫 26 和 26A 时单极单元 10 没有衬垫。每个单元所带电荷都与相邻单元相反。例如，单元 10 可以通过电接头 21 与电源的负极相连，因此它将带负电并作为阴极。与此相似，单元 11 可以通过电接头 19 与电源的正极相连从而带正电并作为阳极。通过离子交换膜 27 将相邻的单元分隔开来。

在将相邻的单极单元进行组装时会出现一些空腔，它们可以作为电解液室，形成了阴极室 24 和阳极室 22。由图可知，阴极室 24 有两个通道将其连至电解槽外部。例如，可以通过通道 56 将反应物送入电解槽，而通过通道 50 从电解槽中取出产物。类似地，阳极室 22 具有入口通道 58 和出口通道 52。

每个单元都有两个电极组件，在所示的实施例中，阳极单元 11 有两个阳极 46 和 46A，每个阴极单元 10 有两个阴极 36 和 36A。

根据薄膜 27 和间隔的电流传输元件，通过支撑部分 17 向外凸出的凸缘部分 16、支撑部分的凸台 18、试样 30 和 30A 的厚度、衬垫 26 和 26A 的厚度、垫片、电解液的不同压力及类似的因素之间的关系，可以确定阳极室 22 中电极 46 和 46A 的位置，很容易就可以知道，通过改变这些关系，即改变支撑部分 17 的凸台 18 的高度，可以将薄膜附近的电极 46 和 46A 移到在薄膜 27 和电极 46、46A 之间有相当大间隔的位置之处。然而，最好使凸缘部分 16 的外延距离与支撑部分凸台的高度相等同，由于金属平面加工机械可使凸台 18 的端面 28 和密封表面 16A、16C 同时保持为一平面，以致这些表面都位于同一几何平面，所以这有助于简化电流传输元件的结构。

为了对薄膜 27 和密封表面 16A 之间的液体进行密封，最好使衬垫 26 形成凹槽形状，它与沿其周边凸出的偏颈凸台 42 相配合。凸台 42 装到凸缘部分 16 的密封表面 16C 中，薄膜 27 的周边嵌装到衬垫凸台 42 中。垫圈 44 嵌装到薄膜 27 的另一周边在电解槽中，如图 3 所示，垫圈 44 被嵌装到凸缘部分 16 的密封表面 16C，当没有衬垫时，它被嵌装到薄膜 27 上，虽然只显示了一个垫圈 44，但本发明包括在薄膜 27 的两面都使用垫圈的情况，当不用凸台 42 时，它也属本发明范围之内。

在电解槽中，当电解氯化钠水溶液在阴极室中形成氢氧化钠和／或氢气时，在大多数电解槽工作温度及氢氧化钠浓度下（例如氢氧化钠浓度低于 22%，电解槽工作温度低于 85℃）黑色金属（例如钢）很适用于作为阴极室金属部件。因此，如果电流传输元件 14 是由诸如钢的黑色金属制作的，而且是在低于 22% 的浓度和低于 85℃ 的温度进行工作以制作氢氧化钠，就不需要保护衬垫，但有时也将保护衬垫用于阴极单元以保护电流传输元件 14 免遭腐蚀。

我们将注意到，平面电极 36、36A、46 和 46A 的边缘处弯向电流传输元件 14 而背离薄膜 27，这样做的目的在于防止电极的锯齿边缘与薄膜 27 相接触而刺破它。

当本发明的电解槽作为氯－碱电解槽工作时，氯化钠水溶液被送入阳极室 22 而水被送入阴极室 24，在阳极 46、46A 和隔膜 36、36A 之间通

有电流，该电流的电压足以导致氯化钠水溶液发生电解反应。在阳极 46 和 46A 产生氯气而在阴极 36 和 36A 处产生氢氧化钠和氢气。

可将含氧气体送入阴极一侧，这时阴极作为氧去极化阴极工作。类似地，也可将氢气送入阳极侧，这时阳极作为去极化阳极工作。这类电极及其工作过程也为人所知，可以使用常规的装置对去极化阴极的气体和液体反应物进行分离处理。

