

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25B 9/00 (2006.01)

C25C 7/00 (2006.01)

C25D 17/00 (2006.01)

B23H 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03826069.7

[43] 公开日 2006年5月31日

[11] 公开号 CN 1780938A

[22] 申请日 2003.3.4 [21] 申请号 03826069.7

[86] 国际申请 PCT/US2003/006601 2003.3.4

[87] 国际公布 WO2004/079051 英 2004.9.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.1

[71] 申请人 FRS 沃特韦尔公司

地址 日本东京

[72] 发明人 福井健二 纳屋一成

提姆·M·板村

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈平

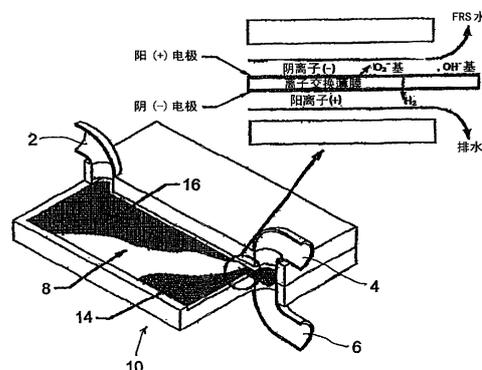
权利要求书1页 说明书9页 附图9页

[54] 发明名称

高电场电解槽

[57] 摘要

为电解水使其转化为用于清洁、除臭和杀菌的自由基溶液(FRS)水,提供一种高电场电解(HEFE)槽。该 HEFE 槽由一对附着(或涂覆)在一个平板质子离子交换薄膜上的平板电极组成,该交换薄膜被一个相应的能容纳该电极和该质子离子交换薄膜的结构包围着。该结构由至少一个用来接受净化水的进口通道和两个用来排出电解的 FRS 水及富氢水的出口通道组成。该 HEFE 槽还进一步提供了一种用于回收富氢水进行再利用或发电的装置。FRS 水生产的数量和质量由一个外部控制电路来控制,该控制电路自动地监测和维持 FRS 水生产的合适的参数值。



- 1、一种电解槽，包括：
具有至少一个注入水的进口通道，一个排出富氢水的第一出口通道和
5 一个排出自由基溶液水的第二出口通道的结构；
所述的结构容纳一个置于两个平板网孔电极之间的平板质子离子交
换薄膜；
对所述电极施加电力，将从所述进口通道流入的水电解，产生的自由
基溶液水从所述的第一出口通道排出并且富氢水从所述的第二出口通道
10 排出。
- 2、如权利要求 1 所述的电解槽，其中所述的每个平板网孔电极都由
两层组成，第一层具有大的突起且第二层具有和所述第一层的突起相比较
小的突起。
- 3、如权利要求 2 所述的电解槽，其中所述的具有大突起的第一层并
15 列地末端远离质子离子交换薄膜的表面，使所述质子离子交换薄膜邻近的
水流产生湍流。
- 4、如权利要求 2 所述的电解槽，其中所述的具有较小突起的第二层
并列地面对质子离子交换薄膜。
- 5、如权利要求 1 所述的电解槽，其中将从所述的第二出口通道排出
20 的所述富氢水进行脱气而再利用。
- 6、如权利要求 5 所述的电解槽，其中所述的富氢水的所述脱气产生
氢和水，所述的氢用于发电且所述的水通过所述进口通道再循环回到所述
电解槽。
- 7、如权利要求 1 所述的电解槽，其中所述电解的电力由一个控制电
25 路控制。
- 8、如权利要求 7 所述的电解槽，其中所述的控制电路调节进口通道水
流和/或电力，以维持 FRS 水和富氢水的最有效生产，或者根据来自于多
个传感器的信息信号触发电力关闭信号以切断给所述电解槽的所述电极
的电力，这些传感器检测各种参数值并根据正常参数值与预先编好的极限
30 水平的偏离程度而输出传感信号。

高电场电解槽

5

技术领域

本发明涉及一种电解水的装置和方法，尤其是涉及一种高电场电解(HEFE)槽。此外，本发明也涉及一种使用由 HEFE 槽产生的自由基溶液水来进行发电的装置和方法。

10

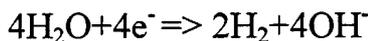
背景技术

水的电解是用电将水分解为它的组成元素氢和氧的技术用语。水的这种分解是由向水中通入电流而完成的。电流在阴极，一个带负电荷的端极进入水中，穿过水并且通过阳极，一个带正电荷的端极而出来(exist)。在
15 阴极收集氢，并在阳极收集氧。在电解槽中，阳极是正电极，阴极是负电极(对于原电池正相反)。根据国际惯例，阳极上的电流被认为是正电流，阴极上的被认为是负电流。但是在电分析化学中，阳极的电流通常被认为是负的，而阴极的电流被认为是正的。

电解生产的高纯氢用于电子、制药和食品工业，它是通过在阳极按下
20 述关系式氧化水：



并且在阴极按照下述关系式还原水而得到的：



因此，水的分解是一个氧化还原过程，也就是说，氧化反应发生在一个电
25 极而还原反应发生在另一个电极。

目前使用的几种不同类型的电解槽，其可以被用于电解水，这包括例如水银电解槽，隔膜电解槽和薄膜电解槽。在薄膜电解槽电解中，离子交换薄膜分隔开阳极室和阴极室。离子是带电的化学粒子(原子、分子或者分子片段)；带负电荷的离子被认为是“阴离子”而带正电荷的那些是“阳离子”。离子交换薄膜一般是一个被放置在阳极和阴极之间的双层薄膜。它
30

是一个由离子交换树脂形成的塑料薄片。离子交换树脂是这样一种聚合物树脂，它包含有永久吸附在聚合物主链上的带电片段(“固定离子”)，电中性是通过吸附树脂所浸入的液相中的流动“平衡离子”来实现的。因此，这种薄膜的应用是基于它们这种只对阳离子(阳离子交换薄膜)或阴离子(阴离子交换薄膜)优先渗透的性质的。这种树脂的一个实际应用就是通过用其它离子的取代来除去溶液中不需要的离子。例如，一个包含吸附有流动钠离子的固定负电荷的阳离子交换树脂可以用来除去水的“硬度”，前提是钙离子和镁离子会更牢固的吸附在树脂上，并因此取代钠离子。最后，所有的钠离子都进入溶液中，离子交换过程结束。该树脂可通过在高浓度钠盐溶液中浸泡而再生。这一过程也可用于去除污水流中不需要的离子。

