(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106011920 B
(45)授权公告日 2018.04.13

(21)申请号 201610339733.7

(22)申请日 2013.05.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106011920 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(30)优先权数据
MI2012A001048 2012.06.18 IT

(62)分案原申请数据
201380028818.8 2013.05.16

(73)专利权人 德诺拉工业有限公司
地址 意大利米兰

(72)发明人 M·贝内代托

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 申发振

(51)Int.Cl.
C25B 9/06(2006.01)
C25C 7/00(2006.01)
C25B 1/26(2006.01)
C02F 1/461(2006.01)
C02F 1/72(2006.01)

(56)对比文件
US 3990962 ,1976.11.09,
US 2009/0139856 A1,2009.06.04,
CA 2542278 A1,2005.04.21,
CN 101365826 A,2009.02.11,
CN 100347423 C,2007.11.07,

审查员 张竞赛

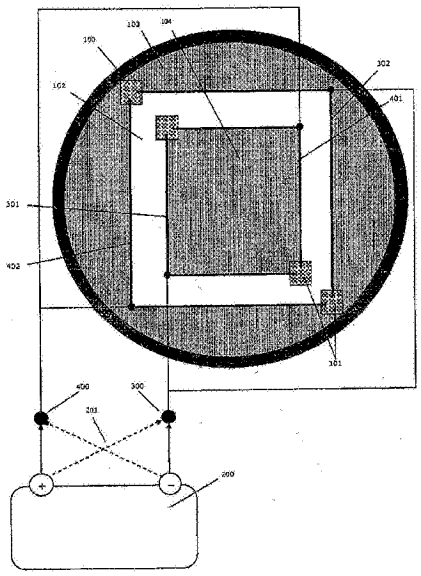
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

装配有同心电极对的电解电池

(57)摘要

本公开涉及装配有同心电极对的电解电池。本发明涉及一种电化学电池，尤其可用于定期以极性逆转方式进行的电化学工艺。电池装配有同心电极对，配置方式为，在工艺的各阶段，阴极面积与阳极面积相等。



CN 106011920 B

1.一种单极型电解电池，由外体界定，具有外电极对和设置在所述外电极对内部的内电极对，所述外电极对再分为具有相同尺寸的第一外电极和第二外电极，所述第一外电极和第二外电极在边缘处由第一绝缘元件分开，所述内电极对再分为具有相同尺寸的第一内电极和第二内电极，所述第一内电极和第二内电极在边缘处由第二绝缘元件分开，所述内电极对和外电极对同心地设置，其中所述第一外电极和所述第一内电极的表面以及所述第二外电极和所述第二内电极的表面彼此相对，从而界定出间隙，所述第一外电极和所述第二内电极连接到所述电池的一个极上，所述第二外电极和所述第一内电极连接到所述电池的相反极上。

2.根据权利要求1所述的电解电池，其中所述内电极对和外电极对是圆柱形或棱形或椭圆形电极对。

3.根据权利要求2所述的电解电池，其中所述外电极对和所述内电极对与电池外体共轴。

4.根据前述任一项权利要求所述的电解电池，其中所述第一外电极和第二外电极以及所述第一内电极和第二内电极由呈块体或支撑形式的导电性金刚石制备，或者由涂覆催化性组合物的钛制备，所述催化性组合物含有一种或多种铂族元素。

5.根据权利要求4所述的电解电池，其中所述催化性组合物含有至少一种选自金属铂、氧化铂、氧化钌和氧化铱的组分，以及至少一种选自钛、钽、铌和锡的元素的氧化物。

6.根据权利要求1所述的电解电池，其中所述间隙具有范围为1-20mm的恒定宽度。

7.根据权利要求1所述的电解电池，其中所述第一绝缘元件和第二绝缘元件的尺寸确定为，使得所述第一外电极和所述第二外电极相对的边缘之间的距离以及所述第一内电极和所述第二内电极相对的边缘之间的距离至少等于所述间隙的宽度。

8.一种在根据权利要求1-7中任一项所述的电解电池内实施电解工艺的方法，包括：将工艺电解质加料到所述间隙中，并且对电池极供应直流电流，按照预定的时间间隔，改变所述直流电流的方向。

9.根据权利要求8所述的方法，其中所述电解工艺选自下列工艺构成的组中：生产活性氯的盐溶液电解，通过废水电解降解有机物，以及通过阴极沉积回收金属。

10.根据权利要求8所述的方法，其中所述电解工艺选自下列工艺构成的组中：生产活性氯的盐溶液电解，通过废水电解降解有机物，以及通过阴极沉积回收金属，同时降解有机物种。