在对电解槽的氯化钠水溶液进行操作以产生氯气和氢氧化钠时，通常采用一定操作条件。在阴极室中，要求保持 pH 值从 0.5～5.0，送入的盐水溶液最好只含极少量的多价阳离子（当表现为钙时，应少于 0.5 毫克／升）。如果送入的盐水所含二氧化碳浓度低于百万分之七十（70PPm）而 pH 值低于 3.5，则可允许有较多的多价阳离子且其效果不会受影响。工作温度的范围可从 0℃到 250℃，但最好高于 60℃。在对盐水进行了常规处理后，由离子交换树脂去除了盐水中的多价离子，这特别有助于延长薄膜的寿命，要求送入的盐水溶液的铁含量很低，以便延长薄膜的寿命。可以借助于添加盐酸使水的 pH 保持在 4.0 以下。

在本发明的电解槽使用了喷嘴（未画出），并且它可有不同的形式。喷嘴可以将气体或液体送入或排出电解槽时产生的压力降减至最小。

一种安装喷嘴的特别有用的设计和方法如下所述：利用膜浇塑法来浇铸橡或软喷嘴。然后，将浇铸的喷嘴进行机械加工至所要求的尺寸。一短金属管（长为 7 厘米）被焊到喷嘴上。该管作为外部连接体将电解液或气体送入或导出电解槽。在要求的多个位置处对电流传输元件进行机械加工开孔以为安装喷嘴之用。该孔的尺寸与将要插入孔的喷嘴的厚度相应，以便当最终组装电解槽元件时可保持密封。如果用于衬垫，则应对其进行切割以使其适于喷嘴的安装。如果采用喷嘴，最好将其定位点焊到衬垫上。该衬垫——喷嘴组件再放入电解槽，最后将衬垫罩焊到电解槽凸台上。

阴极室中的压力最好维持在稍高于阳极室的压力下，但该压力差最好不大于 30 厘米水柱。

最好将工作压力维持在小于 7 个大气压。小室的入口通路 56、58 和出口通路 50、52 位于凸缘部分 16 分别与小室 22 和 24 相接触的那部分中。当有衬垫 26 和 26A 时，在这些小室的衬垫中提供了相应的开口。在图 1 中可见到这些开口，图 1 中示出了小室出口 50。

在此应该注意到，虽然所示出的凸台 18 是相对背向凸出支撑部分 17 的，但也可不必如此。它们也可相互偏离。它们可以有多个横截面结构。该衬垫可以有不相应于凸台的罩。

本发明的电流传输元件可以与固态聚合物电解槽结合使用，其中的电极可以嵌入、粘接或压到离子交换膜上。在这种情况下，期望在凸台和电极之间使用集电器。集电器可将电流分配给电极。在美国专利 4343690，4468311，4340452 和 4224121、4191618 中描述了固态聚合物电极。

可以很方便地将阴极室的压力维持在高于阳极室的压力以使隔开两室的选择性渗透离子交换膜压向或压到与平面薄膜平行设置的"平板"多孔阳极上，阳极采用电或机械的方法与电流传输元件的阳极凸台相连。

正如公众所知，阴极电解液或阳极电解液可以在它们各自的小室中循环，可以是电极所产生的气体而导致的气升循环或强制循环。

本发明也适用于新型聚合物电解质电极，其中，具有导电材料的离子交换膜被嵌进或粘接到电极上。美国专利 4457815 和 4457823 曾对此进行过说明。

此外，本发明还适用于无间隙电解槽，其中，至少有一个电极与离子交换膜直接接触。两个电极可以和离子交换膜直接接触。这种电解槽在美国专利 4444639，4457822 和 4448662 中曾予描述。

其他电解槽组件也可用于本发明的电解槽。例如在美国专利 4444632 中述及的垫结构也可用来固定离子交换膜使其与电解槽的一个电极接触。美国专利 4340452 描述了各种垫结构。在该专利中阐述的垫既可用于固态聚合物电极电解槽，亦可用于无间隙电解槽。

实施例 1

铸造四个用于 61×61 厘米单极电解槽的电流传输元件。

所有电流传输元件都是由美国标准试验手册（ASTM）的 A536、GRD65—45—12 球墨铸铁铸造的，而且它们的铸造尺寸是一样的。完成的铸件被检验以确定其结构性能是否完整以及是否存在表面缺陷。主要尺寸包括：61×61 厘米的外观尺