所有现有技术中的电解槽都没有足够尺寸的圆柱形离子交换薄膜，同时电极配置不当。电解槽的尺寸已不适合增长的电解水的生产。另外，由于它们独特的物理特性，现有技术中的电解槽很难控制环绕离子交换薄膜和电极的水流。而且，阳极(+)侧产生的排水一般应等于阴极(-)侧产生的臭氧水或至少是它的四分之一。现有技术中的电解槽也会产生多余的臭氧气体。

发明内容

本发明希望为电解水进而将其转化为用来清洁、去臭和杀菌的自由基溶液(FRS)水而提供一种高电场电解槽。

本发明进一步希望为电解水进而生产用于产生电能的 FRS 水而提供一种高电场电解槽。

另外，本发明希望提供一种 FRS 水的规格和输出量容易被改变的高电场电解槽。

与本发明同理，提出一种独特的高电场电解(HEFE)槽，它克服了先前电解槽工艺的缺点。本发明的 HEFE 槽由一对附着(或涂覆)在平板质子离子交换薄膜上的平板电极组成，平板质子离子交换薄膜被封在一个能容纳电极和质子离子交换薄膜的相应的槽结构内。电解槽结构由至少一个用来接受净化水的进口通道和两个排出电解 FRS 水和富氢水的出口通道组成。本发明中的高电场电解槽进一步提供了一种用于循环重复使用富氢水或

电能生产的再生装置。

对于本领域的技术人员而言，本发明上述的和其他的目的、特征、方面和优势将在下面的优选而非限制性的实施方案，与下面的附图和权利要求一起的详细描述中将是清晰的。

5

附图说明

应该理解的是附图只是用于图示的目的，而不是对本发明界限的限制。

参照附图，其中相同的参考数字在全文中代表相同的部分。

10 附图 1 是一个依照本发明的高电场电解槽的典型示意图。

附图 2 说明了包含在附图 1 所示的高电场电解槽中电极相对于其他元件的详细层状结构。

附图 3 说明了依照本发明的富氢水脱气的一个实施方案。

附图 4 说明了依照本发明的富氢水脱气的另一个实施方案。

15 附图 5 说明了依照本发明的高电场电解槽用于发电的一般原理。

附图 6 是为依照本发明的高电场电解槽提供电力的控制电路的原理图。

附图 7 说明了依照本发明以串联方式连接多个电解槽的一个典型实施方案。

20 附图 8 说明了依照本发明的一个单元中多个电解槽的典型层状结构。

附图 9 是用于通过双电解槽方法生产 FRS 的 ORP 测量的图表示例。

具体实施方式

附图 1 是本发明的高电场电解(HEFE)槽 10 的典型示意图。如图所示，
25 HEFE 槽 10 是一个平板结构，可以改变它的尺寸以适应其在任意区域的安装或者满足与所生产的 FRS 水量相关的生产要求。经过处理的水(纯水或软水)由进口通道 2 流入 HEFE 槽 10，并且电解的自由基溶液水由第一出口通道 4 流出 HEFE 槽，同时富氢水由第二出口通道 6 排出。经处理的水通过进口通道 2 进入后，HEFE 槽 10 中的质子离子交换薄膜 8 将引入的水
30 隔开。本发明的质子离子交换薄膜 8 一般是平板状的，由约 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$

厚的固体聚合电解质组成。推荐 HEFE 槽使用软水或纯水，因为发现大多数硬水(或常规水)中的钙离子和镁离子不那么具有渗透性，往往会堵塞质子离子交换薄膜 8 的多孔表面，使其性能恶化。

离子交换薄膜 8 一侧附着(或涂覆)的是吸引阴离子(-)的网(或网络)状阳电极(+)¹⁶，离子交换薄膜 8 的另一侧附着(或涂覆)的是吸引阳离子(+)的网(或网络)状阴(-)电极 14。电极 14、16 由在网(或网络)的线缆或线之间的多个孔隙或空隙组成，用于将水吸入质子离子交换薄膜 8。通过施加于阳(+)电极 16 和阴(-)电极 14 的电能(大约 5 伏特 V 至 20V)，电流(电子流)穿过水，将水分子分裂为在阳(+)电极上和/或其附近的正离子和负离子。带正电的氢阳离子(+)向着阴(-)电极 14 迁移并与电子结合而形成氢原子。在阴(-)电极 14 附近两个氢原子结合形成一个氢分子 H_2 ，所产生的富氢水通过出口通道 6 排出。氢氧根离子(阴离子(-))如 O_2^- 或 OH 基向着阳(+)电极 16 移动，失去一些电子和一个质子形成氧原子和其他自由基，并且以 FRS 水的形式由第二出口通道 4 排出。一般而言，带正电荷的阳(+)电极 16(阴(-)离子一侧)处的水流小于带负电荷的阴(-)电极 14(阳(+)离子一侧)处水流的 1/10。电解槽产生自由基如羟基、过氧化物阴离子、纯态氧、全羟基(perhydroxy radical)、羟基离子、过氧氢自由基、过氧化氢、臭氧和活性氧。

附图 2 说明了电极 14 和 16 详细的层状结构，以及高电场电解槽 10 中使用的其他元件。通常，电极 14、16 涂覆有铂或其他贵(或稀有)金属或由其制成，并且被放置在质子离子交换薄膜 8 与交换导向器 20 之间。交换导向器 20 典型的是由丙烯酸树脂制成；然而它也可能被其他适合的材料例如不锈钢或钛代替。可以将电极 14、16 固定并通过一个加压的附属装置(未示出)附着于质子离子交换薄膜 8 上或者简单地涂覆在质子离子交换薄膜 8 上。尽管为求简略，附图 2 只显示出了阴(-)电极 14，但应该理解的是，对于阳(+)电极 16 相对于质子离子交换薄膜 8 和交换导向器 20 的放置，进行类似的安排。而且，附图 2 中说明的涉及阴(-)电极 14 结构的描述也适用于阳(+)电极 16。如附图 2 中 A-A'横截面图所示，本发明的网状电极 14、16 中的每一个都由粗糙的、不平滑质地的层 22、26 组成，这些层在质子离子交换薄膜 8 上或其附近的水流中产生湍流。第一粗糙质地层由很小(或细小)的突起 22 组成，另一层则具有相对粗糙(或较大)的突起 26。