11.根据权利要求8或9或10所述的方法，其中所述预定的时间间隔的长度为1-120分钟。

装配有同心电极对的电解电池

[0001] 本申请是申请日为2013年5月16日、申请号为201380028818.8、发明名称为“装配有同心电极对的电解电池”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及单极型电化学电池，以及在其内进行电解工艺的方法。

背景技术

[0003] 本发明涉及单极型电化学电池，适用于定期以极性逆转方式进行的电化学工艺。电化学电池定期极性逆转，由此各电极按照预定的时间间隔交替用作阳极和阴极，这是本领域已知的手段，尤其用于防止在一个电极(通常是阴极)的表面上形成各种污垢。上述例如是用于电解稀碱性盐水从而在阳极上产生活性氯(即次氯酸盐和次氯酸的混合物，可能有微量溶解的游离氯和平衡的其它物种)的电池的典型情形；特别是在由自来水所得的盐水情形下，其含有碳酸盐和类似行为的其它阴离子，阴极变成碳酸盐和其它不溶性盐类的最佳沉积场所，这被附近的工艺引发的碱化所强化。这类沉积物对电极的电流传输产生负面影响，其电效率经过一段时间不可逆地衰退。电流方向以及由此电极极性的定期逆转使得以阴极方式工作半个周期的表面在逆转后开始承担阳极作用，受到局部酸化，这有利于溶解先前形成的沉积物。有时经受定期电流逆转的其它电解工艺例如是含有有机物的废水处理，这些有机物在阳极降解，同时在阴极倾向于形成各种沉积物，或者是阴极沉积来自电解浴的金属，同时有机物阳极降解，用于处理其中两类物种作为杂质存在的水。在这些情形下，阳极也经常遭受污染膜沉积，在这种情形下包含有机残渣，它在电极表面上倾向于寡聚，并且它有时可以利用在随后的阴极周期内的初生态氢的机械和化学作用除去。为了保持操作的规则性并且维持期望工艺的操作参数恒定，安装在电池内的电极，用来交替地作为阳极和阴极工作，除以一定间隔放置之外，必须优选同一尺寸，这样可保证供应电流和操作电压恒定(除了符号改变)。这意味着，这类工艺的电池设计主要限制于平面型几何形状，换言之，考虑使用表面平坦的电极对。然而，在许多情形下，这可能构成不期望的限制，涉及多个负面结果。在许多情形下，事实上，这类工艺以小尺寸单元进行，例如生产用于医院、旅馆或家庭所用水消毒的活性氯的情形，或者珠宝废物内的贵金属的回收。为了这类应用，重要的是尽可能地限制容量，选择共轴同心型的电池设计，例如具有外壁阴极和中心阳极的圆柱形电池。这可具有以下优势，除了更好地利用可用容量之外，可以改进电流传输，使边缘效应最小化，已知在平面几何形状时边缘效应更严重，在总的电极面积尺寸小的情形下，非常相关。共轴同心型电池，无论是圆柱形或是棱形，然其特征在于，外电极尺寸比内电极大，使得定期电流逆转的操作更难。保持一个周期和下一周期之间的电流强度实质上恒定，由此产生期望的种类，相应电极面积的变化会引起电流强度以及由此引起的工艺电压变化；另一方面，如果决定以恒定电压操作，则电流强度和由此引起的生产率会在对应于所述两个不同电极面积的两个数值之间震荡，难以满足工业工艺的正常要求。

[0004] 因此，亟需提供一种同心电极几何形式的电解电池，具有恒定的电极间的间隙，并

且阴极面积与阳极面积相同。

发明内容

[0005] 本发明的不同方面阐释于附录的权利要求中。

[0006] 一方面，本发明涉及一种单极型电解电池，其内部由外体壳界定：

[0007] -外电极对，再分为两个电极，在边缘处利用绝缘元件分开，用来交替地以一个作为阴极而另一个作为阳极工作，反之亦然；

[0008] -与外电极对同心的内电极对，从而与外电极对界定成通常恒定宽度的间隙，内电极对同样再分为两个电极，在边缘处利用绝缘元件分开，用来交替地以一个作为阴极而另一个作为阳极工作，反之亦然，该电极对的两个电极中的每一个面对外电极对的两个电极中的一个；