寸；2 厘米厚的支撑部分 17；直径为 2.5 厘米并位于支撑部分两侧的 16 个凸台；在支撑部分周边凸出的凸缘，其凸缘密封表面宽为 2.5 厘米，厚为 6.4 厘米。加工区域包括在凸缘部分两边的凸缘密封表面和每个凸台的顶部（每一面都在同一平面并平行于相对面的平面上进行加工）。

阴极电解槽含有在电流传输元件每侧的 0.9 毫米厚保护镍衬垫。由镍制成的入口和出口喷嘴在将衬垫点焊到电流传输元件之前就先焊到衬垫上，最后的组装包括将涂覆有催化剂的镍电极在每个凸台处点焊到衬垫上。

阴极端电解槽除了在其一边不需要保护镍衬垫以及没有附带镍电极以外，其他都与阴极电解槽相类似。

阳极电解槽含有位于电流传输元件两侧的 0.9 毫米厚保护钛衬垫。由钛构成的入口和出口喷嘴在将衬垫点焊到电流传输元件之前就焊到衬垫上。最后的组装包括将钛电极通过介质钒和钛试样在每个凸台处点焊到衬垫上。阳极涂覆有钌和钛混合氧化物催化层。

阳极端电解槽除了在其一边不需要保护钛衬垫且无钛电极之外，其他都与阳极电池相类似。

实施例 2

实施例 1 中制备的两个单极单元和两个端电解槽用来制成一个电解槽。

通过把一个阳极端面元件，一个单极阴极单元，一个单极阳极单元和一个阴极端部件用三片 NAFION901® 薄膜（从 E·I·Dupont de Nemours 联合公司购买的）形成了三个电解槽。薄膜只在阴极一侧加有密封垫，这样使得两电极间的间隙是 1.8 毫米而阴极与膜的间隙是 1.2 毫米。阴极电解液的工作压力大于阳极电解液的工作压力 140 毫米水柱，以便将薄膜通过液压而固定到阳极上。

所述的单极间隙电化学槽在电解液的强制循环下工作。在并联工作时送到阳极室的总流量大约为每分钟 4.9 公升。再循环阳极液的补充盐水大约为每分钟 800 毫升，该盐水的氯化钠重量的百分比为 25.2.pH 值为 11.再循环阳极液含有重量百分比为 19.2 的氯化钠，pH 值约为 4.5。阳极液循环压力为 1.05 公斤／平方厘米。并行送入三个阴极室的总流量约为每分钟 5.7 升，浓缩补偿液约为每分钟 75 毫升。电解槽的工作温度约为 90℃。电解在 0.3 安培／平方厘米的情况下进行。

在这些条件下，电解槽产生重量百分比为 35 的 NaOH 以及体积百分比为 98.1 的氯气，平均电解槽电压约为 3.30 伏而电流效率约为百分之 95。

在工作期间，电解槽电压稳定且未发现电解液泄漏的现象。

实施例 3

铸造 6 个用于尺寸为 61×122 厘米的单极电解槽的电流传输元件。这些元件以后将用来构成三个阴极单极电解液室和三个阳极电解液室。

所有电解槽构件都是由 ASTMA536.GRD65—45—12 球墨铸铁铸造而成，而且铸造尺寸相同。对铸成的铸件进行检验以确定其整体结构和表面是否有缺陷。主要尺寸包括：58×128 厘米的外观尺寸；2.2 厘米厚的支撑部分；2.5 厘米宽的凸缘密封表面，凸缘部分厚 6.4 厘米并围绕于支撑部分。在支撑部分的一侧有 28 个直径为 2.5 厘米的凸台，在支撑部分的另一侧有 30 个直径为 2.5 厘米的凸台。这些凸台对支撑部分是相互偏移的。必要时需要，也可将它们铸成相互背向的形式。