每一电极中的较小突起的网状层 22 面对着并附着于质子离子交换薄膜 8，具有较大的突起的网状层侧 26 面对着水流，并列地远离质子离子交换薄膜 8。通过水的流动，具有较大和较小突起的网状层 26、22 都制造出一种如图示中小箭头所示的混乱的湍流，迫使水进入质子离子交换薄膜 8。较粗糙(或较大突起)质地的网状层 26 直接面对的水流是处于水流的“道路”上的，在水流中制造出最大的湍流。这一结构促进了质子离子交换薄膜表面上或其附近水流的混乱，提高了新鲜水进入该薄膜的效率。另外，入口处水的湍流也允许额外的氧进入薄膜 8，通过增大水的溶解氧(DO)水平而提高了电解效率，这样反过来增大了水的氧化还原电势(ORP)水平。

图 3 和 4 说明了从 HEFE 槽 10 的阴电极(-)侧 14 的脱除氢气，在这里阳离子(+)例如氢聚集。快速脱氢提高了从出口通道 6 排出的排水的氧化还原电势，允许让这些水再次循环进入进口通道 2(如图 1 所示)而被再利用。富氢水从出口通道 6 到进口通道 2 的转移可以通过多种装置来完成，包括一些由适当的材料如塑料、金属、不锈钢或其他材料制成的、连接着排水出口通道 6 和进口通道 2 的管道或管线装置，所熟知的脱氢装置例如真空泵(未示出)可以被用于降低区域 30 的压力，这促进了氢气的去除。附图 3 所说明的实施方案也展示了水在从出口通道 6 被排出用以再循环之前，对从水中脱氢更有帮助的所熟知的气体传输或气-液分离膜 36 的应用。其他所熟知的脱气装置还包括封闭室在脱氢中的应用。

附图 4 说明了依照本发明的脱氢的第二实施方案。由该实施方案，阴(-)电极 14(或者阳(+)离子侧)是向外界大气敞开的，氢气从这里由水中简单地蒸发到外部空气中。由该实施方案，控制水平面 38 以阻止溢出。在阴(-)电极 14 上，产生阳离子(+)例如氢分子并且氢气漂浮在水中。可以用水来清洗氢气和其他通过质子离子交换薄膜 8 的小孔渗透进来的微小物质例如钠。

下面是出口通道 4 排出的 FRS 水中的自由基及他们转化模式的列表。下面说明的转化模式在电解过程中和电解之后都任意的重复发生。每个自由基都是 FRS 水中 H_2O 水分子转化的产物，这说明了 FRS 水和常规水(在此情况下，不发生 H_2O 分子的转化)之间的区别。

	转化模式:	产生的自由基:
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	氧
	$3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	臭氧
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	过氧化氢
5	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{}^*\text{O}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	过氧化物阴离子
	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^* + \text{H}^+ + \text{e}^-$	羟基
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{}^1\text{O}_2$	纯态氧
	$\text{}^*\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{}^*\text{O}_2\text{H}$	全羟基自由基
	$\text{HO}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^-$	羟基离子
10	$\text{}^*\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HOO} \text{ 或者 } \text{HO}_2^*$	过氧氢自由基

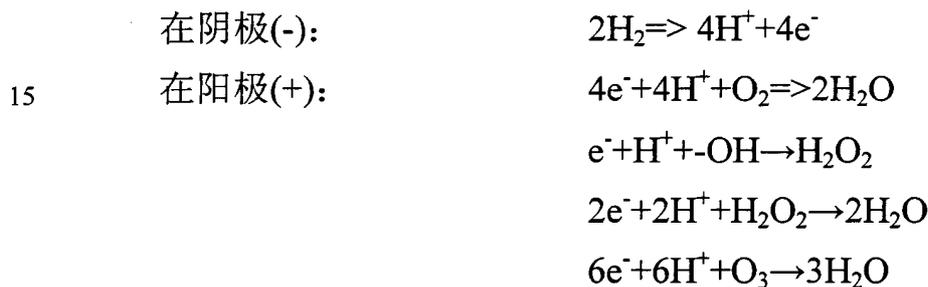
自由基的产生是随机的并且是不必按照所列的次序的。自由基以随机的方式迅速的、频繁的从一个转化为另一个。过氧化物阴离子和羟基作为自由基漂浮在 FRS 水中，最终通过转化为臭氧和过氧化氢而达到稳定。而且，过氧化氢和臭氧也在电解后还按照下面的方式继续他们的转化：



产生的自由基是极不稳定的并且趋向于同它们周围其他的分子或原子结合以达到稳定。这种现象被应用于杀灭各种传染性细菌疾病例如病原性杆菌。FRS 水在被感染区域的使用引起 FRS 水中的自由基与细菌和其他分子结合，从而消毒了被感染区域。当水被电解时，氧被有力地从 H_2O 水分子中去除，并转化成不稳定的自由基原子之一，趋向于同它周围的其他原子或分子结合。自由基的结合例如氧和其他分子例如病原性杆菌的结合氧化并杀灭了细菌。所有自由基的转化模式都是随机的、连续的并且在几乎相同的程度上在电解后重复至少两-(2)小时。因此，FRS 水在生产出的两-(2)小时内可用作杀菌溶液，这与现有的电解水例如超酸水相比具有非常实用的好处。超酸水在生产出来后，其 ORP 水平迅速下降，这意味着杀菌能力的损失。具体地，超酸水在生产出来后，900mV 的 ORP 只能维持 10~

15 分钟。本发明的 FRS 水的 ORP 水平通常会在生产出来后的 10~15 分钟达到它们的峰值 ORP 并且在此后维持在 900mV 以上的水平至少 2 个小时，这包括高度的自由基反应。

HEFE 槽可以用做电能的来源如电池。附图 5 说明了用 HEFE 槽发电的原理。阴(-)电极侧 14 上的富氢水可以被循环并且转移到阳(+)电极侧 16 并且阳(+)电极侧 16 上的富氧水被转移到阴(-)电极侧 14，而不是如附图 3 和 4 所示的那样允许氢气从水中去除或蒸发。由于 FRS 水非常高的超过 900mV 的 ORP 水平，阴(-)电极侧 16 上的 H₂ 氢分子 42 会释放其电子并且转换为 2H⁺形式的带正电的阳离子(+)分子。释放的电子可以被捕获并迁移到负载 40，从而为该负载产生电能。从负载 40 出来的电子接着通过一个闭合的返回电路返回，并且与氧 44 和氢离子 2H⁺结合，形成水 46。每个电极上分子的转化如下：