[0009] -将外电极对的一个电极以及相应的未面对的内电极对的电极与一个电池极进行电连接的装置；

[0010] -将两电极对的其余电极与另一个电池极进行电连接的装置。

[0011] 在一个实施方式中，电池外体具有细长形，并且电极对具有棱形或圆柱形。

[0012] 在另一实施方式中，电池外体和电极对具有椭圆形。

[0013] 在这种方式构成的电池内，阳极面积和阴极面积相当于外电极对的一半面积和内电极对的一半面积之和：通过逆转电极极性，阳极面积和阴极面积数值不变。

[0014] 在一个实施方式中，电池本体和电极对均为棱形或圆柱形。例如，将圆柱形电池本体与同样是圆柱形的电极对耦接在一起可能是有利的，以便使不参与电解反应的电池体积最小化。在一个实施方式中，两个同心电极对与电池本体共轴。这同样可以具有使不参与电解反应的电池体积最小化的优势。在一个实施方式中，电池的所有电极由涂覆有催化性组合物的钛或其它阀金属制成，该组合物含有一种或多种组分，选自铂族例如铂金属或铂、钌、或铱的氧化物。在一个实施方式中，上述催化剂组合物还含有能够促进致密保护膜生长的氧化物，例如钛、钽、铌或锡的氧化物。在本发明说明书上下文中，术语由钛或其它阀金属制成的电极用来表示由钛或其它阀金属(例如，铌/钽/或锆)的基材出发所得的电极，不论是纯的或不同合金的。

[0015] 在一个替代性的实施方式中，电池的所有电极均由导电性金刚石制成，例如硼掺杂的金刚石，无论是块体形式还是在合适的导电性基材(例如铌或其它阀金属)上支撑。

[0016] 对于绝大部分的已知阳极应用，特定材料具有在最佳模式下工作的优点，涉及释放阳极产物，例如氯、氧、臭氧、或过氧化物，同时保证作为阴极正常发挥作用。

[0017] 在一个实施方式中，两个电极对之间的间隙通常具有恒定的宽度，范围介于1和20mm之间，取决于各个工艺需求而定，这一点本领域的技术人员很清楚。

[0018] 在另一方面，本发明涉及实施电解工艺的方法，包括：将工艺电解质加料到前述电解电池的间隙中，并且对电池极供应直流电流，按照预定的时间间隔，例如每1-120分钟，改变所施加电流的方向。在一个实施方式中，根据本发明的电解工艺包括盐溶液的电解，生产出活性氯。在一个替代性实施方式中，根据本发明的电解工艺包括废水处理，降解有机物。在进一步的实施方式中，根据本发明的电解工艺包括通过阴极电沉积回收金属，可选地同时降解有机物种。

[0019] 现结合附图描述用来举例说明本发明的一些实施例，唯一目的在于阐释相对于本发明的所述特别实施例，不同元件的相互排列方式；特别是，附图不必按照比例绘制。

附图说明

[0020] 图1显示出根据本发明的一个实施方式的电池断面的顶视图，其包含圆柱形本体和棱形电极对。

[0021] 图2显示出根据本发明的一个实施方式的电池断面的顶视图，其包含圆柱形本体和圆柱形电极对。

具体实施方式

[0022] 图1显示出根据本发明的一个实施方式的断面顶视图，由圆柱形本体界定的电池构成，其内部容纳两个平行六面体形的电极对，即包含电极301和401的内电极对，在边缘处通过绝缘元件101分开；以及包含电极302和402的与内电极对共轴的外电极对，在边缘处同样通过绝缘元件101分开。绝缘元件101使电极保持在固定位置，防止其短路：除了发挥这些功能之外，元件101避免电流集中于各电极对的相对的边缘。因此，元件101必须具有适当的维度：发明人发现，对于大部分测试应用，会有利地是将元件101的维度确定为各电极对相对的边缘之间的距离至少等于间隙102的宽度。电极301和402彼此相对，就像电极302和401一样，以将间隙102界定为通常恒定的宽度，除了边角区域之外。内电极对的电极301和不面对电极301的外电极对的电极302连接到直流电源200的一个极300上，直流电源200具有按照预定时间间隔使电流方向逆转的装置；同样地，内电极对的另一电极401和不面对电极401的外电极对的电极402连接到直流电源200的另一个极400上。在间隙102之外的电池本体的区域103和104充满绝缘材料，从而将工艺电解质限制在间隙102内部，其构成了反应区域。电池可以从在相对位置上具有出口的圆柱形本体100的终端部分进行加料，并且可选地以连续方式操作，使电解质单次通过，或者以分批模式进行。

[0023] 图2显示出本发明的类似实施方式的断面顶视图，与前一实施方式的不同点在于电极对为圆柱形。除了使活性电极表面与电池总体积的比率最大化，这具有保持间隙102的宽度恒定、消除边角区域的优势。