加工区域包括凸缘密封表面（两侧）和每个凸台的顶部（每侧都在一个平面上加工而且该平面平行于另一侧面）。每侧的入口和出口喷嘴也加工成要求的尺寸。

阴极槽含有位于电流传输元件两侧的 0.9 毫米厚保护镍衬垫。由镍制成的入口和出口喷嘴在将衬垫点焊到电流传输元件之前就焊到衬垫上。最后的装配包括在每一凸台处将镍电极点焊到衬（两侧）上。

阳极槽含有位于电流传输元件两侧的 0.9 毫米厚保护钛衬垫。由钛制成的入口和出口喷嘴在将衬垫点焊到电流传输元件上之前就被焊到衬垫上。最后的装配包括在每个凸台处将钛电极点焊到衬垫（两侧）上。

多孔钛电极包括，厚为 1.5 毫米的钛板，它被拉伸至原来尺寸的 155%，从而形成了 8×4 毫米的菱形开孔。而且钛板上涂覆有钌和钛混合的氧化物催化剂层。如上所述，在每一凸台处将钛板点焊到衬垫上。

将一厚为 0.5 毫米的钛板拉伸约 140%，从而形成 4×2 毫米的菱形开孔并用钌和钛混合的氧化

物催化剂层涂覆在上面，将其点焊到较厚的板上。

多孔镍阴极包括厚约 2 毫米的粗镍板，它被拉伸而形成 8×4 毫米的开孔，并在每一凸台处点焊到镍衬垫上。用三层直径为 0.15 毫米镍线编织的纹状纤维形成一弹性可压缩垫，它放在粗镍板上。

用涂有混合镍和钌氧化物催化剂沉积物的 0.15 毫米直径的镍线制成的网状织物镍网放在弹性可压缩垫上。

在相邻的多孔阴极和多孔阳极元件之间放入 NAFION 901®薄膜（可从 E·I· Dupont de Nemours 联合公司购买）对完整的压滤式电解槽进行密封。

薄膜被弹性地压在涂有钛的板材反面（阳极）及网状涂镍网（阴极）之间。

在电解槽中以下述条件进行氯化钠的电解：

阳极电解液浓度:	200 克 / 升 NaCl
阳极电解液 pH 值:	4—4.1
阴极电解液浓度:	35% NaOH(重量百分比)
阳极电解液的温度:	90℃
电流密度:	300A / m^2