20 通过一个把氧气加入到阳离子(+)侧的 FRS 水中的装置，整个系统的效率会增加至这样的一点，在这个点上大多数循环富氢水会在阴离子(-)侧用来发电。上述方法可以通过彼此连接至少两个 HEFE 槽来改进。例如，一个主要的 HEFE 槽可以和一个次要的 HEFE 槽相连接，其中 FRS 水通过第一 HEFE 槽，电流通过第二 HEFE 槽被有效地生产出来。

25 附图 6 是一个给 HEFE 槽 10 供应电力的控制电路的示意图。供应给 HEFE 槽 10 的电力是由一个开关式电源 60 激活的，它又激活一个脉宽调制(PWM)放大器 62，再给 HEFE 槽 10 供电。供应给 HEFE 槽 10 的电极 14 和 16 的电力在其中制造出一个电场，用来在那里电解水来生产 FRS 水。供应给 HEFE 槽 10 的电压由一个控制电路 74 控制，该控制电路根据从不同的传感器 66 至 72 接收到的信息来起到切断或维持给 HEFE 槽 10 的电

30

力的作用。氧化还原电势(ORP)传感器 66 测量 FRS 水的 ORP 水平的数量。如果 ORP 水平增加到超过 1200mV 或者降低到 700mV 以下,控制电路 74 就会关闭 PWM 放大器 62,从而切断给 HEFE 槽的电极 14 和 16 的电力。pH 传感器 68 测量 FRS 水的氢离子浓度(HIC),以保持其在 6 到 8 pH 之间。

5 流量传感器 70 和温度传感器 72 分别测量水流的总量(或流量)及其温度。如果水流降低到不足预定的极限水流速度的 10%,控制电路 74 将关闭 PWM 放大器 62 并且调节流量阀门 80。水温升高到超过 45 摄氏度会引发控制电路 74 切断电力。获得的传感信息可以通过一个由控制电路 74 控制的 LED 显示器 76 观察到,LED 显示器 76 可以包括 LED 或其他装置例如

10 LCD 或其他。

其他可以引发控制电路 74 切断的因素(或事件)可以包括:过电流(电流高于每槽 $10\text{A}/\text{cm}^2$)、过电压(电压增加超过每槽 20V)或者是借助于人工界面 78。允许供给 HEFE 槽的最大电力应该在 $120\text{V}\pm 20\%P$ 的范围内,其中允许的最大电漏损为 15mA。任何对这里指出的这些参数的极限水平

15 的偏离都会引发控制电路 74 切断 HEFE 槽 10 的电力。各种各样的传感器,包括例如电流、电压和能量传感器,被用来检测这种事件。这些传感器可以是控制电路 74 的组成部分。

HEFE 槽通过以串联方式连接多个槽能获得更高的电解性能。附图 7 说明了一个以串联方式连接了多个槽的典型实施方案。在附图 7 显示的实施方案中,两个槽被连接到一起。第一个槽(1 号槽)增加 FRS 的 ORP,接着第二个槽(2 号槽)将 ORP 提高到更高的水平。提高的性能根据运行环境例如自来水的品质的不同而变化。附图 8 说明了一个单元中多个槽的典型层状结构。在附图 8 显示的实施方案中,一个单元中有两个槽。阴(-)电极是平坦的一层而阳(+)电极却被分隔为两片。被分隔开的阳(+)电极相互独立的工作。附图 9 是用于测量通过双槽方法生产的 FRS 的 ORP 的图表示例。这个图表也显示了 FRS 的 ORP 与 1 号槽和 2 号槽所给出的电流之间的关系。通过每个槽上所给出的电流的各种组合,ORP 可以被精确的调节和控制。

20

25

虽然已经描述了本发明说明性的实施方案,但是对于本领域技术人员而言,还会出现许多的变化和备选的实施方案。例如,所示的电极的两层

30

圆形(或球形)突起的突起不必为球形，也不必如所示的那样排列成对称的几行。任何能使离子交换薄膜附近或邻近的水流产生最大湍流的方法都会进行。进口通道和出口通道的数目是可以变化的。例如，可以使用三个出口通道，一个排出 FRS 水，第二个排出富氢水，第三个排出脱氢水。富氢水可以被再利用来发电，脱氢水再循环回到进口通道。HEFE 槽的物理结构不必像所示的那样为长方体。它可以包括圆形的边缘。除了所述的那些传感器，也可以使用其他的传感器。这些可以包括检测气压的压力传感器，它可以优化并维持 FRS 水中溶解氧的最大水平。这样的变化和备选的实施