[0024] 发明人所得到的一些最重要的结果阐释于下列实例中，其无意限制本发明的范围。

[0025] 实例

[0026] 由自来水制备含有9g/L NaCl的盐水，将其加入到对应于图1实施方式的电池的间隙102中，电池装备有总表面积为15cm^2的外电极对以及总表面积为7cm^2的内电极对。两电极对的总高度为5cm。两电极对的电极由钛片制成，面朝间隙的一侧上使用钌、钯和钛的氧化物的混合物进行活化，这是技术上已知的。总的反应体积对应于间隙体积，为55ml。通过施加2A的总电流，对应于在内电极对上的电流密度为1.5kA/m^2，以及在外电极对上为0.7kA/m^2，并且通过每180秒逆转电流方向，可以生产3300ppm的活性氯，在每次15分钟的一系列分批周期的过程中，恒定产率为48％，观察到pH由最初的中性上升到11.3的数值。

[0027] 前面的描述无意限制本发明，在不偏离本发明范围的情况下，其可以根据不同的实施方式使用，并且其范围仅仅受附录权利要求限定。

[0028] 在本申请说明书和权利要求书中，术语“包含”及其变化形式例如“包括”和“含有”无意排斥其它组件、元件、或其它工艺步骤的存在。

[0029] 在本说明书中包括文献、行为、材料、装置、物品等等的讨论，仅仅为了给本发明提供背景。并非建议或表示这些物质的任一部分或全部形成现有技术基础的一部分或者在本申请各项权利要求的优先权日之前，是本发明相关领域的普通常识。