所观察的电解槽电压低于 3.6 伏和 3.23 伏，阴极效率约为 95%，氯气纯度约为 98.6%。

申请号 85 1 09756
Int. Cl.⁴ C25B 9/00
审定公告日 1989年8月2日

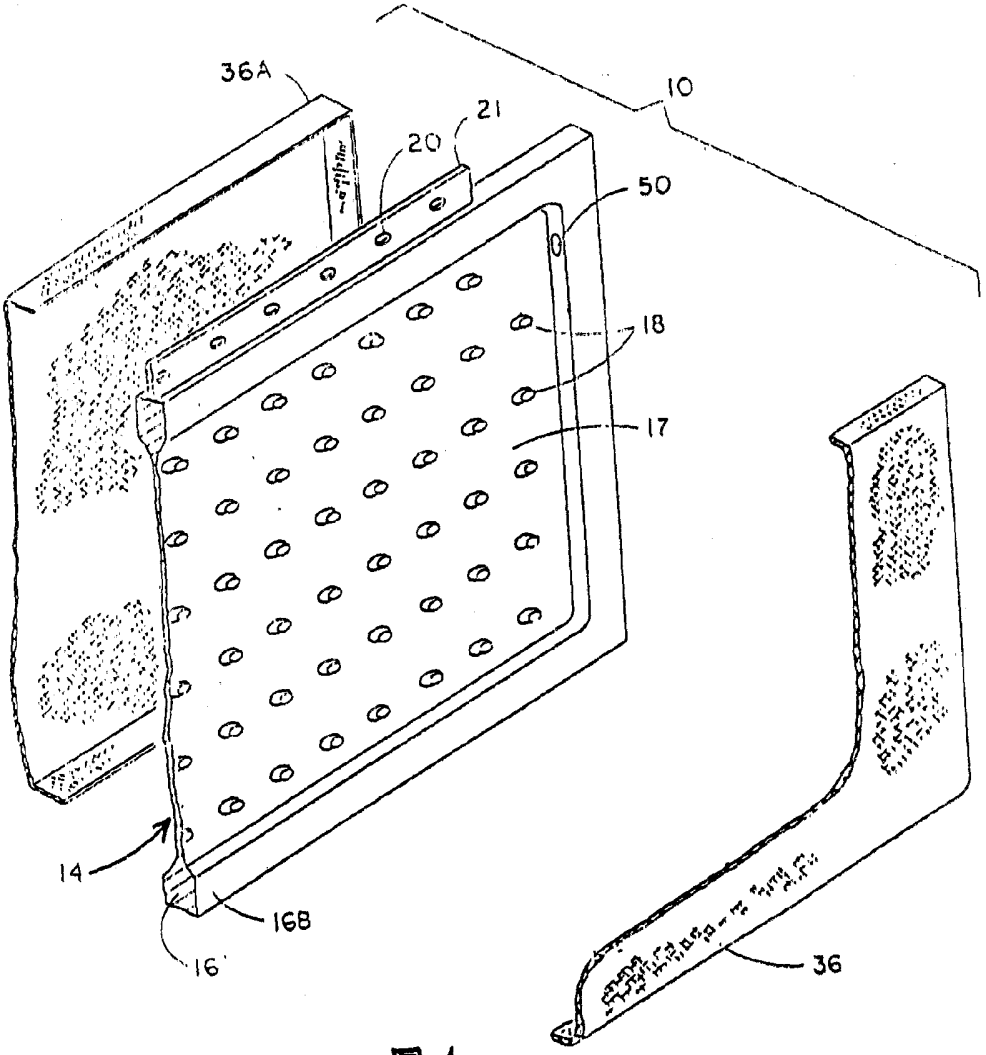


图.1

申请号 85 1 09756