5 方案是可以预期的，并且在不脱离本发明和后附权利要求的要旨和范围的情况下能够进行。

10

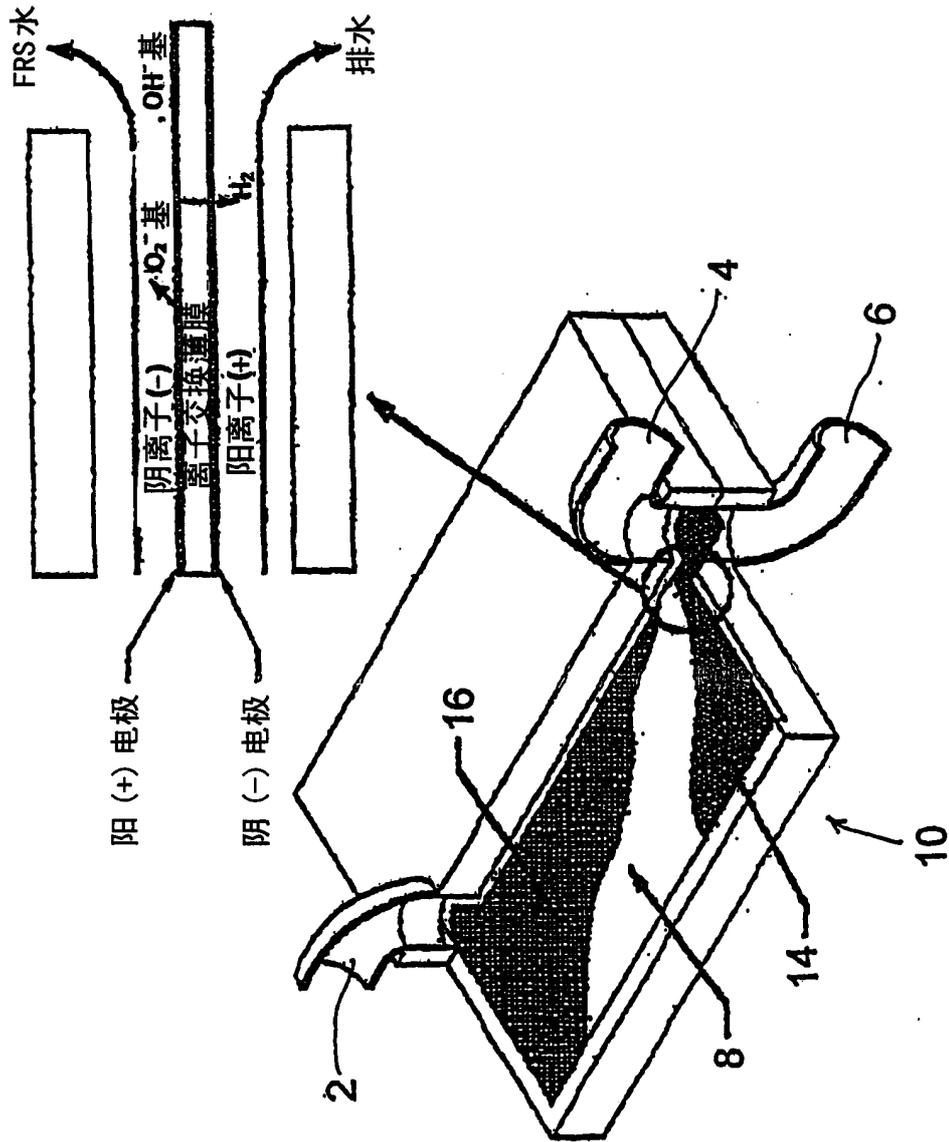


图1

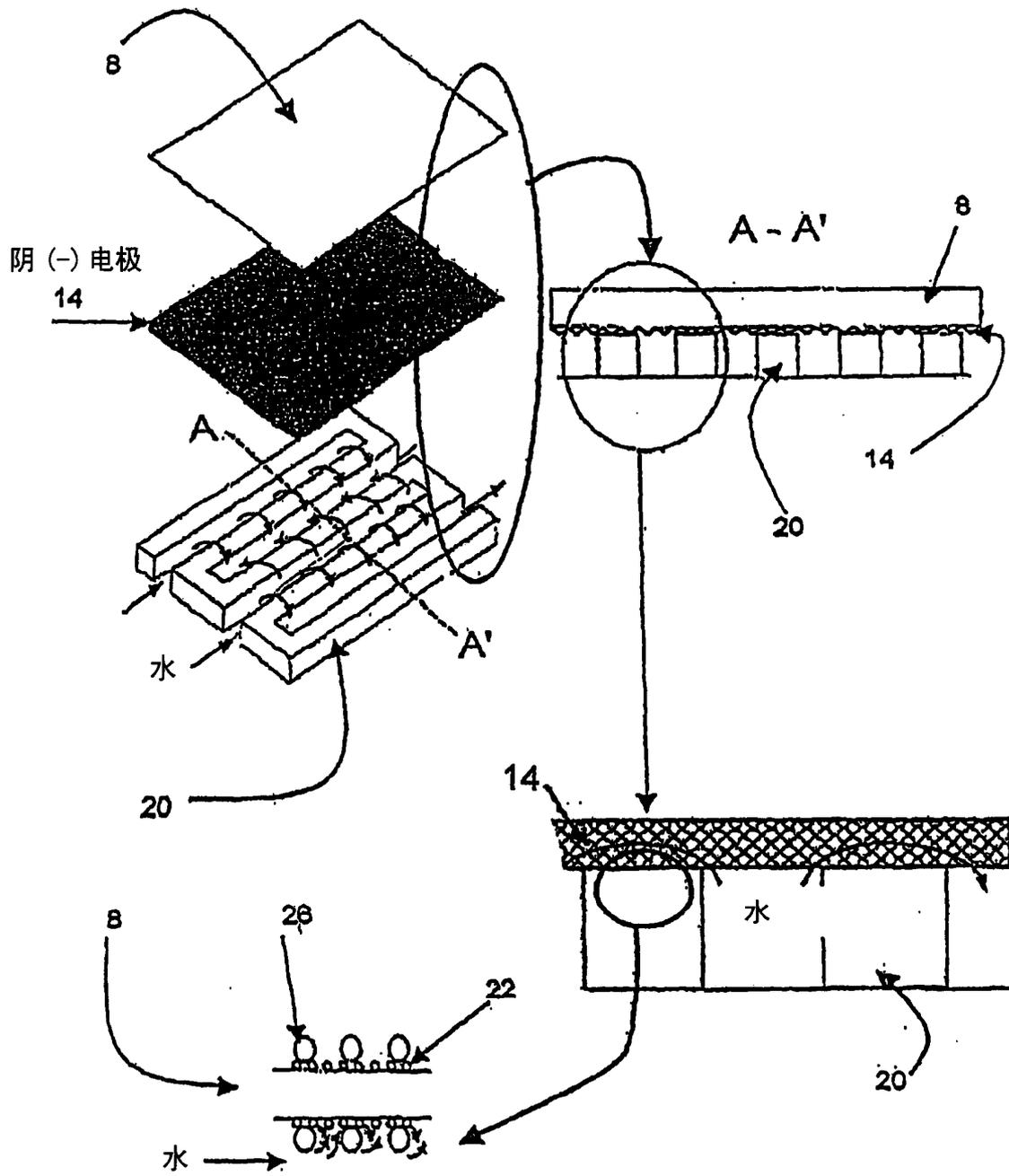