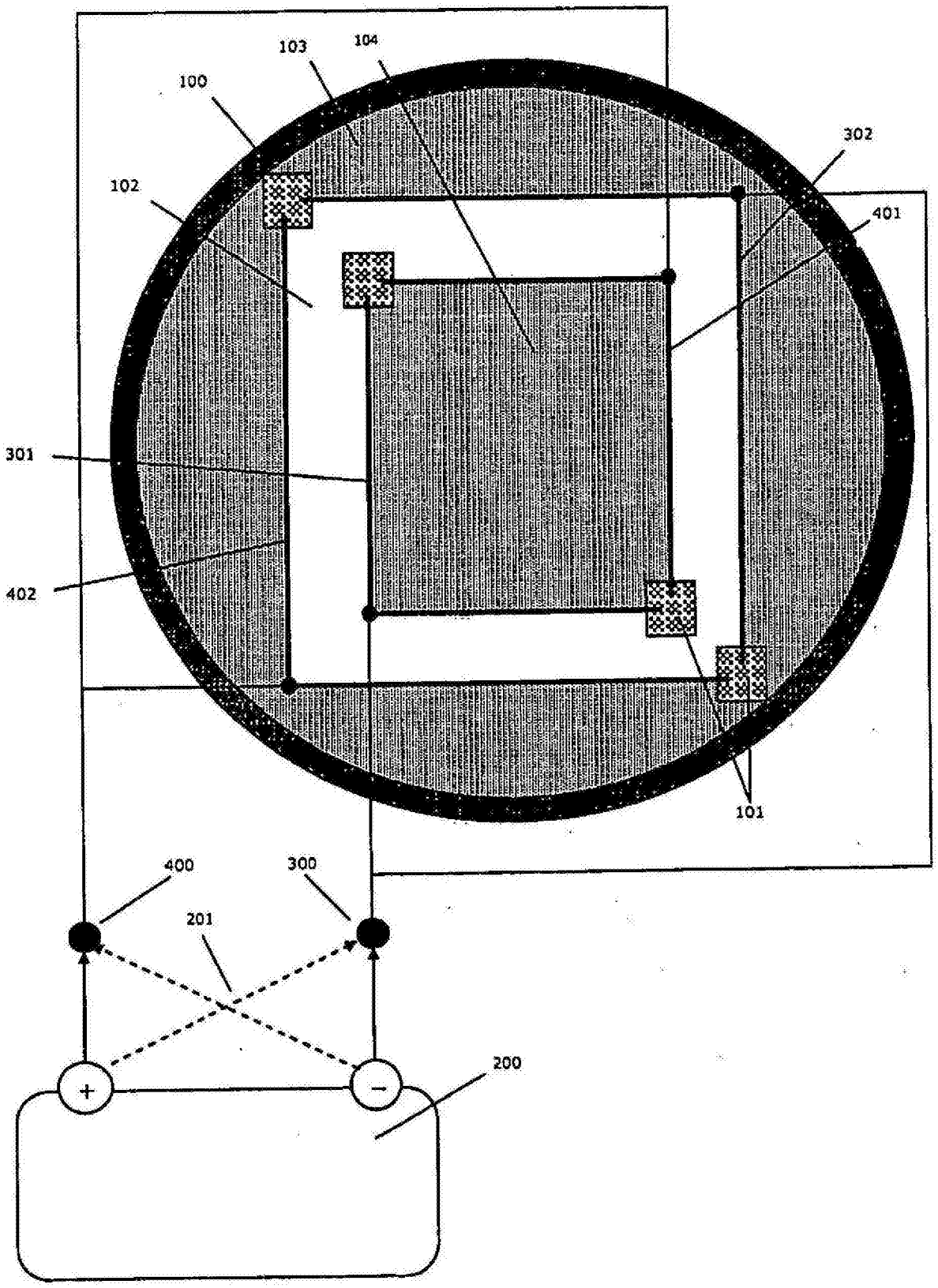


图1

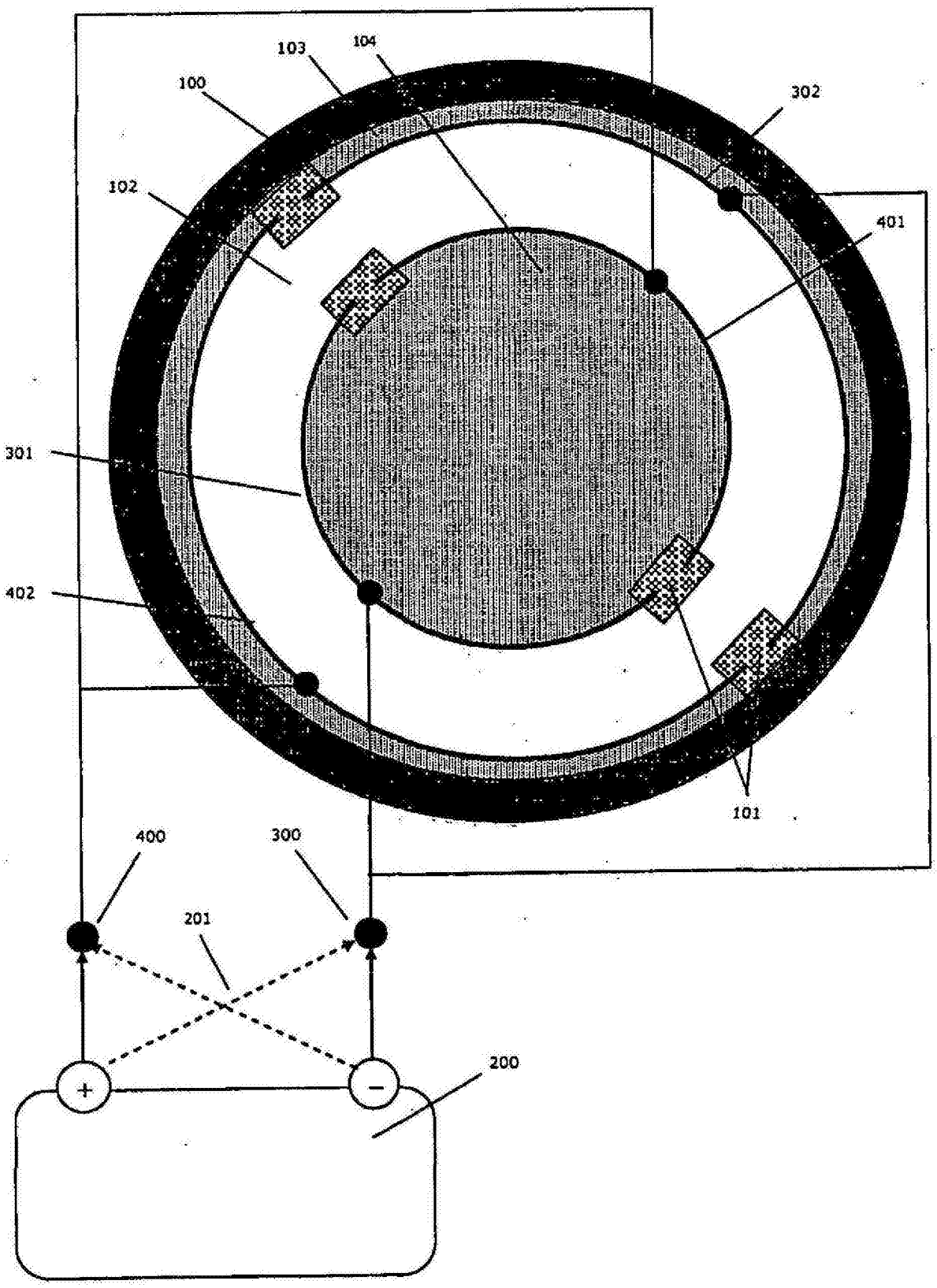


图2