Int. Cl.[4] C25B 9/00
审定公告日 1989年8月2日

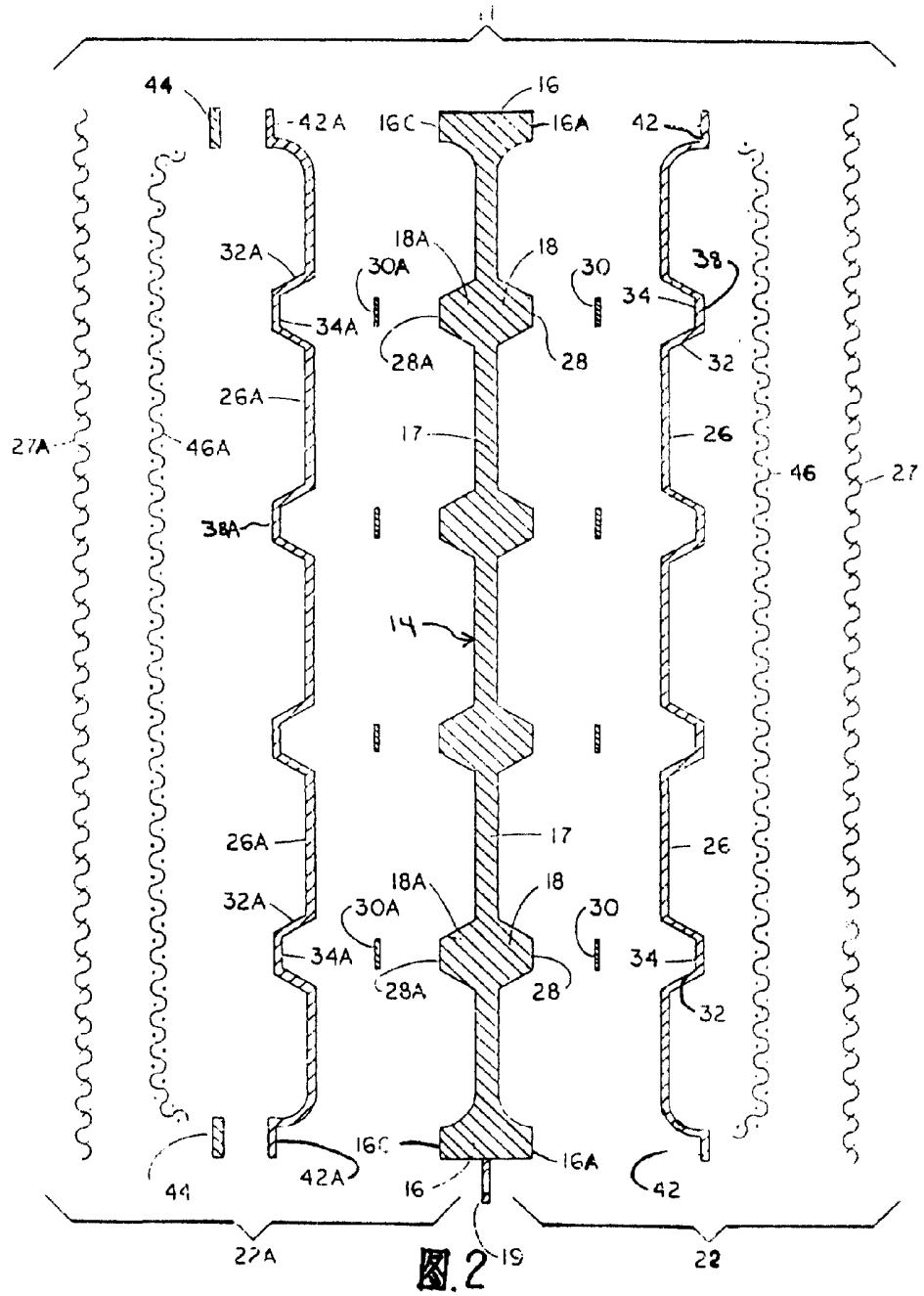


图.2

申请号 85 1 09756
Int. Cl.[4] C25B 9/00
审定公告日 1989年8月2日

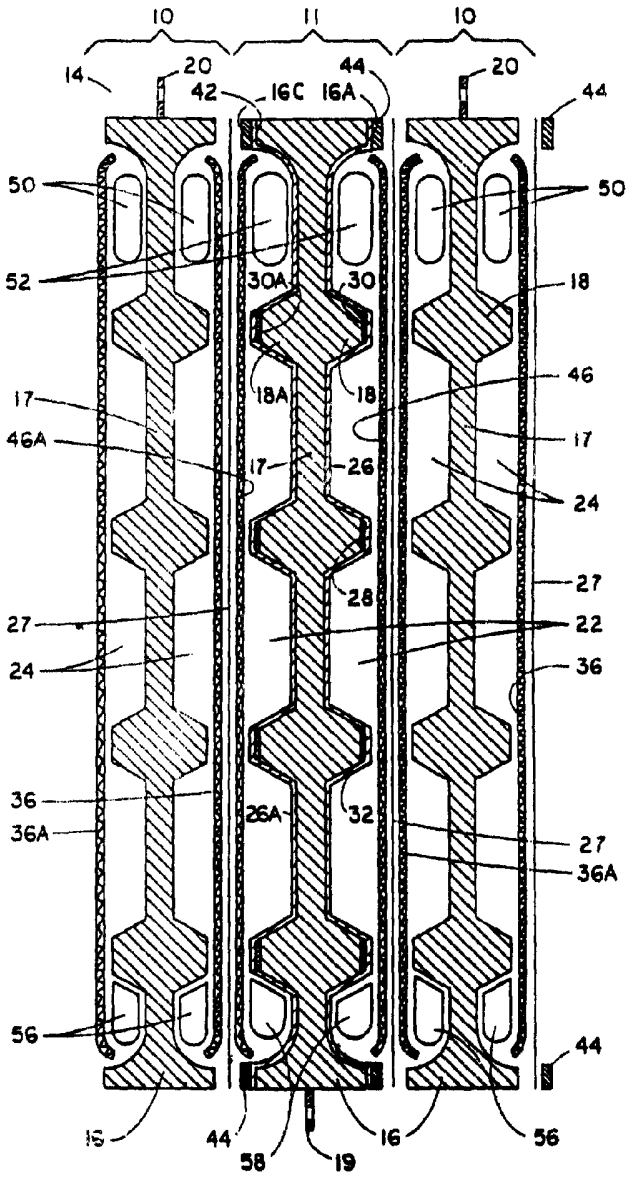


图 3