图 2

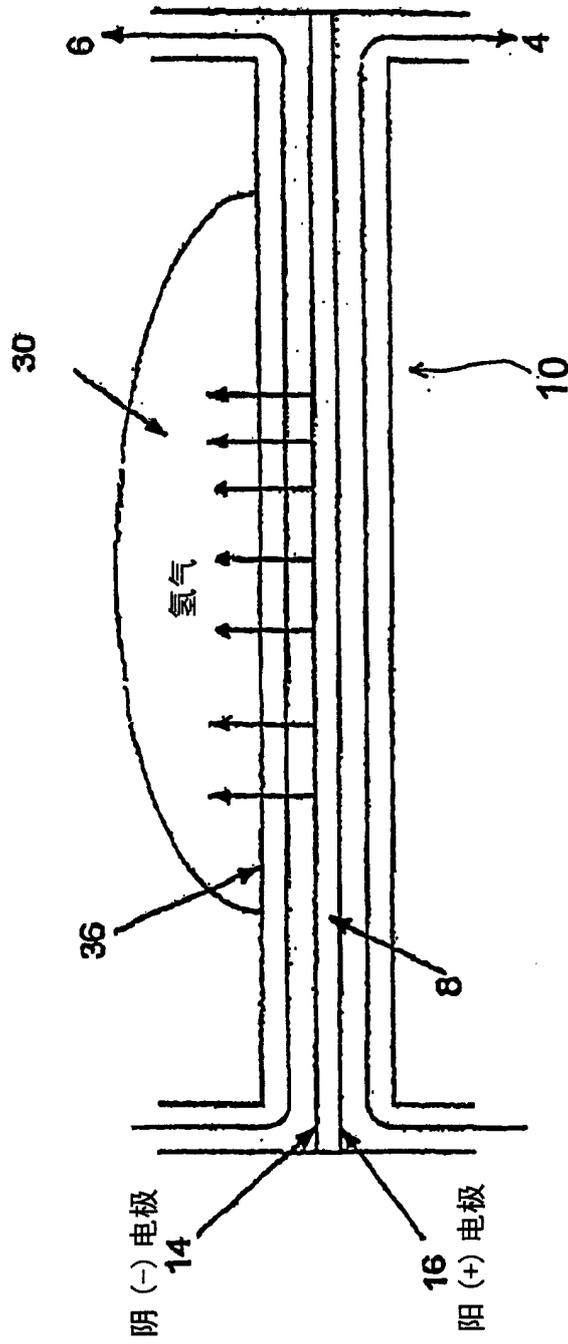


图 3

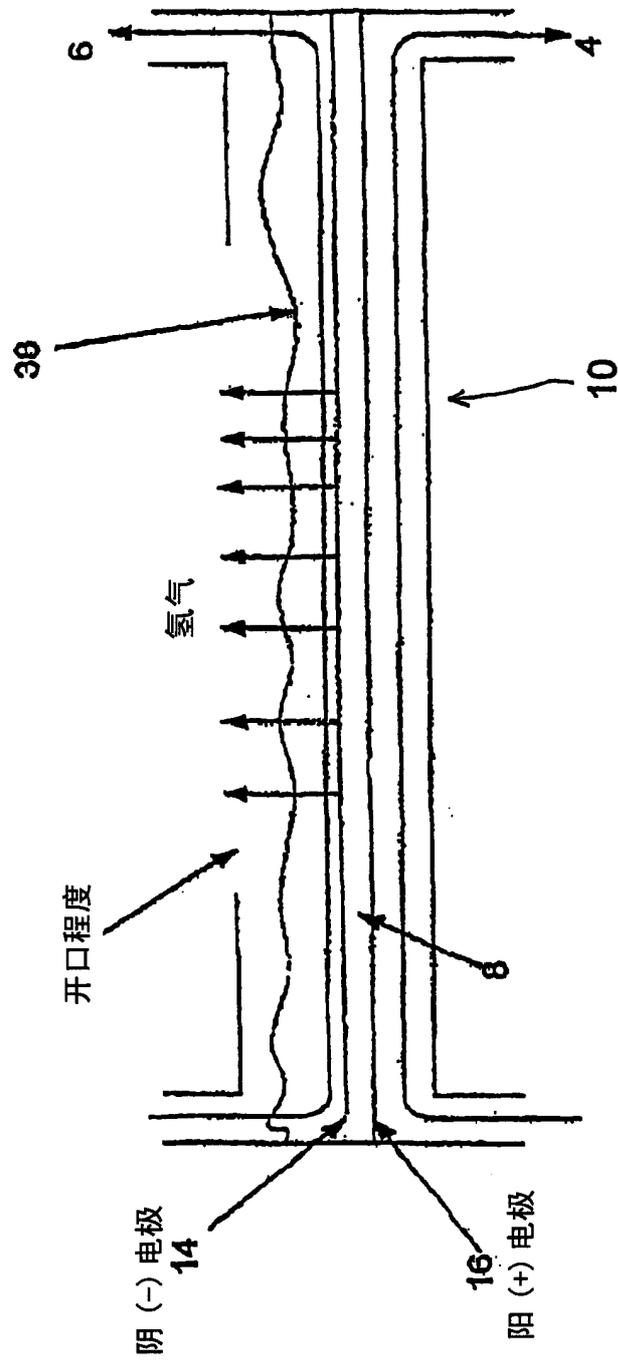


图 4

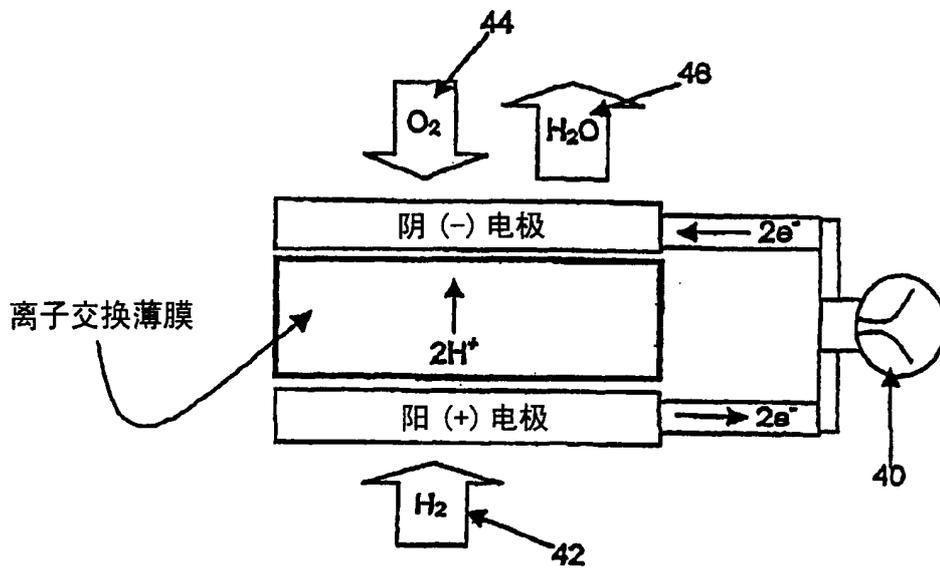


图 5

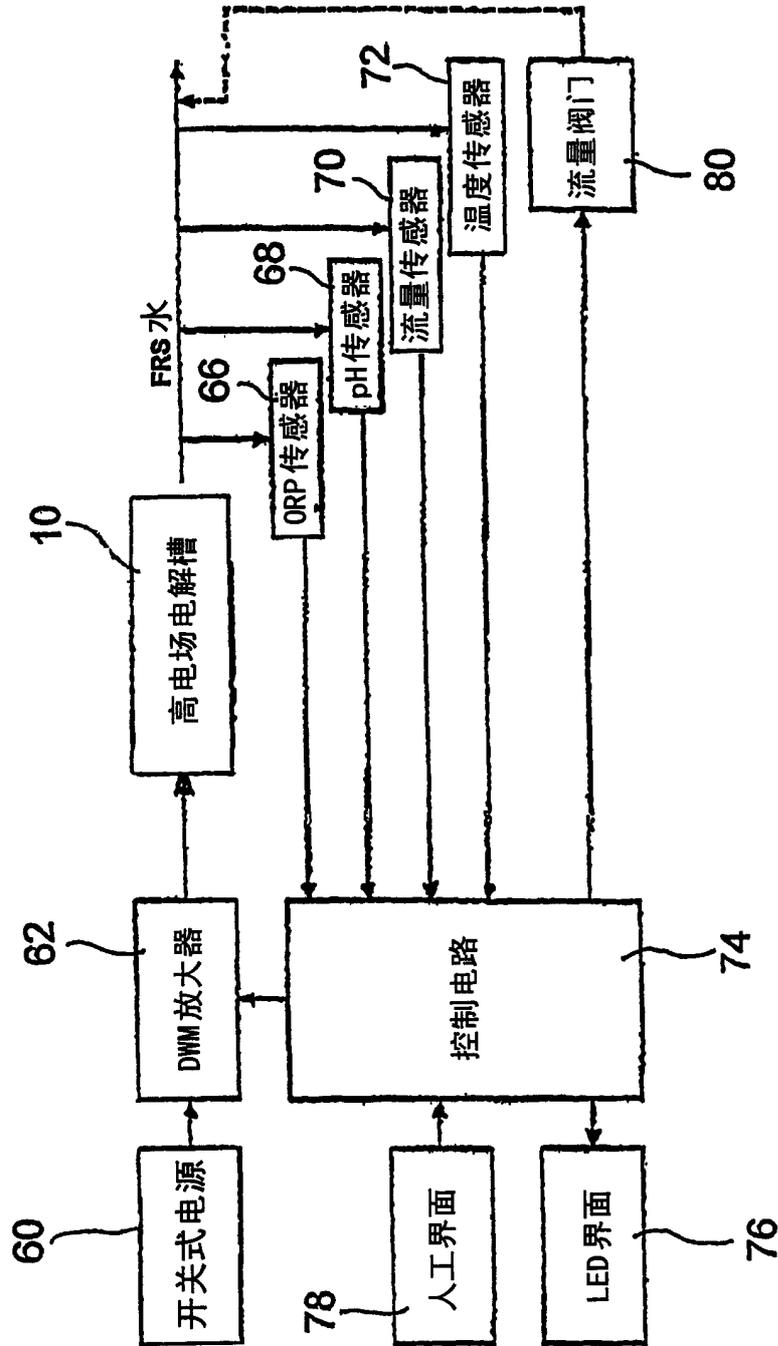


图 6

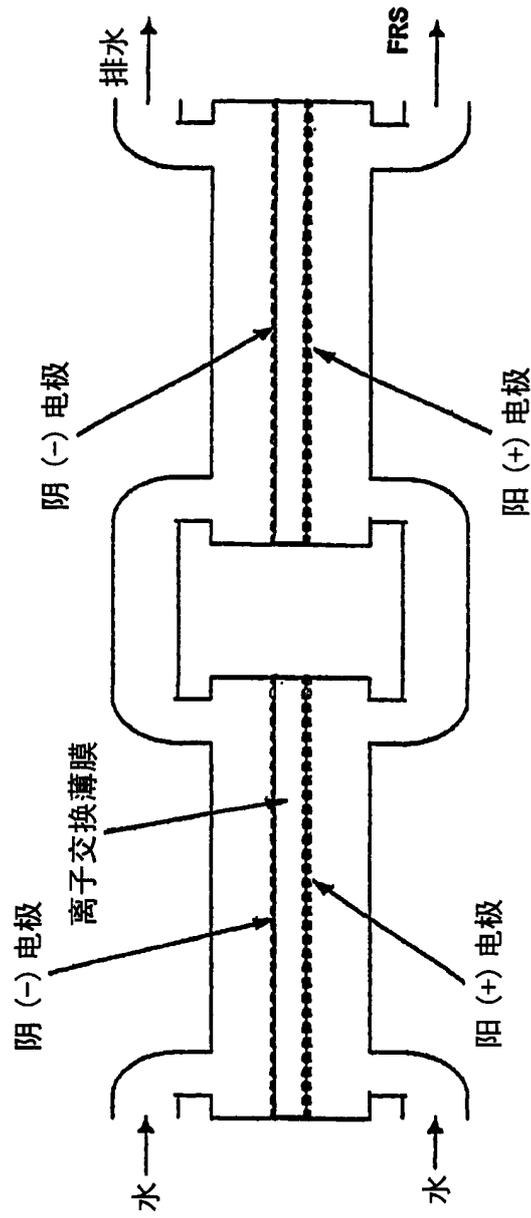


图 7

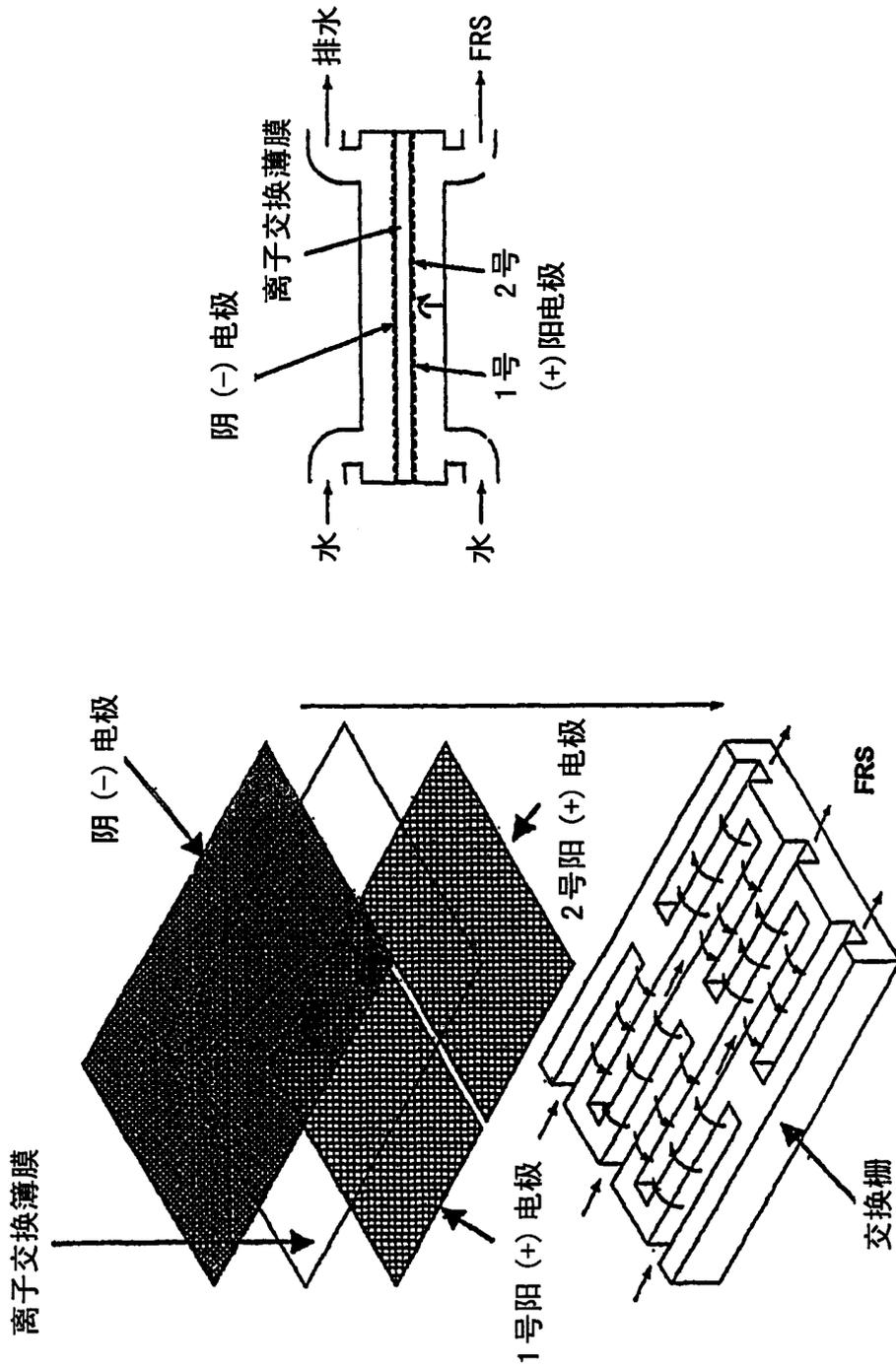


图 8

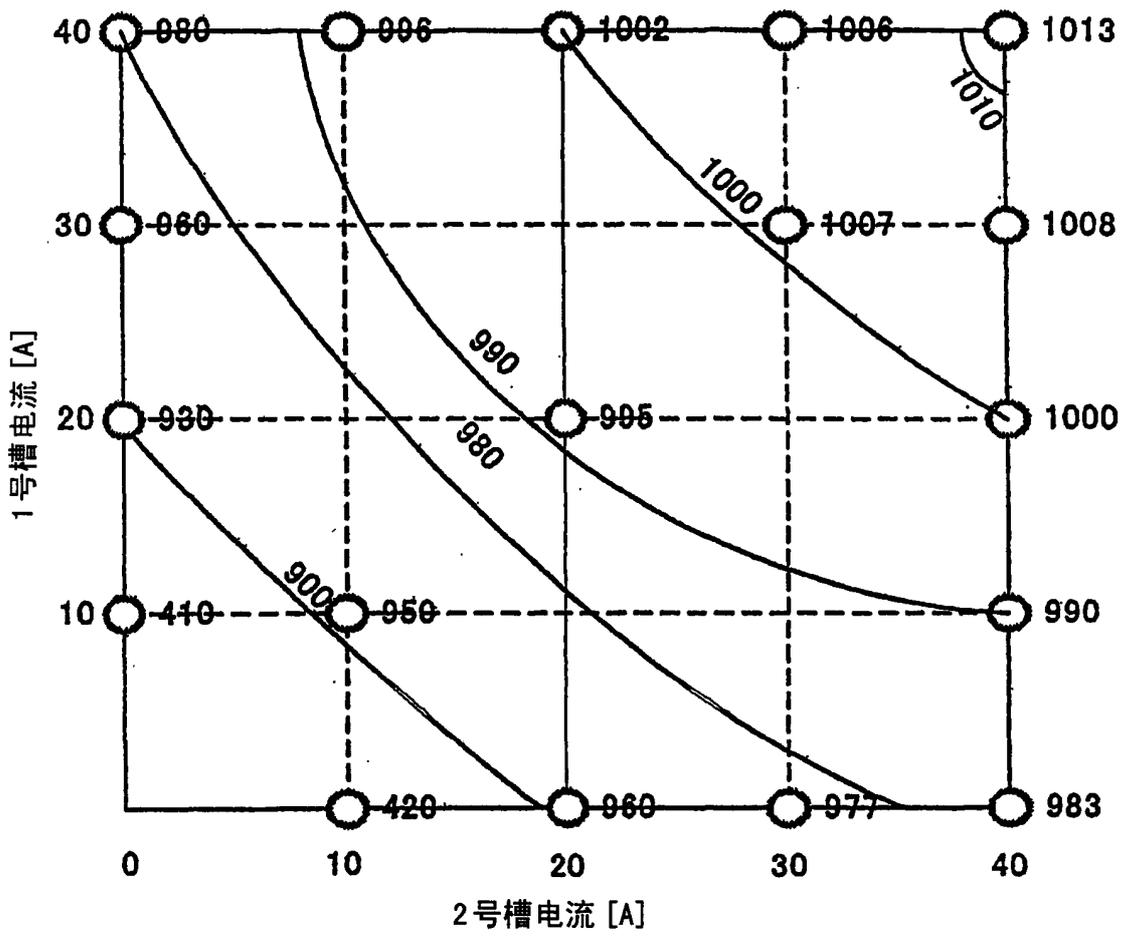


图 9